

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARIŞIK LİGANDLI Mn(II) KOMPLEKSİNİN
SENTEZİ, YAPISAL, SPEKTROSKOPİK VE DNA'YA
BAĞLANMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hayatullah MAHMOODY

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ömer TAMER

Mayıs 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARIŞIK LİGANDLI Mn(II) KOMPLEKSİNİN
SENTEZİ, YAPISAL, SPEKTROSKOPİK VE DNA'YA
BAĞLANMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

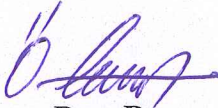
Hayatullah MAHMOODY

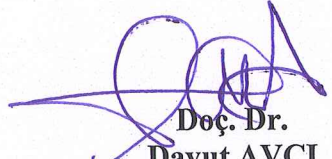
Enstitü Anabilim Dalı

:

FİZİK

Bu tez 09.05.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


**Doç. Dr.
Ömer TAMER
Jüri Başkanı**


**Doç. Dr.
Davut AVCI
Üye**


**Doç. Dr.
Betül USTA
Üye**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Hayatullah MAHMOODY

09.05.2019

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana danışmanlık eden, desteğini hiç esirgemeyen, değerli görüşlerini ve tecrübelerini paylaşan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ömer TAMER'a en kalbi teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca her türlü yardım ve desteklerini eksik etmeyen kıymetli hocalarım Sayın Prof. Dr. Yusuf ATALAY, Doç. Dr. Adil BAŞOĞLU, Doç. Dr. Davut AVCI, Doç. Dr. Betül USTA ve Araş. Gör. Dr. Hüseyin Yasin UZUNOK'a en samimi teşekkürlerimi sunarım.

Hiçbir zaman desteğini benden esirgemeyen ve sıkıntılarımı benden fazla dert eden sevgili eşim Negita ALEMİ MAHMOODY'e ve yaşamım boyunca maddi ve manevi karşısızlık destek verdikleri için merhum babama ve tüm aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
1.1. 4-Metoksipiridin-2-Karboksilik Asit.....	2
1.2. 4,4'-Dimetil-2,2'-Bipiridin.....	4
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. X – Işınları	5
2.1.1. X-ışınlarının oluşumu.....	5
2.1.2. X-ışınlarının özellikleri	8
2.1.3. X-ışınlarının madde ile etkileşmesi.....	8
2.2. Spektroskopik Yöntemler.....	10
2.2.1. Kırmızı-altı spektroskopisi.....	11
2.2.2. İki atomlu molekülün titreşim enerjisi	12
2.2.3. Harmonik titreşim modeli	13
2.2.4. Anharmonik titreşici.....	15
2.2.5. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri	16

2.2.6. Moleküler titreşim türleri	17
2.3. Morötesi/Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopisi	18
2.4. Moleküler Modelleme	21
2.5. Moleküler Mekanik Yöntemler	22
2.6. Kuantum Mekaniksel Yöntemler	23
2.7. Yarı Deneysel Yöntemler	24
2.8. Ab initio Yöntemler.....	24
2.8.1. Hartree-Fock (HF) teorisi.....	25
2.8.2. Yoğunluk fonksiyonel teori (DFT)	26
2.8.3. Karma yoğunluk fonksiyon teorisi	28
2.8.1.1. Temel setler	29
2.8.1.2. Minimal temel setleri.....	30
2.8.1.3. Bölünmüş değerlik temel setler	31
2.8.1.4. Polarize temel setler	31
2.8.1.5. Difüze temel setleri	32
2.8.1.6. Etkin çekirdek potansiyeli baz setleri.....	32

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
3.1. Materyal....	33
3.2. Sentez.....	33
3.3. Kullanılan Ölçüm Cihazları	33
3.3.1. X ışınım kırınımı	33
3.3.2. UV-Vis ölçümleri	34
3.3.3. FT-IR ölçümleri.....	34
3.4. Gaussian 09, Revision D.01 ve GaussView5 Programı	34
3.5. Moleküler kenetlenme.....	36

BÖLÜM 4.

ARAŞTIRMA BULGULARI	38
4.1. X-Işını Kırınımı ve Geometrik Optimizasyon	38
4.2. Titreşim Frekansları	46

4.3. UV- Vis spektrumları ve Elektronik Özellikleri	52
4.4. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi..... ..	57
4.5. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizi.....	59
4.6. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Analizi	60
4.7. Moleküler Kenetlenme Çalışmaları	62

BÖLÜM 5.

SONUÇ VE ÖNERİLER	64
-------------------------	----

KAYNAKLAR.....	66
----------------	----

ÖZGEÇMİŞ.....	76
---------------	----

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

DNA	: Deoksiriboz Nükleik Asit
θ	: Dalganın düzlemler ile yaptığı açı
d	: Paralel düzlemler arası uzaklık
λ	: Dalga boyu
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
h	: Planck sabiti
c	: Işık hızı
m_{ind}	: İndirgenmiş kütle
ESR	: Elektromanyetik Spin Rezonans
f	: Geri çağırıcı kuvvet
k	: Kuvvet sabiti
r	: Çekirdekler arası uzaklık
r_{den}	: Denge uzaklık
T	: Geçirgenlik
EA	: Elektron ilgisi
D_e	: Molekülün ayrışma enerjisi
a	: Moleküle bağlı bir sabiti
χ_e	: Anharmonik sabiti
U(x)	: Morse potansiyel enerjisi
$\bar{\nu}$	: Dalga sayısı
I_0	: Monokromatik akım şiddeti
A	: Soğurma
b	: Örnek kabının kalınlığı
I	: Akım
ϵ	: Molar soğurma katsayısı
C	: Molar derişim

$E[\rho]$	: Elektron yoğunluğunun elektronik enerjisi
χ	: Elektronegatiflik
χ_e	: Anharmoniklik sabiti
Ψ	: Sistemin dalga fonksiyonu
E	: Molekülün toplam enerjisi
HF	: Hartree-Fock
DFT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi
$\rho(r)$	: Olasılık yoğunluğu
ϵ_{xc}	: Her bir elektronun değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisi
E_{XC}^{karma}	: Karma değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi
E_X^{HF}	: HF değiş-tokuş enerjisi
E_{XC}^{DFT}	: DFT değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi
E_{HF}	: HF enerjisi
ψ_i	: KS yörüngeleri
ϵ_i	: KS orbital enerjileri
V_{xc}	: Değiş-tokuş karşılıklı etkileşim potansiyeli
E_{xc}	: Değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisi
ν	: Titreşim frekansı
N	: Çekirdek sayısı
ρ	: Yük yoğunluğu
B3LYP	: Lee-Yang-Parr (LYP) ve Becke tarafından önerilen DFT metodu
e	: Elektron yükü ($1e = 1.6 \times 10^{-19}C$)
ν	: Gerilme titreşim
β	: Düzlem içi eğilme
γ	: Düzlem dışı eğilme
ν_s	: Simetrik gerilme titreşimi
ν_{as}	: Asimetrik gerilme titreşimi
Ψ_i	: Moleküler orbital
ϕ_μ	: Atomik orbitaller
$c_{\mu j}$	: Moleküler orbital katsayıları
E^{B3LYP}	: B3LYP enerjisi
E_T	: Elektronların kinetik enerjisi

E_v	: Çekirdek-elektron etkileşim enerjisi
E_J	: Elektron-elektron itme terimi
E_{xc}^{B3LYP}	: değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
STO	: Slater Tipi Orbital
N	: Normalizasyon katsayısı
$Y_{lm}(\theta, \varphi)$	: Küresel harmonik
Z	: Etkin yükü belirleyen bir sabit
E_e	: Molekülün elektronik enerjisi
KS	: Kohn-Sham
IE	: İyonlaşma enerjisi
GTO	: Gaussian Tipi Orbitali
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital
NLO	: Doğrusal olmayan optik
MEP	: Moleküler elektrostatik potansiyel
TD	: Zamana bağlı
NBO	: Doğal bağ orbital
η	: Moleküler sertlik
s	: Kimyasal yumuşaklık
UV	: Mor ötesi spektroskopisi
IR	: Kırmızı-Altı spektroskopisi
LP	: Eşlenmemiş elektronları
μ	: Dipol moment
α	: Ortalama kutuplanabilirlik
$\Delta\alpha$	: Yönelime bağlı kutuplanabilirlik
β	: Brinci dereceden statik yüksek kutuplanabilirlik
pNA	: para-Nitroanilin
φ	: Kimyasal potansiyel
STO-nG	: Minimal temel setleri en sade şekili
ζ	: Atomun etkin yükünü belirtilen bir sabit
esu	: Elektrostatik birim

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. a) piridin-2-karboksilik asit, ($C_6H_5NO_2$), b) 4-metoksipiridin-2-karboksilik asit ($C_7H_7NO_3$)	3
Şekil 1. 2. 4,4'-Dimetil-2,2'-bipiridin ($C_{12}H_{12}N_2$) ligandı	4
Şekil 2.1. X-ışını oluşturan tüpü	6
Şekil 2.2. Sürekli X-ışının spektrumu (Tamer, 2011)	7
Şekil 2.3. Karakteristik X-ışınlarının oluşumu (Tamer, 2016)	8
Şekil 2.4. X-ışınları ile madde arasındaki etkileşimi (Tamer 2016)	9
Şekil 2.5. Bir kristal paralel düzlemde X – ışınlarının yansıma olayı.....	10
Şekil 2.6. İki atomlu bir molekül	13
Şekil 2.7. Harmonik titreşicinin enerji seviyeleri.....	15
Şekil 2.8. Anharmonik titreşicinin enerji seviyeleri.....	16
Şekil 2.9. Moleküler gerilme titreşimleri	17
Şekil 2.10. Moleküler eğilme titreşimleri	18
Şekil 2.11. Ligand molekül orbitalleri arasındaki elektronik geçişler (Tamer, 2016).....	20
Şekil 4.1. a) $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksi için elde edilen tek kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP III diyagramı, b) B3LYP/LanL2DZ metodu ile edilen optimize geometrik yapı, c) birim hücre içindeki istiflenmiş görüntüsü.....	45
Şekil 4.2. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksine ait FT-IR ve teorik IR spektrumların karşılaştırılması	52
Şekil 4.3. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksine ait deneysel UV-Vis spektrumu.....	53
Şekil 4.4. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksi için B3LYP/LanL2DZ metodu kullanılarak hesaplanan α spin moleküler orbitaller	55
Şekil 4.5. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksi için B3LYP/LanL2DZ metodu kullanılarak hesaplanan β spin moleküler orbitaller	56

Şekil 4.6. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksi için B3LYP/LanL2DZ metodu kullanılarak hesaplanan MEP yüzeyi	60
Şekil 4.7. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksi için moleküler kenetlenme	63



TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	11
Tablo 2.2. Enerjilerini gösteren türevleri olarak hesaplanabilen moleküler özelliklerini listesi.....	22
Tablo 4.1. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksine bağlı Kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri	40
Tablo 4.2. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksi için X-ışını kırınımı (XRD) ve B3LYP/LanL2DZ metodu ile elde edilen bağ uzunlukları (Å).....	41
Tablo 4.3. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksi için X-ışını kırınımı (XRD) ve B3LYP/LanL2DZ metodu ile elde edilen bağ açıları ($^{\circ}$)	42
Tablo 4.4. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksi için X-ışını kırınımı (XRD) ve B3LYP/LanL2DZ metodu ile elde edilen düzlemsel bağ açıları ($^{\circ}$) ...	44
Tablo 4.5. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksine ait deneysel ve teorik titreşim frekansların karşılaştırılması.....	47
Tablo 4.6. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksine ait deneysel hesaplanan B3LYP/LanL2DZ elektronik soğurma değerleri, teorik elektronik geçişler ve osilatör şiddetleri.....	54
Tablo 4.7. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksi için B3LYP/LanL2DZ düzeyi ile hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve ilgili bazı parametreler (eV)	56
Tablo 4.8. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksi için B3LYP/LanL2DZ metodu ile elde edilen yüksek enerjili bağ ve antibağ orbital etkileşimleri	58
Tablo 4.9. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksi için DFT metodu ile elde edilen dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik $\langle \alpha \rangle$ yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) ve birinci merteye statik yüksek kutuplanabilirlik (β) değerler.....	61

ÖZET

Anahtar kelimeler: 4-metoksipiridin-2-karboksilik asit, Sentez, Spektroskopi, DFT, NBO, Doğrusal Olmayan Optik, Moleküler Kenetlenme

Bu çalışmada, 4-metoksipiridin-2-karboksilik asit ve 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin'in içeren karışık ligandlı Mn(II) kompleksi sentezlenerek yapısı tek kristal X-ışını kırınım yöntemi kullanılarak aydınlatılmıştır. X-ışını kırınım sonuçlarına göre karışık ligandlı Mn(II) kompleksi bozul oktahedral geometrili koordinasyon simetrisine sahiptir. Titreşimsel ve elektronik özelliklerini incelemek için FT-IR ve UV-Vis spektrumları kaydedilmiştir. FT-IR sonuçlarına göre, 4-metoksipiridin-2-karboksilik ligandı karboksil grubu O atomu ve piridin halkası N atomu üzerinden merkez Mn(II) iyonuna iki dişli olarak koordine olmuştur. UV-Vis spektrumundan elde edilen sonuçlara göre, kompleks içinde yüksek enerjili ligand-ligand ve metal ligand yük aktarım geçişleri tespit edilmiştir.

Daha sonra, sentezlenen Mn(II) kompleksinin yapısal, spektroskopik, elektronik ve doğrusal olmayan optik özellikleri hakkında daha detaylı bilgi edinmek için yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) hesaplamaları yapılmıştır. B3LYP yoğunluk fonksiyoneli ve LanL2DZ baz seti kullanılarak elde edilen IR titreşim dalga sayıları 0.96 ile skala edilmiştir. Kompleks için yapıların hesaplamalardan elde edilen sonuçların deneysel veriler ile uyumlu oldukları görülmüştür. Doğal bağ orbital analizine göre, kompleks içinde yüksek enerjili konjugatif etkileşimler mevcuttur. Buna ek olarak, sentezlenen Mn(II) kompleksi sahip olduğu yüksek mertebeli kutuplanabilirlik ($\beta=332,9736 \times 10^{-30}$ esu) parametresine göre doğrusal olmayan optik malzemeler için oldukça iyi bir aday olduğu görülmüştür.

Mn(II) kompleksinin DNA ile atomik seviyedeki etkileşimlerini incelemek için moleküler kenetlenme çalışması yapılmıştır. Mn(II) kompleksi ile hedef DNA arasında çok sayıda π -anyon, C $\cdots$ O ve π -alkil etkileşimleri bulunmuştur.

SYNTHESIS OF MIXED LIGAND Mn(II) COMPLEX, INVESTIGATION OF ITS STRUCTURAL, SPECTROSCOPIC AND DNA BINDING PROPERTIES

SUMMARY

Keywords: 4-methoxy-pyridine 2-carboxylic acid, Synthesis, Spectroscopy, DFT, NBO, Nonlinear Optics, Molecular Docking

In this study, the mixed ligand Mn (II) complex containing 4-methoxypyridine-2-carboxylic acid and 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine was synthesized and the structure was solved by using single crystal X-ray diffraction method. According to the results of X-ray diffraction, the mixed ligand Mn (II) complex has an octahedral coordination geometry symmetry. FT-IR and UV-Vis spectra were recorded to examine the vibrational and electronic properties of Mn(II) complex. According to the FT-IR results, the 4-methoxypyridine-2-carboxylic ligand was coordinated to central Mn (II) ion through the carboxyl group O atom and the pyridine ring N atom as the two dentate ligand. According to the results obtained from the UV-Vis spectrum, high energy ligand-ligand and metal-ligand charge transfer transitions were observed in the complex.

Then, the density, functional theory (DFT) calculations were performed to obtain more detailed information about the structural, spectroscopic, electronic and non-linear optical properties of the synthesized Mn (II) complex. IR vibration wavenumbers obtained with B3LYP level and LanL2DZ basis set was scaled with 0.96. The results of the calculations for the complex were found to be consistent with the experimental data. According to natural bond orbital analysis, there are high energy conjugative interactions in the complex. In addition, the synthesized Mn (II) complex has been found to be a very good candidate for nonlinear optical materials according to the large first-order hyperpolarizability parameter ($\beta = 332,9736 \times 10^{-30}$ esu).

Molecular docking studies have been conducted to investigate the atomic level interactions of Mn (II) complex with DNA. Numerous π -anion, C $\cdots$ O, and π -alkyl interactions were found between the Mn (II) complex and the target DNA.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son dönemlerde, inorganik metal iyonları ve organik ligandları içeren geçiş metal kompleksleri, sahip oldukları çok çeşitli uygulama alanlarından dolayı ilgi odağı haline gelmişlerdir [1-3]. Metal-organik koordinasyon kompleksleri, sahip oldukları yapısal çeşitliliklerine ek olarak, antitümör ve antibakteriyel aktiviteleri [4-7], lüminesans özellikleri [8-10], katalitik aktiviteleri [11-13], manyetik özellikleri [14-16], DNA bağlanma özellikleri [17;18] ve gaz adsorpsiyonu [19;20] gibi birçok alandaki potansiyel uygulamaları nedeniyle bilim insanları arasında muazzam bir ilgi toplamaktadır. Genel olarak, metal-organik komplekslerin yapısal çeşitlilikleri ve aktivite özellikleri büyük ölçüde kullanılan organik ligandların ve metal atomlarının seçimine ve ayrıca kompleksin elde edildiği reaksiyon mekanizmasına bağlıdır. Sonuç olarak, ligandların akılcıca tasarımı ve uygun metal iyonlarının seçimi, hedeflenen özelliklere sahip olan koordinasyon komplekslerini elde etmek için kilit rol oynamaktadır [21-23]. Sayısız organik ligandlar arasında, çok yönlü bir doğaya sahip olan karboksilik asit ligandları özel bir öneme sahiptir ve çeşitli metal-organik koordinasyon komplekslerinin yapımında yaygın olarak kullanılmışlardır [24-27].

Geçiş metal kompleksleri, antitümör ve antiviral ilaçlar olarak geniş klinik kullanıma sahip bir kemoterapötik ajan sınıfını oluşturur [28]. Rosenberg tarafından sisplatinin antikanser özelliklerinin keşfedilmesinden sonra [29-31], metal komplekslerinin yapısal özelliklerinin araştırılması ilgi odağı haline geldi. Bugüne kadar, sisplatin ve benzerleri klinik kullanımdaki en etkili kemoterapötik ajanlardan bazılarıdır [32]. sisplatin, testis, yumurtalık, meshane, akciğer, baş ve boyun kanserlerinin tedavisi için oldukça etkili bir ajan olarak kullanılmaktadır [33]. Bununla birlikte, bu ilacın kullanımı, sisplatine karşı oluşturulan tümör direnci nedeniyle az sayıda tümörle sınırlıdır. Ek olarak, sisplatin sudaki sınırlı çözünürlüğü nedeniyle intravenöz olarak uygulanır, ciddi yan etkilere sebebiyet verir ve oldukça toksiktir [34]. Daha az toksik bir platin kompleksi geliştirmeye yönelik bir girişimde, 1980'lerin ortalarında

karboplatin klinik olarak tanıtıldı [35]. Sisplatin ile karşılaştırıldığında karboplatin esasen nefrotoksisiteden yoksundur, gastrointestinal sistem için daha az toksiktir, daha az nörotoksiktir ve birçok kanser türünün tedavisinde yaygın olarak kullanılır. Oxaliplatin, 2002 yılında Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi tarafından onaylanan üçüncü platin içeren antikanser ilacıdır. Sisplatine karşı farklı bir aktivite spektrumu göstermiş [36] ve sisplatine dirençli bazı kanser hücrelerine karşı aktiftir [37]. Bunlara ek olarak, klinik deneme aşamında olan bir diğer kanser ilacı picoplatin, diğer platin içeren ilaçlara kıyasla, oldukça azaltılmış toksik yan etkiler göstermesine ek olarak sisplatine ve oksaliplatine karşı direnç kazanmış olan çok sayıda kanser hücrelerine karşı kaydadeğer bir aktivite gösterdiği belirtilmiştir [38;39].

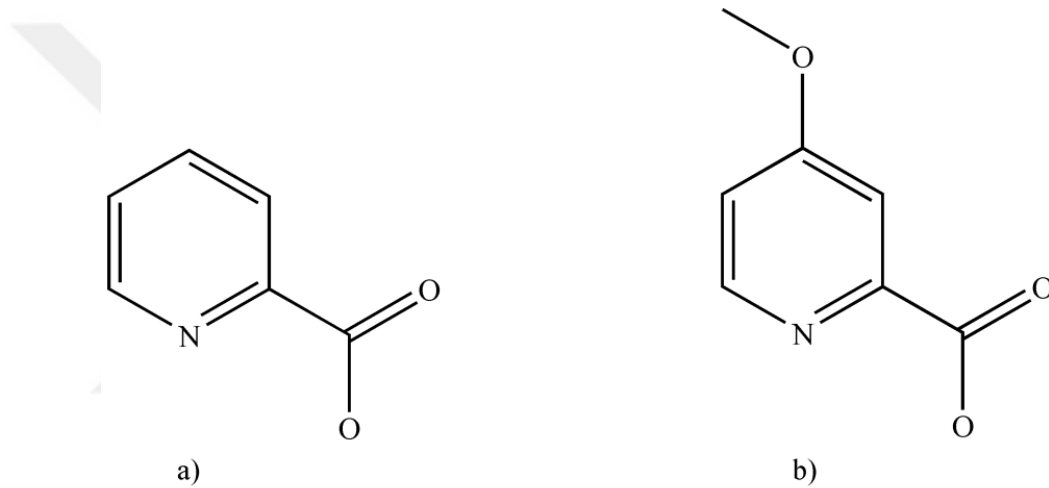
Kısacası, platin içeren kanser ilaçlarının sahip oldukları dezavantajlar, faydalı biyolojik özellikler, geniş reaktivite aralıkları ve daha düşük sistemik toksisiteler gösteren diğer geçiş metal komplekslerinin araştırılmasını kaçınılmaz hale getirmiştir [40-42]. Bu amaçla, Cu [43-45], Ni [46;47], Zn [48], Cd [49], Mn [50-52], Ru [53], V [54;55], Pt [56;57], Ag [58], Au [59;60] ve Pd [61;62] gibi birçok geçiş metal iyonu ile organik ligandların kompleksleri hazırlanmış ve antikanser özellikleri test edilmiştir.

Bu çalışmada, 4-metokspiridin-2-karboksilik asit ile 4,4'-Dimetil-2,2'-bipiridin içeren karışık ligandlı Mn(II) kompleksi sentezlenerek, yapısal spektroskopik ve elektronik özellikleri hem deneysel hemde teorik yöntemlerle incelenmiştir. Yapısal ve spektroskopik özellikleri tamamen belirlenen karışık ligandlı Mn(II) kompleksinin antikanser özellikleri ve DNA'ya bağlanma özellikleri test edilmiştir.

1.1. 4-Metokspiridin-2-Karboksilik Asit

4-metokspiridin-2-karboksilik asit, insan vücudunda doğal olarak sentezlenen ve çeşitli fizyolojik süreçlerde aktif olarak rol alan piridin-2-karboksilik asitin bir türevidir. Piridin-2-karboksilik asit, amino asit triptofanın bir katabolitidir. Fonksiyonu tam olarak net değildir, ancak çeşitli nöroprotektif, immünolojik ve antiproliferatif etkiler ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, Zn(II) iyonlarının ve diğer iki

değerli veya üç değerlikli iyonların ince bağırsaktan emilmesine yardımcı olduğu bildirilmiştir[63;64]. Günümüze kadar, yalnızca 4-metoksipiridin-2-karboksilik asit içeren Mn(II) kompleksi sentezlenerek yapısal ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir. Buna ek olarak piridin-2-karboksilik asit, 4-metoksipiridin-2-karboksilik asit ve 4-kloro-piridin-2-karboksilik asit ligandlarının yapısal, spektroskopik ve antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada, metoksi grubunun piridin-2-karboksilik asit yapısına 4 konumundan koordine olmasıyla özellikle Gram (-) bakterilere karşı olan aktivitelerinde kaydadeğer bir iyileşme gözlenmiştir.



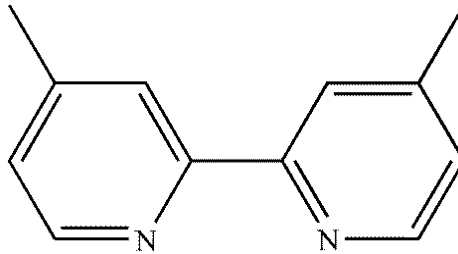
Şekil 1.1. a) piridin-2-karboksilik asit, ($C_5H_5NO_2$), b) 4-metoksipiridin-2-karboksilik asit ($C_7H_7NO_3$)

Son zamanlarda, azot atomu içeren heterosiklik karboksilat ligandları [29-32;65-67] çözelti koşulları altında, sahip oldukları çok sayıda koordinasyon modları, fonksiyonel özellikleri ve hidrojen bağı kurabilme yeteneklerinden dolayı oldukça fazla araştırmaya konu olmuşlardır. Piridin-2-karboksilik asit ve türevleri, sahip oldukları donör N ve O atomları sayesinde ikili doğaya sahiptir. Yumuşak bir donör olan N atomu, geçiş metal iyonlarını düşük oksidasyon durumlarında tutarken, sert bir donör olan O atomu geçiş metallerini daha yüksek oksidasyon durumlarında tutma eğilimindedir. Buna ek olarak, 4-metoksipiridin-2-karboksilik asit ligandı karboksilat O atomu ve piridin N atomu üzerinden metal merkezlerine koordine olarak beş üyeli şelat halkası oluşturabilmektedirler. Yapılan detaylı literatür

araştırması sonucunda, günümüze kadar 4-metokspiridin-2-karboksilik asit içeren karışık ligandlı metal kompleksleri üzerine herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

1.2. 4,4'-Dimetil-2,2'-Bipiridin

Polipiridil ligandlar olarak bilinen, aromatik, azot içeren heterosiklik moleküller, geçiş metali iyonları ile stabil kompleksler oluşturan önemli ligandlardır. Esnek bir ligand olan 4,4'-Dimetil-2,2'-bipiridin (dmbpy), C–C bağının etrafında dönebilir, bu sayede çok çeşitli koordinasyon geometrileri sunabilir. Geçiş metal iyonlarıyla reaksiyona girdiğinde, sahip olduğu donör N atomları üzerinden iki dışlı koordine olarak bir şelat halkası oluşturur ve bu sırada bir cis konformasyonunda bulunur. 4,4'-Dimetil-2,2'-bipiridin ve türevleri gibi düzlemsel büyük bir yüzey alanına sahip olan ligandların DNA ile daha kolay etkileşime girebileceği rapor edilmiştir [68;69]. Buna ek olarak, aromatik düzlemsel yapıların ikincil ligand olarak kullanımı, kompleksin spektroskopik, biyolojik, DNA bağlanma ve antikanser özelliklerinde önemli rol oynamaktadır [70;71]. 4,4'-Dimetil-2,2'-bipiridin, hidrojen bağı ve p-p istiflemesi gibi kovalent olmayan moleküller arası etkileşimler yoluyla yüksek boyutlu koordinasyon komplekslerinin oluşumunda etkili bir ligand olarak kullanılmaktadır [24;72]. Sonuç olarak, 4,4'-Dimetil-2,2'-bipiridin ligandı ve türevlerini içeren metal komplekslerinin antimikrobiyal [73], DNA bağlanma [74;75] ve antikanser [73;76;77] özelliklerinin incelenmesi oldukça ilgi çekici bir hale gelmiştir.



Şekil 1. 2. 4,4'-Dimetil-2,2'-bipiridin ($C_{12}H_{12}N_2$) ligandı

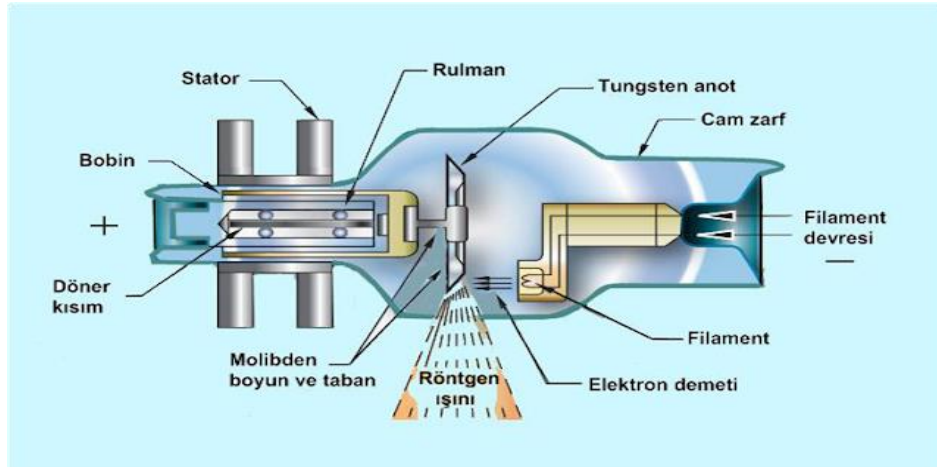
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. X – Işınları

X-ışınları ilk kez 1895 yılında Alman Fizikçi Wilhem Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. X-ışınları elektromanyetik ışınlarından biri olup bir enerji biçimidir. Elektromanyetik spektrumda morötesi ve γ ışınların arasındaki bölgede yer almaktadır. Dalga boyları 0,1-100 Å değerleri arasında değişmekle birlikte kristalografide kullanılan ışınların dalga boyu genellikle 0,5-2,5 Å aralığındadır. X-ışınlarının hızı ise ışık hızı ile aynıdır ve çok kısa dalgaboylu oldukları için kalın metal parçaları, insan vücudu ve birçok cisimler içinden geçme gücüne sahiptirler.

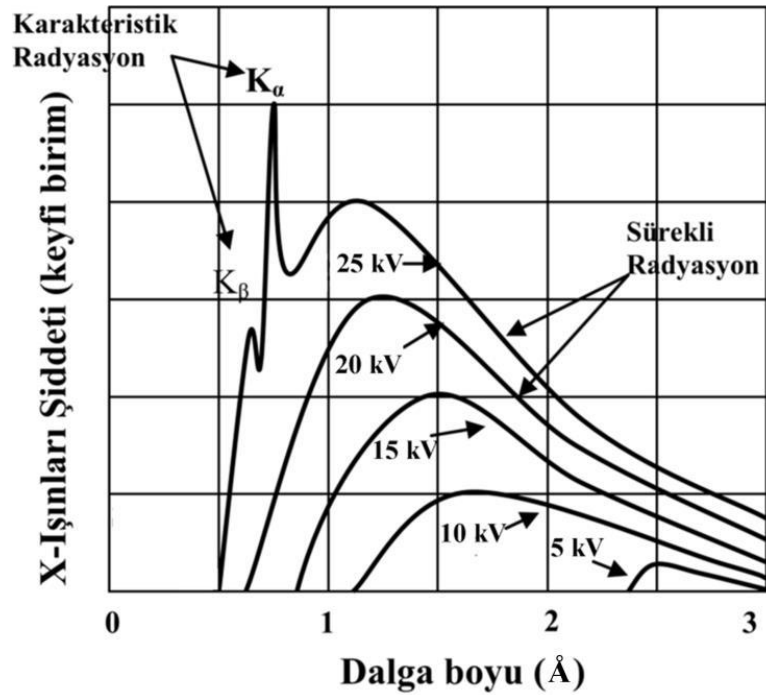
2.1.1. X-ışınlarının oluşumu

Kristalografide kullanılan X-ışınları, yüksek frekansa sahip elektron demetinin metal hedef üzerine düşürülmesiyle elde edilir. 10^{-6} - 10^{-8} mmHg basıncına sahip bir tüp içerisinde bulunan katodun ısıtılarak yüksek enerjili elektron demeti salınması sağlanır (Şekil 2.1.). Katot, yeterince ısıtıldığı anda tungsten filamandan çıkan elektronlar 10-100 kV arası potansiyel altında anoda doğru hızlandırılarak hedefe çarptırılır. Bu elektronlar metale çarptığı sırada yüksek bir ivemeye yavaşlamaları sonucunda X-ışınları oluşur.



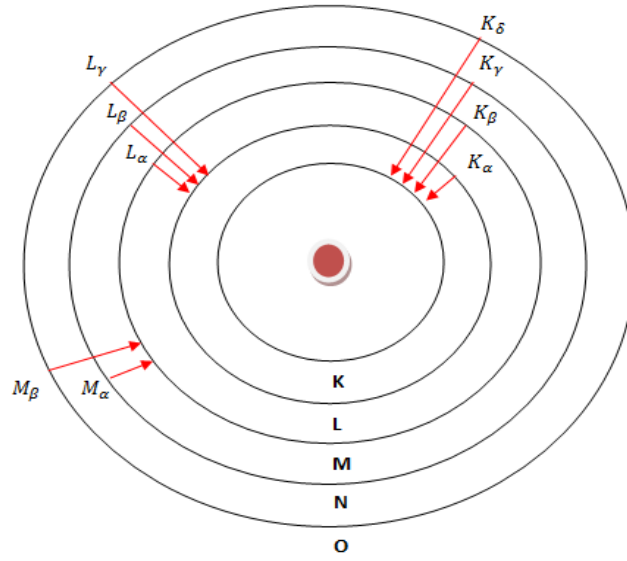
Şekil 2.1. X-ışını oluşturan tüpü

X-ışınları karakteristik ve sürekli X-ışınları olarak iki bölüme ayrılır. Yörüngedeki bir boşluğu dolduran elektron veya iki elektronun çarpışmasından meydana gelen ışınlara karakteristik X-ışınları denir. Meydana gelen karakteristik X-ışınlarının enerjileri elektronların bulunduğu orbitallere bağlıdır. Bir yörünge çekirdekten ne kadar uzakta olursa enerjisi o kadar fazla olacaktır. Bu sayede elektronun daha düşük enerjili yörüngeye geçmesiyle, daha yüksek enerjili bir karakteristik X-ışını oluşabilir. Sürekli X-ışınlarında ise, elektron demeti, hedef atomun çekirdeğine yaklaştığında, çekirdeğin pozitif yükünden kaynaklanan elektrik alandan etkilenir ve ivmeli hareket yapmaya zorlanır. Bunun sonucunda ise dışarıya fotonlar yayar. Sürekli bir enerji spektrumuna sahip olan bu fotonlara sürekli X-ışınları, bu olay da Bremsstrahlung veya frenleme radyasyonu olarak adlandırılır. Sürekli X-ışınları spektrumunun şiddetini yükseltmek için mümkün olduğu kadar büyük bir voltaj uygulamak gerekir ve katot olarak tungsten gibi ağır metallere gereksinim vardır. Genel olarak katılara 20 kV ve daha az gerilim uygulandığında veya katılar akkor hale kadar ısıtıldıklarında, X-ışını spektrumları düzgün bir eğri olarak görünmektedir. Şekil 2.2.'de görülen bu eğriler sürekli X-ışını spektrumu olarak bilinir.



Şekil 2.2. Sürekli X-ışının spektrumu (Tamer, 2011)

Yörünge enerjileri, metalin karakteristik bir özelliği olduğu için elektronun yörüngeler arasında geçiş yapmasıyla oluşan X-ışınlarına karakteristik X-ışınları denir. Bu çizgilerin oluşumu daha basit biçimde Şekil 2.3.'de tanımlanmaktadır. X-ışını tüpündeki elektronlar hedefe vardıklarında elektron yeterli enerjiye sahip ise o sırada K yörüngesinden bir elektron sökebilir, oluşan bu boşluğa L,M,N... gibi yüksek enerjili yörüngelerdeki elektron tarafından doldurulur. Bu şekilde K yörüngesine olan geçişler K_{α} , K_{β} , K_{γ} serisi olarak adlandırılır. Benzer şekilde L yörüngesindeki bir elektron uzaklaştırılmış ise bıraktığı boşluk daha yüksek enerjili M,N,O... gibi yörüngelerden elektron geçecektir. Bunlar L_{α} , L_{β} , L_{γ} da serisini oluşturur. K çizgileri $0,7 \text{ \AA}$, L çizgileri $5 \text{ \AA}$ yakınında ve M çizgileri ise K, ve L çizgilerine göre daha uzun dalga boyuna sahiptir Şekil 2.3. [78].



Şekil 2.3. Karakteristik X-ışınlarının oluşumu (Tamer, 2016)

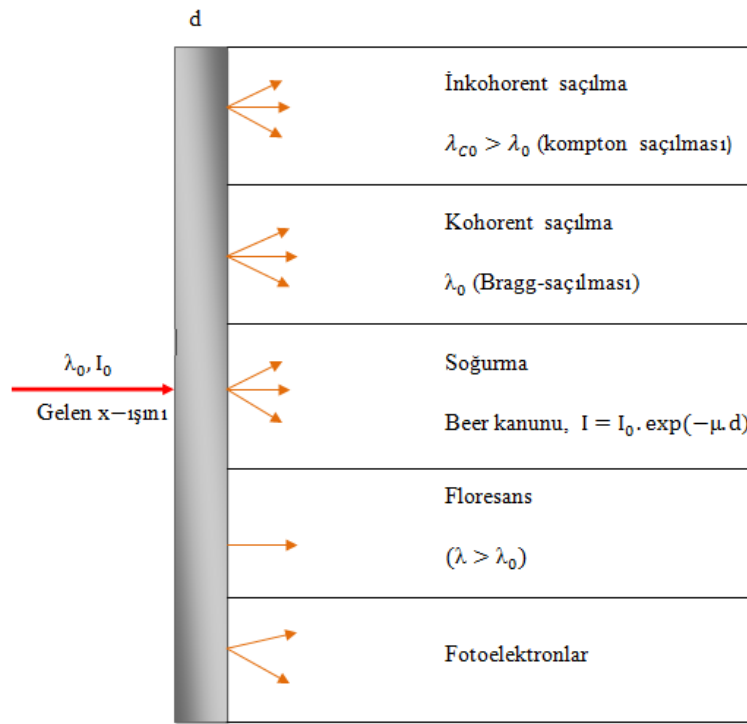
2.1.2. X-ışınlarının özellikleri

X-ışınlarının özelliklerini şu şekilde sıralayabiliriz

- Çok kısa dalga boylarına sahip olduklarından dolayı yüklü bir tanecik değildirler, dolayısıyla elektrik ve manyetik alanda sapmazlar.
- Saydam olmayan madde içinden kolaylıkla geçebilirler.
- X-ışınları, görünür ışığın kırılma, yansıma ve kutuplanma gibi özelliklerine de sahiptirler.
- Her metalde kolaylıkla fotoelektrik olay meydana getirirler ve gazları iyonlaştırırlar.
- Bu yararlı özelliklerine rağmen, canlı dokuları bozar ve hücreleri mutasyona uğratırlar [79].

2.1.3. X-ışınlarının madde ile etkileşmesi

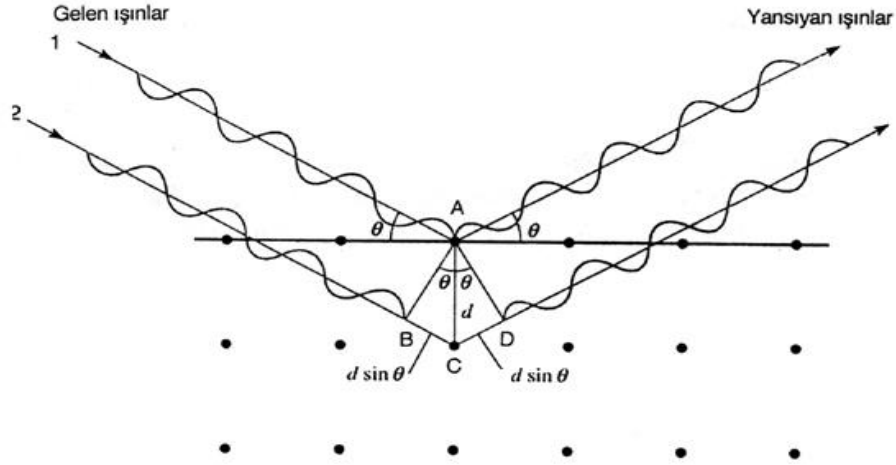
Katıların kristal yapısı hakkında bilgi almak için genellikle X-ışını kırınım yöntemi kullanılmaktadır.



Şekil 2.4. X-ışınları ile madde arasındaki etkileşimi (Tamer 2016)

Şekil 2.4.'de X-ışınları ile madde arasındaki etkileşme sonucunda hangi olayların meydana gelebileceği gösterilmiştir. Bu teknikle ince filmin analiz edilmesinin esasında iki nedeni bulunmaktadır. Birincisi X-ışınlarının dalga boyları kristal yapı içerisindeki atomik mesafeler boyutundadır. İkinci sebep ise X-ışını yayılım teknikleri, X-ışını fotonları kristal yapı üzerine düşürüldüğü anda, katı yüzeyinden küçük geliş açıları sonucunda tam yansıma gerçekleşir ve kristale ait atomları paralel düzlemleri tarafından saçılması görülmektedir. İlk kez Alman fizikçi Max Von Laue tarafından kristallerin X-ışını kırınımı vasıtasıyla incelenmesi açıklanmıştır. Laue bir kristal üzerine X-ışını demetini göndermiştir ve kırılan ışınların bir film tabakası üzerine karalı noktalar ortaya çıkardığını belirlemiştir. Ancak bu noktaların hangi atoma bağlı olduğunu tayin edememiştir. İngiliz fizikçi William Lawrence Bragg, gerekli koşulları matematiksel bir ifade ile açıklayarak, kırınım olayının nasıl gerçekleşebildiğini Bragg kanunu olarak elde etmiştir. Tek renkli bir X-ışını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğü anda paralel düzlemler tarafından kristalden saçılmaya başlar, herbir düzlem X-ışınlarının yalnızca küçük bir kısmını yansıtacaktır. Bu yansıma ise sadece gelme açısı uygun değerler aldığı anda gerçekleşmektedir. Bu açılar için, ışının dalga boyu ve kristalin örgü sabiti bilinmesi gerekmektedir.

Yapıcı girişim ortaya getirecek biçimde üst üste geldiklerine kırınım olayı oluşur [78]. Yapıcı bir girişimin meydana gelmesi için ardışık düzlemlerden saçılan ışınlar arasındaki yol farkıyla dalga boyunun tam katları aynı değere sahip olması gerekmektedir.



Şekil 2.5. Bir kristal paralel düzlemde X – ışınlarının yansıma olayı

Şekil 2.5.'de paralel iki düzlemden yansıyan ışınlar görülmektedir. Kristal eksenlerine θ açısı ile gelen X-ışınları her bir ekseninde belli oranlarda yansıtılacaktır. Yansıtılan bu X-ışınlarının girişim yapması sonucu kırınım olayı gerçekleşir. Bu durumda, komşu iki ekseninden yansıtılan X-ışınları arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ olarak verilir. Yapıcı bir girişim elde edebilmek için ardışık düzlemler arasındaki yol farkının dalgaboyunun tam katları olması beklenir.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Burada d paralel eksenler arasındaki uzaklık, λ dalgaboyu ve $n = 1,2,3, \dots$ gibi tam sayıları alan kırınım mertabesidir [79].

2.2. Spektroskopik Yöntemler

Spektrum kelimesi ilk kez 1666 yılında Isaac Newton tarafından güneş ışığını bir prizmadan geçirirken kullanıldı. Işığın çeşitli renklerde ve bu renklerin değişik dalga boylarına sahip olduğunu gösterdi. Benzer şekilde her ışığın spektrumu prizmada

dispersiyon ile tespit edilmektedir. Spektroskopi ışık ve madde arasındaki etkileşimin incelenmesi olarak tanımlanır. Spektroskopik yöntemler kullanılarak madde için kimyasal ve fiziksel analizler yapılabilir. Elektromanyetik ışın geniş bir dalga boyu ve frekans aralığı içerir. Elektromanyetik ışının enerjisi dalga boyu ve frekansına bağlı olarak farklı spektrum bölgelerine ayrılmıştır. Atomik spektrum doğrudan atomik enerji düzeylerine bağlanır. Elektronların seviyeler arası geçişlerini incelemek için atomik spektroskopi ve moleküller arası geçişler için moleküler spektroskopiden faydalanılmaktadır [80].

Tablo 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri

Bölge	Dalga boyu	Spektroskopi Türü
Radyodalga frekans	10m-1m	NMR
Mikrodalga	1cm-100 μ m	ESR ve moleküller dönme
Kırmızı-altı	100 μ m-1 μ m	Moleküler dönme ve titreşim
Görünür bölge ve morötesi	1 μ m-10nm	Dış elektron geçişleri
X-ışınları	10nm-100pm	İç elektron geçişleri

2.2.1. Kırmızı-altı spektroskopisi

Bu spektroskopik yöntemi organik ve inorganik yapıların tanımlanmasında en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Kırmızı-Altı spektroskopisi analitik olarak elektromanyetik dalgaların absorbe ve yansımaya dayanır. Moleküllerin titreşim ve dönme düzeyleri arasındaki geçişler spektrumun kırmızı-altı bölgesine düşer. Bu spektroskopik yönteminin temel amacı moleküler sistemlerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar hakkında bilgi sağlamaktır. Kırmızı-Altı spektroskopisi dalga boyuna, frekans veya dalga sayısına bağlı olarak üç bölgeye ayrılmaktadır.

Yakın kırmızı-altı bölgesi, 0,78-2,5 μ m dalga boyuna, 12800-4000 cm^{-1} dalga sayısına ve $3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$ Hz frekansına sahiptir. Bu bölgede moleküler titreşimlerinin harmonikleri incelenmektedir.

Orta kırmızı-altı bölgesi, 2,5-50 μ m dalga boyuna, 400-200 cm^{-1} dalga sayısına ve $1,2 \times 10^{14}$ – $6,0 \times 10^{12}$ Hz frekansına sahiptir. Moleküler titreşimlerinin çoğu bu

bölgede incelendiği için en sık kullanılan ve önemli bölge sayılmaktadır, dolayısıyla kırmızı-altı bölge olarak tanımlanır.

Uzak kırmızı-altı bölgesi, 50-1000 μm dalga boyuna, 200-10 cm^{-1} dalga sayısına ve $6,0 \times 10^{12} - 3,0 \times 10^{11}$ HZ frekansına sahiptir. Bu bölgede ağır atomların titreşim frekansları, örgü titreşimleri ve moleküllerin dönme hareketleri incelenmektedir.

Seçim kurallarına göre bir moleküler titreşimin aktif olabilmesi için molekülün elektriksel dipol momentinin sıfırdan farklı olması gerekir [80].

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_K} \right) \neq 0 \quad (2.2)$$

Kuantum teorisine göre molekülün Ψ^n ve Ψ^m dalga fonksiyonları ile tanımlanan temel ve uyarılmış titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişin dipol momentini sıfırdan farklı olması gerekir

$$\mu_{mn} = \int \Psi^n \mu \Psi^m d\tau \neq 0 \quad (2.3)$$

Burada μ molekülün dipol moment, Ψ^n ve Ψ^m taban ve uyarılmış enerji düzeylerindeki titreşim dalga fonksiyonlarıdır.

2.2.2. İki atomlu molekülün titreşim enerjisi

İki atomlu moleküller kendi arasında karalı bir bağ oluşturarak sanki esnek bir yayla birbirine bağlanmış gibi titreşim hareketi yapmaktadırlar. Molekülün iki atomu da pozitif yüklü çekirdekleri arasında itme kuvvetlerine sahiptir.

İki atomun etrafındaki elektron bulutlarının çekme kuvvetleri ile bir dengelenme haline gelirler. Bu durumda sistemin toplam enerjisi minimumdur. Molekülün atomlarını birbirine doğru yaklaşıtırsak itici kuvvet hemen hızlıca artar. Eğer atomları birbirinden ayıracak olursak, o halde çekme kuvvetleri nedeniyle bir araya

gelmeye çalışacaklardır. Bağ uzunluğunu bozacak şekilde her çeşitli girişim bir enerji girişini gerektirir. Buna göre bağın gevşemesi ve sıkışması yaya benzetilebilir.

İki atomlu bir molekülün daha iyi anlaşılması için iki atom arasındaki bağın bir yay olarak düşünelim. Bu iki atom arasında kararlı bir bağ oluşturup sürekli titreştiğini düşünelim. Eğer kimyasal bağın her iki tarafında bulunan atomlar farklı ise belirli bir titreşim frekansında ve değişik bir dipol momenti oluştururlar [80] (Şekil 2.6.).



Şekil 2.6. İki atomlu bir molekül

Bu hareketin Hook yasasına uyduğu söylenmektedir.

$$F = -k(r - r_{\text{den}}) \quad (2.4)$$

Bu ifadede, F geri çağırıcı kuvvet, k kuvvet sabiti, r ise çekirdekler arası uzaklık, r_{den} ise denge uzaklığıdır. Enerji eğrisi ise parabol biçimindedir ve enerji eşitliği,

$$E = \frac{1}{2}k (r - r_{\text{den}})^2 \quad (2.5)$$

şeklinde yazılır. Bu model, harmonik titreşken modeli olarak da bilinir.

2.2.3. Harmonik titreşim modeli

Eşit t zaman aralıklarında, tüm özellikleri ile aynen tekrarlanan titreşimler harmonik titreşici modeli ile ifade edilir. İki atomlu bir molekülün titreşimi Harmonik titreşici modeli için iyi bir örnektir. m_1 ve m_2 kütleleri yayın iki ucuna ve birbirine bağlı oldukları düşünülürse, hareketi belirlemek için Hook kanunu kullanılabilir. Hook kuralına göre hareketin frekansı;

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.6)$$

sistemin kütlesine ve bağ sabitine bağlıdır. Burada μ sistemin indirgenmiş kütlesidir.

$$\mu = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (2.7)$$

Kuantumlanmış titreşim enerjisi

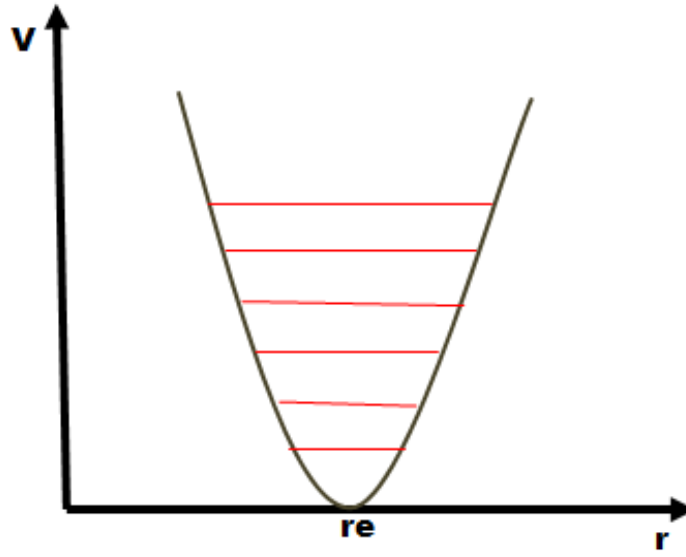
$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (2.8)$$

verilir. Burada n titreşim kuantum sayısıdır ve yalnızca tam değerleri ($n = 1, 2, 3, \dots$) alabilir, ν ise basit harmonik hareketin frekansıdır. IR spektroskopisinde, frekansın ve enerjinin birimleri genellikle dalga sayısı (cm^{-1}) cinsinden verilmesi daha uygun görülmektedir [80]. Buna göre,

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_{ind}}} (\text{cm}^{-1}) \quad (2.9)$$

$$\bar{E} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu} \quad (2.10)$$

Dalgasayısı birimindeki ifadeleri yazılabilir. Basit harmonik hareket için potansiyel enerji eğrisi Şekil 2.7.'de görülmektedir.



Şekil 2.7. Harmonik titreşicinin enerji seviyeleri

2.2.4. Anharmonik titreşici

Anharmonik titreşici bize basit harmonik hareketi kurallarına uymayan ve molekülün gerçek titreşim enerji seviyelerini göstermektedir. Gerçek moleküller elastik olmalarına karşın atomların bağlanışı harmonik bağlanmadan farklıdır, çünkü çok fazla enerji verince molekül atomlarına ayrışır ve Hook yasasına uymazlar, Morse potansiyel enerjisi ile ifade edilir.

$$U(x) = D_e [1 - e^{-ax}]^2 \quad (2.11)$$

Burada D_e molekülün ayrışma enerjisidir. a moleküle ait bir sabittir. Schrödinger denklemin yerine konurlursa titreşici için enerji

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \chi_e h\nu \quad (\text{erg}) \quad (2.12)$$

$$\bar{E} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu} - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \chi_e \bar{\nu} \quad (\text{erg}) \quad (2.13)$$

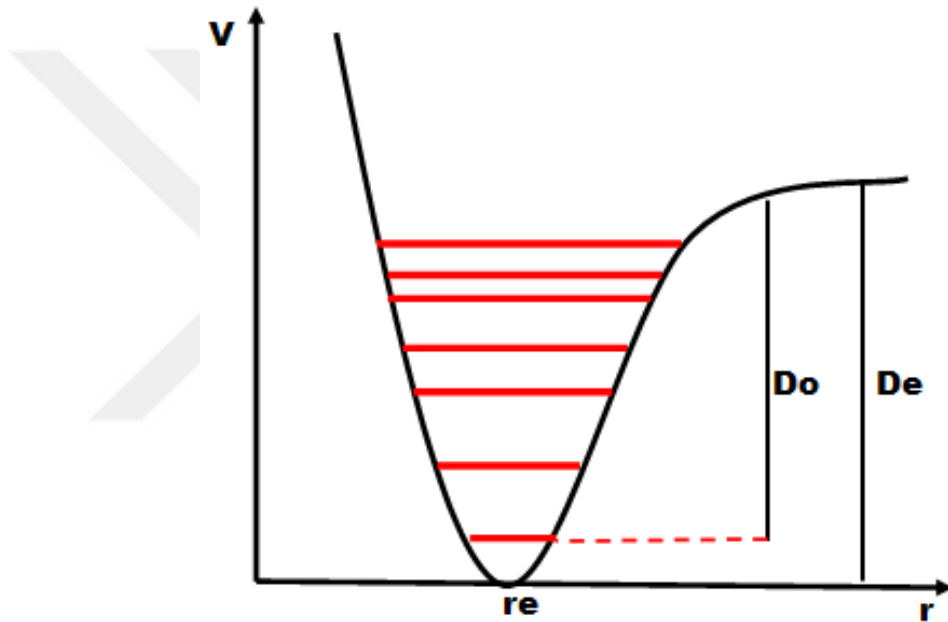
ile verilir. Burada χ_e anharmonik sabiti. Sıfır noktada enerjisi,

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu \left(1 - \frac{1}{2} \chi_e \right) \quad (2.14)$$

ile verilir. Dalga sayısı ise

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_i}} \quad (2.15)$$

ile ifade edilir. Potansiyel enerji eğrisi Şekil 2.8.'de verilmektedir [80]



Şekil 2.8. Anharmonik titreşimin enerji seviyeleri

2.2.5. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri

Moleküler titreşimler bir molekül içindeki bağlar ve atomlar titreşmeye başladığında ortaya çıkar. Polar ve polar olmayan moleküllerin titreşimleri farklıdır. Polar moleküllerin titreşim modları birbirinden bağımsızdır. N atomlu molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır, çünkü her koordinat diğerlerinden bağımsız olarak belirlenebilir. Doğrusal olmayan molekül kartezyen koordinatlarının her bir eksen etrafında dönebilir. Benzer şekilde, öteleme hareketide üç eksen boyunca üç serbestlik derecesine karşılık gelir. Sonuç olarak doğrusal olmayan moleküllerde

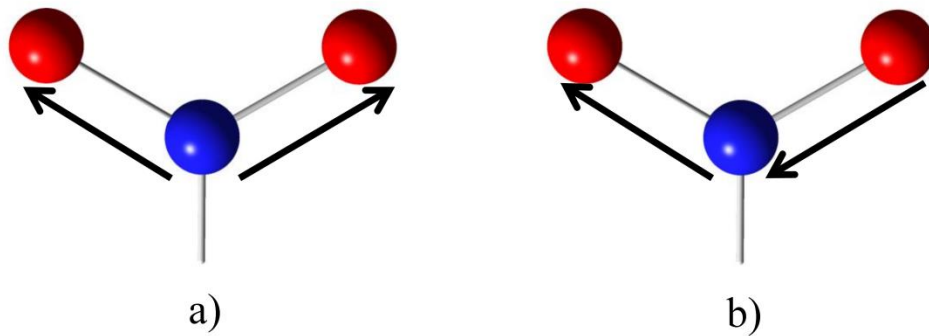
toplamda $3N-6$ serbestlik derecesi vardır. Doğrusal moleküller ise bağ eksenini etrafında dönme hareketi yoktur, bu yüzden $3N-5$ serbestlik dereceleri vardır.

2.2.6. Moleküler titreşim türleri

IR spektrumlarındaki absorpsiyon bandlarını belirlemek amacı ile çeşitli titreşim şekillerine verilen isimleri tanımak gerekir. Ayrıca, IR alanda gönderilen ışınların soğurulanmasını temelini meydana getiren ve enerji gereksinimini yaratan hareketler de bu titreşim hareketleridir. Bunlar gerilme titreşimleri ve eğilme titreşimleri olarak iki grupta toplanırlar:

Gerilme titreşimi, iki atomun ortak eksenleri boyunca birbirine yaklaşma ve uzaklaşma hareketleri olarak belinir. Gerilme titreşimleri de ikiye ayrılır:

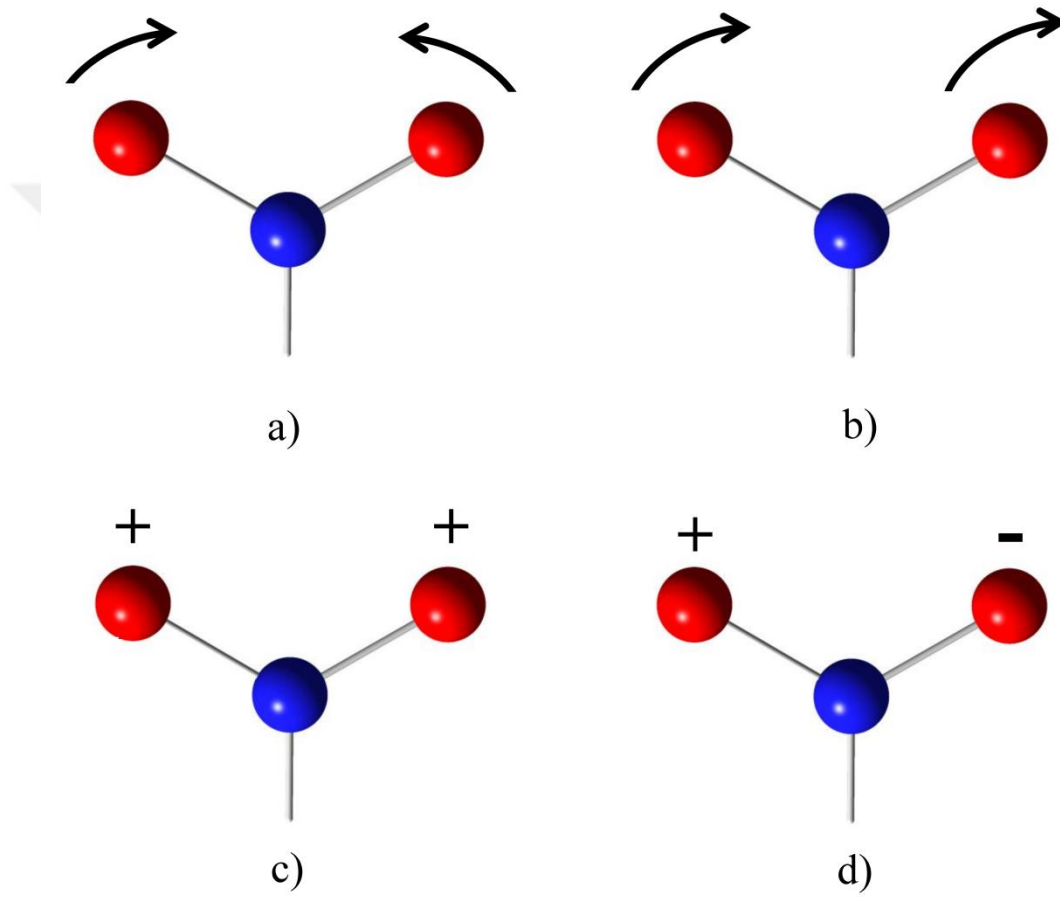
- Simetrik gerilme (ν_s), bağlardan biri uzarken diğeri de aynı anda uzar veya tam tersi bağların biri kısalırken diğeri de aynı zaman da kısalmaktadır.
- Asimetrik gerilme (ν_s), atomları arasındaki bağların periyodik olarak bağlarından biri uzarken diğerin kışalması durumunda asimetrik titreşim meydana gelir.



Şekil 2.9. Moleküler gerilme titreşimleri

Eğilme titreşimleri ise atomlar arasındaki bağ açıları değişmelerinden ibarettir. Eğilme titreşimleri, makaslama, düzlem içi sallanma, düzlem dışı sallanma ve burulma olmak üzere dört tiptir.

Makaslanma, peryodik olarak yer değişimi veya iki bağ arasındaki açının bükülmesidir. Düzlem içi sallanma, aç bükülmesinin özel bir biçimidir. Bir grup atomla bir bağ arasındaki açının bükülmesidir. Düzlem dışı sallanma, birbirinden farklı iki bağın oluşturdukları düzlemler arasındaki açının değişimidir. Burulma ise düzlemsel olmayan moleküllerde gözlemelenen bağların bükülme hareketidir [80] (şekil 2.10.).



şekil 2.10. Moleküler eğilme titreşimleri

2.3. Morötesi/Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopisi

Bu spektroskopi türünde 160-780 nm dalga boyu aralığında olan bir ışık, b ışın yoluna sahip bir hücrede bulunan çözeltinin geğirme kabiliyetinin (T) veya molekül tarafından soğurmanın (A) miktarına dayanır. Bu soğurmanın kaynağı, moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılması sonucunda meydana gelir. Sonuç olarak moleküler soğurma spektroskopisi daha çok organik ve inorganik bileşiklerin

içerdiği fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları içeren bileşiklerin nicel incelenmesinde kullanılmaktadır [78].

I_0 şiddetine sahip tek renkli karakteristik ışık demeti b kalınlığındaki bir hücrede bulunan çözelti tarafından soğurulduğu anda şiddeti azalmaktadır ve hücreyi I şiddeti ile terk eder. Sadece moleküllerin o dalga boyundaki ışıma soğurulması sonucu meydana gelen azalma BEER-LAMBERT eşitliği ile ifade edilir. Bu ifadeye göre, örnek kabına giriş yapan ve ayrılan ışık şiddetlerinin logaritmalarının farkı, ışık ile etkileşmeye giren moleküllerin birim hacimdeki sayısı ile (derişim) ile orantılı olması söylenmektedir:

$$\text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon BC = A \quad (2.16)$$

Bu ifadede, derişim (C) mol/L, örnek kabının kalınlığı (b) ise cm birimindedir. ϵ , molar sönüm, molar absorpsiyon katsayısı veya molar absorptivite olup birimi L/mol.cm dir; A ise absorbans adını alır ve birimsiz bir niceliktir.

Örnek kabını terk eden ve kaba giriş yapan ışık şiddetleri arasındaki orana geçirgenlik (T) adı verilir:

$$T = \left(\frac{I}{I_0}\right) = 10^{-\epsilon bc} \quad (2.17)$$

görüldüğü gibi, geçirgenlik ile derişim arasındaki ilişki üstel olup bunun da uygulamada kullanılması zordur. A ile T arasındaki basit ilişki ise

$$A = -\log T = 2 - \log \%T \quad (2.18)$$

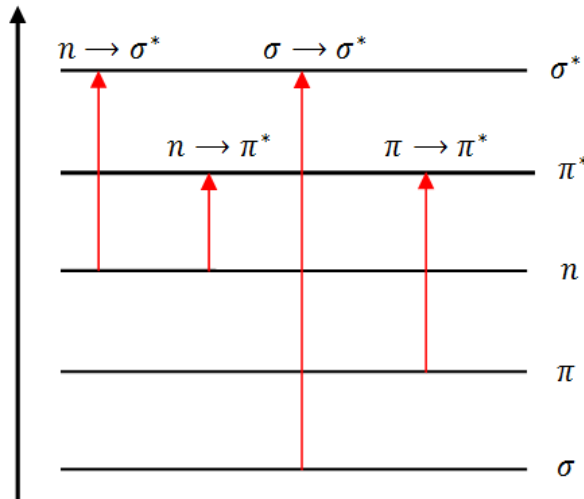
şeklindedir.

UV-Vis spektroskopide madde tarafından soğurulan enerji bir elektronu daha üst enerji düzeyine çıkardığı için morötesi ve görünür bölge spektroskopisi elektronik

spektroskopi olarak adlandırılır. UV-Vis bölgesindeki soğurma yapan moleküllerde üç tip elektronik geçiş gözlenir;

- σ , π ve n orbitalleri arasında ortaya çıkan geçişler veya ligand içi geçişler (organik moleküllerde)
- d ve f orbitalleri arasındaki geçişler (koordinasyon komplekslerinde)
- Yük transfer geçişler (hem organik moleküller ve hem de komplekslerde)

Ligandlar arası geçişler, genelde, çoğu kez, eşlenmemiş orbitalin enerji düzeyleri, bağ ve antibağ (karşıtbağ) orbitallerinin enerji seviyelerinin arasında bulunur. (Şekil 2.11.). Buna göre, organik yapılarda gözlemlenen ligand içi geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ şeklinde sıralanır. Bu geçişler UV-Vis bölgesinde gözlemlenen diğer geçişlere göre daha yüksek enerjilidirler.



Şekil 2.11. Ligand moleköl orbitalleri arasındaki elektronik geçişler (Tamer, 2016)

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri UV-Vis bölgesine görülemez ve diğer elektronik geçişlerle karşılaştırıldığında gereken enerji yeterince büyüktür.

$n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri ortaklanmış elektron çiftleri taşıyan bileşiklerde görünür. Genellikle bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine göre daha az enerji gerekmektedir ve soğurma piklerinin çoğu 150-250 nm arasındaki bölgede bulunmaktadır.

$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri, UV-Vis spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişler olmak üzere 200-700 nm arasındaki spektral bölgede soğurma yapmaktadırlar. Sonuç olarak geçişlerin her ikisi de π^* orbitallerini içerdiği için doymamış fonksiyonel grup taşıyan organik bileşiklerde görünür.

Birçok geçiş metal iyonları morötesi ve görünür bölgedeki ışınları soğururlar. Bu soğurma 1. ve 2. geçiş metallerinde 3d ve 4d elektronlarının uyarılmaları ile, lantanit ve aktinit serisinde 4f ve 5f elektronlarının uyarılmaları ile meydana gelir. Geçiş metallerinde bilindiği gibi 5 tane d atomik orbitali bulunur. Herhangi bir alan yokluğunda, bu orbitaller aynı enerji düzeyindedir. Kompleks oluşumu sırasında ligand alanı etkisiyle bu enerji seviyeleri arasında yarılmalar oluşur ve d orbitalleri farklı enerji seviyelerinde bulunurlar. Soğurma, kompleksteki elektronların düşük enerjili d orbitallerinden yüksek enerjili bir diğer d orbitaline uyarılması ($d \rightarrow d$ geçişleri) sonucu gerçekleşir. d-d geçişleri komplekslerin çeşitli renklerde oluşmalarını açıklayan yük aktarım geçişleridir.

2.4. Moleküler Modelleme

Atom ve moleküllerin yapısal spektroskopik, elektronik ve elektriksel özelliklerini teorik olarak belirlemenin başlangıç noktası Schrödinger denkleminin çözümüdür. Yalnızca hidrojen atomu için Schrödinger denklemi tam olarak çözülebilmektedir. Çok elektronlu atom veya moleküllerin Schrödinger denklemi içerdiği matematiksel zorluklar nedeniyle tam olarak çözülememektedir. Bunların çözümleri için yaklaşık yöntemler kullanmak gerekir.

Moleküler modelleme hesaplamalarında ilk adım sistemin enerjisini bulmaktır. Molekülün enerjisini belirledikten sonra türevlerini kullanılarak molekülün diğer özellikleri hesaplanabilir. Enerjinin türevinden elde edilebilen bazı özellikler Tablo

2.2.'de listelenmiştir [78;81]. Moleküler modelleme, kimya ve fizik alanlarında kullanılması yanı sıra farmakoloji, eczacılık, kimya mühendisliği, malzeme bilimi ve biyomedikal gibi bilim dallarında çok geniş uygulama alanına sahiptir.

Tablo 2.2. Enerjilerini gösteren türevleri olarak hesaplanabilen moleküler özelliklerini listesi

$\frac{dE}{d\epsilon_i}$	Dipol momenti
$\frac{d^2E}{d\epsilon_\alpha d\epsilon_\beta}$	Kutuplanabilirlik
$\frac{d^3E}{d\epsilon_\alpha d\epsilon_\beta d\epsilon_\gamma}$	Birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik
$\frac{dE}{dx_i}$	Çekirdek üzerine kuvvetler; potansiyel yüzey üzerindeki sabit noktalar, denge ve geçiş durumu yapıları
$\frac{d^2E}{dx_i dx_j}$	Harmonik kuvvet sabitleri; harmonik titreşim frekansı
$\frac{d^2E}{dx_i d\epsilon_\alpha}$	Dipol türevleri; harmonik yaklaşım içinde IR şiddetleri
$\frac{d^3E}{dx_i d\epsilon_\alpha d\epsilon_\beta}$	Kutuplanabilirlik türevleri; Raman şiddetleri

2.5. Moleküler Mekanik Yöntemler

Moleküler bir sistemde, atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekaniksel olarak belirleyen yöntemlerdir. Bu yöntemler oldukça hızlı ve taban haldeki sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilmelerinden dolayı oldukça fazla ilgi görmüşlerdir [82].

Moleküler mekanik yöntemler, hesaplamalar sırasında moleküler sistemdeki elektronlar ile direkt olarak ilgilenmez. Bunun yerine, çekirdekler arası etkileşimleri göz önünde bulundurarak, deneysel verileri kullanıp moleküler yapıları ve enerjilerini hesaplar. Bir molekül yaylar ile birbirine bağlanmış ağırlıklardan meydana gelen bir sisteme benzer şekilde harmonik kuvvetler ile birbirleriyle etkileşen kütleler topluluğu olarak ele alınır. Sonuç olarak, moleküler mekanik yöntemler kullanılarak elektronik yapı veya elektronik yapıya bağlı olan özellikler hakkında bilgi elde edilemez [82;83]. Kuantum mekaniksel temellere dayanan hesaplamalar ile karşılaştırıldığında doğruluğu düşük olsa da proteinler,

polisakkaritler vs. gibi makromoleküler sistemlere rahatlıkla uygulanabilme gibi bir avantajı da vardır.

2.6. Kuantum Mekaniksel Yöntemler

Kuantum mekaniksel yöntemler, kendi aralarında yarı-deneyssel ve ab initio yöntemler olarak iki ana başlık altında incelenir. Ab initio yöntemler, bir sistemin özelliklerini hesaplayabilmek için kuantum mekaniksel temelleri kullanır.

Bir sistemde bulunan enerji ve buna ait başka fiziksel özellikleri Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilir ve Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.19)$$

ile tanımlanır. Bu ifadede $\hat{H}$ Hamiltonyen işlemcisi, ψ sistemin dalga fonksiyonu E ise enerji özdeğeri olarak tanımlanır. Hamiltonyen ise kinetik enerji ve potansiyel enerjinin toplamıdır. Hidrojen ve başka hidrojene benzeri bir atom için hamiltonyen eşitliği,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (2.20)$$

ile verilir. Eşitliğin ilk terimi elektronun kinetik enerjisinin göstergesi, ikinci terim de çekirdek-elektron etkileşim potansiyelini temsil etmektedir. Çok elektronlu bir sistem için Hamiltonyen eşitliği,

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_\zeta + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-\zeta} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{\zeta-\zeta} \quad (2.21)$$

Burada; ilk terim çekirdeklerin kinetik enerjisini gösterir, ikinci terim elektronların kinetik enerjisi, üçüncü terim elektron-çekirdek arası etkileşimleri, dördüncü terim elektron-elektron arası etkileşimler ve beşinci terim ise çekirdek-çekirdek etkileşim enerjisini temsil etmektedir.

Zamana bağılı Schrödinger denklemi,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v\right)\psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial\psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.22)$$

ile ifade edilir. Dış potansiyelin zamandan bağımsız olduğunu düşünürsek,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.23)$$

ile gösterilir. Schrödinger denklemi hidrojen ve benzeri atomlar için tam olarak çözülmektedir. Ancak birden fazla elektron içeren atomlar için tam olarak çözülemez. Bu nedenle hesaplama sırasında bazı yaklaşımlar yapılmaktadır.

2.7. Yarı Deneysel Yöntemler

Yarı deneysel metodlar esas olarak kuantum mekaniğine dayanmasına rağmen, moleküler mekanik yöntemlere benzer tarzda deneysel olarak tanımlanan parametreleri kullanır. Yarı deneysel yöntemlerde büyük ölçüde yaklaşımlar kullanılmaktadır, buda yarı deneysel ve ab initio yöntemleri arasındaki temel farklılığı oluşturur. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılması sayesinde hesaplama süresi ab initio yöntemleriyle karşılaştırıldığında oldukça kısadır. Bu yöntemler, moleküler mekanik yöntemlerden de daha yavaş olmakla beraber çok yöne sahiptir ve moleküllerin elektronik özelliklerinin hesaplanmasında kullanılabilirler. Bu metod yeterli derecede doğru sonuçlar vermesi ve oldukça hızlı hesaplama yapabilmesi nedeniyle oldukça fazla ilgi görmüştür. Yarı deneysel yöntemlerden bazıları INDO, MINDO, AM1, PM3 ve CNDO olarak sıralanabilir.

2.8. Ab initio Yöntemler

Ab initio yöntemleri temel olarak schrödinger denkleminin çözümüne dayanmaktadır. Bu yöntemde sisteme ait tüm elektronlar göz önünde bulundurularak Schrödinger denklemini çözmek için matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Bu

yaklaşımlar, Yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) ve Hartree-Fock (HF) öz uyumlu alan metodudur. Schrödinger denkleminin çözümünde meydana gelen moleküler integrallerin çözümü oldukça zor ve zaman alıcıdır. Hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlerine göre binlerce kat daha fazladır. GAUSSIAN, GAMESS, HYPERCHEM, CACHE vs. Ab initio metodlarının kullanıldığı bazı paket programlardır.

HF yönteminde, elektron-elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel esas alınması gerekir. Bu yöntem, titreşim frekanslarının hesaplanması ve molekül geometrisinin belirlenmesi için iyi sonuçlar verir. HF yaklaşımı korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almaz. DFT yöntemi, moleküler sistemlerin enerjisini elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak hesaplar. Elektron korelasyonlarını dikkate alması sebebiyle de moleküler özellikleri bulmada oldukça iyi sonuçlar verir [84].

2.8.1. Hartree-Fock (HF) teorisi

Hartree-Fock yaklaşımı çok elektronlu sistemlere uygulanan tek elektron yaklaşımıdır. Bu modele göre her elektron, çekirdeğin çekici alanı ve diğer elektronların varlığı sebebiyle oluşan Coulomb etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket eder. Moleküler hamiltonyen bireysel tek elektronlu hamiltonyenlere ayrılır. Hartree-Fock hesaplamalarında sistemin toplam dalga fonksiyonu tek elektron dalga fonksiyonlarının ürünü olan bir polielektronik dalga fonksiyonudur. Yani her bir elektron diğer elektronlardan bağımsız hareket ediyormuş gibi varsayılır. Ancak diğer elektronların etkisi ortalama bir değer olarak hesaba katılır (Coulomb terimi).

$$\Psi_0 = \Psi_0(1). \Psi_0(2). \Psi_0(3) \dots \Psi_0(n) \quad (2.24)$$

Ψ_0 tüm elektronların koordinatlarının bir fonksiyonudur. 1. elektronun koordinatının bir fonksiyonu $\Psi_0(1)$, 2. elektronun koordinatının bir fonksiyonu $\Psi_0(2)$ dir. Bunlar atomik ya da molekül orbitallerini tanımlar. Henüz arıtım

yapılmamış olduğundan, Ψ_0 sıfırıncı derece yakınsama olarak adlandırılır. Arıtımın yapılabilmesi için yani tek elektron dalga fonksiyonunun çözülmesi için $\Psi_0(2), \Psi_0(3) \dots \Psi_0(n)$ 'den gelen ortalama bir elektron-elektron itmesi teriminin ilave edilmesi gerekir. Buna göre, ilk çözümde hareket eden tek parçacık 1. elektrondur. Bu denklemin çözülmesiyle, $\Psi_0(1)$ 'in değişim enerjisi eklenerek düzeltilmiş versiyonu olan $\Psi_1(1)$ elde edilir. Bu işlemler tekrarlanarak aynı süreç n elektrona kadar devam eder ve ilk çevirim tamamlanmış olur.

$$\Psi_1 = \Psi_1(1). \Psi_1(2). \Psi_1(3) \dots \Psi_1(n) \quad (2.25)$$

Döngü tekrarlandığında,

$$\Psi_2 = \Psi_2(1). \Psi_2(2). \Psi_2(3) \dots \Psi_2(n) \quad (2.26)$$

ile devam eder. Sonuç olarak, son döngü de bir önceki döngüyle aynı enerji elde edilinceye kadar k tane döngü gerçekleştirilip Ψ_k son dalga fonksiyonu bulunmuş olunur. Yani k nolu döngü, k-1 nolu döngü ile uyuşuncaya kadar işlem devam eder. Bu sürece öz uyumlu alan (SCF) süreci denir.

Diğer bir problem ise her bir döngüde dalga fonksiyonları yer değiştirirken işaret değiştirmemesidir. Pauli dışarlama ilkesine göre uzayda aynı konumda aynı kuantum sayılarına sahip iki parçacık bulunamaz. Dalga fonksiyonları elektron gibi zıt işaretli iki farklı spin değeri alabilen bir fermiyonu tanımladığına göre işaret değiştirmelidir. Bu eksikliği Slater ve Fock elektronun dalga fonksiyonunu determinantlarla tanımlayarak gidermiştir.

2.8.2. Yoğunluk fonksiyonel teori (DFT)

Yoğunluk fonksiyonel teoreminin esasları 1960'larda çok elektronlu sistemlerin temel durum özelliklerini açıklamak için HF ve yarı deneysel metodlara alternatif bir yöntem olarak meydana gelmiştir. Bu yöntem, Hohenberg-Kohn teoremi ve onun devamı olarak da Kohn-Sham teoremi temellerinde kurulmuştur.

DFT modelindeki temel düşünce, enerji ifadesinin elektron yoğunluğu ρ 'ya bağlı olmasıdır. Bu yoğunluğa bağlı enerji $E[\rho]$ ile tanımlanarak toplam enerji ifadesine eklenir.

Pierre Hohenberg ve Walter Kohn, taban durumda dejenere olmamış bir molekül için, taban durum molekül enerjisini, dalga fonksiyonunu ve moleküle bağlı tüm elektronik özelliklerini, elektron olasılık yoğunluğuna $\rho(x,y,z)$ bağlı olarak hesaplamayı başardılar [85].

Olasılık yoğunluğu,

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi|^2 \quad (2.27)$$

şeklinde verilir. Kohn ve Sham tarafından ileri sürülen n elektronlu bir sistemin E temel hal elektronik enerjisi aşağıdaki gibi gösterilmiştir.

$$E(\rho) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \psi_i^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - \sum_{A=1}^n \int \frac{Z_n e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{11}} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2.28)$$

ile ifade edilir. Burada ilk terim elektronun kinetik enerjisi, ikincisi ise elektron-çekirdek çekimini temsil eder, üçüncü enerji coulmb etkileşimini gösterir ve dördüncüsü terim ise sistemin değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisini ifade etmektedir. DFT'nin değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi,

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.29)$$

olarak yazılır. Burada ϵ_{xc} terimine sabit yoğunluklu bir elektron gazı için her bir elektronun değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisi adı verilir. N elektrona sahip olan bir sistem için Kohn-Sham ifadesi;

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{i=1}^N \frac{z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i1}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc}(\vec{r}_1) \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \quad (2.30)$$

Olarak yazılır [86]. Burada, ψ_i 'ler KS yörüngeleri, ϵ_i KS orbital enerjileri ve V_{xc} ise değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisinin değişimi olarak ifade edilmektedir.

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.31)$$

Bu denklemde eğer E_{xc} bulunursa V_{xc} kolaylıkla hesaplanabilir. Kohn ve Sham denklemleri bir öz-uyum biçimde çözülmektedir. Birinci adım olarak bir yük yoğunluğu ρ tahmin edilmesi daha sonra E_{xc} 'nin yoğunluğuna bağlı olduğundan dolayı bazı yaklaşımları kullanmamız gerekir. Bir sonraki aşamada V_{xc} , r nin bir fonksiyonu olarak hesaplanır. Bu sürekli olarak tekrarlanan döngü yoğunluk ve değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisi küçük bir toleransla bir noktada eşitleninceye kadar tekrarlanır ve daha sonra elektronik enerji hesaplanır [81].

2.8.3. Karma yoğunluk fonksiyon teorisi

Temeli dalga mekaniğine dayanan Hartree-fock metodu elektronların karşılıklı etkileşimini dikkate almadığından, değiş tokuş enerjisinin elde hesaplanmasında çok başarılı değildir. Buna rağmen, kinetik enerji için iyi sonuçlar vermektedir. Herbir elektron-elektron etkileşimini göz önünde bulunduran DFT yöntemi ise değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjileri için iyi sonuçlar verir. Bu sebeple, toplam enerji ifadesi için saf Hartree-Fock yada DFT metodu kullanmak yerine bu iki modelin güçlü yönlerinin birleştirilmeleriyle elde edilen karma modeller önerilmiştir. Bu modeller, toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi çoğu büyüklükleri, saf Hartree-Fock veya DFT modelinden daha iyi hesaplamaktadır.

Karma modeller arasına, B3LYP en sık kullanılan ve iyi sonuçlar verdiği bilinen karma yoğunluk fonksiyoneliidir. Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyon enerjili ve 3 parametrelili Becke karma modeli olarak tanımlanır [87;88]. Becke'nin önerdiği karma (hibrit) metodlardan bazıları; B3PW91, BLYP ve B3LYP olarak adlandırılır.

Becke (1993) değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi için ařđadaki karma metodu önermiştir.

$$E_{xc}^{karma} = c_{HF}E_X^{HF} + c_{DFT}E_{XC}^{DFT} \quad (2.32)$$

Burada c'ler sabitlerdir. B3LYP modeli diğer modellere göre karma metodlar içinde en yaygın kullanılan ve deneysel sonuçlara oldukça yakın sonuçlar veren modeldir. Bu karma yoğunluk fonksiyoneline değiş-tokuş ve korelasyon enerji eşitliği;

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^B + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (2.33)$$

olarak elde edilir. Bu ifadede a, b ve c katsayı sabitleri sırası ile değerleri 0,20, 0,72 ve 0.81 olarak bilinmektedir. B3LYP metodunda bir molekülün toplam elektronik enerjisi:

$$E^{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E_{xc}^{B3LYP} \quad (2.34)$$

ile yazılır. Bu ifadede E^{B3LYP} ise B3LYP enerjisi, E_T elektronlarının hareketinden meydana gelen kinetik enerjisi, E_V ekirdek-elektron etkileşiminden kaynaklanan enerji, E_J elektron-elektron itme terimi, E_{xc}^{B3LYP} ise B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi olarak belinmektedir [78].

2.8.3.1. Temel setler

Teorik hesaplamaların amacı moleküler özellikleri matematiksel olarak elde etmektir. Bu zelliklerin en önemlilerinden biri moleküler orbitallerdir. Moleküler orbitaller yerine temel setler kullanılır. Temel setler atomik orbitallerin matematiksel olarak temsidir. Genel bir ifade ile temel setler, elektronların bulunabileceği yerleri matematiksel olarak hesaplayan sayılar tablosudur Her bir moleküler orbital temel set olarak bilinen atomik orbital terimlerinin doğrusal toplamıdır. Dolayısıyla, moleküler orbital kuramına göre molekülün dalga fonksiyonu,

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.35)$$

şeklinde molekülün barındırdığı atomik dalga fonksiyonlarının toplamı şeklinde yazılır. Burada, Ψ_i moleküler orbital, ϕ_{μ} atomik orbitalleri, $c_{\mu i}$ ise moleküler orbital katsayılarını temsil eder.

Slater Tipi Orbital (STO), Schrödinger denklemi ile çözülme imkanı olan atomlar yani hidrojen ve benzeri atomlar için çok yaygın kullanılan setlerden sayılmaktadır ve

$$STO = N Y_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\xi r} \quad (2.36)$$

biçiminde yazılır. Bu ifadede, N normalizasyon katsayısı, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ ise küresel harmonik ve ξ de etkin yükü belirleyen bir sabittir. STO setleri üç veya daha fazla atomlu moleküller için çözümü zor olduğundan dolayı Gaussian Tipi Orbitali (GTO) meydana getirilmiştir. GTO'lar

$$GTO = N Y_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-2-l} e^{-ar^2} \quad (2.37)$$

şeklinde yazılır. GTO'lar, üstel olarak r^2 'ye ait olduğu için STO'lardan daha hızlı sifıra gitmesine sebep olmaktadır. Buda GTO'ları daha kullanışlı hale getirmektedir. GTO'ları taşıyan dört değişik temel set değerlendirilmektedir [78].

2.8.3.2. Minimal temel setleri

Temel setlerin arasında en basiti minimal temel setlerdir. Herhangi bir atom için yalnızca gerektiği sayıda temel fonksiyon içerirler. Minimal temel setler en sade şekilde STO-nG ile gösterilirler. Burada n, doğrusal bileşimde kullanılan GTO sayısını ifade eder. Örneğin, hidrojen için bir fonksiyon ve karbon atomu için beş temel fonksiyon içerir.

H: 1S

C: 1S, 2S, $2P_X$, $2P_Y$, $2P_Z$

Baz fonksiyonların atom merkezli olmasından dolayı, minimal temel setler atomlarda bağlar arasındaki elektron dağılımını belirlemede eksik kalmaktadır [78].

2.8.3.3. Bölünmüş değerlik temel setler

Bölünmüş değerlik temel setler, minimal temel setlerin yetersiz kaldığından dolayı oluşturulmuştur. Her bir değerlik orbitalini birden çok baz fonksiyonuyla belirleyen temel setlerdir. Bunlardan bazıları 3-21G, 6-31G ve 6-311G şeklinde sıralabilir. Örnek olarak, 3-21G bölünmüş değerlik temel seti ise hidrojen için iki, karbon için dokuz fonksiyon görüldüğü gibi kullanılmaktadır.

H: 1S, 2S'

C: 1S, 2S, 2S', $2P_X$, $2P_Y$, $2P_Z$, $2P'_X$, $2P'_Y$, $2P'_Z$

Her bir atomik orbital sırasıyla 2 temel fonksiyon ile belirlenirse değerlik 2'li bölünmüş temel set ve eğer 3 temel fonksiyonla belirlenirse değerlik 3'lü bölünmüş temel set olarak adlandırılır [78].

2.8.3.4. Polarize temel setler

Polarize baz setleri, molekül içindeki atomik orbitallerin yük dağılımının yakın atomlar nedeniyle kutuplanmasını dikkate almaktadır. Atomik orbitallerinin polar karakterini tanımlamak için orbitallere daha yüksek açısallık momentumu ekleyerek onların şekillerini değiştirir. Örneğin, hidrojen atomları için p, karbonun p elektronun daha değişik yönlerde dağılımını belirlemek için d fonksiyonu ve geçiş metalleri için f fonksiyonu kullanılır [80]. Eğer baz seti 6-31G(d,p) olarak belirtiliyorsa, d;

hidrojen dışındaki atomlar için d fonksiyonu eklendiğini, ikinci p ise, hidrojen atomlarına p fonksiyonun eklendiğini açıklar.

2.8.3.5. Difüze temel setleri

Difüze temel setler, minimal veya bölünmüş değerlilik temel setlerin, elektronlar çekirdeklerinden uzaklaştığı durumda yetersiz kalmasından dolayı oluşturulmuştur. Difüze temel setler uyarılmış, ortaklanmış elektrona sahip moleküller ve negatif yükü olan diğer sistemler için önemlidir. (+) işareti ile gösterilir ve s ile p fonksiyonlarının daha büyük boyutlu türleridir. Baz setinde belirtilen birinci + işareti ise moleküldeki hidrojen atomu dışındaki ağır moleküle difüze fonksiyonunun ilave edildiğini, ikinci + işareti de hidrojen molekülüne de difüze fonksiyonlarının ilave edildiğini göstermektedir [89-91].

2.8.3.6. Etkin çekirdek potansiyeli baz setleri

Ab initio elektronik yapı hesaplamalarının moleküler problemlere uygulanması, öncelikle periyodik tablonun ilk birkaç satırındaki hafif elementlerin bileşikleriyle sınırlandırılmıştır. Bu durum, elektron sayısının dördüncü kuvveti ile artan hesaplama maliyetinin doğal bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır [92;93]. Ek olarak, daha ağır elementler için değerlik elektronları üzerinde önemli bir etkiye sahip olan relativistik etkilerin uygun şekilde göz önünde bulundurulması gerekir. Bu sebeple çekirdek elektronlarını etkin bir potansiyel ile değiştirmek ve dolayısıyla hesaplamayı kuramsal olarak daha uygulanabilir bir değerlik elektronu problemine indirgemek için çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bu amaçla, periyodik tablonun üçüncü periyodundan sonraki atomlar için kullanılan temel setler yeterince farklıdır. Örneğin LanL2DZ seti bunlardan birisi olarak belinir. Bu temel set belli sayıda iç elektron için etkin iç potansiyel (ECP) kullanır.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu araştırmada kullanılan, 4-metoksipiridin-2-karboksilik asit (4-mpic), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin (dmbpy) ve $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ kimyasalları analitik saflıkta bulun Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. Diğer tüm reaktifler ve çözücüler ticari kaynaklardan satın alındı ve daha fazla saflaştırılmadan kullanıldı.

3.2. Sentez

Sentez aşamasında ilk olarak, dmbpy ligandının (1 mmol) 30 mL saf su/ethanol karışımında çözülmesi sağlandı. Daha sonra, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ metal tuzu (1 mmol) ve 4-mpic ligandı (2 mmol) sırasıyla sürekli olarak karıştırılan dmbpy çözeltisine yavaş eklendi. 50° sıcaklıkta üç saat karıştırılan çözelti oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakıldı. Bir hafta sonra sarı renkli kristaller elde edildi.

3.3. Kullanılan Ölçüm Cihazları

3.3.1. X ışınım kırınımı

$[\text{Mn}(4\text{-mpic})_2(\text{dmbpy})]$ kristalinin moleküler yapısı tek kristal X-ışını kırınım metoduyla deneysel olarak belirlenmiştir. Kristale ait kırınım verilerinin toplanmasında, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü X-ışınları Laboratuvarı bünyesindeki, STOE IPDS 2 difraktometresi kullanılmıştır. Veri toplama işleminde X-Area [94] programı, indirgeme sürecinde ise X-RED [94] programı kullanılmıştır. Kristal yapı, direkt yöntemler kullanılarak WinGX [95] programı içerisinde bulunan SHELXL-97 [96;97] yazılımı yardımıyla çözülüp SHELXL-97

[96;98] yazılımı ile artırılmıştır. Elde edilen çözülmüş dosyaların görselleştirilmelerinde ORTEP-3 [94] ve Platon [99] yazılımları kullanılmıştır.

3.3.2. UV-Vis ölçümleri

Sentezlenen kompleksin elektronik soğurma spektrumları Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü bünyesinde mevcut HITACHI U-2900 UV-VİS spektrometresi kullanarak etanol ortamında kaydedilmiştir.

3.3.3. FT-IR ölçümleri

Mn(II) kompleksinin IR spektrumunun elde edilmesinde Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü bünyesinde mevcut olan Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR spektrometresi kullanılmış ve $400-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında FT-IR spektrumu ölçülmüştür.

3.4. Gaussian 09, Revision D.01 ve GaussView5 Programı

Bu tez çalışmasında, Gaussian 09 Revision D.01 [100] programı kullanılarak $[\text{Mn}(4\text{-mpic})_2(\text{dmbpy})]$ kompleksinin en düşük enerjili kararlı hal geometrisi, FT-IR ve UV-Vis spektrumları, sınır moleküler orbitalleri (HOMO ve LUMO), doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyi, doğal bağ orbital analizi hesaplamaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçların görselleştirilmesinde GaussView 5 [101] programı kullanılmıştır. Yapılan teorik hesaplamalarda hibrit yoğunluk fonksiyonel teori yöntemi olarak bilinen B3LYP seviyesi ve LanL2DZ baz seti kullanılmıştır. B3LYP/LanL2DZ seviye hesapları kullanılarak elde edilen titreşim dalga sayıları ile deneysel sonuçlar arasında anharmoniklik, karşılıklı etkileşim enerjisi ve temel set eksikliklerinden dolayı bir miktar fark vardır. Bu yüzden elde edilen teorik titreşim dalga sayıları 0,96 ile skala edilerek deneysel sonuçlara yaklaşması sağlanmıştır. $[\text{Mn}(4\text{-mpic})_2(\text{dmbpy})]$ kompleksinin UV-Vis hesaplamalarında ise zamana bağlı TD-B3LYP/LanL2DZ seviye hesaplamaları kullanılmıştır. Elektronik geçişlere gelen önemli katkılar SWizard programı yardımıyla belirlenmiştir.

[Mn(4-mpic)₂(dmbpy)] kompleksinde en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) en düşük boş moleküler orbital ise (LUMO) enerjileri bulunmuştur. Bu enerjilerden faydalanarak, moleküler sertlikleri (η),

$$\eta = \frac{(IP-EA)}{2} \quad (3.1)$$

elektronegatiflikleri (χ),

$$\chi = \frac{(IP+EA)}{2} \quad (3.2)$$

kimyasal potansiyeli (μ),

$$\mu = -\frac{(IP+EA)}{2} \quad (3.3)$$

kimyasal yumuşaklık ise (S),

$$s = \frac{1}{\eta} \quad (3.4)$$

ifadeleri kullanarak hesaplanmıştır. Bu eşitliklere IP ise iyonlaşma enerjisi ve EA de elektron ilgisi, $IP \sim -E_{HOMO}$ ve $EA \sim -E_{LUMO}$ ifadesi ile tanımlanmıştır.

Doğal bağ orbital (NBO) analizi yardımıyla merkez Mn(II) iyonu ile ligandların koordinasyonu, kompleks içindeki bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki yüksek enerjili etkileşmeler hakkında bilgi edinilmiştir. Komplekslerin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri incelenmiştir. Moleküllerin dipol momenti, kutuplanabilirlik, yüksek mertebeli kutuplanabilirlik ve yönelime bağlı kutuplanabilirlik;

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (3.5)$$

Yönelime bağlı kutuplanabilirlik;

$$\Delta\alpha = \{\frac{1}{2}[\alpha_{xx} - \alpha_{yy}]^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2\}^{1/2} \quad (3.6)$$

yüksek mertebeli kutuplanabilirlik;

$$\beta = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (3.7)$$

şeklinde hesaplanmaktadır. Burada,

$$\beta_x = (\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}) \quad (3.8)$$

$$\beta_y = (\beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz}) \quad (3.9)$$

$$\beta_z = (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy}) \quad (3.10)$$

şeklinde verilir. Bu eşitliklere göre değerlerin atomik birimden elektrostatik birime çevirilmesi önemli olduğu için kutuplanabilirlik değerleri $0,1482 \times 10^{-24}$ esu ile yüksek kutuplanabilirlik değerleri $8,6393 \times 10^{-33}$ esu çarpılarak dönüşüm yapılmıştır.

3.5. Moleküler Kenetlenme

Moleküler kenetlenme, ilaç tasarımında deneysel çalışmalardan önce kullanılan etkili yöntemdir. Mn(II) kompleksinin DNA (PDB ID: 1z8v) üç boyutlu kristal yapısına kenetlenme çalışmaları AutoDock4 ve AutoDockTools (ADT1.4.6) [64] programları kullanılarak yapılmıştır. ADT1.4.6, kollman yüklerinin eklenmesinde, dönebilir bağların belirlenmesinde ve polar olmayan hidrojen atomlarının karbon atomlarına eklenmesinde kullanılmıştır. Tüm Mn(II)-hedef DNA esnek kenetlenme hesaplamalarında Lamarckian genetik algoritma yöntemi [102] kullanılmıştır. Mn(II) kompleksi için PDB dosyası Gaussian 09 revision D.01 programı kullanılarak elde edilmiştir. Discovery Studio 4.0 program [102] hem fazlalık ligandın ve su moleküllerinin silinerek hedef DNA yapısının kenetlenme çalışmasına hazırlanmasında hem de kenetlenme sonuçlarının görselleştirilmesinde

kullanılmıştır. Hedef bağlama bölgesini kapsayacak ve kompleksin serbestçe hareket edebileceği şekilde oluşturulan kafes kutusu boyutları $60 \times 60 \times 60$ olarak belirlenmiştir. Kafes nokta aralığı parametresi ise $0,636 \text{ \AA}$ olarak belirlendi [103].



BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. X-Işını Kırınımı ve Geometrik Optimizasyon

Sentezlenen Mn(II) kompleksinin geometrik yapısı tek kristal X-Işını kırınım yöntemi ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, kompleksin I2/a uzay grubu ve monoklinik kristal sistemine sahip olduğu görülmüştür. Kristal veri toplama ve arıtm parametreleri Tablo 4.1.'de verimiştir. Bu çalışmada 4-metoksipiridin-2-karboksilik asit ve 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin içeren karışık ligandlı Mn(II) kompleksin kristal yapı analizi yapılmış ve kompleksin ORTEP diyagramı Şekil 4.1.a'de verilmektedir. Sentezlenen Mn(II) kompleksinin B3LYP yaklaşımı ve LanL2DZ temel seti kullanılarak elde edilen minimum enerjili optimize edilmiş geometrisi Şekil 4.1.b'de verilmiştir. 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin ligandı iki N atomu üzerinden iki dişli olarak koordine olmuştur. Benzer şekilde, 4-metoksipiridin-2-karboksilik asit ligandının da karboksil grubu O atomu ve piridin halkası N atomu üzerinden Mn(II) iyonuna iki dişli koordine olmasıyla beş üyeli şelat halkası oluşturulmuş ve bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon kompleksi elde edilmiştir [1;102;104-106]. X-ışını kırınım sonuçlarına göre, sentezlenen Mn(II) kompleksinde O3-Mn-O2 ve O3-Mn-N'in bağ açıları sırasıyla 155,61(7)° ve 87,19(8)° olarak bulunmuştur. C9-N2-Mn1, C13-N2-Mn1, C15-N3-Mn1, C19-N3-Mn1, C6-N1-Mn1 bağ açıları sırasıyla 113,59(17)°, 129,28(18)°, 124,56(19)°, 117,85° (17), 129,51(18)° olarak elde edilmiştir. Bu değerler teorik hesaplamalarda sırasıyla 113,636°, 127,609°, 125,928°, 115,958°, 127,609° olarak bulunmuştur. C2-N1-Mn1, C24-N4-Mn1, C20-N4-Mn1, O1-C1-O2, C11-O6-C14, O5-C4-C5, O5-C7-H7A bağ açıları sırasıyla 113,22(16)°, 124,67(67)°, 117,59(17)°, 125,2(3)°, 118,7(3)°, 125,5°(3) ve 109,5° olarak gözlenmiştir. Bu bağ açıları sırasıyla 113,636°, 125,928°, 115,958°, 127,282°, 119,126°, 116,193° ve 110,928° olarak hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik parametreler arasında bulunan küçük farklar, deneysel

işlemlerin katı fazda, teorik işlemlerinde gaz fazında yapılmasından kaynaklanmaktadır. Mn1-N1, Mn1-N2, Mn1-N3, Mn1-N4, Mn1-O2 ve Mn1-O3 bağ uzunlukları sırasıyla 2,259(2), 2,261(2), 2,247(2), 2,257(2), 2,1307(17) ve 2,1573(19) Å olarak gözlenmiştir. Benzer şekilde, O3-C8, O5-C4, O5-C7, O2-C1, O1-C1, O6-C11 bağ uzunlukları sırasıyla 1,244(3), 1,345(3), 1,428(4), 1,252(3), 1,243(3), 1,351(4) Å olarak gözlenmiştir. Bu sonuçlar teorik hesaplamalardan elde edilen değerler ile (1,29457, 1,35079, 1,42903, 1,29257, 1,22232, 1,35079 Å) karşılaştırıldığında uyumlu olduğu görülmüştür. Tablo 2'ye göre Mn-O bağ uzunluklarının Mn-N bağ uzunluklarına göre daha kısa oldukları tespit edilmiştir. Bu durumun aksiyal eksendeki (O2-Mn-O3) kısalmadan ya ekvatorial düzlemdeki (N1-Mn-N4 ve N2-Mn-N3) uzamadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu olay kristal alanındaki Jahn-Teller etkisi olarak bilinmektedir. O2-Mn1-O3 aksiyal bağ açısı deneysel ve teorik olarak sırasıyla 155,61(7)° ve 170,682° bulunmuştur. N1, N2, N3 ve N4 atomları tarafından oluşturulan ekvatorial düzlem açısı 13,49° olarak hesaplanmıştır. Mn1-N2-C9-C10, Mn1-N3-C19-C20, Mn1-N1-C2-C1, Mn1-N4-C24-C23, Mn1-O2-C1-O1 ve Mn1-O3-C8-O4'in düzlemsel açıları sırasıyla 177,0(2)°, 3,0(3)°, -2,1(3)°, -172,5(2)°, -177,9(2)°, -174,4(3)° olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar görüldüğü gibi teorik sonuçlarıyla (179,256°, 1,247°, 0,066°, 176,764°, -177,715°, -176,790°) uyum içinde olduğu görülmüştür. Optimize edilen geometrik parametreler (bağ uzunlukları, bağ açıları ve düzlemsel açıları) Tablo 4.2., 4.3. ve 4.4.'te sunulmuştur.

Tablo 4.1. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksine bağlı Kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

Kimyasal formül	$C_{26}H_{24}MnN_4O_6$
Mr	543,43
Kristal sistemi, uzay grubu	Monoklinik $I2/a$
Sıcaklık (K)	296
a (Å)	20,2170 (12)
b (Å)	12,6721 (6)
c (Å)	23,4738 (14)
β (°)	98,995 (5)
$V(\text{Å}^3)$	5939,8 (6)
Z	8
Radyasyon tipi	Mo $K\alpha$
M (mm^{-1})	0,49
Kristal boyutu (mm)	$0,54 \times 0,37 \times 0,19$
$T_{\max}$	0,817
$T_{\min}$	0,923
Ölçülen, bağımsız ve gözlenen yansımalar	17734, 5268, 3552
R_{int}	0,049
$(\sin^2 \theta)_{\max} (\text{Å}^{-1})$	0,596
Arıtma	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,043
WR(F^2)	0,102
S	0,92
Yansıma sayısı	5268
Parametre sayısı	388
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} (e \text{ Å}^{-3})$	0,29, -0,18

Tablo 4.2. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksi için X-ışını kırınımı (XRD) ve B3LYP/LanL2DZ metodu ile elde edilen bağ uzunlukları (Å)

Parametre	XRD	B3LYP	Parametre	XRD	B3LYP
Mn1-O2	2,1307(17)	1,97159	C22-C26	1,504 (4)	1,50517
Mn1-O3	2,1573(19)	1,97951	O4-C8	1,240 (4)	1,22411
Mn1-N3	2,247 (2)	2,00058	C24-C23	1,366 (4)	1,37913
Mn1-N4	2,257 (2)	2,00018	C24-H24	0,9300	1,08129
Mn1-N1	2,259 (2)	2,05116	C23-H23	0,9300	1,08394
Mn1-N2	2,261 (2)	2,04913	C13-C12	1,379 (4)	1,38170
O2-C1	1,252 (3)	1,29257	C13-H13	0,9300	1,08346
O3-C8	1,244 (3)	1,29457	C18-C17	1,382 (4)	1,38649
O5-C4	1,345 (3)	1,35079	C18-H18	0,9300	1,08266
O5-C7	1,428 (4)	1,42903	C11-C12	1,374 (4)	1,40322
O1-C1	1,243 (3)	1,22232	C11-C10	1,382 (4)	1,39622
N2-C13	1,332 (3)	1,34802	C5-C6	1,369 (4)	1,39050
N2-C9	1,344 (3)	1,34520	C5-H5	0,9300	1,08068
N3-C15	1,327 (4)	1,34954	C12-H12	0,9300	1,08222
N3-C19	1,343 (3)	1,36308	C15-C16	1,367 (4)	1,37913
N1-C6	1,337 (4)	1,33920	C15-H15	0,9300	1,08129
N1-C2	1,338 (3)	1,35385	C10-H10	0,9300	1,08091
N4-C24	1,332 (4)	1,34954	C6-H6	0,9300	1,08382
N4-C20	1,343 (3)	1,36300	C17-C16	1,377 (4)	1,40690
O6-C11	1,351 (4)	1,35079	C17-C25	1,502 (4)	1,50511
O6-C14	1,426 (4)	1,42903	C16-H16	0,9300	1,08395
C20-C21	1,374 (3)	1,40128	C26-H26A	0,9600	1,09451
C20-C19	1,487 (4)	1,45400	C26-H26B	0,9600	1,09140
C19-C18	1,383 (4)	1,40116	C26-H26C	0,9600	1,09441
C2-C3	1,366 (4)	1,38082	C7-H7A	0,9600	1,09434
C2-C1	1,517 (4)	1,52369	C7-H7B	0,9600	1,08800
C4-C5	1,377 (4)	1,40017	C7-H7C	0,9600	1,09442
C4-C3	1,391 (4)	1,39980	C25-H25A	0,9600	1,09139
C21-C22	1,382 (4)	1,38652	C25-H25B	0,9600	1,09446
C21-H21	0,9300	1,08267	C25-H25C	0,9600	1,09445
C3-H3	0,9300	1,08209	C14-H14A	0,9600	1,08800
C9-C10	1,366 (4)	1,38888	C14-H14B	0,9600	1,09378
C9-C8	1,517 (4)	1,52331	C14-H14C	0,9600	1,09374
C22-C23	1,370 (4)	1,40687			

Tablo 4.3. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksi için X-ışını kırınımı (XRD) ve B3LYP/LanL2DZ metodu ile elde edilen bağ açıları ($^{\circ}$)

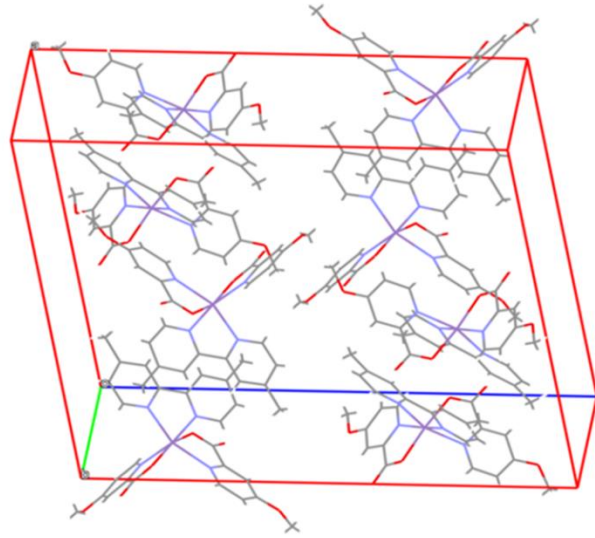
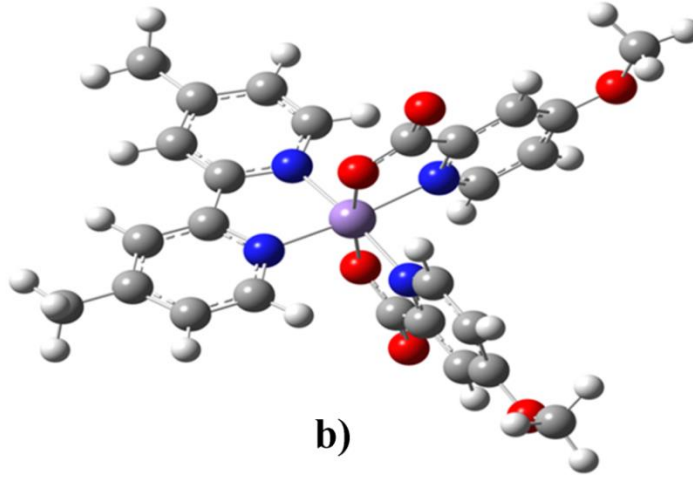
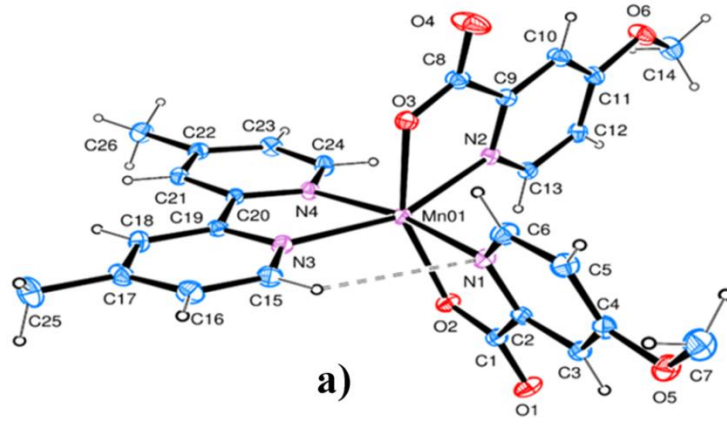
Parametre	XRD	B3LYP	Parametre	XRD	B3LYP
O2-Mn1-O3	155,61 (7)	170,682	N4-Mn1-N1	168,61 (8)	172,350
O3-Mn1-N1	87,19 (8)	92,775	O2-Mn1-N4	102,90 (7)	93,029
O3-Mn1-N2	74,11 (7)	80,259	N3-Mn1-N1	97,36(8)	96,758
O2-Mn1-N2	92,50 (8)	93,002	O2-Mn1-N3	104,99 (8)	93,856
N1-Mn1-N2	98,87 (8)	87,705	N3-Mn1-N2	158,77 (7)	172,356
N4-Mn1-N2	92,31 (8)	96,689	O3-Mn1-N3	93,15(8)	93,138
C13-N2-Mn1	129,28 (18)	127,609	C11-C12-H12	121,1	122,287
C9-N2-Mn1	113,59 (17)	113,636	C13-C12-H12	121,1	118,939
C15-N3-C19	117,5 (2)	118,091	N3-C15-C16	123,4 (3)	122,796
C15-N3-Mn1	124,56 (19)	125,928	N3-C15-H15	118,3	116,396
C19-N3-Mn1	117,85 (17)	115,958	C16-C15-H15	118,3	120,807
C6-N1-C2	117,2 (2)	118,749	C9-C10-C11	119,3 (3)	118,772
C6-N1-Mn1	129,51 (18)	127,609	C9-C10-H10	120,4	119,538
C2-N1-Mn1	113,22 (16)	113,636	C11-C10-H10	120,4	121,690
C24-N4-C20	117,4 (2)	118,091	N1-C6-C5	124,2 (3)	121,944
C24-N4-Mn1	124,67(18)	125,928	N1-C6-H6	117,9	116,109
C20-N4-Mn1	117,59(17)	115,958	C5-C6-H6	117,9	121,943
C11-O6-C14	118,7 (3)	119,126	C16-C17-C18	116,1 (3)	116,989
N4-C20-C21	121,6 (2)	121,442	C16-C17-C25	122,6 (3)	121,035
N4-C20-C19	115,6 (2)	113,812	C18-C17-C25	121,3 (3)	121,976
C21-C20-C19	122,8 (2)	124,745	C15-C16-C17	120,4 (3)	120,009
N3-C19-C18	121,5 (3)	121,441	C15-C16-H16	119,8	119,323
N3-C19-C20	116,0 (2)	113,783	C17-C16-H16	119,8	120,668
C18-C19-C20	122,5 (2)	124,775	C22-C26-H26A	109,5	111,025
N1-C2-C3	122,5 (2)	122,812	C22-C26-H26B	109,5	111,037
N1-C2-C1	115,1 (2)	114,876	H26A-C26-H26B	109,5	107,890
C3-C2-C1	122,4 (2)	122,306	C22-C26-H26C	109,5	111,598
O5-C4-C5	125,5 (3)	116,193	H26A-C26-H26C	109,5	107,914
O5-C4-C3	116,2 (2)	124,846	H26B-C26-H26C	109,5	107,193
C5-C4-C3	118,3 (2)	119,205	O5-C7-H7A	109,5	110,928
C20-C21-C22	120,7 (2)	120,673	O5-C7-H7B	109,5	110,895
C20-C21-H21	119,6	119,718	H7A-C7-H7B	109,5	109,869
C22-C21-H21	119,6	119,608	O5-C7-H7C	109,5	105,087
O1-C1-O2	125,2 (3)	127,282	H7A-C7-H7C	109,5	109,984
O1-C1-C2	117,5 (2)	120,096	H7B-C7-H7C	109,5	109,986

Tablo 4.3. (Devamı)

Parametre	XRD	B3LYP	Parametre	XRD	B3LYP
C2-C3-C4	119,6 (2)	118,329	C17-C25-H25B	109,5	111,015
C2-C3-H3	120,2	117,398	H25A-C25-H25B	109,5	107,896
C4-C3-H3	120,2	124,275	C17-C25-H25C	109,5	111,045
N2-C9-C10	122,7 (3)	122,399	H25A-C25-H25C	109,5	107,902
N2-C9-C8	114,9 (2)	114,687	H25B-C25-H25C	109,5	107,188
C10-C9-C8	122,4 (3)	122,906	O6-C14-H14A	109,5	110,995
C23-C22-C21	117,0 (3)	116,975	O6-C14-H14B	109,5	105,061
C23-C22-C26	121,7 (3)	121,047	H14A-C14-H14B	109,5	109,845
C21-C22-C26	121,3 (3)	121,978	O6-C14-H14C	109,5	111,033
N4-C24-C23	123,5 (3)	122,812	H14A-C14-H14C	109,5	109,983
N4-C24-H24	118,2	116,392	H14B-C14-H14C	109,5	109,817
C23-C24-H24	118,2	120,795			

Tablo 4.4. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksi için X-ışını kırınımı (XRD) ve B3LYP/LanL2DZ metodu ile elde edilen düzlemsel bağ açıları ($^\circ$)

Parametre	XRD	B3LYP	Parametre	XRD	B3LYP
C24-N4-C20-C21	-0,8(4)	0,166	C13-N2-C9-C10	-0,7(4)	0,141
Mn1-N4-C20-C21	172,57(18)	-177,318	Mn1-N2-C9-C10	177,0(2)	179,256
C24-N4-C20-C19	178,8(2)	-179,948	C13-N2-C9-C8	178,4(2)	-178,954
Mn1-N4-C20-C19	-7,8(3)	2,764	Mn1-N2-C9-C8	-3,9(3)	0,161
C15-N3-C19-C18	0,2(4)	0,005	C20-C21-C22-C23	-0,4(4)	-0,057
Mn1-N3-C19-C18	-177,2(2)	-178,331	C20-C21-C22-C26	178,0(3)	179,810
C20-N4-C24-C23	0,4(4)	-0,228	Mn1-N2-C13-C12	-178,(2)	-179,237
Mn1-N4-C24-C23	-172,5(2)	176,764	N3-C19-C18-C17	-0,6(4)	-0,048
N4-C24-C23-C22	01(5)	0,082	C20-C19-C18-C17	179,(3)	-179,482
C21-C22-C23-C24	-0,1(4)	0,063	C14-O6-C11-C12	6.5(5)	-179,683
C26-C22-C23-C24	-178,4(3)	-179,805	C14-O6-C11-C10	-174,2(3)	0,406
C9-N2-C13-C12	-1,2(4)	-0,260	Mn1-O3-C8-O4	-174,4(3)	-176,790
C15-N3-C19-C20	-179,6(2)	179,383	Mn1-O3-C8-C9	5,9(4)	2,294
Mn1-N3-C19-C20	3,0(3)	1,247	N2-C9-C8-O4	179,2(3)	177,235
N4-C20-C19-N3	3,2(3)	-2,585	C10-C9-C8-O4	-1,6(5)	-1,815
C21-C20-C19-N3	-177,2(2)	177,230	N2-C9-C8-O3	-1,0(4)	-1,927
N4-C20-C19-C18	-176,6(2)	176,977	C10-C9-C8-O3	178,1(3)	179,024
C21-C20-C19-C18	3,0(4)	-3,208	O5-C4-C5-C6	-178.6 (3)	-179,969
C6-N1-C2-C3	-0,5(4)	0,072	C3-C4-C5-C6	0,3(4)	0,023
Mn1-N1-C2-C3	177,1(2)	179,070	O6-C11-C12-C13	178,9(3)	-179,888
C6-N1-C2-C1	-179,8(2)	-178,931	C10-C11-C12-C13	-0,3(4)	0,125
Mn1-N1-C2-C1	-2,1(3)	0,066	N2-C13-C12-C11	1,7(4)	0,265
C7-O5-C4-C5	-1,9(4)	-0,818	C19-N3-C15-C16	-0,4(4)	-0,129
C7-O5-C4-C3	179,2(3)	179,267	Mn1-N3-C15-C16	176,8(2)	177,666
N4-C20-C21-C22	0,9(4)	-0,092	N2-C9-C10-C11	2,0(5)	0,040
C19-C20-C21-C22	-178,8(2)	-179,892	C8-C9-C10-C11	-177,0(3)	179,011
Mn1-O2-C1-O1	-177,9(2)	-177,715	O6-C11-C10-C9	179,2(3)	179,746
Mn1-O2-C1-C2	1,4(3)	1,680	C12-C11-C10-C9	-1,5(5)	-0,269
N1-C2-C1-O1	180,0(2)	178,331	C2-N1-C6-C5	0,5(5)	-0,374
C3-C2-C1-O1	0,7(4)	-0,666	Mn1-N1-C6-C5	-176,7(2)	-179,529
N1-C2-C1-O2	0,6(3)	-1,110	C4-C5-C6-N1	-0,4(5)	-0,232
C3-C2-C1-O2	-178,6(2)	179,893	C19-C18-C17-C16	1,2(4)	-0,067
N1-C2-C3-C4	0,4(4)	-0,054	C19-C18-C17-C25	-178,9(3)	179,820
C1-C2-C3-C4	179,6(2)	178,867	N3-C15-C16-C17	1,1(5)	0,035
O5-C4-C3-C2	178,7(2)	-179,980	C18-C17-C16-C15	-1,4(5)	0,064
C5-C4-C3-C2	-0,3(4)	-0,122	C25-C17-C16-C15	178,7(3)	-179,823



Şekil 4.1. a) $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksi için elde edilen tek kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP III diyagramı, b) B3LYP/LanL2DZ metodu ile edilen optimize geometrik yapı, c) birim hücre içindeki istiflenmiş görüntüsü

4.2. Titreşim Frekansları

Çalışmanın bu kısmında, sentezlenen karışık ligandlı Mn(II) kompleksinin titreşim frekansları hem deneysel olarak hem de teorik olarak (B3LYP/LanL2DZ) incelenerek aralarındaki uyum belirlenmiştir. Mn(II) kompleksinin deneysel ve teorik olarak elde edilen titreşim frekansları Tablo 4.5.'te verilmektedir. Teorik olarak elde edilen titreşim dalga sayıları anharmoniklik, karşılıklı elektron etkileşimi ve baz seti eksikliği gibi iyi bilinen bazı hatalardan dolayı deneysel değerlerden bir miktar büyük olarak elde edilmektedir. Bu yüzden, B3LYP/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen sonuçlar 0,96 ile tekrar skala edilmiş ve deneysel değerler ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Karşılaştırma yapabilmek için, sentezlenen kompleksi için kaydedilen FT-IR spektrumları Şekil 4.2.'de verilmiştir.

Mn(II) kompleksinde gözlenen yüksek dalga sayılı titreşimler ($3363-3293\text{ cm}^{-1}$) O-H gerilme titreşimleri olarak isimlendirilmiştir [65;107;108]. Bu titreşim piklerin şiddetli olmasının sebebi kristal içerisindeki yük hareketinden kaynaklanan yüksek kutuplanabilirliktir. Bu titreşimlerin üst üste binmesiyle, geniş bir IR bandı gözlenmiştir. Suyun molekülleri için gözlenen titreşim pikleri kristal örgü olmak üzere B3LYP/LanL2DZ metodu ile hesaplanmamaktadır. Sentezlenen kompleks için C-H gerilme titreşimler $3071-2942\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiş ve daha önce literatürde rapor edilen sonuçlar ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Buna karşılık gelen teorik titreşim bantları ise $3071-2917\text{ cm}^{-1}$ aralığında %100-70 PED katkısıyla hesaplanmıştır. Mn(II) kompleksinin bazı C-C gerilme titreşimleri 1618, 1558, 1370, 1259 ve 1188 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu titreşimler teorik olarak ise 1592, 1524, 1386, 1262 ve 1176 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. Karboksil grubu asimetric ve simetric C=O gerilme titreşimleri 1596 ve 1205 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu iki band arasında dalga sayısı 391 cm^{-1} olarak gözlenmiş, bu da 4-metoksipiridin-2-karboksilik asit ligandının karboksil grubu üzerinde Mn(II) iyonuna tek dişli olarak koordine olduğunun göstergesidir. Bu dalga sayısı farkı B3LYP/LanL2DZ seviyesi kullanılarak 374 cm^{-1} olarak elde edilmiştir. Bu değerlerin daha önce literatürde kaydedilmiş teorik sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir [2;105;109]. Ligand için halka soluklanma titreşimleri $1034-1014\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmektedir [110].

Serbest 4-metoksipiridin-2-karboksilik asit ve 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin ligandları için halka soluklanma titreşim bantları sırasıyla 1014 ve 990 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu ligandların Mn(II) iyonuna koordine olmasıyla, bu bandın 1034 cm^{-1} değerine kaydığı gözlenmiştir [111].

Tablo 4.5. $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{MnN}_4\text{O}_6$ kompleksine ait deneysel ve teorik titreşim frekansların karşılaştırılması

Titreşim	FT- IR	B3LYP	Şiddet
v CH 95%		3140	2,4873
v CH 95%		3139	15,4919
v CH 97%		3129	4,2491
v CH 92%		3128	6,2227
v CH 98%		3123	3,8062
v CH 100%		3110	0,0141
v CH 99%		3106	1,1352
v CH 99%		3101	24,3138
v CH 43%		3091	0, 1637
v CH 92%		3087	0,7340
v CH 92%		3086	14,7524
v vCH 87%	3071	3071	29,3987
v CH 88%		3070	25,6647
v CH 10%	3029	3018	17,6651
v CH 70%		3018	14,7457
v CH 100%		3010	34,3789
v CH 99%	2998	3003	38,3453
v CH 96%	2983	2988	23,6555
v CH 96%		2988	11,0670
v CH 100%	2942	2922	56,1527
v CH 78%		2918	76,3441
v CH 77%		2918	44,5977
v CH 99%		2917	72,4757
v CC 23%	1618	1592	57,5874
v CC %43		1589	42,8573
v CC 24%		1587	2,9077
v CC 23%		1584	75,9418
v OC 62%	1596	1566	502,1298
v OC 62%		1560	847,3199
v CC21 % + v NC21%	1558	1524	34,7647

v: gerilme titreşim, β : düzlem içi eğilme, γ : düzlem dışı eğilme, s: simetrik, as: asimetrik

Tablo 4.5. (Devamı)

Titreşim	FT- IR	B3LYP	Şiddet
v CC 26% + v NC 21%+ βCCC 13% + βCCN 22%		1521	18,8446
v CC17 % + v NC23% +β CCC 15% +βCCN 22%		1519	58,7572
vCC20 %		1502	54,5502
βHCH72% + γ HCOC 11%		1457	13,1105
βHCH 60%+ γ HCOC 22%	1485	1456	19,7748
βHCH 60%		1455	60,1622
βHCH 54% γ HCOC 12%		1455	13,8084
βHCH 50%		1454	6,8609
βHCH47%		1454	5,2231
βHCH80%		1453	26,3186
βHCC 37%+β HCH80%	1453	1453	0,0952
βHCH 80%		1452	15,4025
β HCC 22%+β HCH 29%		1446	108,3268
βHCC 18%+β HCH 30%		1442	97,7563
βHCC 24%+ βHCH 19%	1432	1426	202,5817
vCC 24% + β HCC 24% +βHCH 12%		1423	28,3453
vCC 35%		1413	18,2475
v CC 31%β HCC 24% +βHCH 12%		1408	195,3945
v CC 42% β HCC 22%		1394	93,9562
β HCH 92%		1391	7,4559
β HCH 93%		1391	7,7199
v CC 27%+β HCC 22%	1370	1386	0,6295
β HCC 53%		1290	0,9729
vCC 26% + v NC24% + v OC 12%	1305	1282	135,7165
v CC 20%		1277	225,8168
v CC 16% + v NC 28%		1274	61,7893
v CC 12% + v NC37%		1271	4,0316
β HCC 45%		1271	17,5297
v CC 10% + v NC 22% + v OC 10%+ β HCC 39%	1259	1262	90,7217
v CC 10%		1247	152,6081
v NC 10%		1243	583,1848
v NC 27%		1240	197,6035
v CC 30%		1208	0,0545
v OC 33% +βHCC 10%	1205	1192	10,8846
v OC 36%		1187	4,3468
v CC 26% + v HCC 25%	1188	1176	94,3611

v: gerilme titreşim, β : düzlem içi eğilme, γ: düzlem dışı eğilme, s: simetrik, as: asimetrik

Tablo 4.5. (Devamı)

Titreşim	FT- IR	B3LYP	Şiddet
β HCH 12% + γ HCOC 50%		1147	28,5636
β HCH 15% + γ HCOC 63%	1141	1144	6,6462
ν CC 21% + β HCC 31%		1126	0,2903
ν OC 12% + β HCC 29%		1112	51,2644
ν CC 12% + β HCC 16%		1107	46,3050
β HCH 27% + γ HCOC 72%		1105	0,0065
γ HCOC 70%	1102	1104	0,3542
ν CC 20% + β HCC 35% + β HCH 26%		1104	3,4423
ν OC 10% β HCC 26% + β CCN 13%		1068	104,4465
β HCC 35% + β CCN 18%		1062	41,3667
β HCC 22% β CCN 22%		1056	0,1137
γ HCCC 54%		1044	21,5170
γ HCCC 55%	1034	1043	0,7146
ν OC 25%	1007	997	55,9683
γ HCCC 73% + γ CCNMn 10%		990	0,9620
γ HCCC 10%		985	1,4026
γ HCCC 42% + γ CCNC 12%		983	3,1312
ν OC 19% + β CCN 14%		978	18,7957
ν NC 22%		976	27,4437
ν OC 27%		972	68,1845
γ HCCC 68% + γ CCNMn 11%		969	9,5460
γ HCCC 67% + γ CCNMn 11%		968	1,5714
γ HCCN 76%		932	19,3899
γ HCCN 74%	919	913	18,8710
γ HCCC 67%	903	899	8,5667
ν CC 26% + β CNC 32%		897	32,3206
γ HCCC 52%		894	0,1484
ν CC 13% + ν OC 31% + β CNC 10%		868	9,4884
γ HCCC 80% + τ OCCC 10%	862	854	29,8002
ν CC 12% + ν OC 34% + β NC 14%		850	26,2537
γ HCCC 82%	835	836	29,9525
γ HCCC 79%		830	1,9995
γ HCCC 76%	824	826	59,2272
ν CC 24% β CNC 34%	805	810	2,0318
τ CNCC 10% + τ OCOC 30%		778	1,3479
τ OCOC 32%		774	10,4672

ν : gerilme titreşim, β : düzlem içi eğilme, γ : düzlem dışı eğilme, s: simetrik, as: asimetrik

Tablo 4.5. (Devamı)

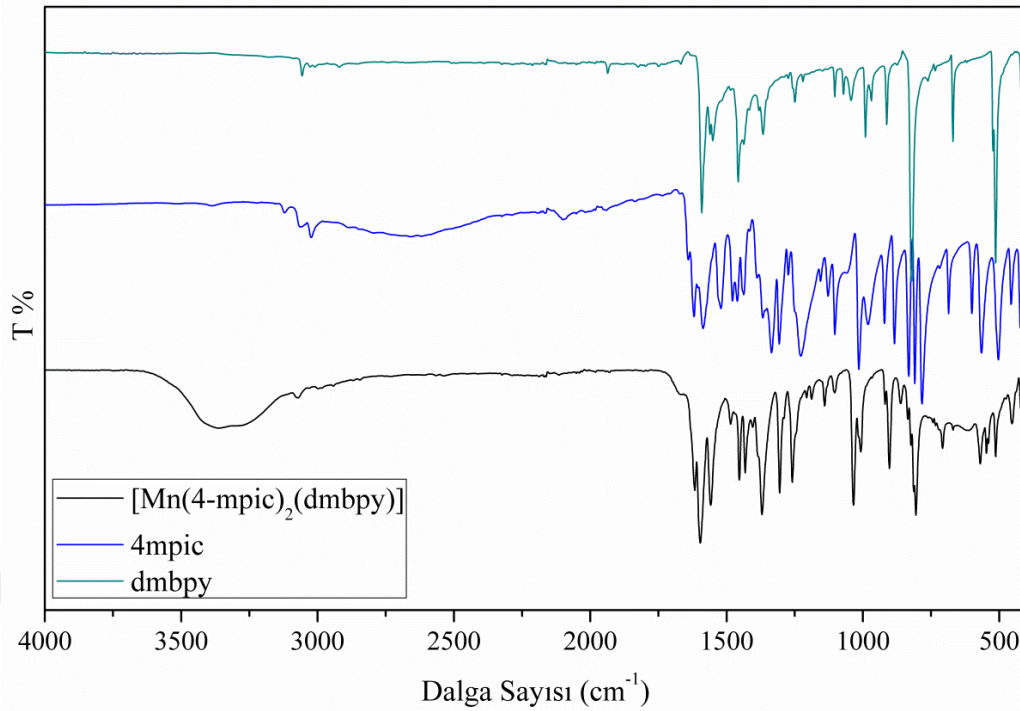
Titreşim	FT- IR	B3LYP	Şiddet
γ HCCC 28% + τ CMnCN 31%		770	0,4177
β CNC 19% + β OCO 20%		753	10,4779
β CNC 12%+ β OCO 25%		752	56,4254
γ CCCN 27% + τ CMnCN 20%		732	0,3970
ν NC 21% β CNC 24%		730	4,4436
τ OCCC 10% + β OCOC 30%	708	698	0,0686
γ CCNC 10% + τ OCCC 11% + τ OCOC 26%		694	1,9143
β OCO 14%		692	14,2752
β OCO 16%		682	0,8729
β CCN 57 %		662	1,2291
τ CCCC 29% + τ CNCC 25%		604	0,0800
β CNC 14% + β OCC 17% + β CCC 14% + β COC 10%	569	574	27,0086
τ CMnCN 10%+ τ OCCC 37%		558	0,9075
β CCC 20%+ β OCC 21% + β COC 17%		552	18,9997
τ OCCC 35%	548	550	16,7404
ν CC 10% + ν MnN 10%+ ν CCC 26%		544	16,4148
β CCC 12% + β OCC 17%		542	23,5733
β CCC 25%		540	6,8080
τ CCCC 35%	512	522	30,2636
β OCC 21% β CCC 11%		493	22,6114
β NCC 21%		477	1,5053
τ CCCC 22% + τ CMnCN 35%	453	454	0,3013
ν CC 14% + β CCN 12%		445	28,7184
β OCC 23% + β COC 22%		444	3,1471
γ CCNMn 11% γ CCCN 12% + τ CNCC 10%		436	1,7653
γ CCNC 20% + γ CCCN 10% + τ CNCC 12%	421	435	1,3008
ν CC 17%		420	5,1172
ν CC11%		410	63,8373
β OCC 11% + β CNMn12%+ β CCC 10%		393	3,1781
β MnNC 16% + β CNMn 13%		385	5,7604
β CCC 37%		359	0,1621
ν CC 24% + β NCC 10%		336	7,5493
γ CCNMn 40%		301	0,1359
γ CCNMn 11%		279	4,0289
β CCC 18% + β OCC 10% + β COC 37%		261	10,6392
β MnNC 14% + β CNMn 23% + β CCC 19%		235	73,1984

ν : gerilme titreşim, β : düzlem içi eğilme, γ : düzlem dışı eğilme, s: simetrik, as: asimetrik

Tablo 4.5. (Devamı)

Titreşim	FT- IR	B3LYP	Şiddet
γ HCOC 44% + γ CCCN 42%		215	0,2104
γ NCCN 10% + τ CNCC 10%		215	0,0354
γ HCOC 44%		207	3,4656
β OCC 10% + γ OCCN 23%		198	11,8164
γ OCCN 23% + τ CNCC 19%		193	4,4798
γ CCCN 13% + γ COCC 17% + τ CNCC 13%		182	3,6512
γ OCCN 19%		174	2,6959
ν MnN 14% + β CNMn 13% + β OCC 12% + β COC 11%		163	2,7530
γ CCCN 27% τ CNCC 15%		153	4,3356
γ COCC 24%		144	0,0847
ν MnN 14%		136	0,5093
ν CCMnN 12%		121	3,6980
ν MnN 21% β CCC 13%		116	2,5644
γ CCNC 23%		110	1,4228
γ NCCN 32%		88	0,3076
γ COCC 58%		85	0,9933
β NMnN 11% + γ COCC 40% τ CMnCN 10%		80	3,6294
τ CNCC 33%		77	1,5619
γ CNMnN 32% + γ NMnNC 20%		54	5,2341
γ HCCC 84%		53	1,2109
γ CNMnN 25% + γ NMnNC 37%		40	2,7631
β NMnN 11% + γ CCNMn 22% + τ MnCCN 20%		30	2,5906
β NMnN 24% + γ CCNMn 16% + τ MnCCN 20%		21	0,2628
β NMnN 25% + γ CNMnN 27% τ NNNMn 15%		20	0,2298
γ CCNMn 25% + γ NNNMn 23%		17	2,6922

ν : gerilme titreşim, β : düzlem içi eğilme, γ : düzlem dışı eğilme, s: simetrik, as: asimetrik

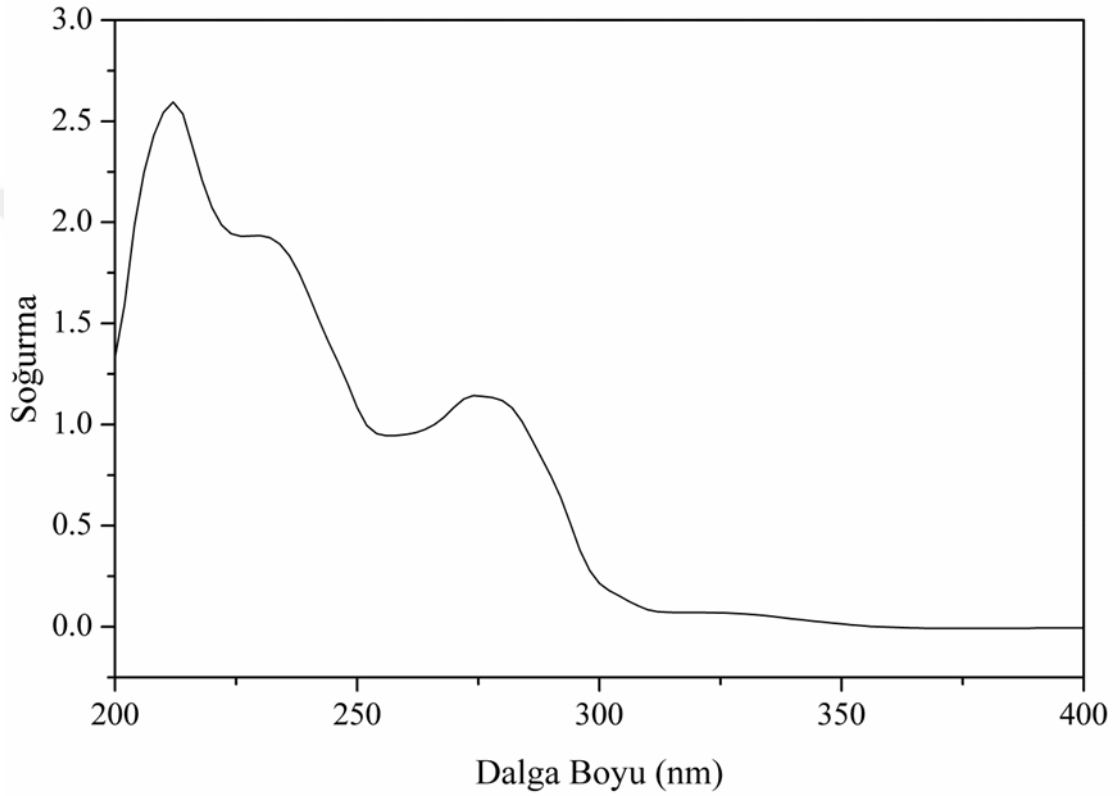


Şekil 4.2. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksine ait FT-IR ve teorik IR spektrumların karşılaştırılması

4.3. UV- Vis spektrumları ve Elektronik Özellikleri

Elektronik soğurma spektrumu genellikle organik ve inorganik bileşiklerin elektronik yapısını değerlendirmek için kullanılmaktadır. Tezin bu bölümünde sentezlenen 4-metoksipiridin-2-karboksilik asit ve 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin içeren karışık ligandlı Mn(II) kompleksin UV-Vis spektrumu incelenmiştir. Sentezlenen Mn(II) kompleksinin etanol çözücüsü içerisindeki UV-Vis spektrumu 200-400 nm aralığında kaydedilmiştir. Teorik olarak UV-Vis spektrumu ise etanol çözücüsü içinde zamana bağlı TD-B3LYP/CPCM yöntemi ve LanL2DZ temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Mn(II) kompleksinin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilen UV-Vis spektrumu Şekil 4.3.'te verilmiştir. Deneysel ve teorik elektronik soğurma dalga boyları ve bu soğurmalar moleküler orbitallerden gelen önemli katkılar Tablo 4.6.'de listelenmiştir [112]. Ligandlar arasında gerçekleşen yüksek enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri 276, 231 ve 212 nm'de gözlenmiştir. Bu soğurma bantlarının karşılığı teorik hesaplamalar ile 488,3, 474,1 ve 468,0 nm olarak hesaplanmıştır. Ligand-metal yük transfer (LMCT) geçişi ise 329 nm'de düşük şiddetli bir pik olarak kaydedilmiştir. LMCT geçişine ait soğurma bandı teorik olarak

498,8 nm de hesaplanmış ve temel olarak HOMO $\rightarrow$ LUMO (α) (30%) ve HOMO $\rightarrow$ LUMO+3(β) (23%) geçişlerinden kaynaklandığı görülmektedir. teorik hesaplamalardaki en yüksek dalgaboyuna sahip elektronik soğurmanın ise metal-metal yük aktarım etkileşim (MMCT) bandı olduğu düşünülmektedir. 1000,4 nm de hesaplanan bu bandın temel olarak HOMO $\rightarrow$ LUMO (β) (77%) ve HOMO $\rightarrow$ LUMO (α) (10%) geçişlerinden kaynaklandığı görülmüştür.



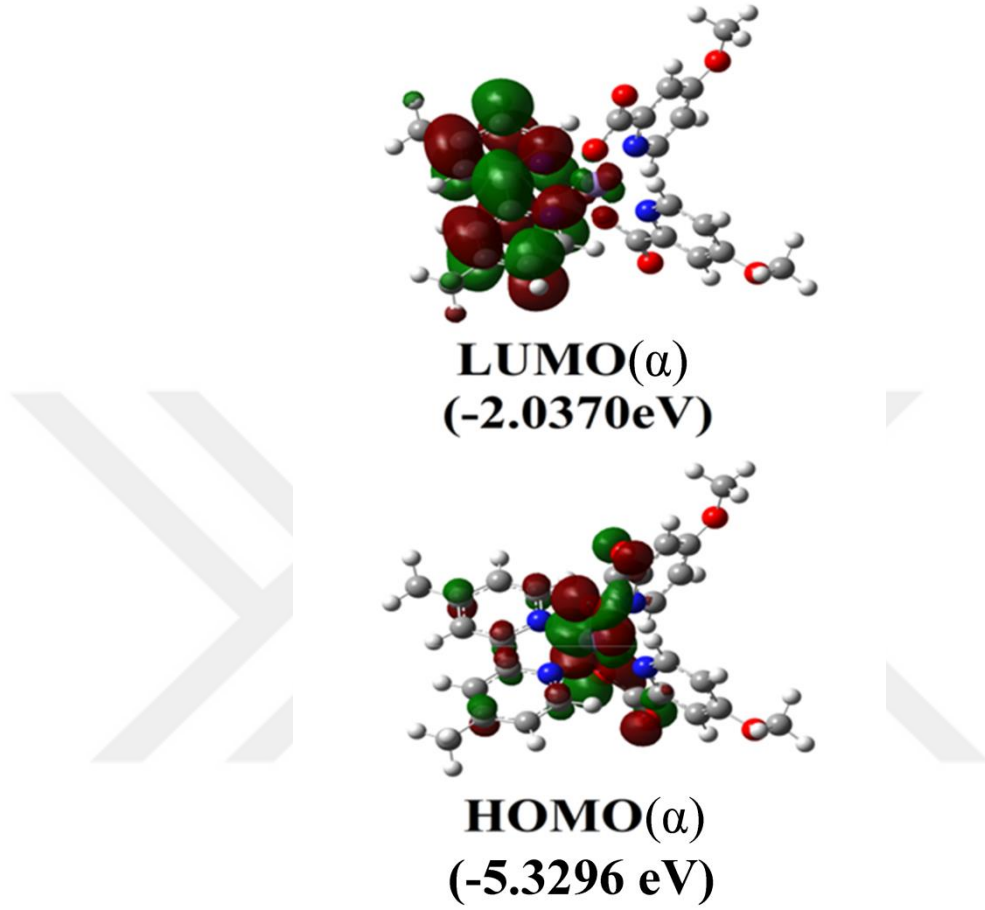
Şekil 4.3. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksine ait deneysel UV-Vis spektrumu

Tablo 4.6. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksine ait deneysel hesaplanan B3LYP/LanL2DZ elektronik soğurma değerleri, teorik elektronik geçişler ve osilatör şiddetleri

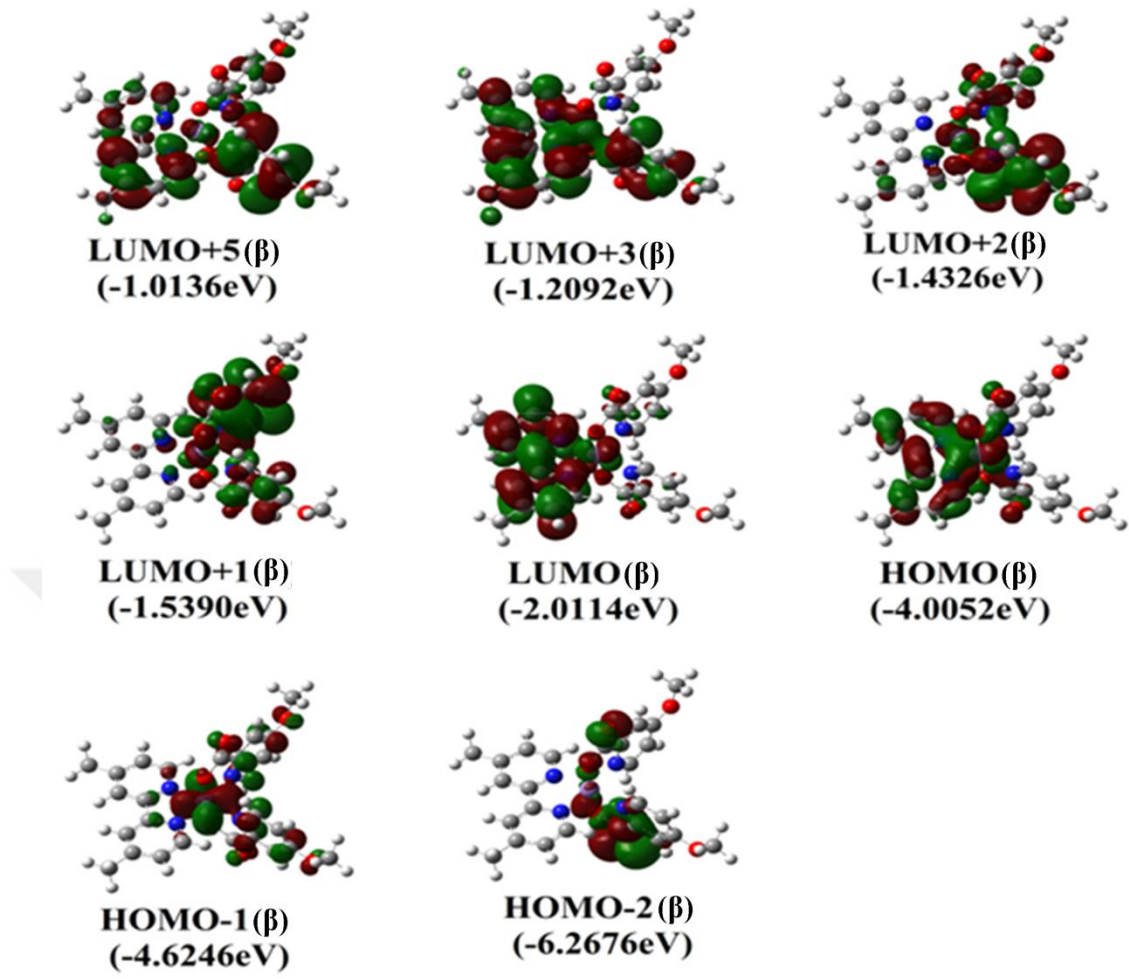
Deneysel	Teorik			
Dalgaboyu(nm)	Dalgaboyu (nm)	Osilatör şiddeti (f)	Önemli katkılar	
	1000,4	0,0513	HOMO→LUMO (β) (77%)	HOMO→LUMO (α) (10%)
	927,2	0,0010	HOMO→LUMO+12 (β) (50%)	HOMO→LUMO+8 (α) (38%)
	870,7	0,0002	HOMO-1→LUMO (β) (81%)	HOMO -1→LUMO+1 (β) (9%)
	743,8	0,0095	HOMO-1→LUMO+12 (β)(39%)	HOMO-1→LUMO+8 (α) (36%)
	717,9	0,045	HOMO→LUMO+1 (β) (50%)	HOMO→LUMO+2 (β) (32%)
	682,2	0,0070	HOMO→LUMO+2 (β) (48%)	HOMO→LUMO+1 (β) (33%)
	655,2	0,0005	HOMO-1→LUMO+15 (β) (45%)	HOMO -1→LUMO+12 (α) (38%)
	630,4	0,0200	HOMO-1→ LUMO+1 (β) (35%)	HOMO-1→ LUMO+2 (β) (26%)
	602,2	0,0188	HOMO-1→ LUMO+1 (β) (44%)	HOMO-1→ LUMO+2 (β) (28%)
	589,2	0,0063	HOMO→ LUMO+15 (β) (35%)	HOMO -1→LUMO+11 (α) (30%)
	538,9	0,0055	HOMO→ LUMO+4 (β) (47%)	HOMO →LUMO (α) (25%)
	532,1	0,0004	HOMO →LUMO+8 (α) (46%)	HOMO→ LUMO+12 (β) (35%)
	519,6	0,0002	HOMO-1→LUMO (α) (88%)	
329	498,8	0,0611	HOMO →LUMO (α) (30%)	HOMO→ LUMO+3 (β) (23%)
276	488,3	0,0540	HOMO→ LUMO+3 (β) (21%)	HOMO→ LUMO+5 (β) (20%)
231	474,1	0,0216	HOMO→ LUMO+5 (β) (48%)	HOMO→ LUMO+6 (β) (10%)
212	468,0	0,0114	HOMO-2→LUMO+3 (β)(44%)	HOMO-2→LUMO+2 (β)(25%)
	465,2	0,0041	HOMO →LUMO+1 (α) (46%)	HOMO →LUMO+2 (α) (30%)

En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjilerine ek olarak elektronik soğurma spektrumunda aktif olan diğer bazı moleküler orbital enerjileri ve şekilleri B3LYP/LanL2DZ seviyesinde hesaplanmış, Şekil 4.4. ve 4.5.'de verilmiştir. HOMO molekülün elektron verme yeteneği, LUMO ise molekülün elektron alma yeteneği olarak tanımlanabilmektedir. Elektronik soğurma spektrumunda genel olarak β spin moleküler orbitallerin aktif olmasına rağmen, α spin moleküler orbitallerinde bazı bandlara aktif katkı sağladığı Şekil 4.6.'de görülmektedir. β spin moleküler orbitaller için HOMO ve LUMO enerjileri sırasıyla -4,0052 ve -2,0014 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark 2,0041 eV olarak bulunmuştur. Bu enerji farkı, literatürde daha önce benzer kompleksler için rapor edilen sonuçlar ile karşılaştırılmış ve oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Bu durum, Mn(II) kompleksinin kimyasal olarak

yumuşak bir yapı olması, kimyasal reaktivitesinin ve kutuplanabilirliğinin yüksek olması anlamına gelmektedir.



Şekil 4.4. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksi için B3LYP/LanL2DZ metodu kullanılarak hesaplanan α spin moleküler orbitaller



Şekil 4.5. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksi için B3LYP/LanL2DZ metodu kullanılarak hesaplanan β spin moleküler orbitaller

Tablo 4.7. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksi için B3LYP/LanL2DZ düzeyi ile hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve ilgili bazı parametreler (eV)

Parametre	α spin	β spin
$E_{HOMO}(eV)$	-5,3296	-4,0052
$E_{LUMO}(eV)$	-2,0370	-2,0114
EA(eV)	2,0370	2,0114
IP(eV)	5,3296	-4,0051
$\Delta E(eV)$	3,2926	1,9937
$\eta(eV)$	1,6463	0,9969
$\chi(eV)$	3,6833	3,0083
$\mu(eV)$	-3,6833	-3,0083
$S(eV^{-1})$	0,6074	1,0031

4.4. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi

Doğal bağ orbital (NBO) analizi, moleküller arası bağlanma ve bağlar arasındaki etkileşimi tanımlamak için güçlü bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, incelenen moleküler sistemde yük transferi veya konjugatif etkileşimleri incelemek için uygun bir yöntemdir. Sentezlenen kompleks için B3LYP yaklaşımı ve LanL2DZ temel setleri kullanılarak bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki tüm etkileşimler göz önüne alınmış ve NBO analizi hesaplanmıştır [113;114]. Mn(II) kompleksi için ikinci merteye etkileşim enerjileri Tablo 4.8.'de verilmiştir. NBO sonuçlarına göre, Mn(II) kompleksi 17,98756 iç yörünge elektronu, 6,49296 değerlik elektronu ve 0,04151 Rydberg elektronu olmak üzere toplam 24,52203 elektron sayısına sahiptir. Mn(II) iyonun kompleks içerisindeki elektron dağılımı $4s^{(0,11)}3d^{(2,33)}4d^{(0,01)}5p^{(0,20)}$ olarak elde edilmiştir. Mn(II) iyonunun kompleks içindeki yükü ise 0,47797 olarak hesaplanmıştır. Bu durum liganddan metale olan yük geçişlerinin tersi yöndekilere kıyasla daha baskın olduğunu göstermektedir.

4-metoksipiridin-2-karboksilik asit ve 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin liganlarına ait olan N ve O atomlarının eşlenmemiş elektron orbitalleri ile merkez Mn(II) iyonun anti bağ orbitalleri arasındaki yüksek enerjili etkileşimler, kompleksin koordinasyon geometrisi için önemli kanıtlar sunmaktadır. Elde edilen NBO etkileşim enerjileri, Mn(II) iyonuna altı atom tarafından koordine olduğunu göstermektedir. NBO sonuçlarına göre, Mn(II) iyonu ile etrafındaki ligandlar arasındaki en yüksek enerjili etkileşimler $LP(2) O2 \rightarrow LP^*(5) Mn$ ve $LP(2) O3 \rightarrow LP^*(5)$ olarak elde edilmiş, bunlara karşılık gelen enerjiler ise 33,22 ve 32,49 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu enerji değerlerinin, diğer $LP N1/N2/N3/N4 \rightarrow LP^* Mn$ etkileşimlerinden daha yüksek olarak elde edilmesi, kristal içerisinde gözlenen Jahn-Teller olayını doğrulamaktadır [1;105;115].

Tablo 4.8. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksi için B3LYP/LanL2DZ metodu ile elde edilen yüksek enerjili bağ ve antibağ orbital etkileşimleri

Tip	Bağ	Tip	Antibağ	$E^{(2)}$ (kcal/mol)	$E(j)-E(i)^b$ (a.u)	$F(i,j)^o$ (a.u)
LP(1)	N1	LP* (4)	Mn1	24,89	0,26	0,112
LP(1)	N1	LP* (6)	Mn1	10,41	0,92	0,127
LP(1)	O2	LP* (7)	Mn1	13,09	0,68	0,122
LP(2)	O2	LP* (5)	Mn1	33,22	0,36	0,150
LP(2)	O2	LP* (6)	Mn1	14,65	1,02	0,158
LP(2)	O2	LP* (7)	Mn1	20,57	0,70	0,157
π	N1-C2	LP(1)	C3	12,27	0,21	0,079
π	N1-C2	π^*	C6-C5	13,81	0,33	0,087
π	C6-C5	LP* (1)	C4	32,31	0,14	0,102
LP(1)	C3	π^*	N1-C2	80,94	0,10	0,129
LP(3)	O2	π^*	C2-O2	38,56	0,28	0,131
LP(2)	O1	σ^*	C2-C1	10,44	0,60	0,101
LP(2)	O1	σ^*	C1-O2	13,04	0,70	0,123
LP(2)	O5	LP* (1)	C4	31,49	0,19	0,125
LP(1)	N2	LP* (4)	Mn1	24,28	0,26	0,110
LP(1)	N2	LP* (6)	Mn1	10,39	0,92	0,126
LP(1)	O3	LP* (7)	Mn1	12,93	0,69	0,121
LP(2)	O3	LP* (5)	Mn1	32,49	0,37	0,149
LP(2)	O3	LP* (6)	Mn1	14,66	1,03	0,158
LP(2)	O3	LP* (7)	Mn1	20,85	0,70	0,125
π	N2-C9	π^*	C13-C12	12,15	0,35	0,082
π	C13-C12	π^*	C10-C11	11,96	0,29	0,075
π	C10-C11	π^*	N2-C9	18,16	0,26	0,089
π	O4	π^*	C9-C8	10,29	0,61	0,100
LP(2)	O4	π^*	C8-O3	12,89	0,70	0,122
LP(3)	O3	π^*	C8-O4	40,76	0,27	0,133
LP(2)	O6	π^*	C10-C11	16,92	0,34	0,101
LP(1)	N3	LP* (4)	Mn1	28,35	0,27	0,119
LP(1)	N3	LP* (5)	Mn1	11,09	0,26	0,073
LP(1)	N3	LP* (6)	Mn1	11,75	0,92	0,135
LP(1)	N4	LP* (4)	Mn1	29,05	0,27	0,120
LP(1)	N4	LP* (5)	Mn1	10,43	0,26	0,070
LP(1)	N4	LP* (6)	Mn1	11,75	0,92	0,135
π	C20-C21	LP* (1)	C22	31,86	0,15	0,103
π	C20-C21	π^*	C19-N3	10,95	0,25	0,067

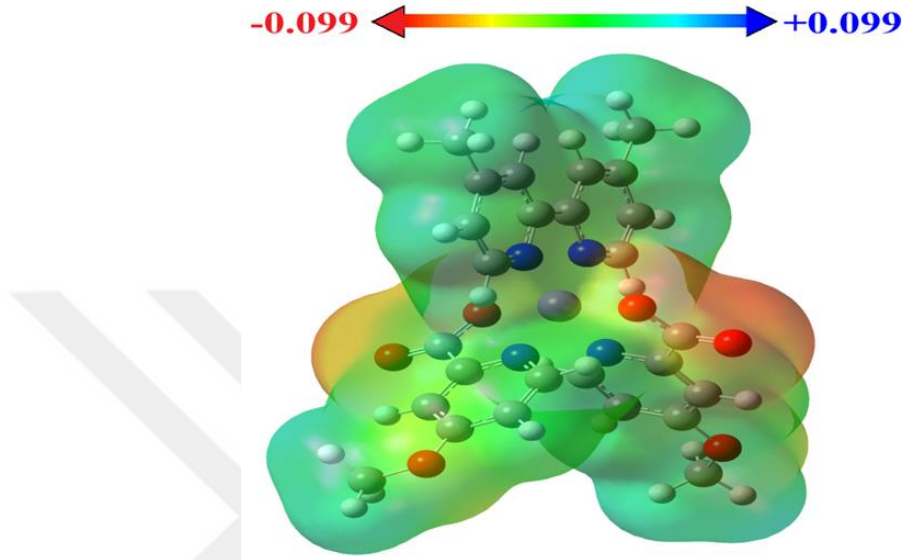
Tablo 4.8. (Devamı)

Tip	Bağ	Tip	Antibağ	E(2) (kcal/mo)	E(j)-E(i)b(a.u)	F(i,j)o(a.u)
π	C24-C23	LP* (1)	C22	26,87	0,16	0,089
π	C19-N3	π^*	C15-C16	12,45	0,34	0,082
π	C18-C17	π^*	C19-N3	17,47	0,25	0,086
π	C15-C16	π^*	C18-C17	11,72	0,30	0,076
LP(2)	N4	π^*	C1-C21	25,72	0,24	0,110
LP(2)	N4	π^*	C24-C23	24,23	0,24	0,110

4.5. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizi

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), molekülün üç eksen boyunca yük dağılımı, elektron yoğunluğu, moleküler arası etkilşim ve yük ile ilgili bir çok özellikleri incelemek için önemli bir metod olarak kullanılmaktadır. MEP yöntemi, molekül içi yada moleküller arası hidrojen bağı oluşumu, kompleksin ligand ve protein etkileşimleri hakkında yararlı bilgiler sağlamaktadır. MEP yüzeyinde, negatif yüklü ve elektron fazlalığı olan bölgeler kırmızı, kısmen elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeler sarı ile belirtilmektedir. Mavi ile belirtilen bölgeler elektron eksikliği olan ve pozitif yüklerin olduğu bölgeler olup, açık mavi bölgeler ise nispeten pozitif yük yoğunluğunun fazla olduğu bölgeleri göstermektedir. Potansiyelin sıfır olduğu yani nötr olan bölgeler ise yeşil renk ile tanımlanmaktadır. Bir MEP yüzeyinde ne kadar fazla kırmızı ve mavi renk görünürse o bölgede molekülün kutuplanabilirliğinin çok olduğu ve ne kadar fazla renksiz, açık sarı veya açık mavi varsa o bölgede atomların kutuplanabilirliğinin az olduğunu göstermektedir. [116;117]. 4-metoksipiridin-2-karboksilik asit ve 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin içeren karışık ligandlı Mn(II) kompleksin MEP yüzeyi B3LYP/LanL2DZ seviyesi ile hesaplanmış ve Şekil 4.6.'de verilmiştir. Buna göre, en yüksek negatif potansiyelin karboksil grubundaki Mn(II) iyonuna koordine olmayan O atomları üzerinde olduğu görülmektedir. dolayısıyla, herhangi bir reaksiyon olması durumunda Mn(II) kompleksinin bu atomlar üzerinden başka bir yapıya direk koordine olabileceği veya hidrojen bağı gibi farklı etkileşmeler sergileyebileceği düşünülmektedir. En yüksek pozitif potansiyelin ise metil (CH₃) ve metoksi (OCH₃) grubu H atomlarının üzerinde olduğu görülmektedir. Buna ek olarak, Merkez Mn(II) iyonunun çevresindeki elektronegatif atomlardan dolayı, bu bölgeninde nispeten

elektronca zengin bir bölge olduğu ve kısmen negatif potansiyele sahip olduğu görülmektedir. Mn(II) kompleksi üzerindeki negatif ve pozitif potansiyel bölgelerinin birbirinden belirgin biçimde ayrı durması, kompleksin kutuplanabilirliğinin büyük olduğunu ayrıca bir göstergesidir.



Şekil 4.6. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksi için B3LYP/LanL2DZ metodu kullanılarak hesaplanan MEP yüzeyi

4.6. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Analizi

Doğrusal olmayan optik, günümüzde X-ışınlarından terahertz'e (THz) kadar çeşitli dalga boylarında radyasyon kaynakları sağlayan birçok temel teknolojinin temelini oluşturmaktadır. Doğrusal olmayan optik, bir malzemenin optik özelliklerinin ışığın varlığında değiştirilmesi sonucu ortaya çıkan olayların incelenmesidir. Bir malzemenin uygulanan bir optik alana yanıtı, optik alanın şiddetine doğrusal olmayan bir şekilde bağlı olduğundan dolayı doğrusal olmayan optik olarak adlandırılmıştır. Sentezlenen Mn(II) kompleksinin dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik (α), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$), birinci mertebe statik yüksek kutuplanabilirlik (β) parametreleri, B3LYP yöntemi, LanL2DZ temel seti kullanılarak teorik olarak hesaplanmıştır. Dipol moment, kompleks içinde pozitif ve negatif yük merkezlerinin ayrı olması durumunda aktif olarak belirlenebilir. Dipol momentin büyüklüğü, pozitif ve negatif yük şiddetleri, ve bu yük merkezleri arasındaki uzaklığa göre değişmektedir. Buna ek olarak, dipol moment molekülün

kutuplanabilirliğinin bir ölçüsü olarak tanımlanabilir. Sentezlenen Mn(II) kompleksi için dipol moment parametresinin değeri 3,4793 D olarak hesaplanmıştır.

Sistemin NLO özelliklerinin kaydadeğer olması, incelenen yapının dipol moment, ortalama kutuplanabilirlik, yönelime bağlı kutuplanabilirlik, birinci mertebe statik yüksek kutuplanabilirlik parametrelerinin yüksek olmasına bağlıdır. Karışık ligandlı Mn(II) kompleksi için β değeri $332,9736 \times 10^{-30}$ esu olarak elde edilmiştir [107]. Komplekse ait deneysel NLO parametreleri olmadığından dolayı, elde edilen teorik β değerleri literatürde sıklıkla prototip NLO malzemesi olarak kullanılan para Nitro Anilin (pNA) [118;119] ve üre [120] ile karşılaştırılmıştır. pNA ve üre için β parametreleri sırasıyla 8×10^{-30} esu ve $0,130 \times 10^{-30}$ esu olarak rapor edilmiştir. Mn(II) kompleksi için elde edilen β parametresi, pNA için elde edilen değerden 42 kat üre için elde edilen değerden ise 2561 kat daha yüksek olarak elde edilmiştir. Sentezlemiş olduğumuz komplekse bağlı kutuplanabilirlik değerleri Tablo 4.9.'de verilmektedir.

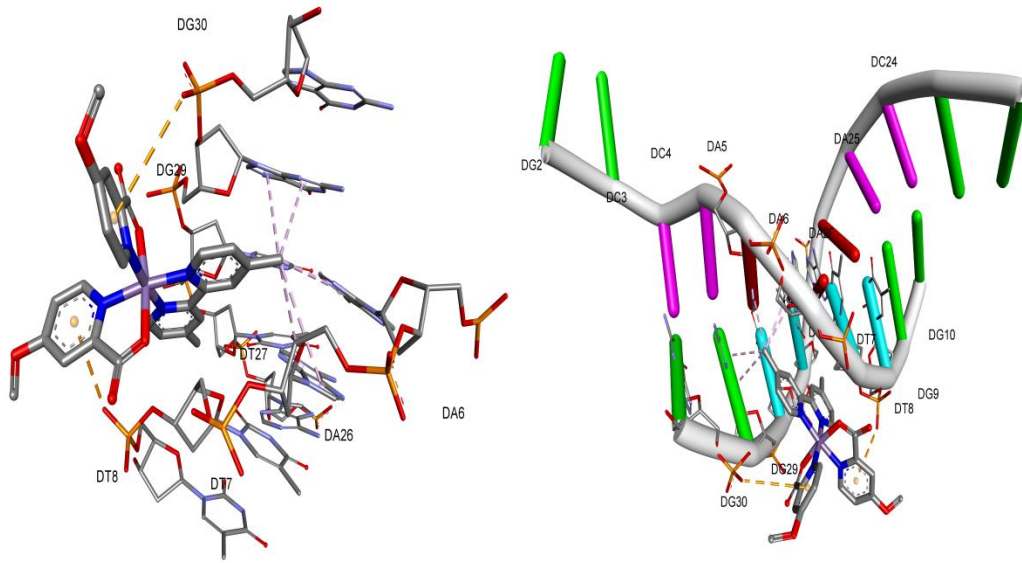
Tablo 4.9. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksi için DFT metodu ile elde edilen dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik $\langle \alpha \rangle$ yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) ve birinci mertebe statik yüksek kutuplanabilirlik (β) değerler

Parametre	B3LYP/LanL2DZ
μ_x	0,8906
μ_y	0,0491
μ_z	-3,3630
μ	3,479274087
α_{xx}	$9,02 \times 10^{-23}$
α_{yy}	$-2,88 \times 10^{-25}$
α_{zz}	$4,05 \times 10^{-23}$
$\langle \alpha \rangle$	$43,5 \times 10^{-23}$
$\Delta\alpha$	$7,85263 \times 10^{-23}$
β_x	$3,33 \times 10^{-28}$
β_y	$-5,48 \times 10^{-30}$
β_z	$-1,47 \times 10^{-29}$
β	$332,9736 \times 10^{-30}$

4.7. Moleküler Kenetlenme Çalışmaları

Moleküler kenetlenme, genellikle bir protein veya bir nükleik asit molekülü (DNA veya RNA) olan reseptör ile küçük bir molekül, ligand, kompleks veya başka bir proteinin reseptör-ligand konformasyonunu tahmin etmek için kullanılan bir bilgisayar simülasyonudur. Temel olarak, moleküler kenetlenmenin amacı, teorik yöntemleri kullanarak ligand-hedef etkileşimleri hakkında detaylı bilgi sağlamaktır. Moleküler kenetlenme işlemi temel olarak iki adımda gerçekleştirilebilir. İlk önce proteinin aktif bölgesinde ligandın konformasyonları hesaplanır daha sonra bu konformasyonlar ile hedef protein arasındaki etkileşimler göz önünde bulundurularak bir skotlama işlemi yapılarak en etkin konformasyon belirlenir. Bu sayede, güncel ilaç araştırmalarında karşılaşılan en önemli soru olan ligand yapısı ile biyolojik aktivite arasındaki ilişkinin belirlenmesine katkı sağlanmaktadır.

Moleküler kenetlenme sonuçlarına göre, sentezlenen Mn(II) kompleksinin DNA'nın DG30 ve DT8 rezidüleri ile 3,59 ve 3,68 Å bağ uzunluğuna sahip olan pi-anyon etkileşimleri sergilemektedir. Mn(II) kompleksi ile hedef DNA arasında dört farklı C...O etkileşimi tespit edilmiş ve bunların bağ uzunlukları 2,80-3,67 Å aralığında bulunmuştur. Mn(II) kompleksi dmbpy ligandına ait olan metil grubu üzerinden hedef DNA ile pi-alkil etkileşimleri oluşturmuş ve bu etkileşim bağ uzunlukları 4,58-5,17 Å aralığında hesaplanmıştır. Moleküler kenetlenme işleminin sonucunda, ligand ile hedef arasında oluşan hidrojen bağı ve van der Waals gibi tüm etkileşimlerin enerjileri ele alınarak toplam etkileşim enerjileri inhibisyon katsayıları belirlenir. Mn(II) kompleksi için elde edilen en iyi konformasyonun toplam etkileşim enerjisi 7,00 kcal/mol, inhibisyon sabiti ise 7,40 µM olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.7. $C_{26}H_{24}MnN_4O_6$ kompleksi için moleküler kenetlenme

BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında 4-metokspiridin-2-karboksilik asit ve 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin'in içeren karışık ligandlı Mn(II) sentezlenerek, kristal yapı analizi X-ışını kırınım metodu kullanılarak yapılmıştır. Daha sonra, sentezlenen Mn(II) kompleksinin en düşük enerjili kararlı hal geometrisi DFT/B3LYP yöntemi ve LanL2DZ baz seti kullanılarak gaz fazında hesaplanmıştır. Yapısı deneysel ve teorik olarak belirlenen Mn(II) kompleksinin titreşimsel ve elektronik özelliklerini inceleyebilmek için FT-IR ve UV-Vis spektrumları kaydedilmiştir. Kompleksin spektroskopik özelliklerini daha detaylı inceleyebilmek için IR ve UV spektrumları da B3LYP yöntemiyle hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik IR sonuçlarına göre, simetrik ve asimetrik COO⁻ gerilme titreşimleri arasındaki dalga sayısı farkı Mn(II) iyonuna karboksilat (COO⁻) grubu üzerinden tek dişli koordine olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde, piridin N atomu üzerinden de Mn(II) iyonuna koordine olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla, Mn(II) iyonunun bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresine sahip olduğu görülmüştür. Teorik ve deneysel UV-Vis spektrumlarına göre, kompleks içinde hem yüksek enerjili ligand-ligand geçişleri ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$) hemde nispeten daha düşük enerjili ligand-metal ve metal-metal yük geçişleri gözlenmiştir. Ayrıca elektronik geçişlerde temel olarak β spin moleküler orbitallerin daha baskın oldukları görülmüştür. Mn(II) kompleksi için hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki nispeten küçük olan enerji aralığı, kompleksin kimyasal olarak yumuşak bir yapıda olduğunu ve kolayca kutuplu hale getirilebileceğini göstermektedir. B3LYP/LanL2DZ seviyesi kullanılarak Mn(II) kompleksinin doğrusal olmayan optik özellikleri incelenmiştir. Birinci mertebe statik yüksek kutuplanabilirlik (β) parametresi $332,9736 \times 10^{-30}$ esu olarak elde edilmiştir. Bu değer, literatürde referans NLO molekülü olarak kullanılan pNA'nın β parametresi ile karşılaştırıldığında 42 kat daha büyük olduğu görülmüştür. Buna göre sentezlenen Mn(II) kompleksi doğrusal olmayan optik malzemeler için iyi bir adaydır. Mn(II) kompleksi için yapılan doğal bağ orbital (NBO) analizine ile

kompleksin kristal yapısı tekrar doğrulanmıştır. Yine NBO analizi kullanılarak, kompleks içinde gerçekleşen yüksek enerjili yük transferi etkileşimleri belirlenmiştir. NBO sonuçlarına göre kompleks içindeki Mn(II) iyonun doğal yükü +0,47797 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan doğal yükün serbest Mn(II) iyonun +2 yükünden küçük olması, liganddan metal yük transferlerinin tersi yöndeki transferlere göre daha baskın olmasından kaynaklanmaktadır. Moleküler kenetlenme çalışmalarına göre, Mn(II) kompleksi ile hedef DNA arasında çok sayıda etkileşme tespit edilmiştir. En iyi konformasyon için toplam etkileşim enerjisi 7,00 kcal/mol, inhibisyon sabiti ise 7,40 μ M olarak hesaplanmıştır.



KAYNAKLAR

- [1] Tamer, Ö., Avcı, D., Çelikoğlu, E., İdil, Ö., Atalay, Y., Crystal growth, structural and spectroscopic characterization, antimicrobial activity, DNA cleavage, molecular docking and density functional theory calculations of Zn (II) complex with 2-pyridinecarboxylic acid. *Applied Organometallic Chemistry*, 32, e4540, 2018.
- [2] Avcı, D., Altürk, S., Sönmez, F., Tamer, Ö., Başoğlu, A., Atalay, Y., Kurt, B.Z., Dege, N., Three novel Cu (II), Cd (II) and Cr (III) complexes of 6-Methylpyridine- 2- carboxylic acid with thiocyanate: Synthesis, crystal structures, DFT calculations, molecular docking and α -Glucosidase inhibition studies. *Tetrahedron*, 74, 7198-7208, 2018.
- [3] Altürk, S., Avcı, D., Başoğlu, A., Tamer, Ö., Atalay, Y., Dege, N., Copper (II) complex with 6-methylpyridine-2-carboxylic acid: Experimental and computational study on the XRD, FT-IR and UV-Vis spectra, refractive index, band gap and NLO parameters. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 190, 220-230, 2018.
- [4] Yan, K., Fujita, M., A speedy marriage in supramolecular catalysis. *Science*, 350, 1165-1166, 2015.
- [5] Yaghi, O.M., *Reticular Chemistry • Construction, Properties, and Precision Reactions of Frameworks*. ACS Publications, 2016.
- [6] Zhang, Y., Liu, Q., Jing, H., Cai, Y., Wang, Q., Li, Y., Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of two Schiff base silver (I) complexes derived from 4-carboxybenzaldehyde. *Journal of Coordination Chemistry*, 70, 1066-1076, 2017.
- [7] Majumdar, D., Babu, M.S., Das, S., Biswas, J.K., Mondal, M., Hazra, S., Synthesis, X-ray crystal structure, photo luminescent property, antimicrobial activities and DFT computational study of Zn (II) coordination polymer derived from multisite N, O donor Schiff base ligand (H 2 L 1). *Journal of Molecular Structure*, 1138, 161-171, 2017
- [8] Wang, X.-P., Han, L.-L., Lin, S.-J., Li, X.-Y., Mei, K., Sun, D., Synthesis, structure and photoluminescence of three 2D Cd (II) coordination polymers based on varied dicarboxylate ligand. *Journal of Coordination Chemistry*, 69, 286-294, 2016.

- [9] Nawrot, I., Czerwińska, K., Machura, B., Kruszynski, R., Synthesis, structural diversity and luminescent properties of cadmium (II) coordination assemblies with 2-(2-aminophenyl)-1H-benzimidazole and pseudohalide ions. *Journal of Luminescence*, 181, 103-113, 2017.
- [10] He, Y.-C., Xu, N., Zheng, X., Yu, Y., Ling, B., You, J., A silver (I) coordination polymer luminescent thermometer. *Dyes and Pigments*, 136, 577-582, 2017.
- [11] Bagherzadeh, M., Ashouri, F., Đaković, M., Synthesis, structural characterization and application of a 2D coordination polymer of Mn-terephthalate as a heterogeneous catalyst for olefin oxidation. *Polyhedron*, 69, 167-173, 2014.
- [12] Li-Hua, W., Lei, L., Xin, W., Synthesis, structural characterization and catalytic activity of a Cu (II) coordination polymer constructed from 1, 4-phenylenediacetic acid and 2, 2'-bipyridine. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 12, 113-118, 2017.
- [13] Farzaneh, F., Moghzi, F., Rashtizadeh, E., Zn (II) coordination polymer as a bifunctional catalyst for biodiesel production from soybean oil. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 118, 509-521, 2016.
- [14] Cao, X., Yang, D., Li, N., Huang, R., Ligands effect on the structures of a series of coordination polymers: Syntheses, structures, luminescence and magnetism. *Inorganica Chimica Acta*, 427, 285-292, 2015.
- [15] Ma, D., Hu, P., Qin, L., Yan, J., Lin, W., Ding, W., Lu, H., Lin, D., Sakiyama, H., Liang, F., Synthesis, characterization, and magnetic properties of two transition metal coordination polymers based on 2, 5-furandicarboxylic acid and N-donor ligands. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 26, 1053-1060, 2016.
- [16] Sharif, S., Şahin, O., Khan, B., Khan, I.U., Hydrothermal synthesis, structural investigation, and magnetic properties of 2-D layered lanthanide (Ln= Pr, Eu, Gd, Tb, and Er) coordination polymers possessing infinite 1-D nanosized cavities. *Journal of Coordination Chemistry*, 68, 2725-2738, 2015.
- [17] Liu, L., Zhang, G.-M., Zhu, R.-G., Liu, Y.-H., Yao, H.-M., Han, Z.-B., Dinuclear Cd (II), Mn (II) and Cu (II) complexes derived from (anthraquinone-1-diyl) benzoate: DNA binding and cleavage studies. *RSC Advances*, 4, 46639-46645, 2014.
- [18] Lu, J., Sun, Q., Li, J.-L., Gu, W., Tian, J.-L., Liu, X., Yan, S.-P., Synthesis, characterization, and DNA-binding of two new Cd (II) complexes with 8-[(2-pyridylmethyl) amino]-quinoline. *Journal of Coordination Chemistry*, 66, 3280-3290, 2013.
- [19] Shen, J.-J., Li, M.-X., Wang, Z.-X., Duan, C.-Y., Zhu, S.-R., He, X., Unexpected 4-Fold [2+ 2] Interpenetration and Polycatenation Behaviors in Porous Luminescent Zinc Metal–Organic Frameworks Constructed from Flexible 3, 5-Bis (4-pyridylmethoxy) benzoate Ligand. *Crystal Growth & Design*, 14, 2818-2830, 2014.

- [20] Yoon, M., Moon, D., New Zr (IV) based metal-organic framework comprising a sulfur-containing ligand: Enhancement of CO₂ and H₂ storage capacity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 215, 116-122, 2015.
- [21] Du, M., Zhang, Z.H., Tang, L.F., Wang, X.G., Zhao, X.J., Batten, S.R., Molecular Tectonics of Metal–Organic Frameworks (MOFs): A Rational Design Strategy for Unusual Mixed-Connected Network Topologies. *Chemistry–A European Journal*, 13, 2578-2586, 2007.
- [22] Liu, C.-S., Wang, J.-J., Chang, Z., Yan, L.-F., Bu, X.-H., Cadmium (II) coordination polymers based on a bulky anthracene-based dicarboxylate ligand: crystal structures and luminescent properties. *CrystEngComm*, 12, 1833-1841, 2010.
- [23] Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O'keeffe, M., Yaghi, O.M., High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture. *Science*, 319, 939-943, 2008.
- [24] Sun, D., Zhang, N., Huang, R.-B., Zheng, L.-S., Series of Ag (I) coordination complexes derived from aminopyrimidyl ligands and dicarboxylates: syntheses, crystal structures, and properties. *Crystal Growth & Design*, 10, 3699-3709, 2010.
- [25] Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'keeffe, M., Yaghi, O.M., Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage. *Science*, 295, 469-472, 2002.
- [26] Rowsell, J.L., Millward, A.R., Park, K.S., Yaghi, O.M., Hydrogen sorption in functionalized metal–organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 5666-5667, 2004.
- [27] Liu, C.-S., Shi, X.-S., Li, J.-R., Wang, J.-J., Bu, X.-H., Cd (II) coordination architectures with mixed ligands of 3-(2-pyridyl) pyrazole and pendant carboxylate ligands bearing different aromatic skeletons: syntheses, crystal structures, and emission properties. *Crystal growth & design*, 6, 656-663, 2006.
- [28] Tikum, A.F., Jeon, Y.J., Lee, J.H., Park, M.H., Bae, I.Y., Kim, S.H., Lee, H.J., Kim, J., Cytotoxic and anticancer properties of new ruthenium polypyridyl complexes with different lipophilicities. *Journal of inorganic biochemistry*, 180, 204-210, 2018.
- [29] Rosenberg, B., Van Camp, L., Krigas, T., Inhibition of cell division in *Escherichia coli* by electrolysis products from a platinum electrode. *Nature*, 205, 698, 1965.
- [30] Rosenberg, B., Vancamp, L., Trosko, J.E., MANSOUR, V.H., Platinum compounds: a new class of potent antitumour agents. *Nature*, 222, 385, 1969.
- [31] Rosenberg, B., Van Camp, L., Grimley, E.B., Thomson, A.J., The inhibition of growth or cell division in *Escherichia coli* by different ionic species of platinum (IV) complexes. *Journal of Biological Chemistry*, 242, 1347-1352, 1967.

- [32] Ott, I., Gust, R., Non platinum metal complexes as anti-cancer drugs. *Archiv der Pharmazie: An International Journal Pharmaceutical and Medicinal Chemistry*, 340, 117-126, 2007.
- [33] Aird, R., Cummings, J., Ritchie, A., Muir, M., Morris, R., Chen, H., Sadler, P., Jodrell, D., In vitro and in vivo activity and cross resistance profiles of novel ruthenium (II) organometallic arene complexes in human ovarian cancer. *British journal of cancer*, 86, 1652, 2002.
- [34] Galanski, M., Jakupec, M.A., Keppler, B.K., Update of the preclinical situation of anticancer platinum complexes: novel design strategies and innovative analytical approaches. *Current medicinal chemistry*, 12, 2075-2094, 2005.
- [35] Harrap, K., Preclinical studies identifying carboplatin as a viable cisplatin alternative. *Cancer treatment reviews*, 12, 21-33, 1985.
- [36] Rixe, O., Ortuzar, W., Alvarez, M., Parker, R., Reed, E., Paull, K., Fojo, T., Oxaliplatin, tetraplatin, cisplatin, and carboplatin: spectrum of activity in drug-resistant cell lines and in the cell lines of the National Cancer Institute's Anticancer Drug Screen panel. *Biochemical pharmacology*, 52, 1855-1865, 1996.
- [37] Raymond, E., Faivre, S., Chaney, S., Woynarowski, J., Cvitkovic, E., Cellular and molecular pharmacology of oxaliplatin. *Molecular cancer therapeutics*, 1, 227-235, 2002.
- [38] Holford, J., Sharp, S., Murrer, B., Abrams, M., Kelland, L., In vitro circumvention of cisplatin resistance by the novel sterically hindered platinum complex AMD473. *British journal of cancer*, 77, 366, 1998.
- [39] Sharp, S., O'Neill, C., Rogers, P., Boxall, F., Kelland, L., Retention of activity by the new generation platinum agent AMD0473 in four human tumour cell lines possessing acquired resistance to oxaliplatin. *European Journal of Cancer*, 38, 2309-2315, 2002.
- [40] van Rijt, S.H., Sadler, P.J., Current applications and future potential for bioinorganic chemistry in the development of anticancer drugs. *Drug discovery today*, 14, 1089-1097, 2009.
- [41] Bruijninx, P.C., Sadler, P.J., New trends for metal complexes with anticancer activity. *Current opinion in chemical biology*, 12, 197-206, 2008.
- [42] Pyle, A.M., Barton, J.K., Probing nucleic acids with transition metal complexes. *Progress in inorganic chemistry: Bioinorganic chemistry*, 413-475, 1990.
- [43] Santini, C., Pellei, M., Gandin, V., Porchia, M., Tisato, F., Marzano, C., Advances in copper complexes as anticancer agents. *Chemical reviews*, 114, 815-862, 2013.
- [44] Tisato, F., Marzano, C., Porchia, M., Pellei, M., Santini, C., Copper in diseases and treatments, and copper-based anticancer strategies. *Medicinal research reviews*, 30, 708-749, 2010.

- [45] Marzano, C., Pellei, M., Tisato, F., Santini, C., Copper complexes as anticancer agents. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents)*, 9, 185-211, 2009.
- [46] Liberta, A.E., West, D.X., Antifungal and antitumor activity of heterocyclic thiosemicarbazones and their metal complexes: current status. *Biometals*, 5, 121-126, 1992.
- [47] Liang, F., Wang, P., Zhou, X., Li, T., Li, Z., Lin, H., Gao, D., Zheng, C., Wu, C., Nickle (II) and cobalt (II) complexes of hydroxyl-substituted triazamacrocyclic ligand as potential antitumor agents. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 14, 1901-1904, 2004.
- [48] Cvek, B., Milacic, V., Taraba, J., Dou, Q.P., Ni (II), Cu (II), and Zn (II) diethyldithiocarbamate complexes show various activities against the proteasome in breast cancer cells. *Journal of medicinal chemistry*, 51, 6256-6258, 2008.
- [49] Zhang, Z., Bi, C., Buac, D., Fan, Y., Zhang, X., Zuo, J., Zhang, P., Zhang, N., Dong, L., Dou, Q.P., Organic cadmium complexes as proteasome inhibitors and apoptosis inducers in human breast cancer cells. *Journal of inorganic biochemistry*, 123, 1-10, 2013.
- [50] Zhou, D.-F., Chen, Q.-Y., Qi, Y., Fu, H.-J., Li, Z., Zhao, K.-D., Gao, J., Anticancer activity, attenuation on the absorption of calcium in mitochondria, and catalase activity for manganese complexes of N-substituted di (picolyl) amine. *Inorganic chemistry*, 50, 6929-6937, 2011.
- [51] Galal, S.A., Hegab, K.H., Kassab, A.S., Rodriguez, M.L., Kerwin, S.M., Abdel-Mo'men, A., El Diwani, H.I., New transition metal ion complexes with benzimidazole-5-carboxylic acid hydrazides with antitumor activity. *European journal of medicinal chemistry*, 44, 1500-1508, 2009.
- [52] Guo, Z., Sadler, P.J., Metals in medicine. *Angewandte Chemie International Edition*, 38, 1512-1531, 1999.
- [53] Alessio, E., Mestroni, G., Nardin, G., Attia, W.M., Calligaris, M., Sava, G., Zorzet, S., Cis- and trans-dihalotetrakis (dimethyl sulfoxide) ruthenium (II) complexes (RuX₂ (DMSO)₄; X = Cl, Br): synthesis, structure, and antitumor activity. *Inorganic Chemistry*, 27, 4099-4106, 1988.
- [54] Kostova, I., Titanium and vanadium complexes as anticancer agents. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents)*, 9, 827-842, 2009.
- [55] Molinuevo, M.S., Barrio, D.A., Cortizo, A.M., Etcheverry, S.B., Antitumoral properties of two new vanadyl (IV) complexes in osteoblasts in culture: role of apoptosis and oxidative stress. *Cancer chemotherapy and pharmacology*, 53, 163-172, 2004.
- [56] Sundquist, W.I., Lippard, S.J., The coordination chemistry of platinum anticancer drugs and related compounds with DNA. *Coordination Chemistry Reviews*, 100, 293-322, 1990.

- [57] Wong, E., Giandomenico, C.M., Current status of platinum-based antitumor drugs. *Chemical reviews*, 99, 2451-2466, 1999.
- [58] Tan, S.J., Yan, Y.K., Lee, P.P.F., Lim, K.H., Copper, gold and silver compounds as potential new anti-tumor metallodrugs. *Future medicinal chemistry*, 2, 1591-1608, 2010.
- [59] Tiekink, E., Anti-cancer potential of gold complexes. *inflammopharmacology*, 16, 138-142, 2008.
- [60] Che, C.-M., Sun, R.W.-Y., Therapeutic applications of gold complexes: lipophilic gold (III) cations and gold (I) complexes for anti-cancer treatment. *Chemical Communications*, 47, 9554-9560, 2011.
- [61] Abu-Surrah, A.S., Al-Sa'doni, H.H., Abdalla, M.Y., Palladium-based chemotherapeutic agents: routes toward complexes with good antitumor activity. *Cancer therapy*, 6, 1-10, 2008.
- [62] Gao, E., Liu, C., Zhu, M., Lin, H., Wu, Q., Liu, L., Current development of Pd (II) complexes as potential antitumor agents. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents)*, 9, 356-368, 2009.
- [63] Evans, G.W., Johnson, E.C., Effect of iron, vitamin B-6 and picolinic acid on zinc absorption in the rat. *The Journal of nutrition*, 111, 68-75, 1981.
- [64] Reagan, J., Meyerott, R., Nightingale, R., Gunton, R., Johnson, R., Evans, J., Imhof, W., Heath, D., Krueger, A., Effects of the August 1972 solar particle events on stratospheric ozone. *Journal of Geophysical Research: Space Physics*, 86, 1473-1494, 1981.
- [65] Tamer, Ö., Avci, D., Atalay, Y., A novel Cu (II) complex of Picolinate and 1, 10-phenanthroline: Preparation, crystal structure determination, spectroscopic characterization and nonlinear optical studies. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 27, 700-713, 2017.
- [66] Máille, G.M.Ó., Draper, S.M., Metal-based molecular switches generated from dithienyl ethene (DTE). *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds: Techniques, Materials and Applications*, 43, 166-215, 2012.
- [67] Altürk, S., Avci, D., Tamer, Ö., Atalay, Y., 1H-pyrazole-3-carboxylic acid: Experimental and computational study. *Journal of Molecular Structure*, 1164, 28-36, 2018.
- [68] Moghadam, M.E., Divsalar, A., Zare, M.S., Gholizadeh, R., Mahalleh, D., Saghatforosh, L., Sanati, S., Anticancer, antibacterial and antifungal activity of new Ni (II) and Cu (II) complexes of imidazole-phenanthroline derivatives. *Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids*, 36, 667-675, 2017.
- [69] Paul, A., Mansuri-Torshizi, H., Srivastava, T., Chavan, S., Chitnis, M., Some potential antitumor 2, 2'-dipyridylamine Pt (II)/Pd (II) complexes with amino acids: Their synthesis, spectroscopy, DNA binding, and cytotoxic studies. *Journal of inorganic biochemistry*, 50, 9-20, 1993.

- [70] Li, Z.-S., Yang, H.-X., Zhang, A.-G., Luo, H., Wang, K.-Z., pH effects on optical and DNA binding properties of a thiophene-containing ruthenium (II) complex. *Inorganica Chimica Acta*, 370, 132-140, 2011.
- [71] İnci, D., Aydın, R., Sevgi, T., Zorlu, Y., Demirkan, E., Synthesis, crystal structure, stability studies, DNA/albumin interactions, and antimicrobial activities of two Cu (II) complexes with amino acids and 5-nitro-1, 10-phenanthroline. *Journal of Coordination Chemistry*, 70, 512-543, 2017.
- [72] İnci, D., Aydın, R., Vatan, Ö., Sevgi, T., Yılmaz, D., Zorlu, Y., Yerli, Y., Çoşut, B., Demirkan, E., Çinkılıç, N., Synthesis and crystal structures of novel copper (II) complexes with glycine and substituted phenanthrolines: reactivity towards DNA/BSA and in vitro cytotoxic and antimicrobial evaluation. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 22, 61-85, 2017.
- [73] Srishailam, A., Gabra, N.M., Kumar, Y.P., Reddy, K.L., Devi, C.S., Kumar, D.A., Singh, S.S., Satyanarayana, S., Synthesis, characterization; DNA binding and antitumor activity of ruthenium (II) polypyridyl complexes. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 141, 47-58, 2014.
- [74] Vuradi, R.K., Avudoddi, S., Putta, V.R., Kotha, L.R., Yata, P.K., Sirasani, S., Synthesis, Characterization and Luminescence Sensitivity with Variance in pH, DNA and BSA Binding Studies of Ru (II) Polypyridyl Complexes. *Journal of fluorescence*, 27, 939-952, 2017.
- [75] Draksharapu, A., Boersma, A.J., Leising, M., Meetsma, A., Browne, W.R., Roelfes, G., Binding of copper (II) polypyridyl complexes to DNA and consequences for DNA-based asymmetric catalysis. *Dalton Transactions*, 44, 3647-3655, 2015.
- [76] Varol, M., Benkli, K., Koparal, A.T., Bostancıoğlu, R.B., Design and synthesis of novel organometallic complexes using boronated phenylalanine derivatives as potential anticancer agents. *Drug and chemical toxicology*, 1-8, 2018.
- [77] Zeng, C.-C., Jiang, G.-B., Lai, S.-H., Zhang, C., Yin, H., Tang, B., Wan, D., Liu, Y.-J., Synthesis, characterization and anticancer activity studies of ruthenium (II) polypyridyl complexes on A549 cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 161, 295-303, 2016.
- [78] Tamer, Ö., 2- Piridinkarboksilik asit içeren bazı geçiş metal komplekslerinin sentezi, yapılarının analizi ve doğrusal olmayan optik özelliklerinin incelenmesi. Sakarya üniversitesi, Sakarya, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Doktora tezi 2016.
- [79] Avcı, D., Melamin diborat molekülünün molekül yapısının ve titreşim frekanslarının teorik olarak incelenmesi. Sakarya üniversitesi Sakarya, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü Yüksek lisans tezi 2005.
- [80] Altürk, S., 1,3-Tiyazolidin-2,4-dikarboksilat-Mn(II) kompleksinin 1,10-fenatrolin ile sentezi, spektroskopik karakterizasyonu ve DFT metoduyla incelenmesi. Sakarya üniversitesi, Sakarya, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü Yüksek lisans tezi 2015.

- [81] Avcı, D., Hetroatom içeren bazı aromatik moleküllerin lineer olmayan optik ve spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi Sakarya üniversitesi, Sakarya, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü Doktora tezi, 2009.
- [82] Özdemir, N., Bazı piridin-2,6- diimin metal komplekslerinin kristal ve moleküler yapılarının deneysel ve teorik yöntemlerle incelenmesi. Ondokuz mayıs üniversitesi Samsun Fen Bilimler Enstitüsü Fizik Bölümü Doktora tezi, 2010.
- [83] Herrmann, C., Reiher, M., First-principles approach to vibrational spectroscopy of biomolecules. Atomistic Approaches in Modern Biology. Springer, 85-132, 2006.
- [84] Lewars, E., Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics. J. Computational chemistry, Ontario Canada, 2003.
- [85] Friessecke, G., The multiconfiguration equations for atoms and molecules: charge quantization and existence of solutions. Archive for rational mechanics and analysis, 169, 35-71, 2003.
- [86] Tunç, F., Triafulven Türevlerinin Aromatik Karakteri: $C_3H_2= XH_2$ ($X= C, Si, Ge, Sn$) ve Halojen Atomları ile Kompleksleri. 2014.
- [87] Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Physical review B, 37, 785, 1988.
- [88] Becke, A.D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. The Journal of chemical physics, 98, 5648-5652, 1993.
- [89] Eastman, P., Friedrichs, M.S., Chodera, J.D., Radmer, R.J., Bruns, C.M., Ku, J.P., Beauchamp, K.A., Lane, T.J., Wang, L.-P., Shukla, D., OpenMM 4: a reusable, extensible, hardware independent library for high performance molecular simulation. Journal of chemical theory and computation, 9, 461-469, 2012.
- [90] Atkins, P.W., Friedman, R.S., Molecular quantum mechanics. Oxford university press, 2011.
- [91] Alpaslan, G., Naftalin türevi schiff bazı bileşiklerinin sentezlenmesi, kristal yapılarının x-ışını kırınım ile belirlemesi ve teorik hesaplamalar. Ondokuz mayıs üniversitesi, Samsun Fen Bilimler Enstitüsü Fizik Bölümü, Doktora tezi, 2012.
- [92] Hay, P.J., Wadt, W.R., Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. The Journal of chemical physics, 82, 270-283, 1985.
- [93] Wadt, W.R., Hay, P.J., Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. The Journal of Chemical Physics, 82, 284-298, 1985.

- [94] Farrugia, L.J., WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32, 837-838, 1999.
- [95] Cie, S., X-area (version 1.18) and X-red32 (version 1.04). Darmstadt, Germany, 2002.
- [96] Sheldrick, A.,Gründer, G., Aripiprazole reduces serum prolactin in a woman with prolactinoma and acute psychosis. *Pharmacopsychiatry*, 41, 160-160, 2008.
- [97] Sheldrick, G., SHELXS-2013, Program for Solution of Crystal Refinement. University of Göttingen, Germany, 2013.
- [98] Sheldrick, G., SHELXS-2014, Program for Crystal Structure Solution. University of Göttingen, Göttingen, Germany, 2014.
- [99] Spek, A.L., Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*, 65, 148-155, 2009.
- [100] Guo, X., Fang, G., Li, G., Ma, H., Fan, H., Yu, L., Ma, C., Wu, X., Deng, D.,Wei, M., Direct, nonoxidative conversion of methane to ethylene, aromatics, and hydrogen. *Science*, 344, 616-619, 2014.
- [101] Dennington, R., Keith, T.,Millam, J., GaussView, version 5. Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS, 2009.
- [102] Solis, F.J.,Wets, R.J.-B., Minimization by random search techniques. *Mathematics of operations research*, 6, 19-30, 1981.
- [103] Morris, G.M., Huey, R., Lindstrom, W., Sanner, M.F., Belew, R.K., Goodsell, D.S.,Olson, A.J., AutoDock4 and AutoDockTools4: Automated docking with selective receptor flexibility. *Journal of computational chemistry*, 30, 2785-2791, 2009.
- [104] Tamer, Ö., Sarıboğa, B.,Uçar, İ., A combined crystallographic, spectroscopic, antimicrobial, and computational study of novel dipicolinate copper (II) complex with 2-(2-hydroxyethyl) pyridine. *Structural Chemistry*, 23, 659-670, 2012.
- [105] Tamer, Ö., A unique manganese (II) complex of 4-methoxy-pyridine-2-carboxylate: Synthesis, crystal structure, FT-IR and UV–Vis spectra and DFT calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1144, 370-378, 2017.
- [106] Morris, G.M., Goodsell, D.S., Halliday, R.S., Huey, R., Hart, W.E., Belew, R.K.,Olson, A.J., Automated docking using a Lamarckian genetic algorithm and an empirical binding free energy function. *Journal of computational chemistry*, 19, 1639-1662, 1998.
- [107] Tamer, Ö., Avcı, D.,Atalay, Y., Synthesis, X-Ray crystal structure, photophysical characterization and nonlinear optical properties of the unique manganese complex with picolinate and 1, 10 phenantroline: toward the designing of new high NLO response crystal. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 99, 124-133, 2016.

- [108] Uçar, İ., Tamer, Ö., Sarıboğa, B., Büyüküngör, O., Three novel dipicolinate complexes with the pyridine-2, 6-dimethanol–A combined structural, spectroscopic, antimicrobial and computational study. *Solid State Sciences*, 15, 7-16, 2013.
- [109] Regiel-Futyr, A., Dąbrowski, J.M., Mazuryk, O., Śpiewak, K., Kyzioł, A., Pucelik, B., Brindell, M., Stochel, G., Bioinorganic antimicrobial strategies in the resistance era. *Coordination Chemistry Reviews*, 351, 76-117, 2017.
- [110] Aghabozorg, H., Palenik, G.J., Stoufer, R.C., Summers, J., Dynamic Jahn-Teller effect in a manganese (III) complex. Synthesis and structure of hexakis (urea) manganese (III) perchlorate. *Inorganic Chemistry*, 21, 3903-3907, 1982.
- [111] Heren, Z., Paşaoğlu, H., Kaştas, G., Keser, C., Yeşilelc, O.Z., Büyüküngör, O., The Novel Polymeric Complex of Manganese (II) with Picolinic Acid, $[Mn(pic)_2]_n$, a New Coordination Mode for Picolinic Acid. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 632, 1578-1581, 2006.
- [112] Jamroz, M., Vibrational energy distribution analysis, VEDA 4. Warsaw, Poland. 2004.
- [113] Glendening, E., Reed, A., Carpenter, J., Weinhold, F., Nbo Version 3.1, Tci. University of Wisconsin, Madison, 65, 1998.
- [114] Weinhold, F., Landis, C.R., Valency and bonding: a natural bond orbital donor-acceptor perspective. Cambridge University Press, 2005.
- [115] Alpaslan, G., Macit, M., Özdemir, N., Gökce, H., Synthesis, spectroscopic properties and DFT studies of copper (II) complex of (E)-1-((2, 4-dichlorophenylimino) methyl) naphthalen-2-ol. *Inorganica Chimica Acta*, 484, 297-304, 2019.
- [116] Chattaraj, P.K., Chemical reactivity theory: a density functional view. CRC press, 2009.
- [117] Tolufashe, G.F., Sabe, V.T., Ibeji, C.U., Lawal, M.M., Govender, T., Maguire, G.E., Lamichhane, G., Kruger, H.G., Honarparvar, B., Inhibition mechanism of L, D-transpeptidase 5 in presence of the β -lactams using ONIOM method. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 87, 204-210, 2019.
- [118] Cheng, L.T., Tam, W., Stevenson, S.H., Meredith, G.R., Rikken, G., Marder, S.R., Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. Methods and results on benzene and stilbene derivatives. *The Journal of Physical Chemistry*, 95, 10631-10643, 1991.
- [119] Kaatz, P., Donley, E.A., Shelton, D.P., A comparison of molecular hyperpolarizabilities from gas and liquid phase measurements. *The Journal of chemical physics*, 108, 849-856, 1998.
- [120] Adant, C., Dupuis, M., Bredas, J., Ab initio study of the nonlinear optical properties of urea: electron correlation and dispersion effects. *International Journal of Quantum Chemistry*, 56, 497-507, 1995.

ÖZGEÇMİŞ

Hayatullah MAHMOODY, 07.11.1990'da Sare-pol, Afganistan'da doğdu. İlk okul, orta okul ve lise eğitimini Sare-pol'da bitirdi. 2009 yılında Teber ve Tağayhajah Lisesi'nden mezun oldu. 2009 yılında başladığı Jawzjan Üniversitesi Fizik Bölümü'nü 2013 yılında tamamladı. 2014 yılında Sare-pol Enstitüsün'de araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2016 yılında Sakarya Üniversitesi Fizik Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Sare-pol Enstitüsün Fizik Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.