

**YENİ TASARLANMIŞ FERROSENİL ÜRE
BENZİMİDAZOL SENSÖRLERİNİN METAL, REDOKS ve
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN DFT METODU İLE
İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION OF METAL, REDOX AND
PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF NEWLY DESIGNED
FERROCENYL UREA BENZIMIDAZOLE SENSORS BY
DFT METHOD**

Funda ŞİMŞEK

PROF. DR. FATMA SEVİN DÜZ

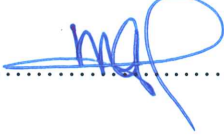
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmenliğinin
Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

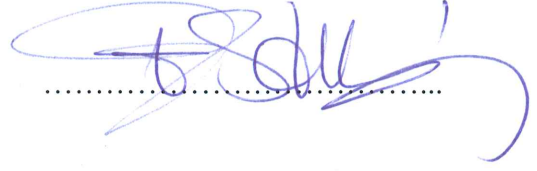
2018

FUNDA ŞİMŞEK' in hazırladığı “**Yeni Tasarlanmış Ferrosenil Üre Benzimidazol Sensörünün Metal, Redoks ve Fotokimyasal Özelliklerinin DFT Metodu ile İncelenmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'** nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

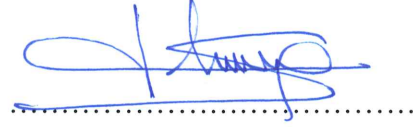
Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ
Başkan



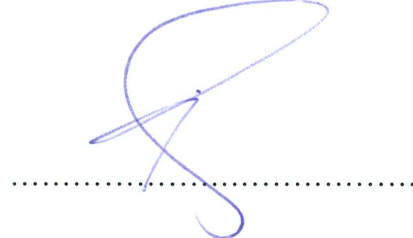
Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Danışman



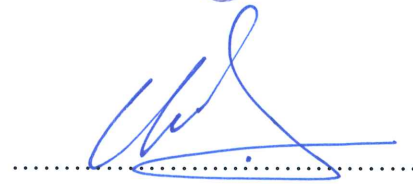
Prof. Dr. Ali SINAĞ
Üye



Prof. Dr. Vildan GÜRSOY
Üye



Doç. Dr. Uğur BOZKAYA
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- ☐ **Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.**

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- ☒ **Tezimin/Raporumun 08.06.2021 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.**

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- ☐ **Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.**

- ☐ **Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi**

08 / 06 / 2018


Funda ŞİMŞEK



Aileme...

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

08/06/2018

Funda ŞİMŞEK

ÖZET

YENİ TASARLANMIŞ FERROSENİL ÜRE BENZİMİDAZOL SENSÖRÜNÜN METAL, REDOKS ve FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN DFT METODU İLE İNCELENMESİ

Funda ŞİMŞEK

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. FATMA SEVİN DÜZ

Haziran 2018, 119 sayfa

Bu çalışmada, yeni tasarlanan, ferrosen-benzimidazol tabanlı ve metal iyonlarına (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) duyarlı, redoks ve floresans özellik göstermesi beklenen moleküler sensörlerin hesapsal olarak elektronik ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Tasarlanan sensör, *ferrosen* birimine bağlı *üre* köprüsü içeren bir bağlayıcı birim ve ona bağlı floresan sinyali veren *benzimidazoldan* oluşmaktadır. Moleküler modelleme için DFT yöntemi B3LYP (Rives ve Jorgensen, 2008) hibrit yaklaşımının Lanl2dz temel seti kullanılmıştır. Tüm hesaplamalar, gaz ve su fazı olarak iki ayrı fazda, RHF yöntemi ile (spin çokluğu=1) yapılmıştır.

Tasarlanan sensörün fotokimyasal ve elektrokimyasal özellikleri teorik olarak incelendiğinde, sensörün metal iyonları ile indirgenme potansiyel değerleri 1,078 V ile 0,968 V arasında değişmektedir. Su fazında, en istemli gibbs serbest enerjisi Ni-FcUB ve Co-FcUB kompleksine aittir (sırasıyla -122,19 kcal/ mol ve -99,83 kcal/mol). UV-görünür bölge spektrumları, su fazında, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının varlığında maviye kayma; Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} iyonlarının varlığında ise kırmızıya kayma vermiştir. Aynı

fazda, maksimum absorpsiyon dalgaboyu 780 nm ile Co-FcUB sensörüne aittir ve diğer metal iyonlarına göre daha duyarlıdır.

Anahtar Kelimeler : sensör, ferrosen, benzimidazol, konjuge floroforlar, B3LYP, redoks, DFT, ICT.



ABSTRACT

INVESTIGATION OF METAL, REDOX AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF NEWLY DESIGNED FERROCENYL UREA BENZIMIDAZOLE SENSORS BY DFT METHOD

Funda ŞİMŞEK

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. FATMA SEVİN DÜZ

June 2018, 119 pages

In this study, it is aimed to investigate computationally electronic and photochemical properties of newly designed molecular sensors which is ferrocene-benzimidazole-based, sensitive to metal ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}), expected to exhibit redox and photochemical properties.

The designed sensor consists of a binding unit containing a urea bridge connected to the ferrocene unit and a benzimidazole which gives a fluorescence signal attached thereto. For the molecular modeling, the Lanl2dz base set of the hybrid approach of the DFT method B3LYP (Rives and Jorgensen, 2008) was used. All calculations were done with RHF method (spin multiplication = 1) in two separate phases, gas and water phase.

When the photochemical and electrochemical properties of the designed sensor are theoretically analyzed, the potential values of the sensor for reduction with metal ions range from 1,078 V to 0,968 V. In the water phase, the most volatile gibbs free energy belongs to the Ni-FcUB and Co-FcUB complexes (-122.19 kcal / mol and -99.83 kcal / mol, respectively). UV-visible region spectrums in the water phase give to blue-shift in presence of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} ions, but red-shift occurs in presence of Co^{2+} , Cu^{2+} ,

Ni^{2+} , Pb^{2+} ions. In the same phase, the Co-FcUB sensor was found to give a maximum absorption wavelength at 780 nm.

Key Words : sensor, ferrocene, benzimidazole, conjugated fluorophores, B3LYP, redox, DFT, ICT.



TEŞEKKÜR

Organik kimyayı bana sevdiren, tez çalışmalarım süresince manevi yönden destek verip yol gösteren, değerli hocam, danışmanım Prof. Dr. Fatma Sevin Düz'e,

Yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, fikirleriyle çalışmamda büyük katkısı bulunan sevgili Kübra Sarıkavak' a ve desteklerinden dolayı Sevin Araştırma Grubu'na,

Beni büyük fedakarlıklarla, sevgi ve emekle büyütüp bugünlere getiren canım annem , babama ve biricik ablama; inanç ve sabırla beni her zaman motive ederek desteklerini esirgemeyen canım eşim Melih ŞİMŞEK' e,

Proje desteğinden dolayı TÜBİTAK'a,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar	viii
ŞEKİLLER	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Kimyasal Sensörler	2
2.1.1. Elektrokimyasal Sensörler	3
2.1.2. Optik Sensörler	3
2.2. Ferrosen ve Türevleri	4
2.3. Elektron Transferleri	8
2.3.1. Fotokimyasal Elektron Transferi (PET)	8
2.3.2. İntramoleküler Yük Transferi (ICT)	9
2.3.3. Enerji Transferi (ET)	10
2.4. Kuantum Kimyasal Metodlar	13
2.4.1. Teorik Metodlar	13
2.4.2. Elektronik Parametreler	16
2.4.3. İndirgenme Potansiyel Hesabı	17
3. ÇALIŞMA PLANI	19
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	21
4.1. Elektronik Özellikler	21
4.1.1. Metal İyonları ile Kompleks Kararlılıkları	21
4.1.2. Moleküler Orbital Enerjiler	22
4.1.3. Yapısal Özellikler	26
4.1.4. Global Tanımlayıcılar	37

4.2. Elektrokimyasal Özellikler	42
4.3. Fotokimyasal Özellikler	43
4.3.1. Hesapsal UV-Görünür Bölge Spektrumları.....	43
4.3.2. Elektron Transferi.....	46
5. SONUÇLAR	49
KAYNAKLAR.....	50
EKLER	52
ÖZGEÇMİŞ.....	104



TABLÖLAR

Sayfa

Tablo 1. Kompleksleşme tepkimelerinin enerjetikleri (kcal/mol).....	21
Tablo 2. Gaz fazı için homo-lumo haritaları	24
Tablo 3. Su fazı için homo-lumo haritaları	25
Tablo 4. Gaz fazı bağ uzunlukları (Å).....	27
Tablo 5. Su fazı bağ uzunlukları (Å).....	28
Tablo 6. Gaz fazı bağ açıları.....	30
Tablo 7. Su fazı bağ açıları.....	31
Tablo 8. Gaz fazı için mulliken yükleri	35
Tablo 9. Su fazı için mulliken yükleri	36
Tablo 10. İndirgenme potansiyelleri için hesaplanan farklı değerlikteki metal komplekslerine ait serbest gibbs ve solvasyon enerjileri (eV)	64

ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 1. Metal iyonları ile tasarlanan ferrosenil üre benzimidazol sensörü.....	1
Şekil 2. Analitin, bir reseptöre bağlanması sonucunda oluşan, optik özellikleri değişmiş bir kompleksi gösteren diyagram.....	2
Şekil 3. Literatürdeki bazı ferrosen-üre tabanlı moleküller.....	5
Şekil 4. Cuhuburu grubu tarafından sentezlenen moleküller	6
Şekil 5. Fabiola Zapata ve arkadaşları tarafından sentezlenen molekül.....	6
Şekil 6. Ferrosen temelli moleküller.....	6
Şekil 7. Fotokimyasal elektron transferinin (PET) şematik gösterimi	8
Şekil 8. Oksidatif PET mekanizmasının şematik gösterimi	9
Şekil 9. ICT tipi sensörlerin spektral yer değiştirmeleri.....	10
Şekil 10. Förster tip (boşluk aracılığıyla) ve Dexter tip (bağ aracılığıyla) elektron transferinin gösterimi.....	11
Şekil 11. Sertlik ve Elektronegativite	16
Şekil 12. Kompleks molekülün Born-Haber Diyagramı	18
Şekil 13. Çalışma planı şematik gösterimi	19
Şekil 14. HOMO-LUMO enerjileri ve bant aralıkları (eV).....	22
Şekil 15. Hesaplanan yapıların atom numaraları.....	26
Şekil 16. Dipol moment (D)	33
Şekil 17. Gaz ve su fazları için sertlik ve yumuşaklık değerleri	38
Şekil 18. Gaz ve su fazları için elektronegatiflik değerleri	39
Şekil 19. Gaz ve su fazları için kimyasal potansiyel değerleri.....	40
Şekil 20. Gaz ve su fazları için elektrofilitite indeks değerleri	41
Şekil 21. Metal komplekslerin indirgenme potansiyelleri (V)	42
Şekil 22. Tasarlanan Fc-benzimidazol temelli sensörlerin, su fazında ve gaz fazında , λ_{max} absorpsiyon dalga boylarının (nm) karşılaştırılması	43
Şekil 23. (a) Gaz fazı ve (b) su fazı için tüm komplekslerin UV-vis spektrumlarının karşılaştırılması.....	45
Şekil 24. Metal içermeyen yapı ile (a) Co^{2+} metal iyonu (b) Ca^{2+} metal iyonu içeren yapıların moleküler orbitalleri, HOMO-LUMO enerjileri, farkları, λ_{max} değerleri ile gösterimi	47

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

ρ : elektron olasılık yoğunluğu

χ : elektronegativite

μ : kimyasal potansiyel

η : kimyasal sertlik

S : kimyasal yumuşaklık

I : iyonlaşma potansiyeli

A: elektron afinitesi

ω : elektrofilisite indeksi

λ_{mak} : maksimum absorsiyon/ emisyon dalgaboyu

f : osilatör güç

D : debye

$\text{\AA}$: Angstrom

au : atomik birim

Kısaltmalar

Fc : ferrosen

U : üre

B : benzimidazol

M : metal

PET : fotokimyasal elektron transferi

HOMO: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital

LUMO: En Düşük Boş Moleküler Orbital

ICT : intramoleküler yük transferi

D : donör grup

A : akseptör grup

ET : enerji transferi

EET : elektronik enerji transferi

FRET : floresan rezonans enerji transferi

DFT : yoğunluk fonksiyonel teorisi

B3LYP : Lee-Yang-Parr değişim korelasyonları ile Becke-3 fonksiyoneli

LanL2dz : Los Alamos Ulusal Laboratuvarı çift zeta temel seti

ECP : etkin çekirdek potansiyeli

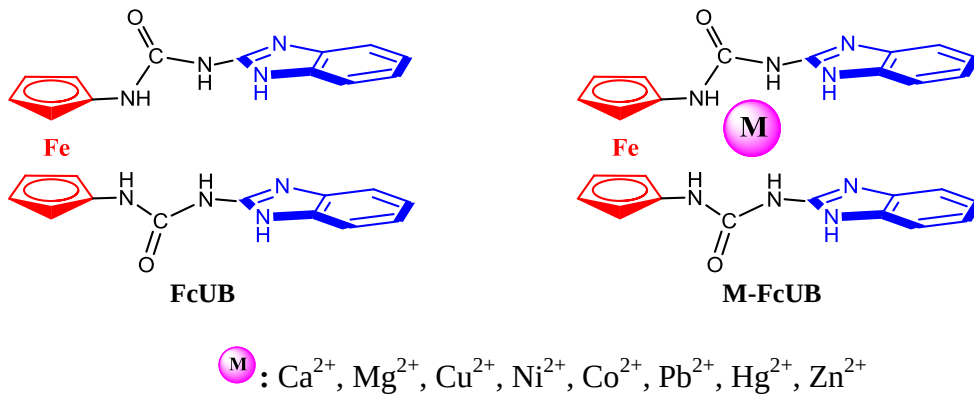
TÜBİTAK : Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu

TD-DFT :Zamana bağlı

1. GİRİŞ

Son yıllarda optoelektronik cihazların küçülmesine paralel olarak, moleküler elektronik ve bilgi yükleme sistemleri gibi, moleküler cihazlara ilgi büyük ölçüde artmıştır. Bu moleküler cihazların en önemli özelliği, birer moleküler anahtar yani kimyasal ve biyolojik sensörler olmasıdır. Bu moleküler anahtarların moleküler hafızalar gibi potansiyel uygulama alanları vardır. En önemli özellikleri, çeşitli çevresel uyarılara karşı tersinir ve değişebilen optik ve elektronik özellik göstermesidir.

Literatürde, Fe(II)/ Fe(III) redoks çifti mükemmel tersinir bir elektrokimyasal sensördür. Bu çalışmada, yeni, tersinir, floresans ve redoks özellik göstermesi beklenen, metal iyonlarına duyarlı ferrosen (**Fc**) birimine bağlı üre (**U**) köprüsü içeren bir bağlayıcı birim ve ona bağlı floresan sinyali veren benzimidazoldan (**B**) oluşan sensör (Şekil 1) tasarımı amaçlanmıştır. Ferrosen-üre-benzimidazol sensörünün hem biyolojik hem çevresel kirlilik olaylarında karşımıza en çok çıkan Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarıyla kompleksleşmeleri, hem elektronik hem fotokimyasal özellikler yönünden hesaplamalı olarak incelenmiştir.



Şekil 1. Metal iyonları ile tasarlanan ferrosenil üre benzimidazol sensörü

Bu sensörün, redoks sensörleri veya problemleri olarak moleküler cihazların tasarımında bir uygulama alanı bulabileceği beklenmektedir. Ayrıca, farklı yeni ferrosen tabanlı sensörlerin sentezine ve araştırmalarına da ışık tutacaktır.

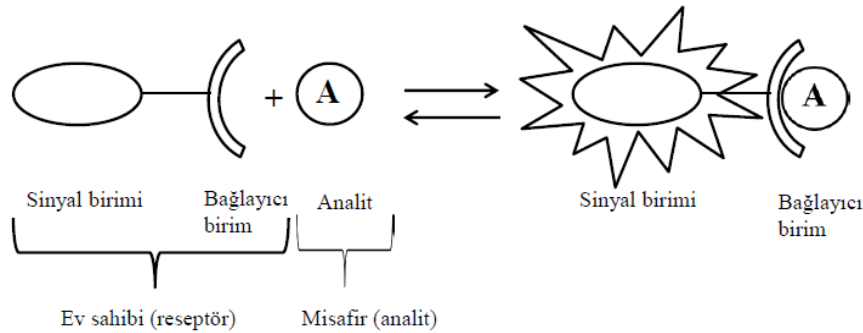
2. GENEL BİLGİLER

Bu bölüm, üç ana başlıktan oluşmaktadır. Birinci kısımda, moleküler sensörler ile ilgili bilgiler verilecek olup ikinci kısımda, kuantum kimyası ve yapılan çalışmalarda kullanılan teorik hesaplamalar ve son kısımda literatür bilgisi sunulacaktır.

2.1. Kimyasal Sensörler

Sensörler, herhangi bir enerji tarafından uyarıldığında, bir veya daha fazla karakteristik özelliğini değiştirerek, ilk haline göre farklılık gösteren moleküllerdir [1]. Bu değişim, uyarıcıyı (analit) hem kalitatif hem kantitatif olarak analiz etmek için kullanılır. "Cambridge Tanımı" na göre kimyasal sensörler, kompleks yapılı örneklerde bile spesifik bileşiklerin veya iyonların varlığı durumunda, gerçek zamanlı bilgi sunabilen minyatür cihazlar olarak tanımlanmıştır [2]. Kimyasal sensörler, analit hakkında bilgi vermek üzere belirli iletim teknikleri kullanır. En yaygın olarak kullanılan teknikler: absorpsiyon, floresans, lüminesans ve redoks potansiyelidir [3].

Kimyasal sensörler, Şekil 2 ' de görüldüğü üzere, 3 temel bileşenden oluşur; birincisi analiti (misafir) yüksek seçicilikte tanıyabilme yeteneğine sahip olan kimyasal bir reseptör (ev sahibi), ikincisi bağlayıcı etkinliğini ölçülebilir fiziksel değişikliğe dönüştüren bir sinyalleşme birimi veya dönüştürücü ve üçüncüsü ise bu değişikliğin ölçülmesini ve yararlı bilgilere dönüştürülmesini sağlayan bir method.



Şekil 2. Analitin, bir reseptöre bağlanması sonucunda oluşan, optik özellikleri değişmiş bir kompleksi gösteren diyagram.

Bağlanma olayı sırasında üretilen sinyalin türüne göre sensörler iki kategoride sınıflandırılabilir: *Elektrokimyasal Sensörler* ve *Optik Sensörler* [4].

2.1.1. Elektrokimyasal Sensörler

Reseptöre, redoks-aktif bir birimin eklenmesiyle elektrokimyasal sensörler oluşturulmaktadır [5]. Reseptörün redoks özelliklerinde meydana gelen değişim, elektrokimyasal teknikler ile belirlenir.

Elektrokimyasal sensörleri 5 ana grupta toplamak mümkündür [6]:

- i. İyon-Seçici Elektrotlar (ISEs)
- ii. Alan-Etkili Transistörler (FETs)
- iii. Elektroaktif Sensörler
- iv. Biyosensörler
- v. Mikroelektrotlar

2.1.2. Optik Sensörler

Elektrokimyasal sensörlerin tersine optik sensörler, ışık temellidir. Optik sensörleri 2 grupta toplamak mümkündür :

- i. Kromojenik Kemosensörler: Bağlanma bölgesine, analitin bağlanmasıyla renk değişimi gözlenen kimyasal sensörlerdir.
- ii. Fluorojenik Kemosensörler: Bağlanma bölgesine, analitin bağlanmasıyla, floresan davranışı değişen kimyasal sensörlerdir.

Optik sensörler, analitin doğasına göre üç grupta kategorize edilir: *katyon sensörleri*, *anyon sensörleri* ve *nötr sensörler* [6]. İyon-seçici olarak tasarlanan sensörlerin, yüksek kararlılık, yeterli yaşam süresi, su ortamında çalışabilme ve ortamın pH değişimlerinden etkilenmeme gibi özelliklere sahip olması beklenmektedir. Günümüzde, hava ve su ortamlarında birden fazla analiti algılama yeteneğine sahip olan sensörlere ihtiyaç duyulmaktadır.

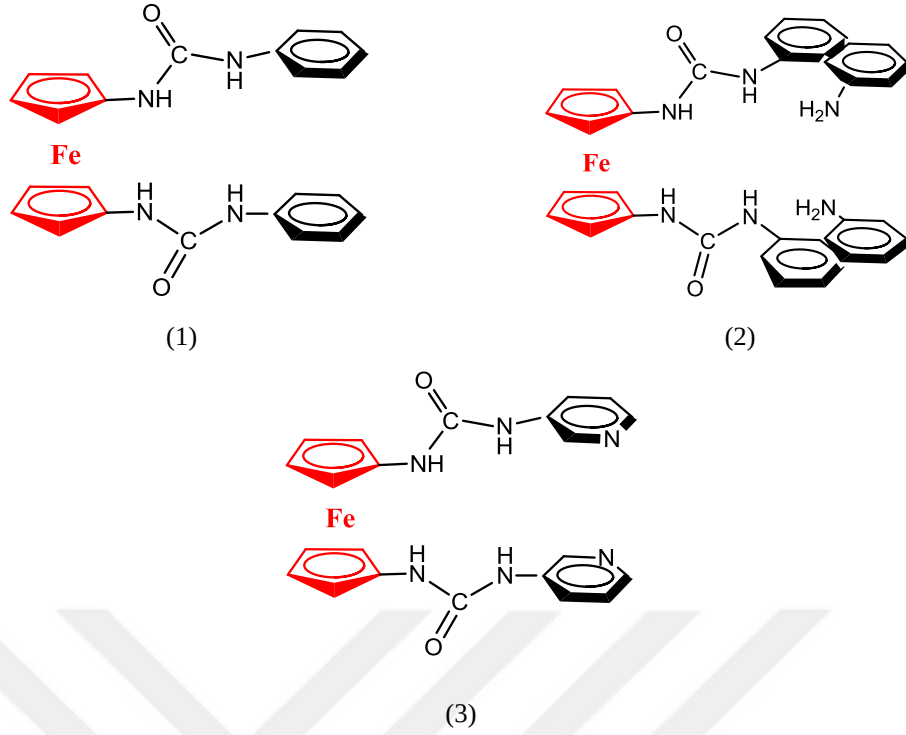
Floresan ölçümüne dayalı sensörler, diğer optik sensörlere kıyasla yüksek hız, yüksek seçicilik ve güvenilirlik gibi önemli avantajlar sağlamaktadır. Floresan sensörlerinin diğer kolorimetrik sensörlere olan en önemli üstünlüğü göstermiş olduğu yüksek duyarlılıktır. Yüksek duyarlılık ve seçicilik özelliklerinin yanında kolay uygulanabilirliği ve ucuz metodları nedeniyle floresan tabanlı sensörler, biyolojik sistemlerde çok yaygın kullanılmaktadır.

2.2. Ferrosen ve Türevleri

Ferrosen, 1951 yılında Kealy-Pauson ve Miller tarafından bulunmuştur [7]. Ferrosen türevli yapılar, bugüne kadar yakıt katkılarında, sıvı kristallerde, medikal uygulamalarda ve kataliz reaksiyonlarında kullanılmıştır [8]. Günümüzde ise en yaygın kullanım alanı, biyosensör molekülleridir; çünkü ferrosen, kullanıldığı makrohalkasal sistemlerde yüksek kararlılık ve tersinir redoks özellik gösterebilen, komşu molekülüne kolaylıkla bağlanabilen eşsiz bir molekül yapısına sahiptir [9].

Üre, iki hidrojen bağı yapabilen, anyon reseptörleri için çok kullanılan fonksiyonel birimdir. Üre temelli bir çok anyon sensörleri mevcut iken, çok az üre/ferrosen redoks aktif anyonoforlar vardır. Şekil 3' teki, **1** çok amaçlı bir redoks aktif reseptördür. F^- ve $H_2PO_4^-$ için bağlanma profilleri, sırasıyla, 1:1 ve 1:2 (ligand/anyon) olarak H-NMR deki kimyasal kayma değerlerinden yararlanılarak önerilmiştir [10].

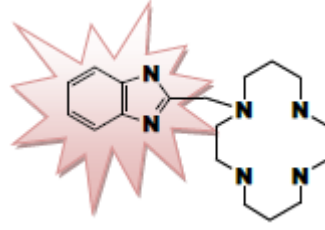
2 nolu yapı ise, orjinal bir özelliğe sahiptir; çünkü, üre kısmı hidrojen bağ donör olarak davranırken, florofordaki amino grubu hidrojen bağı donör ve akseptör özelliği taşımaktadır. Bu nedenle anyonları farklılandırmada eşsiz bir yapısal motif sunması beklenmiştir. Bu yapı F^- ve $H_2PO_4^-$ anyonlarına elektrokimyasal olarak daha duyarlıdır. F^- üre kısmına, $H_2PO_4^-$ florofordaki amin kısmına bağlanmaktadır. Florometrik analiz sonucunda 330 nm de naftalinin floresans spektrumuna benzer spektrum elde edilmiş, anyonların ilavesi de sonucu çok değiştirmemiştir.



Şekil 3. Literatürdeki bazı ferrosen-üre tabanlı moleküller

Diğer bir örnek, **3** nolu yapı, beklenilmeyen sonuçlar veren bir reseptördür. Metal katyonların varlığında elektrokimyasal davranışları incelenmiş, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} katyonlarında önemli bir değişiklik gözlenmezken, Cu^{2+} katyonu ile renk aniden sarıdan yeşile dönüştüğü bulunmuştur. **3** ün elektronik spektrumunda, 220nm ve 444nm bandlar ferrosen merkezli geçişlere karşı gelmektedir. Cu^{2+} katyonu ile 609 nm ile 802 nm ye kayma görülmektedir. Bu sonuç, **3'** e Cu^{2+} katyonu ilavesi ile önce kompleks oluşmakta ve sonra $\text{Fe}^{2+} \sim \text{Cu}^{2+}$ ve $\text{Fe}^{3+} \sim \text{Cu}^{+}$ arasında, yavaşça moleküliçi elektron-elektron transferi ile açıklanmaktadır.

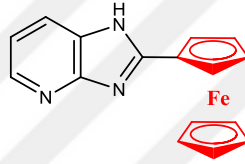
Cuhuburu grubu tarafından sentezlenen, **4** nolu yapı (Şekil 4), Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} metal iyonlarından sadece Zn^{2+} iyonuna karşı floresans göstermiştir [11]. Metaller ile kompleks sabitleri sulu ortamda hesaplanmıştır.



(4)

Şekil 4. Cuhuburu grubu tarafından sentezlenen moleküller

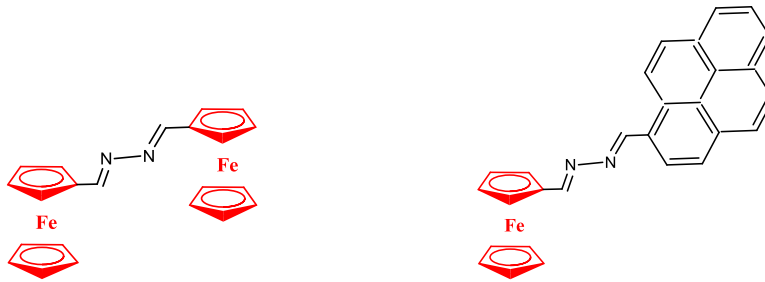
Bir diğer çalışma 2007 yılında Fabiola Zapata ve arkadaşları tarafından sentezlenen bir kemosensördür (Şekil 5). Bu kemosensör Pb^{2+} iyonuna duyarlı olup yeni bir redoks potansiyel kayması (0.15V) ve renk değişimi gösterir ve floresans verebilmektedir [12].



(6)

Şekil 5. Fabiola Zapata ve arkadaşları tarafından sentezlenen molekül.

Metal tanıma özelliğine sahip olan sensör 7, Hg^{2+} iyonu için gözle fark edilebilen sarı renkten koyu pembeye renk değişimi ve 45nm lik kırmızıya kayma göstermiştir (Şekil 6) [13].



(7)

(8)

Şekil 6. Ferrosen temelli moleküller

Ferrosen temelli floresans anahtarların hazırlanması dikkat edilecek husus, florofor biriminin floresans spektrumu ile absorpsiyon spektrumuna karşı gelen yükseltgenmiş ferrosenyum biriminin büyük bir şekilde örtüşmemesi gerekmektedir. Aksi takdirde, molekül içi enerji transferi, yükseltgenme ile meydana gelecek ve beklenen floresans artışı

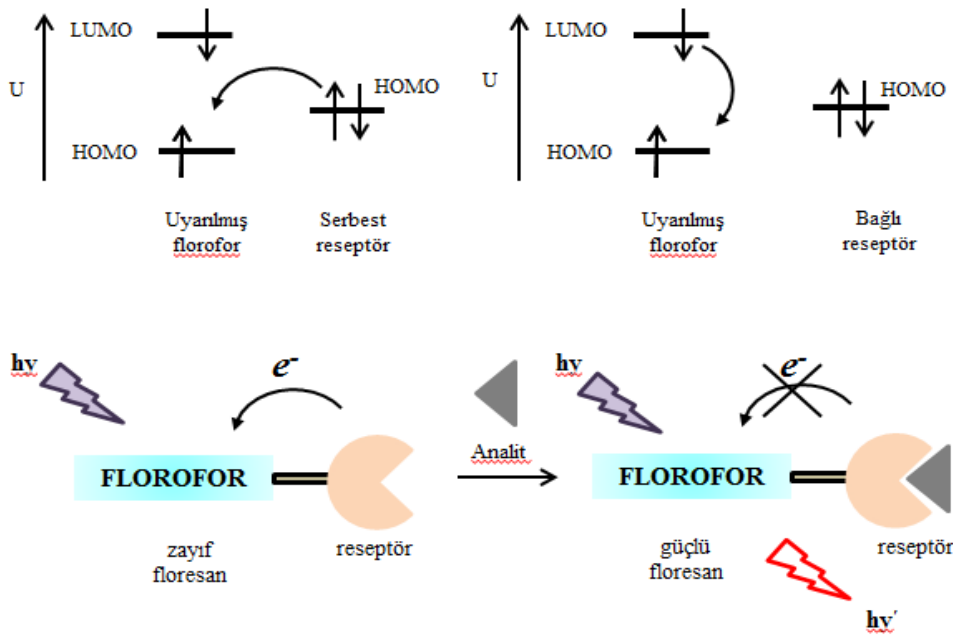
gözlenmeyecektir. İki azotlu ferrosen-pirin, 7, çok güçlü ve iki konumu kararlı değiştirilebilir tersinir floresans-redoks sistemine sahiptir. Cu^{2+} iyonu ilave edildiğinde, 382 nm deki absorpsiyon bandı koybolurken 457 nm de yeni bir pik oluşmuştur. Aromatik halkadan ferrosenyum iyonuna yük transferi ile açıklanmıştır.

2.3. Elektron Transferleri

Bu başlık altında öncelikle fotokimyasal elektron transferi (PET) ve intramoleküler yük transferi (ICT) hakkında bilgi verilecek, daha sonra enerji transferlerine değinilecektir.

2.3.1. Fotokimyasal Elektron Transferi (PET)

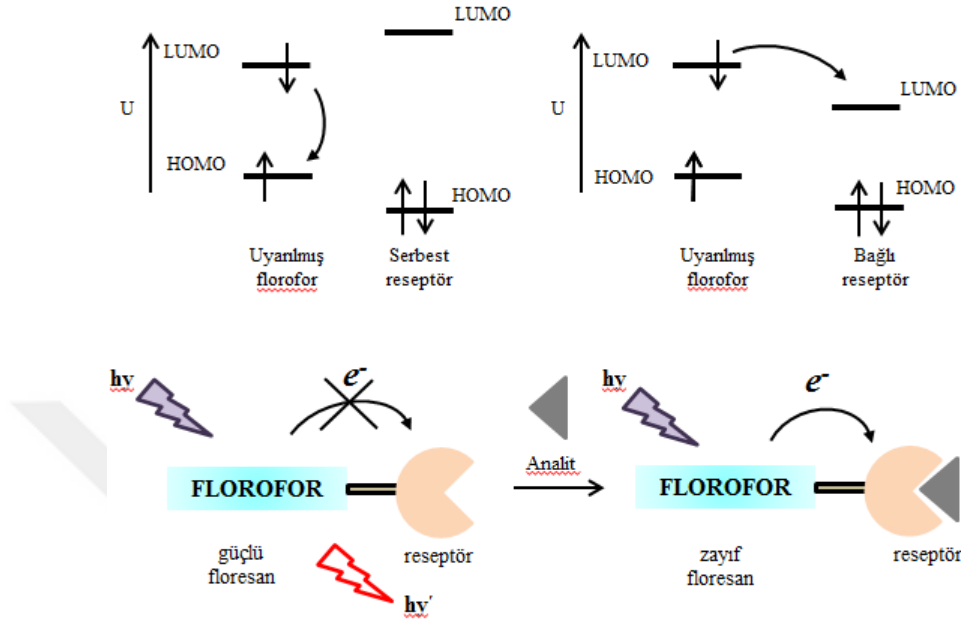
Uyarılmış halde bulunan bir molekül, çok uzun bir süre bu yüksek enerjili halde kalmaz. Molekülün uyarılmış halden, tekrar kararlı haline dönebilmesi ve yeniden kararlı bir yapı oluşturabilmesi için iki seçeneği vardır; ya uyarılırken elektron kaybettiği orbitaline, bir donörden elektron transferi sağlayacak ya da bir üst enerji seviyesinde bulunan elektronu tekrar geri alacaktır. Molekülün ışığı absorbe etmesinden (yani uyarılmış halden) sonra gerçekleşen bu elektron alışverişlerine "fotokimyasal elektron transferi (PET)" denir (Şekil 7). Işığı absorplayan molekül için "lüminofor" denir. Eğer lüminofor ile lüminoforo elektron veren/ alan molekül, aynı moleküldeyse ve konjuge olmayan bir köprüyle birbirine bağlı ise bu tür moleküler sensör, "PET tipi kemosensör" olarak adlandırılır.



Şekil 7. Fotokimyasal elektron transferinin (PET) şematik gösterimi

Reseptör birimleri, analitin bağlanmasına göre, lüminoforun vereceği yanıt şeklini belirler. Uyarılmış haldeki bir molekül, HOMO orbitalinde elektron boşluğu olması nedeniyle sadece iyi bir akseptör olmayıp, aynı zamanda, bir elektronunu bir üst enerji seviyesine çıkardığı için de iyi bir donördür. Bir başka deyişle PET tipi kemosensörlerde, elektron akseptörü her zaman florofofor grup değil, bazen de reseptör gruptur (Şekil 8). Elektronun, akseptörden (florofofor) reseptöre (donör) transfer olması durumuna "oksidatif PET"

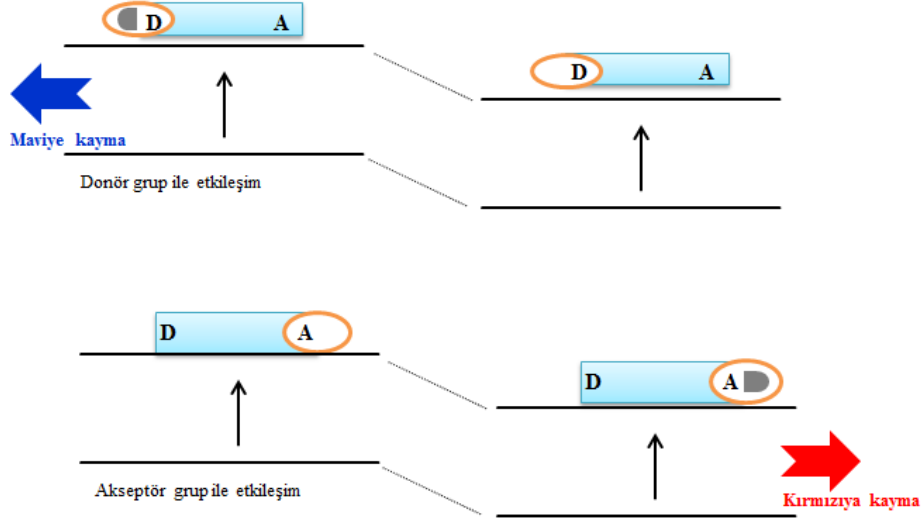
denilmektedir. Oksidatif PET mekanizmalı sensörlerde, hem florofor hem de reseptör redoks potansiyeline sahip olması gerekmektedir. Oksidatif PET mekanizması aşağıda şematize edilmiştir :



Şekil 8. Oksidatif PET mekanizmasının şematik gösterimi

2.3.2. İntramoleküler Yük Transferi (ICT)

İntramoleküler yük transferi (ICT), genellikle floroforun emisyon spektrum bandında kırmızıya ya da maviye kaymaya yol açan bir diğer sinyal mekanizmasıdır [2]. PET-tipi kemosensörlerden farkı, ICT-tabanlı kemosensörlerde florofor ve reseptör birimleri arasında boşluk olmamasıdır. Florofor ve reseptör birimlerinden oluşan moleküler sistem, enerji ile uyarıldığında, elektron yük yoğunluğu sistemde dağılır ve bir dipol moment oluşur. Oluşan bu dipol moment, donörden akseptöre elektron transferini (ICT) tetikler. Uyarılmış haldeki bu moleküler sistemde dipol kuvvetlerinin pozitif veya negatif etkileşimlerinin sonucunda, analitin sisteme bağlanması gerçekleşir ve bu durum molekülün hem absorpsiyon hem emisyon spektrumunda önemli değişimlere neden olur [14].

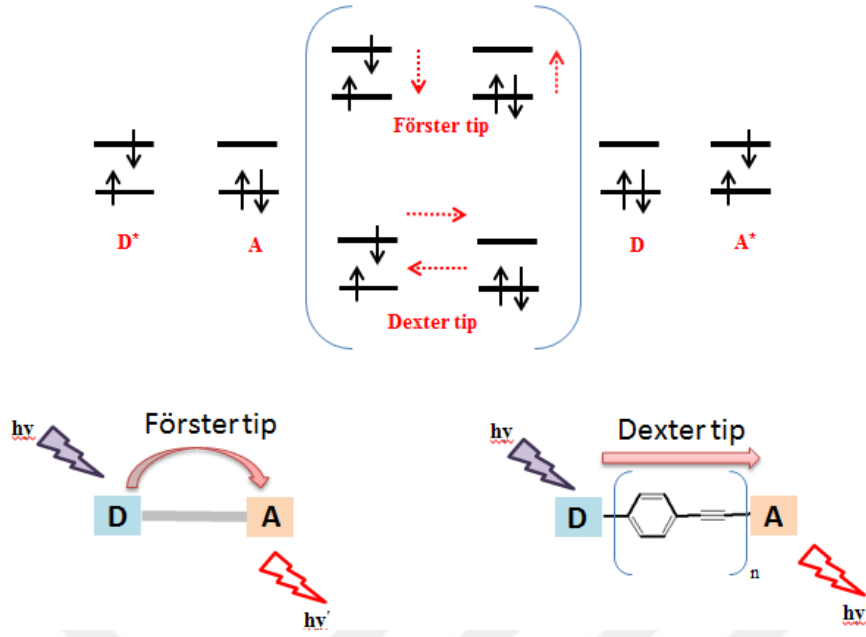


Şekil 9. ICT tipi sensörlerin spektral yer değiştirmeleri

Şekil 9' da gösterildiği üzere analit moleküler sisteme iki farklı yerden bağlanabilmektedir. Analitin moleküler sisteme hangi kısımdan bağlanacağını, sistemin elektron yük dağılımı belirlemektedir. Eğer reseptör birim, florofor grupla konjuge olarak elektronegativitesi yüksek yani elektron-verici bir grup içeriyorsa (örneğin amino grubu gibi), sistemin sahip olduğu bu fazla elektron yoğunluğunu azaltmak ve böylelikle daha kararlı bir hale gelmek için, bir katyon ile etkileşime girecektir. Bu etkileşim konjugasyonu azalmaya yol açacağından absorpsiyon spektrumunda maviye kayma gerçekleşir. Katyon, her zaman donör ile etkileşime girmez. Katyon akseptör grubuyla (örneğin karbonil grup), etkileşime girdiğinde, bu moleküler sistemin elektron çekici karakter özelliğini artırır ve absorpsiyon spektrumunda kırmızıya kayma gerçekleşir.

2.3.3. Enerji Transferi (ET)

Enerji Transferi, boyar madde moleküler sistemlerinde görülen bir diğer sinyal çeşitidir. Enerji-donör birim ile enerji-akseptör birimi arasında etkileşim uzaklığına göre, *elektronik enerji transferi (EET)* ve/veya *floresan rezonans enerji transferi (FRET)* olarak sınıflandırılmaktadır. Donör-kromofor (D), düşük dalgaboylarında absorpladığı enerjiyi, daha yüksek dalgaboylarında floresans yapan akseptöre (A) transfer eder. Bir başka deyişle, uyarılmış haldeki donör, enerji transferiyle akseptörün uyarılmasını sağlar.



Şekil 10. Förster tip (boşluk aracılığıyla) ve Dexter tip (bağ aracılığıyla) elektron transferinin gösterimi

Şekil 10' da, EET (bir diğer adıyla Dexter tipi transfer) ve FRET mekanizmaları şematik olarak gösterilmiştir. FRET tipi mekanizmada, uyarılmış haldeki donörün, LUMO orbitalinde bulundurduğu bir elektron, kararlı hale gelebilmek için tekrar HOMO orbitaline döner. Donör elektronunun LUMO' dan HOMO' ya geçmesi sırasında enerji açığa çıkar ve bu enerjiyi akseptör absorplar. Akseptör biriminin enerji absorplamasıyla, uyarılmış hale geçer ve HOMO' daki bir elektronu LUMO' ya geçer. FRET tipi mekanizmada, genellikle donör ve akseptör birimler, konjuge olmayan bağlayıcılarla birbirine bağlıdır ve bu yüzden akseptör ile donör orbitalleri birbiriyle etkileşime girmez. FRET mekanizması orbital etkileşimine bağlı olmadığı için, akseptör ve donör birim arasındaki uzaklığın 10-100 Å arasında olduğu moleküler sistemlerde görülmektedir. FRET tipi mekanizmanın gerçekleşmesi için donör-akseptör uzaklığının uygun olması yeterli değildir, akseptör tarafından absorbe edilen enerji bandının donörün emisyon dalgaboyu ile örtüşme göstermesi gerekir.

FRET tipi mekanizmanın tersine, Dexter tipi enerji transferinde, donör ve akseptör orbitallerinin doğrudan ya da dolaylı olarak birbiriyle etkileşime girmesi gereklidir. Bu tip mekanizma genellikle donör ve akseptör birimlerinin birbirine konjuge bağlayıcılarla bağlandığı sistemlerde görülür ve bu yüzden "bağ boyu" enerji transferi olarak adlandırılır. Dexter tipi enerji transferinde hem akseptörün hem donörün HOMO ve LUMO orbitalleri arasında bir elektron değişimi olur. Bu tip mekanizma, orbital etkileşimine bağlı olması

sebebiyle, akseptör ve donör birimlerinin birbirine olan uzaklığı $10A^\circ$ dan küçük olmalıdır.



2.4. Kuantum Kimyasal Metodlar

Kuantum kimyasının geçmişi, bilgisayarların gelişimine bağlı olarak 1980' lerin öncesine kadar uzanmaktadır. Bilgisayarlar zaman içinde, basit ve yararlı hesaplamaları mümkün kılacak kadar güçlendi ve yıllar boyunca kuantum kimyası için geliştirilen algoritmaları hesaplamaya başladı. Bu algoritmalar, optimize edilmiş Gauss temel setleri ve konfigürasyon etkileşim düzeltmelerinden Hartree-Fock enerjilerine ve dalga fonksiyonlarına kadar olan hesaplamaları kapsamaktadır [15].

Günümüzde, kuantum-kimyasal yöntemler hemen hemen tüm kimya dallarında ve kimya bilimlerinin yanı sıra fiziğin de birçok alanında ve yaşam bilimlerinde kullanılmaktadır. Teorik çalışmalar, moleküller ve yapıları hakkında kantitatif bilgi sağlamaya ek olarak, diğer moleküller ve çevreleriyle etkileşimleri, deneysel çalışmalarda ortaya çıkmayan moleküler süreçleri aydınlatmada büyük fayda sağlar [15].

2.4.1. Teorik Metodlar

Kuantum mekaniği, kendi içerisinde ab-initio, yarı-deneysel ve yoğunluk fonksiyoneli (DFT) olmak üzere üç yönetime ayrılır; ancak bu çalışmada, DFT yönteminin B3LYP metodu ve Lanl2dz temel seti kullanılması sebebiyle sadece bunlar hakkında kısa bir bilgi verilecektir.

2.4.1.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

DFT' nin ana fikri, elektronik sistemin enerjisinin, elektron olasılık yoğunluğu (ρ) açısından yazılabilmesidir (Borman, 1990). Bir başka deyişle, n tane elektronu bulunan bir sistem için, (r) aralıkta belirli bir noktadaki toplam elektronu gösterir. Elektronik enerji (E), bir $\rho(r)$ fonksiyonuna karşı gelen, $E(\rho)$ işareti ile gösterilen, elektron yoğunluk fonksiyonudur. Yoğunluk Fonksiyonel Teoride, fonksiyonlar elektron yoğunluğunun fonksiyonlarıdır.

DFT' nin elektronik enerjisi E , aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$$

E^T = kinetik enerji (elektronların hareketinden kaynaklanan)

E^V = potansiyel enerji (Çekirdek-elektron çekimlerine ve çekirdek çiftlerinin itmesinden kaynaklanan)

E^J = Elektron-elektron itmesinden kaynaklanan enerji

E^{XC} = Geriye kalan diğer elektron-elektron etkileşimlerini kapsayan enerjiyi ifade eder.

E^{XC} terimi genellikle “değişim” ve “korelasyon” olarak iki kısma ayrılır.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho)$$

2.4.1.2. B3LYP Metodu

Değişim ve korelasyon bileşenlerini düzeltme biçimiyle birbirinden ayrılan bir çok fonksiyon vardır. Yerel değişim ve korelasyon fonksiyonları sadece elektron spin yoğunluklarının değerlerini içerir. Slater and X α iyi bilinen yerel değişim fonksiyonlarıdır ve Vosko, Wilk ve Nusair (VWN) yaygın olarak kullanılan korelasyon fonksiyonudur.

Gradyan-düzeltilmeli fonksiyonlar hem elektron spin yoğunluklarının hem de gradyanlarının değerlerini içerir. Bu fonksiyonlar bazen literatürde yerel olmayanlar olarak da anılmaktadır. Popüler olan bir gradyan düzeltilmeli değişim fonksiyonu, 1988 yılında Becke tarafından önerilmiştir; yaygın olarak kullanılan gradyan düzeltilmeli bir korelasyon, Lee, Yang ve Parr'ın LYP işlevselliğidir. İki fonksiyonun kombinasyonu B-LYP yöntemidir. Perdew ayrıca Perdew 86 ve Perdew-Wang 91 olarak bilinen bazı önemli gradyan-düzeltilmeli korelasyon fonksiyonlarını önermiştir.

Değişim fonksiyonunu Hartree-Fock, yerel ve gradyan-düzeltilmeli değişimin doğrusal bir kombinasyonu olarak tanımlayan çeşitli hibrit fonksiyonları da mevcuttur. Bu hibrit fonksiyonlarının en iyi bilinenleri Becke' in üç parametrelili formülasyonudur; Buna dayalı hibrit fonksiyonları, B3LYP ve B3PW91 anahtar sözcükleriyle Gauss Programı'nda kullanılabilmektedir. Becke, kavramsal olarak E^{XC} olarak tanımlanan, DFT korelasyonunun yanı sıra Hartree-Fock ve DFT değişiminin bir karışımını içeren fonksiyonlar geliştirmiştir:

$$E^{XCHibrit} = C^{HF}E^{XHF} + C^{DFT}E^{XDFT}$$

Yukarıdaki eşitlikte “C” sabit değerleri göstermektedir. Örneğin, bir Becke tarzı üç parametrelili fonksiyonel aşağıdaki ifade ile tanımlanabilmektedir:

$$E^{XC}_{B3LYP} = E^X_{LDA} + C_0(E^X_{HF} - E^X_{LDA}) + C_X \Delta E^X_{B88} + E^C_{VWN3} + C_C(E^C_{LYP} - E^C_{VWN3})$$

Buradaki C_0 parametresi Hartree-Fock ve LDA yerel değişiminin her türlü karışımının kullanılmasına izin verir. Ek olarak, C_X parametresiyle, Becke' in LDA değişimine gradyan

düzeltilmesi de dahil edilir. Benzer şekilde, VWN3 lokal korelasyon fonksiyonel kullanılır ve isteğe bağlı olarak C_C parametresi üzerinden LYP korelasyon düzeltilmesi ile düzeltilebilir. B3LYP fonksiyonunda, parametre değerleri, G1 molekül kümesindeki atomizasyon enerjilerine, iyonlaşma potansiyellerine, proton afinitelerine ve birinci sıra atomik enerjilerine uygun olarak Becke tarafından belirlenen değerlerdir: $C_0=0.20$, $C_X=0.72$ ve $C_C=0.81$. Aynı katsayıların farklı işlevler ile iyi çalıştığı gerçeği, ilk kez Becke tarafından işaret edilen Hartree-Fock ve DFT değişiminin böyle bir karışımını kullanmak için altta yatan fiziksel gerekçeyi yansıtır.

2.4.1.3. Lanl2dz Temel Seti

Kuantum mekaniğinin moleküler elektronik yapıyı niceliksel olarak tanımlamak problemine kadar hemen hemen tüm uygulamaları, elektronik dalga fonksiyonunun daha sonra parametrelenmesi için uygun bir temelin seçilmesi ile başlar. Temel setin seçimi çok önemlidir, çünkü sonuçta yapılan hesaplamaların doğruluğunu etkiler.

Uzun zamandan beri, çekirdek (iç) orbitallerin çoğu durumda kimyasal bağlardaki değişikliklerden önemli ölçüde etkilenmediği bilinmektedir. Bu durum, “Etkin Çekirdek Potansiyeli (ECP)” yaklaşımının gelişmesini sağladı. ECP’ ler orbital değildir ama Hamilton modifikasyonudur, ve bu nedenle çok etkili bir hesaplama türüdür. Ayrıca, tüm elektron rölativistik hesaplamalar çok pahalı iken, rölativistik etkilerin ECP’ye dahil edilmesi çok kolaydır. Rölativistik etkiler, ağır atomların tanımlanmasında çok önemlidir ve ECP’ ler hesaplamaları basitleştirir ve aynı zamanda popüler olmayan relativistik ab initio paketleriyle daha doğru hale getirir. Çekirdek potansiyeller sadece doldurulmuş kabuklar için belirtilebilir. Elektronların geri kalanı (yani, valans elektronları) için, bir tanesi temel fonksiyonları sağlamak zorundadır [15].

2.4.2. Elektronik Parametreler

2.4.2.1. Global Tanımlayıcıların Hesaplanması

Kimyasal bir sistemin aktivitesi elektronegativite (X), kimyasal potansiyel (μ), sertlik (η) ve yumuşaklık (S) gibi elektrokimyasal özellikleriyle karakterize edilir. Bu özellikler, aşağıdaki eşitliklerle tanımlanmaktadır [16] :

$$X = -\mu = \frac{1}{2} (I + A) \text{ ve } \eta = \frac{1}{2} (I - A)$$

$$S = 1 / (2 \eta)$$

I : kimyasal bir sistemin, atomun, iyonun, molekülünün veya radikalın iyonlaşma potansiyeli

A : kimyasal bir sistemin, atomun, iyonun, molekülünün veya radikalın elektron afinitesi

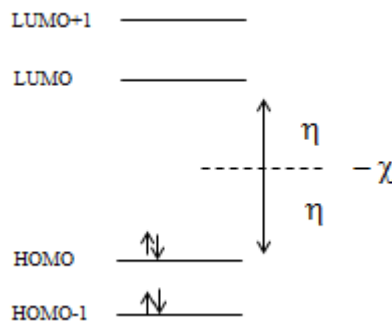
Frontier Orbital Enerjileri Koopmans Teoremine göre:

$$I = -\epsilon_{\text{HOMO}} \text{ ve } A = -\epsilon_{\text{LUMO}}$$

Her iki eşitlik dikkate alındığında elektronegativite, kimyasal potansiyel ve sertlik özelliklerinin aşağıdaki gibi HOMO-LUMO değerlerine bağlı olduğu görülür:

$$X = -\frac{1}{2} (\epsilon_{\text{HOMO}} + \epsilon_{\text{LUMO}}) = \mu \text{ ve } \eta = \frac{1}{2} (\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}) \text{ (Peters, Lanzilotta, Lemon, et al., 1998)}$$

Sertlik, kimyasal potansiyelin elektron sayısındaki değişim direncidir [17]. Bir kimyasal sistemin kararlılığı ve reaktivitesi ile ilişkilendirir. Elektronik kimyasal potansiyeli ne kadar büyükse, o kadar az stabil veya daha reaktif bileşiktir [18]. Sınır moleküler orbitaller temelinde, kimyasal sertlik HOMO ve LUMO arasındaki boşluğa karşılık gelir (Şekil 11).



Şekil 11. Sertlik ve Elektronegativite

Molekölün HOMO-LUMO seviyeleri arasındaki uzaklık arttıkça sertliğı artar; dolayısıyla sert moleküller geniş bir HOMO-LUMO haritasına sahiptir. Yumuşak moleküllerde ise HOMO-LUMO seviyeleri birbirine yakındır ve bu yüzden dar bir HOMO-LUMO haritası verirler.

HOMO enerjisi elektrofile karşı; LUMO enerjisi nükleofile karşı atak yeteneğı ile karakterize edilir. Sert/ yumuşak elektrofil/ nükleofil direkt olarak HOMO-LUMO orbital enerjileriyle ilgilidir. Sert elektrofiller yüksek LUMO enerjisine sahip iken yumuşak elektrofiller düşük LUMO enerjisine sahiptir. Sert nükleofiller ise bu durumun tersine düşük HOMO enerjisine sahip iken yumuşak nükleofiller yüksek HOMO enerjisine sahiptir [17].

Elektronik kimyasal potansiyel, bir molekölün elektronegatifliğınin negative işaretlisi olarak tanımlanır. Fiziksel olarak μ , bir denge sisteminden elektronların kaçma eğilimini tanımlar.

2.4.2.2. Elektrofilitite İndeksi (ω)

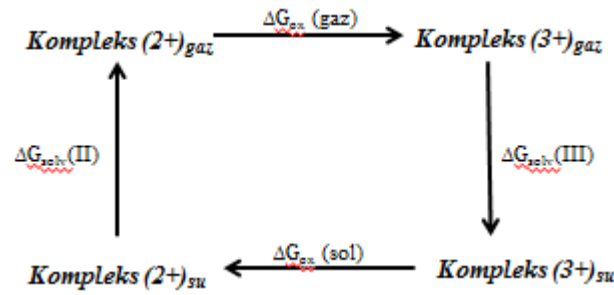
Parr et al. elektrofilitite (ω) kavramını kimyasal sertlik (η), kimyasal yumuşaklık (S) ve kimyasal potansiyel gibi küresel bir reaktivite endeksi olarak tanımlamıştır. Bu yeni reaktivite endeksi, sistem ortamdan ek bir elektronik yük (ΔN) kazandığında enerjideki dengeyi ölçmektedir.

Elektrofilitite indeksi aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır :

$$\omega = \mu^2 / 2 \eta$$

2.4.3. İndirgenme Potansiyel Hesabı

Gibbs Enerji değeri, Born- Haber çevrimi aracılığıyla aşağıda verilen çevrimle bulunmaktadır:



Şekil 12. Kompleks molekülün Born-Haber Diyagramı

Şekil 12’ de gösterilen $\Delta G_{\text{solv}}(\text{II})$ ve (III) sembolleri yükseltgenme tepkimesinin serbest solvasyon enerjisini ve $\Delta G_{\text{ox}}(\text{g})$ sembolü ise gaz fazındaki oksidasyon reaksiyonunun serbest enerji değişimini tanımlamaktadır. Born-Haber çevrimine göre aşağıdaki eşitlik yazılmaktadır:

$$\Delta G_{\text{ox}}(\text{sol}) = \Delta G_{\text{solv}}(\text{II}) + \Delta G_{\text{ox}}(\text{g}) + \Delta G_{\text{solv}}(\text{III})$$

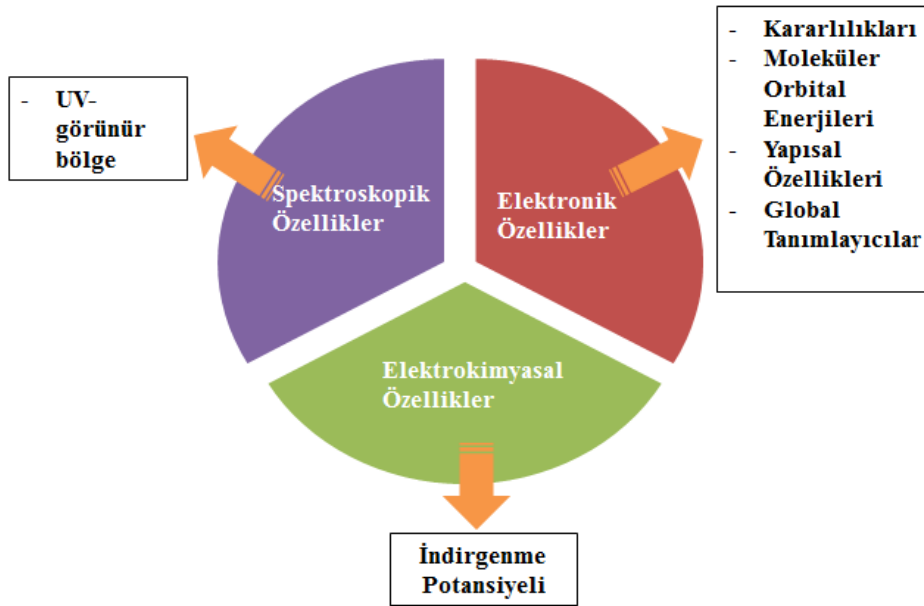
Fc- benzimidazol tabanlı komplekslerin indirgenme- yükseltgenme enerji değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmaktadır:

$$E = \frac{\Delta G}{-nF}$$

E indirgenme enerji değeri, ΔG gibbs enerji değeri, Reaksiyona dahil olan elektron sayısı 1 olduğundan, $n=1$, ve F ise Faraday sabitidir (96500 C) ve buradan redoks potansiyel değeri hesaplanır (Standart basınç : 1atm).

3. ÇALIŞMA PLANI

Hesaplamalarda, Gaussian 09 (Frisch vd. 2009) programı kullanılmıştır. Sensörün canlı sistemlerde de çalışması amaçlandığından, hesaplamalar hem gaz hem de su fazında yapılmıştır. Çalışmanın ilk basamağında metod belirlenmesi gerekmektedir. Bu tez çalışması, TÜBİTAK 1001 programı 211T028 nolu proje konusu ile örtüşmektedir. Bu nedenle, ilgili Tübitak projesi ve belirtilen literatürde [19] yapılan çalışmalara göre deneysel olarak sentezlenmiş ve X-ray yapısı bilinen ferrosen-BODIPY kompleksi metod belirleme basamağından tespit edilmiştir. Adı geçen projede, DFT metodları olan B3LYP, M06, PBE1PBE, B3P86 hibrit metodların her biri ile ayrı ayrı hem gaz fazında hem de toluen fazında çalışılmıştır. Deneysel veriye en yakın sonucun B3LYP/ LanL2DZ temel seti ile ulaşıldığı bulunmuştur. Dolayısıyla bu tezde tüm hesaplamalar DFT metodunun B3LYP/ LanL2DZ temel seti ile yapılmıştır. Şekil 13’ te çalışma planı sunulmaktadır.



Şekil 13. Çalışma planı şematik gösterimi

Yöntem seçimine karar verildikten sonra çalışmaya, tasarlanan FcUB ve M-FcUB (Şekil 1) yapılarının elektronik özellikleri ile başlanmıştır. Bu kapsamda, hesaplamalar gaz ve su fazlarında geometri optimizasyonu ve frekans hesaplamaları ile devam etmiştir.

Optimizasyon ve frekans hesaplamaları için su fazı için, “ # opt freq b3lyp/lanl2dz scrf=(solvent=water) geom=connectivity” ve gaz fazı için “ # opt freq b3lyp/lanl2dz geom=connectivity” anahtar kelimeleri kullanılmıştır. Su ortamında yapılan hesaplamalarda PCM (Polarizable Continuum Model) modeli kullanılmıştır. Optimizasyon ve frekans hesaplamalarıyla, global minimum noktasındaki metal iyon içeren ve içermeyen yapıların, kompleksleşme tepkimelerine ait enerji, gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropi değerleri bulunarak, kompleks kararlılıkları yorumlanmıştır. Daha sonra, elektron transferlerinin açıklanabilmesi için, HOMO-LUMO enerji değerleri ile bant aralığı hesaplanıp, HOMO-LUMO orbital haritaları oluşturulmuştur. Diğer taraftan, her kompleksin gaz ve su fazındaki yapısal özellikleri incelenmiştir. Bağ uzunlukları, bağ açıları ve dipol momentleri Mercury 3.6 (Build RC6) programı ile hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerde son olarak, kompleks yapılarının reaktivitesini açıklamada önemli bir parametre olan global tanımlayıcılar ele alınmıştır. Global tanımlayıcılar içerisinde kimyasal sertlik/ yumuşaklık, elektronegatiflik, elektrofilite indeksi ve kimyasal potansiyel değerleri 2.4.2.1’ deki eşitliklere göre hesaplanmıştır.

Çalışmanın ikinci yarısında, metal iyonu içeren ve içermeyen kompleks yapılarının elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. İndirgenme potansiyel değerleri 2.4.3.’ te verilen Born-Haber çevrimi ile hesaplanmıştır. Hesaplama ile ilgili detaylı bilgi Ek 12’ de verilmektedir.

Son olarak, tasarlanan komplekslerin spektroskopik özellikleri incelenmiştir. Absorbsiyon spektrumların çıkartılması için hem temel hem uyarılmış moleküller için enerji hesaplaması yapılmıştır. Komplekslerin maksimum absorpsiyon dalga boyları (λ_{max}) değerleri bulunmuştur. UV-görünür bölge absorpsiyon hesaplamalarında time-dependent (td) yönteminde su faz için, “ # td=(nstates=12) b3lyp/lanl2dz scrf=(solvent=water) Geom=Check Guess=Read” ve gaz fazı için “ # td=(nstates=12) b3lyp/lanl2dz Geom=Check Guess=Read” anahtar kelimeleri kullanılmıştır.

Tüm bu çalışmaların sonucunda, tasarlanan sensörün, hangi metal iyon/ iyonları ile çalışabileceği ve hangi metal iyon/ iyonlarına daha duyarlı olabileceği belirtilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu kısımda, metal iyonları içeren ve içermeyen yapılara ait gaz ve su fazında yapılan hesaplama sonuçları, Bölüm 3’ te verilen çalışma planı doğrultusunda beş ana başlık altında incelenmiştir.

4.1. Elektronik Özellikler

Tasarlanan komplekslerin, kararlılıkları, moleküler orbital enerjileri, yapısal özellikleri ve global tanımlayıcıları hesaplanarak elektronik özellikleri incelenmiştir.

4.1.1. Metal İyonları ile Kompleks Kararlılıkları

Hesaplamalara ilk olarak geometri optimizasyonu ve frekans hesaplamalar ile başlanmıştır. Geometri optimizasyonu ile metal içeren ve içermeyen yapılar hem su hem gaz fazında minimum enerjili hale getirildikten sonra metal iyonları ile kompleksleşme tepkimelerinden elde edilen gibbs serbest enerjileri, entalpi, entropi ve enerji değerleri Tablo 1’ de sunulmuştur.

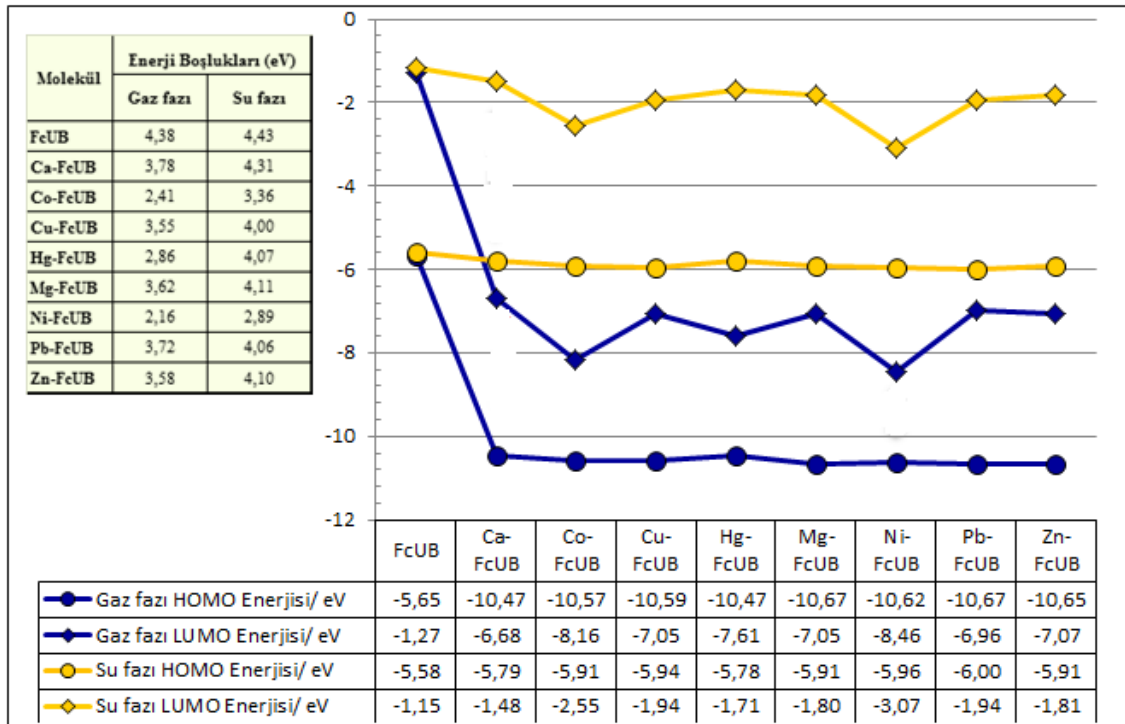
Tablo 1. Kompleksleşme tepkimelerinin enerjetikleri (kcal/mol).

Yapılar	Gaz Fazı				Su Fazı			
	$\Delta E_{\text{komp.}}$	$\Delta G_{\text{komp.}}$	$\Delta H_{\text{komp.}}$	$\Delta S_{\text{komp.}}$	$\Delta E_{\text{komp.}}$	$\Delta G_{\text{komp.}}$	$\Delta H_{\text{komp.}}$	$\Delta S_{\text{komp.}}$
Ca-FcUB	-229,36	-217,34	-228,18	-0,036	-24,15	-9,76	-22,47	-0,043
Mg-FcUB	-330,30	-315,48	-328,26	-0,043	-63,02	9,09	-80,48	-0,300
Hg-FcUB	-304,59	-292,39	-303,57	-0,037	-4,88	8,47	-3,92	-0,042
Cu-FcUB	-397,53	-325,28	-396,83	-0,240	-172,76	-99,28	-171,73	-0,243
Co-FcUB	-411,35	-338,83	-410,32	-0,240	-117,11	-99,83	-114,90	-0,051
Zn-FcUB	-365,21	-292,94	-364,09	-0,239	-61,58	11,79	-60,26	-0,242
Pb-FcUB	-256,62	-183,85	-256,05	-0,242	-95,13	-80,80	-93,36	-0,042
Ni-FcUB	-448,38	-376,01	-447,07	-0,238	-140,75	-122,19	-138,12	-0,053

Tablo 1’ de metal iyonları ile kompleksleşme tepkimelerine ait gibbs serbest enerji değişimleri incelendiğinde, en istemli kompleksin, su fazında -122,19 kcal/ mol ve gaz fazında -376,01 kcal/ mol değerleriyle Ni-FcUB kompleksine ait olduğu görülmektedir. FcUB’ nin diğer metal iyonları ile kompleksleşme isteği su fazı için $Ni^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Hg^{2+}$; gaz fazı için ise $Ni^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Mg^{2+} > Zn^{2+} > Hg^{2+} > Ca^{2+} > Pb^{2+}$ sırasında azalmaktadır. Gerek gaz fazında olsun gerekse su fazında olsun, metal iyonları ile kompleksleşme tepkime entalpi ve entropi değerleri negatiftir. Gaz fazında tüm kompleksleşme tepkimelerine ait entalpi, entropi ve gibbs enerji değerlerinin negatif değerde olması, tepkimelerin düşük sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermektedir. Su fazında Mg^{2+} , Hg^{2+} ve Zn^{2+} iyon kompleksli tepkimelerinin ΔG değerleri pozitif iken entalpi ve entropi değerlerinin negatif bulunması bu iyonlara ait tepkimelerin yüksek sıcaklıkta istemsiz olduğunu göstermektedir.

4.1.2. Moleküler Orbital Enerjiler

Su ve gaz fazına ait HOMO-LUMO enerjileri ve bant aralık değerleri Şekil 14’ te verilmiştir.

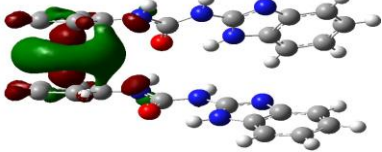
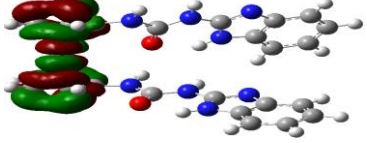
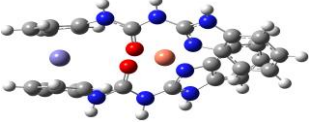
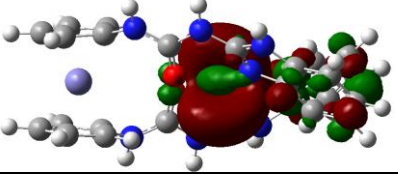
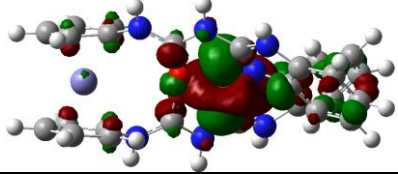
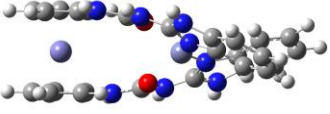
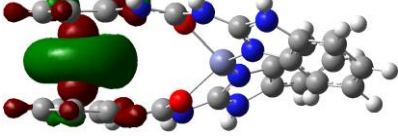
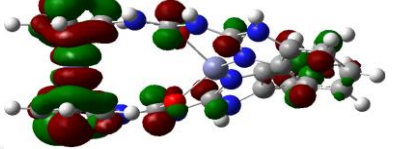
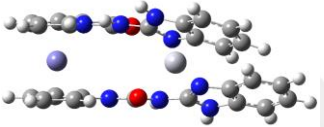
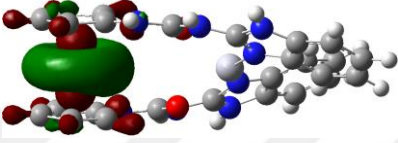
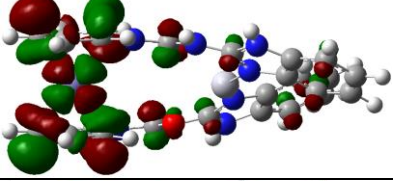
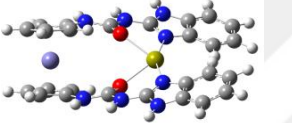
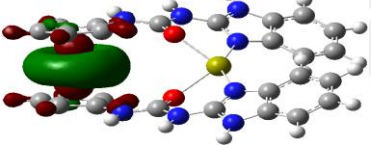
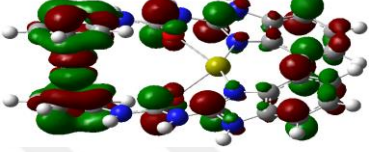
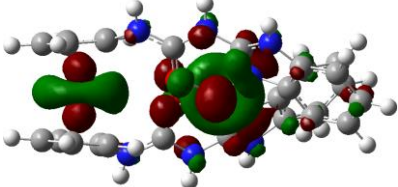
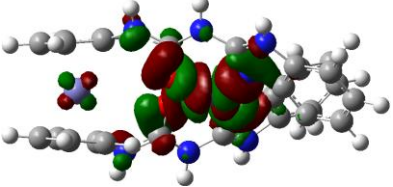
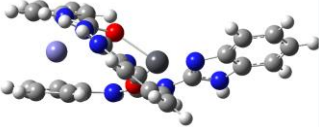
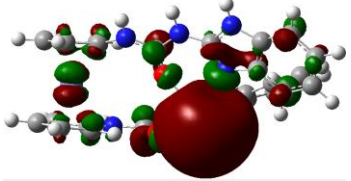
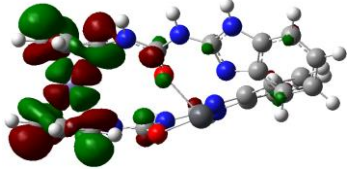
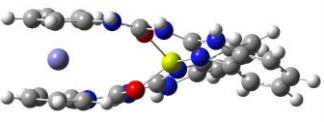
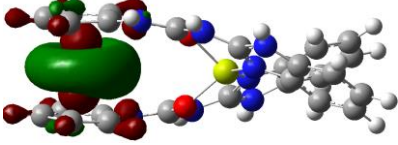
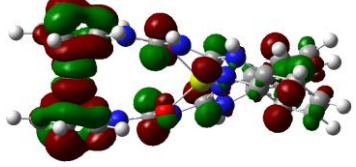
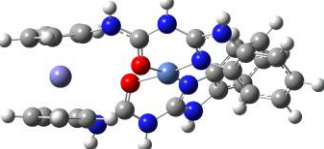
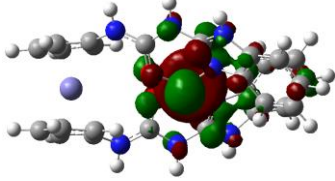
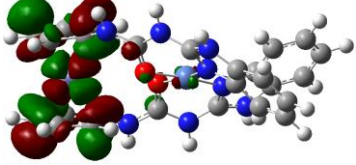


Şekil 14. HOMO-LUMO enerjileri ve bant aralıkları (eV)

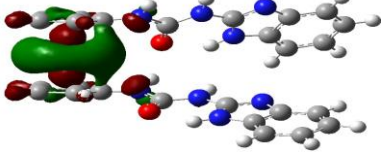
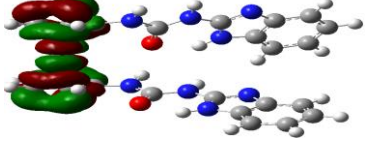
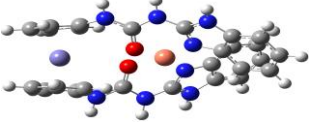
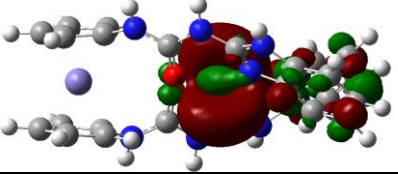
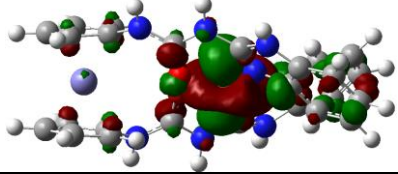
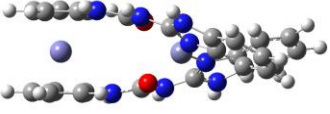
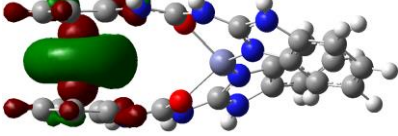
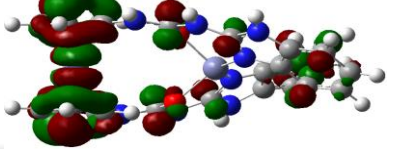
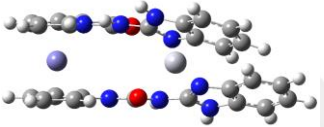
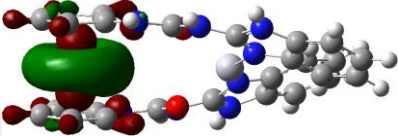
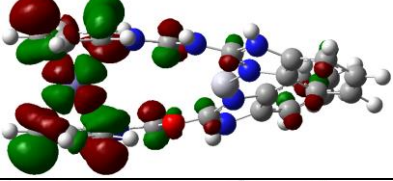
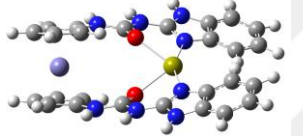
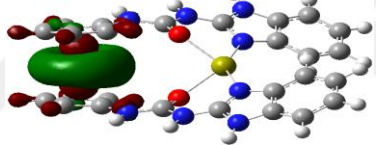
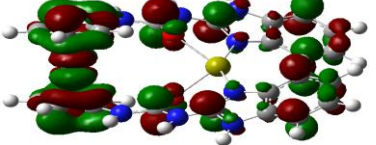
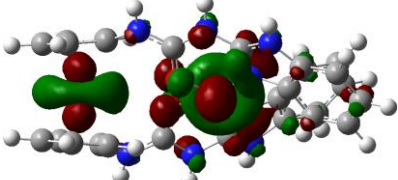
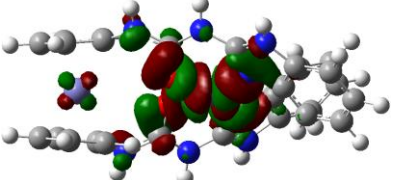
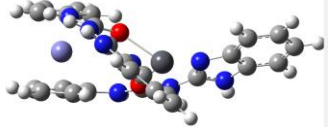
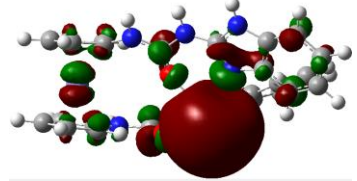
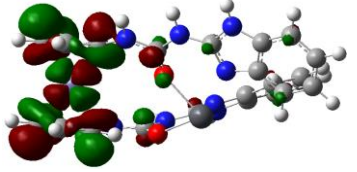
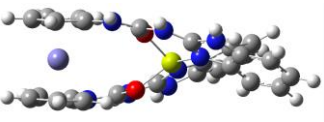
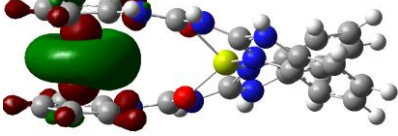
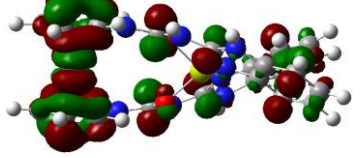
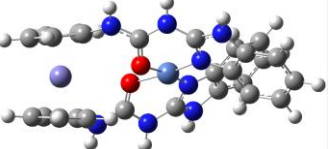
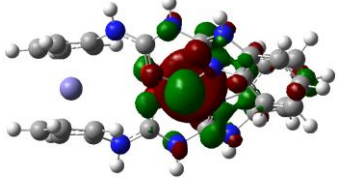
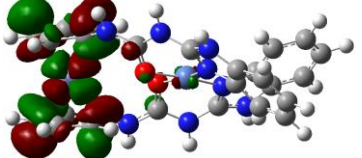
Hesaplanan HOMO ve LUMO enerji değerleri, gaz fazından su fazına geçildiğinde artmaktadır; fakat bant aralık değerlerinde bk bir değişim yoktur. Gerek gaz, gerekse su fazında olsun, tüm metal iyonlar için HOMO enerji değerleri birbirine yakın iken, metal iyonuna bağlı değişimler LUMO enerji seviyelerinde görülmektedir.

Şekil 14' te verilen bant aralığı değerleri incelendiğinde, gaz fazından su fazına geçildiğinde, bant enerji değerleri yaklaşık 0,04 ile 1,21 eV artmaktadır. FcUB yapısının bant aralığı su fazında 4,43 eV; gaz fazında 4,38 eV olup her iki fazda da diğer metal iyon komplekslerine kıyasla daha büyüktür. FcUB yapısı metal iyonlarıyla kompleksleştiiğinde bant aralığı gaz fazında 0,59- 2,22 eV; su fazında 0,12- 1,55 eV aralığında azalmaktadır. HOMO- LUMO enerji farkı büyüklüğü, kararlılıkla doğrudan ilişkili olması sebebiyle, FcUB yapısına metal iyonu eklenmesi ile kompleks kararlılığında bir azalmaya yol açtığı söylenebilir. Su fazı için bant enerji büyüklüğü $FcUB > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Zn^{2+} > Hg^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ sırasında azalırken gaz fazı için $FcUB > Ca^{2+} > Pb^{2+} > Mg^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Hg^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ sırasındadır. Metal iyonu içeren yapılarda en kararlı kompleksi, su ve gaz fazında sırasıyla 4,31 eV' lik ve 3,78 eV' lik enerji değerleri ile Ca^{2+} iyonu oluşturmaktadır. Düşük bant aralığına sahip kompleks yapısı ise her iki fazda da Ni^{2+} metal iyonlu komplekse aittir. Ni-FcUB yapısının su fazındaki enerji boşluğu 2,89 eV iken gaz fazında 2,16 eV' dir. Bu HOMO-LUMO enerji farkındaki düşüş Ni^{2+} iyonunun yapı ile konjugasyonun arttığını belirtmektedir.

Tablo 2. Gaz fazı için homo-lumo haritaları

Molekül	HOMO	LUMO
 FcUB		
 Cu- FcUB		
 Zn- FcUB		
 Hg- FcUB		
 Ca- FcUB		
 Co- FcUB		
 Pb- FcUB		
 Mg- FcUB		
 Ni- FcUB		

Tablo 3. Su fazı için homo-lumo haritaları

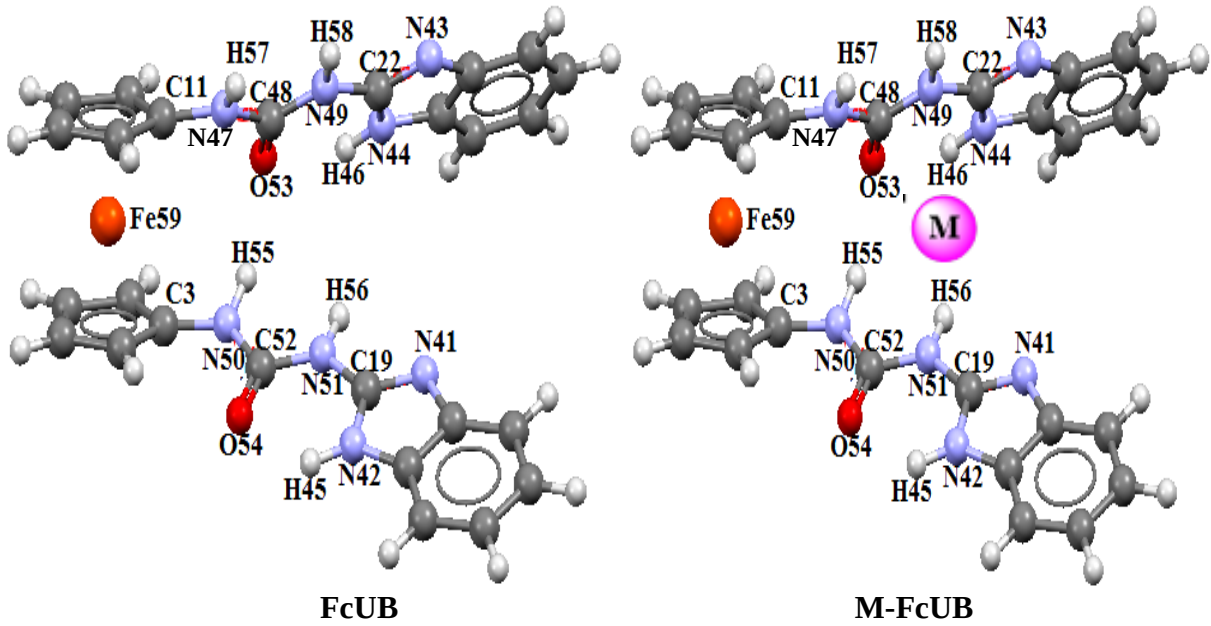
Molekül	HOMO	LUMO
 FcUB		
 Cu- FcUB		
 Zn- FcUB		
 Hg- FcUB		
 Ca- FcUB		
 Co- FcUB		
 Pb- FcUB		
 Mg- FcUB		
 Ni- FcUB		

Nitekim, Tablo 2 ve Tablo 3' te gaz ve su fazına ait HOMO-LUMO moleküler orbitaller incelendiğinde, Co^{2+} , Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının komplekslerinde diğer metal iyonlarından farklı olarak, HOMO' daki orbitallerin bağlayıcı bölgede yer aldığı görülmektedir. Genel olarak, metalsiz yapının HOMO ve LUMO orbitalleri ferrosen yapısı üzerinde olduğu, sisteme metal iyonu girdiğinde ise HOMO-LUMO orbitallerinin bağlayıcı bölgesine kaydığı görülmektedir. Moleküler orbitaller Co^{2+} , Pb^{2+} ve Ni^{2+} metal komplekslerinde bağlayıcı üzerine, Cu^{2+} kompleksinde ise benzimidazol üzerine kaymaktadır.

4.1.3. Yapısal Özellikler

4.1.3.1. Bağ Uzunlukları

Şekil 15' ta hesaplanan, optimize edilmiş yapılarıdaki atomlar numaralandırılmış ve seçilen bağ uzunlukları gaz fazı için Tablo 4 ve su fazı için Tablo 5' te verilmiştir.



Şekil 15. Hesaplanan yapıların atom numaraları

Tablo 4. Gaz fazı bağ uzunlukları (Å)

Bağ Uzunluğu	FcUB	Ca-FcUB	Co-FcUB	Cu-FcUB	Hg-FcUB	Mg-FcUB	Ni-FcUB	Pb-FcUB	Zn-FcUB
C11-N47	1,425	1,428	1,445	1,442	1,427	1,430	1,444	1,435	1,429
N47-H57	1,014	1,015	1,017	1,017	1,015	1,016	1,017	1,017	1,016
N47-C48	1,378	1,354	1,348	1,350	1,354	1,348	1,347	1,356	1,349
C48-N49	1,388	1,405	1,393	1,398	1,413	1,403	1,395	1,398	1,407
N49-H58	1,015	1,015	1,016	1,016	1,015	1,015	1,016	1,015	1,015
N49-C22	1,400	1,400	1,404	1,401	1,392	1,398	1,402	1,396	1,395
C22-N44	1,385	1,376	1,368	1,368	1,373	1,370	1,367	1,376	1,369
C22-N43	1,329	1,348	1,354	1,353	1,351	1,353	1,353	1,341	1,351
N44-H46	1,013	1,013	1,013	1,014	1,013	1,013	1,014	1,013	1,013
C3-N50	1,412	1,428	1,444	1,442	1,427	1,430	1,444	1,428	1,429
N50-H55	1,022	1,015	1,017	1,071	1,015	1,016	1,017	1,016	1,016
N50-C52	1,377	1,354	1,348	1,350	1,354	1,348	1,347	1,350	1,349
C52-N51	1,398	1,405	1,396	1,398	1,413	1,403	1,395	1,403	1,407
N51-H56	1,014	1,015	1,016	1,016	1,015	1,015	1,016	1,015	1,015
N51-C19	1,396	1,400	1,402	1,401	1,392	1,398	1,402	1,394	1,395
C19-N42	1,384	1,376	1,365	1,368	1,373	1,370	1,367	1,372	1,369
C19-N41	1,332	1,348	1,359	1,353	1,351	1,353	1,353	1,352	1,351
N42-H45	1,016	1,013	1,014	1,014	1,013	1,013	1,014	1,013	1,013
C48-O53	1,275	1,272	1,281	1,278	1,271	1,277	1,283	1,281	1,278
C52-O54	1,266	1,272	1,276	1,278	1,271	1,277	1,283	1,273	1,278
O53-M*	-	2,284	1,898	1,963	2,364	1,948	1,872	2,291	2,022
O54-M*	-	2,284	1,898	1,963	2,364	1,948	1,872	2,297	2,022
N43-M*	-	2,452	1,961	1,997	2,251	2,056	1,914	2,510	2,018
N41-M*	-	2,452	1,963	1,997	2,251	2,056	1,914	2,382	2,018

M* : Metal iyonlarını göstermektedir.

Tablo 5. Su fazı bağ uzunlukları (Å)

Bağ Uzunluğu	FcUB	Ca-FcUB	Co-FcUB	Cu-FcUB	Hg-FcUB	Mg-FcUB	Ni-FcUB	Pb-FcUB	Zn-FcUB
C11-N47	1,414	1,418	1,438	1,437	1,417	1,422	1,438	1,425	1,421
N47-H57	1,015	1,015	1,016	1,017	1,015	1,016	1,017	1,016	1,016
N47-C48	1,374	1,366	1,353	1,353	1,367	1,355	1,350	1,359	1,357
C48-N49	1,398	1,398	1,387	1,389	1,405	1,395	1,385	1,390	1,397
N49-H58	1,015	1,015	1,016	1,016	1,015	1,016	1,016	1,015	1,016
N49-C22	1,391	1,391	1,397	1,394	1,387	1,389	1,394	1,388	1,386
C22-N44	1,382	1,382	1,367	1,367	1,379	1,372	1,365	1,375	1,371
C22-N43	1,339	1,342	1,353	1,354	1,343	1,349	1,353	1,343	1,348
N44-H46	1,016	1,013	1,014	1,014	1,013	1,013	1,014	1,014	1,013
C3-N50	1,414	1,418	1,438	1,437	1,417	1,422	1,438	1,422	1,421
N50-H55	1,015	1,015	1,016	1,017	1,015	1,016	1,017	1,016	1,016
N50-C52	1,374	1,366	1,353	1,353	1,367	1,355	1,350	1,354	1,357
C52-N51	1,398	1,398	1,387	1,389	1,405	1,395	1,385	1,392	1,398
N51-H56	1,015	1,015	1,016	1,016	1,015	1,016	1,016	1,016	1,016
N51-C19	1,391	1,391	1,397	1,394	1,387	1,389	1,394	1,388	1,386
C19-N42	1,382	1,382	1,367	1,367	1,379	1,372	1,365	1,371	1,371
C19-N41	1,339	1,342	1,353	1,354	1,343	1,349	1,353	1,354	1,348
N42-H45	1,016	1,013	1,014	1,014	1,013	1,013	1,014	1,014	1,013
C48-O53	1,269	1,267	1,280	1,280	1,267	1,274	1,284	1,281	1,274
C52-O54	1,269	1,267	1,280	1,280	1,267	1,274	1,284	1,276	1,274
O53-M*	-	2,399	1,910	1,960	2,620	1,995	1,874	2,302	2,100
O54-M*	-	2,399	1,910	1,960	2,620	1,995	1,874	2,321	2,100
N43-M*	-	2,553	1,958	1,992	2,361	2,101	1,913	2,530	2,056
N41-M*	-	2,553	1,958	1,992	2,361	2,101	1,913	2,401	2,056

M* : Hesaplanan metal iyonlarını göstermektedir.

Tablo 4 ve Tablo 5 incelendiğinde gaz fazında optimize olan moleküllerin bağ uzunluklarında önemli bir farklılık görülmemektedir. Ancak, metalsiz yapıya metal iyonu girmesiyle, bağlayıcı gruptaki oksijen ve azot atomlarının metal iyonları ile yaptığı bağ uzunluklarında az bir fark bulunmuştur. Gaz fazında Ca^{2+} , Hg^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının, bağlayıcı gruptaki elektronegatif atomlarla yapmış olduğu bağın uzunlukları aynı fazdaki diğer metallerle karşılaştırıldığında daha fazladır. Örneğin, gaz fazında, bağlayıcı gruptaki oksijen atomu (O53) ile Ca^{2+} atomu arasındaki bağ uzunluğu 2,284 Å, Hg^{2+} atomu arasındaki bağ uzunluğu 2,364 Å ve Pb^{2+} atomu arasındaki bağ uzunluğu 2,291 Å iken diğer metal atomlarıyla arasındaki bağ uzunluğu 1,872 ile 2,022 Å aralığındadır. Su fazında ise aynı oksijen atomunun (O53) Ca^{2+} , Hg^{2+} ve Pb^{2+} metal atomlarıyla yapmış olduğu bağ uzunlukları sırasıyla 2,399 Å, 2,620 Å ve 2,302 Å şeklinde olup gaz fazına göre daha uzundur. Bu durum solvasyon etkisiyle açıklanabilir. Gaz fazında, benzimidazol grubundaki azot atomu (N43) ile Ca^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonları arasındaki bağ uzunlukları 2,018 ile 2,452 Å arasındayken Co^{2+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} metal iyonlarının aynı atom (N43) ile yapmış olduğu bağın uzunluğu 2,0 Å' dan küçüktür. Su fazında ise Ca^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonları ile N43 atomu arasındaki bağ uzunluğu 2,056 ile 2,553 Å arasındayken Co^{2+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} metal iyonlarının aynı atom (N43) ile yapmış olduğu bağın uzunluğu gaz fazındaki gibi 2,0 Å' dan küçüktür.

4.1.3.2. Bağ Açıları

Hesaplanan metal komplekslerin bağ açıları, gaz fazında Tablo 6’ da ve su fazında ise Tablo 7’ de sunulmaktadır.

Tablo 6. Gaz fazı bağ açıları

Bağ Açısı	FcUB	Ca-FcUB	Co-FcUB	Cu-FcUB	Hg-FcUB	Mg-FcUB	Ni-FcUB	Pb-FcUB	Zn-FcUB
C11-Fe-C3	109,4	133,6	134,6	133,3	130,8	131,6	133,1	128,9	130,5
C11-N47-C48	126,4	125,9	122,7	124,1	126,0	125,6	123,8	129,0	125,9
N47-C48-N49	114,6	116,3	121,7	120,7	115,2	117,5	121,2	114,8	116,7
C48-N49-C22	125,5	125,0	120,2	122,0	125,9	123,5	119,6	125,9	124,2
N49-C22-N43	122,1	119,9	121,7	126,5	128,5	126,7	125,8	127,2	127,1
N49-C22-N44	123,8	127,9	126,8	122,3	120,6	121,2	122,8	120,4	121,4
C3-N50-C52	124,7	125,9	123,3	124,1	126,0	125,6	123,8	125,3	126,9
N50-C52-N51	113,6	116,3	121,6	120,1	115,2	117,5	121,2	116,8	116,7
C52-N51-C19	124,7	125,0	120,2	120,7	125,9	123,5	119,6	124,1	124,2
N51-C19-N41	122,7	128,0	126,5	126,5	128,4	126,9	125,8	128,1	127,1
N51-C19-N42	123,3	119,9	121,9	122,0	120,6	121,2	122,8	120,1	121,4
N47-C48-O53	124,0	123,3	120,2	121,5	123,5	122,8	120,8	123,6	122,9
O53-C48-N49	121,4	120,4	118,1	118,4	121,2	119,6	118,0	121,6	120,4
N50-C52-O54	124,6	123,3	120,0	121,5	123,5	122,9	120,8	123,1	122,9
O54-C52-N51	121,8	120,4	118,3	118,4	121,2	119,6	118,0	120,1	120,4
O53-M*- O54	-	86,58	79,44	78,18	81,46	92,31	81,16	74,49	89,65
O53-M*- N43	-	74,10	85,91	84,41	78,62	87,06	86,77	72,30	88,31
N43-M*- N41	-	149,22	108,82	113,15	149,58	129,27	105,38	104,13	131,92
O54-M*- N41	-	74,09	85,79	84,41	78,62	87,07	86,76	74,65	88,31

M* : Metal iyonlarını göstermektedir.

Tablo 6 ve Tablo 7’ deki veriler incelendiğinde FcUB yapısındaki Fe atomu ile ferrosenin aromatik halkasındaki bağlayıcı grup ile bağlanan karbon atomları (C11 ve C3) arasındaki bağ açısı (C11-Fe-C3) gaz ve su fazlarında sırasıyla 109,4° ve 109,3°’ dir.

FcUB yapısının metal atomlarıyla kompleksleşmesinin sonucunda C11-Fe-C3 bağ açısında genişleme görülmektedir; bu açı, gaz fazında 133,6° değeriyle Ca-FcUB yapısında en büyük, 128,9° değeriyle Pb-FcUB yapısında en küçüktür. Su fazında ise bu değerler Ca-FcUB yapısında 132,1° ve Pb-FcUB için 128,2°'dir. Su fazında Co-FcUB ve Cu-FcUB yapılarında C11-Fe-C3 bağ açısı 133,9°'ye kadar genişlemektedir.

Tablo 7. Su fazı bağ açıları

Bağ Açısı	FcUB	Ca-FcUB	Co-FcUB	Cu-FcUB	Hg-FcUB	Mg-FcUB	Ni-FcUB	Pb-FcUB	Zn-FcUB
C11-Fe-C3	109,3	132,1	133,9	133,9	129,1	130,2	133,3	128,2	129,1
C11-N47-C48	125,7	125,7	122,6	123,0	125,9	125,4	122,9	116,4	125,6
N47-C48-N49	114,2	114,7	121,0	120,3	113,8	116,4	121,2	124,9	115,8
C48-N49-C22	124,7	125,4	120,4	120,9	125,8	123,5	119,9	128,3	124,2
N49-C22-N43	122,9	128,0	126,1	126,4	128,3	126,8	125,7	119,7	127,3
N49-C22-N44	123,6	119,5	122,3	122,2	120,2	121,1	122,8	128,3	121,0
C3-N50-C52	125,8	125,7	122,6	123,0	125,9	125,4	122,9	114,5	125,6
N50-C52-N51	114,2	114,7	121,0	120,3	113,8	116,4	121,2	126,5	115,8
C52-N51-C19	124,7	125,4	120,4	120,9	125,8	123,5	119,9	127,6	124,2
N51-C19-N41	122,9	128,0	126,1	126,4	128,3	126,8	125,7	120,0	127,3
N51-C19-N42	123,6	119,5	122,3	122,2	120,2	121,1	122,8	120,0	121,0
N47-C48-O53	124,1	123,2	120,0	120,5	123,7	122,8	120,0	123,3	122,9
O53-C48-N49	121,7	122,1	119,0	119,1	122,4	120,8	118,8	122,2	121,3
N50-C52-O54	124,1	123,2	120,0	120,5	123,7	122,8	120,0	122,7	122,9
O54-C52-N51	121,7	122,1	119,0	119,1	122,4	120,8	118,8	120,9	121,3
O53-M*- O54	-	78,57	80,96	78,53	82,54	87,70	81,67	75,01	84,56
O53-M*- N43	-	70,47	85,77	84,29	72,19	84,32	86,61	72,58	84,87
N43-M*- N41	-	157,78	107,54	112,65	155,26	136,10	105,15	102,60	139,21
O54-M*- N41	-	70,47	85,77	84,29	72,19	84,32	86,61	74,86	84,87

M* : Metal iyonlarını göstermektedir.

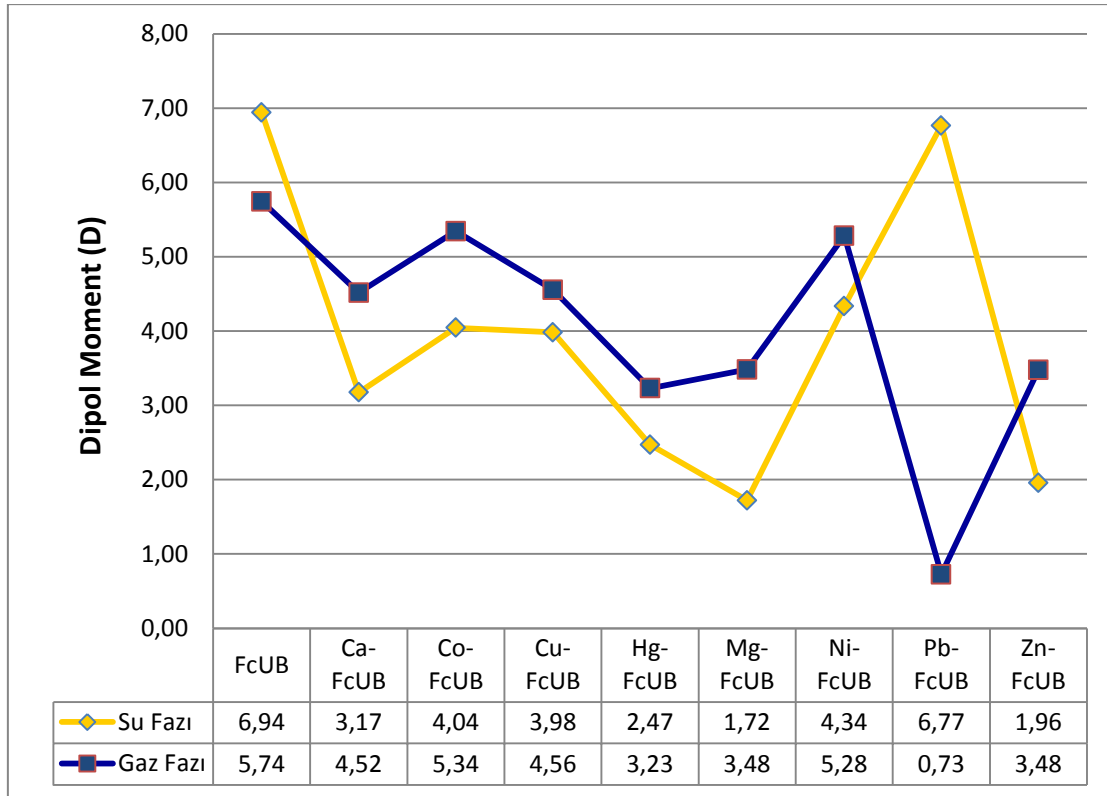
Ferrosen birimiyle bağlayıcı grup atomları (C11-N47-C48) arasındaki bağ açısı FcUB yapısı için gaz fazında 126,4° ve su fazında 125,7° olup yapının metal atomlarıyla kompleksleşmesi sonucunda gazında bu açıda 0,4°- 3,7° arasında daralma görülmekte iken

Pb-FcUB yapısında bu açıda yaklaşık $2,6^\circ$ genişleme görülmektedir. Su fazında ise C11-N47-C48 bağ açısı Ca-FcUB' da değişmezken, Hg-FcUB yapısında $0,2^\circ$ genişlemekte ve diğer metal komplekslerinde daralmaktadır. Su fazında C11-N47-C48 açısında en fazla daralmayı $9,3^\circ$ ile Pb-FcUB kompleksi göstermekte iken diğer metal komplekslerinde bu açı $0,1^\circ$ - $3,1^\circ$ arasında daralma göstermektedir.

Üre molekülündeki oksijen atomu, benimidazol molekülündeki azot atomu ve metal atomu arasında kalan bağ açısı (O53-M*- N43) incelendiğinde Pb-FcUB hariç metal komplekslerde bu açının, gaz fazında su fazına kıyasla $0,12^\circ$ - $6,43^\circ$ daha geniş olduğu görülmektedir. Pb-FcUB' te ise bu açı su fazında gaz fazına göre $0,28^\circ$ artmıştır. Aynı özellikteki O54-M*- N41 bağ açısı Pb-FcUB hariç metal komplekslerinde gaz fazında $0,02^\circ$ - $6,43^\circ$ su fazına göre daha geniş iken Pb-FcUB' de aynı açı su fazında gaz fazına göre $0,21^\circ$ daha geniştir.

4.1.3.3. Dipol Momentleri (D)

Dipol moment, molekülün elektron yoğunluğu dağılımı ve polaritesi hakkında bilgi vermesi açısından önemli bir parametredir [20]. Moleküler yapının hangi bölgesinin elektrofilik/ nükleofilik ataklara açık olduğu ile ilgili öngörude bulunmayı sağlamaktadır. Molekülün polaritesini aydınlatmak amacıyla dipol moment hesaplamaları yapılmıştır. Şekil 16' da hesaplanan dipol moment değerleri debye (D) biriminde verilmektedir.



Şekil 16. Dipol moment (D)

Şekil 16’ dan elde edilen verilere göre, her iki fazda da en yüksek dipol moment değeri, su fazında 6,94 D ve gaz fazında 5,74 D ile FcUB yapısına aittir. Bağlayıcı gruptaki elektronegatif atomların metal iyonları ile kompleksleşmesi sonucunda dipol momentlerinde azalma görülmektedir. Örneğin, su fazında dipol moment değeri 6,94 D olan FcUB yapısına, kalsiyum iyonu girmesiyle bu değer 3,17 D’ ye düşmüştür. Pb-FcUB yapısı hariç, diğer tüm yapılarda dipol moment gaz fazında su fazına göre daha yüksektir. Pb-FcUB yapısının su fazındaki dipol moment değeri, 6,77 D ve gaz fazındaki dipol moment değeri 0,73 D’ dir. Metal kompleksleri arasında dipol moment değeri en yüksek olan yapı su fazında 6,77 D ile Pb-FcUB, gaz fazında 5,34 D ile Co-FcUB iken dipol moment değeri en düşük olan yapı su fazında 1,72 D ile Mg-FcUB ve gaz fazında 0,73 D ile Pb-FcUB’ dır. Pb-FcUB yapısının gaz ve su fazındaki dipol moment farkının 6,04 D ile en yüksek olduğu görülmektedir, ve bu sebeple solvasyon ortamından en çok etkilenen metal, en çok elektrona sahip olan Pb^{2+} iyonudur. Fazlar arasında dipol moment değişiminin en az olduğu yapı ise 0,57 D fark ile Cu-FcUB’ dir.

4.1.3.4. Mulliken Yükleri

Mulliken atomik yükü, orbitallere dayanılarak tanımlanmaktadır. Her atom için o atomun merkezinde bulunan orbitallerden gelen tüm elektronik yük katkıları toplanır ve iki atom arasındaki elektronik örtüşme orbitalleri iki atoma eşit olarak bölünür [20]. Mulliken yükleri halen bazı eksiklikler içermesine rağmen, moleküllerdeki atom yükleri için hızlı ve tercih edilen bir metottur.

FcUB ve metal iyonlu FcUB komplekslerdeki pozitif ve negatif yük dağılımlarını aydınlatmak amacıyla, mülliken yükleri hesaplanmıştır. 4.1.3.1. bölümde şekil 15’ te atomları numaralandırılmış FcUB ile M- FcUB yapılarının Mulliken yük değerleri Tablo 8 ve Tablo 9’ da verilmektedir.



Tablo 8. Gaz fazı için mulliken yükleri

	FcUB	Ca- FcUB	Mg- FcUB	Hg- FcUB	Cu- FcUB	Co- FcUB	Zn- FcUB	Pb- FcUB	Ni- FcUB
Fe	-0,107	-0,112	-0,129	-0,127	-0,028	-0,028	-0,129	-0,121	-0,027
C-11	0,355	0,349	0,345	0,352	0,331	0,329	0,346	0,354	0,328
H-57	0,310	0,329	0,336	0,327	0,344	0,345	0,334	0,335	0,346
N-47	-0,453	-0,440	-0,425	-0,434	-0,451	-0,452	-0,426	-0,466	-0,448
C-48	0,265	0,374	0,411	0,341	0,371	0,373	0,393	0,396	0,373
O-53	-0,353	-0,488	-0,482	-0,361	-0,341	-0,340	-0,431	-0,454	-0,322
N-49	-0,435	-0,450	-0,454	-0,463	-0,444	-0,442	-0,455	-0,440	-0,440
C-22	0,133	0,324	0,342	0,351	0,369	0,358	0,363	0,319	0,357
N-43	-0,106	-0,443	-0,479	-0,353	-0,422	-0,387	-0,479	-0,359	-0,382
N-44	-0,457	-0,459	-0,442	-0,449	-0,424	-0,427	-0,442	-0,459	-0,420
C-3	0,355	0,349	0,345	0,352	0,331	0,330	0,346	0,328	0,328
H-55	0,310	0,329	0,336	0,327	0,344	0,344	0,334	0,330	0,346
N-50	-0,453	-0,440	-0,425	-0,434	-0,451	-0,453	-0,426	-0,408	-0,448
C-52	0,265	0,374	0,411	0,341	0,371	0,375	0,393	0,403	0,373
O-54	-0,353	-0,488	-0,482	-0,361	-0,341	-0,328	-0,431	-0,446	-0,322
N-51	-0,435	-0,450	-0,454	-0,463	-0,444	-0,442	-0,455	-0,454	-0,440
C-19	0,133	0,324	0,342	0,351	0,369	0,365	0,363	0,336	0,357
N-42	-0,457	-0,459	-0,442	-0,449	-0,4212	-0,425	-0,442	-0,453	-0,420
N-41	-0,106	-0,443	-0,479	-0,353	-0,424	-0,410	-0,479	-0,406	-0,382
Ca	-	1,628	-	-	-	-	-	-	-
Mg	-	-	1,278	-	-	-	-	-	-
Hg	-	-	-	1,016	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	0,76207	-	-	-	-
Co	-	-	-	-	-	0,701	-	-	-
Zn	-	-	-	-	-	-	1,161	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	1,220	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	0,593

Tablo 9. Su fazı için mulliken yükleri

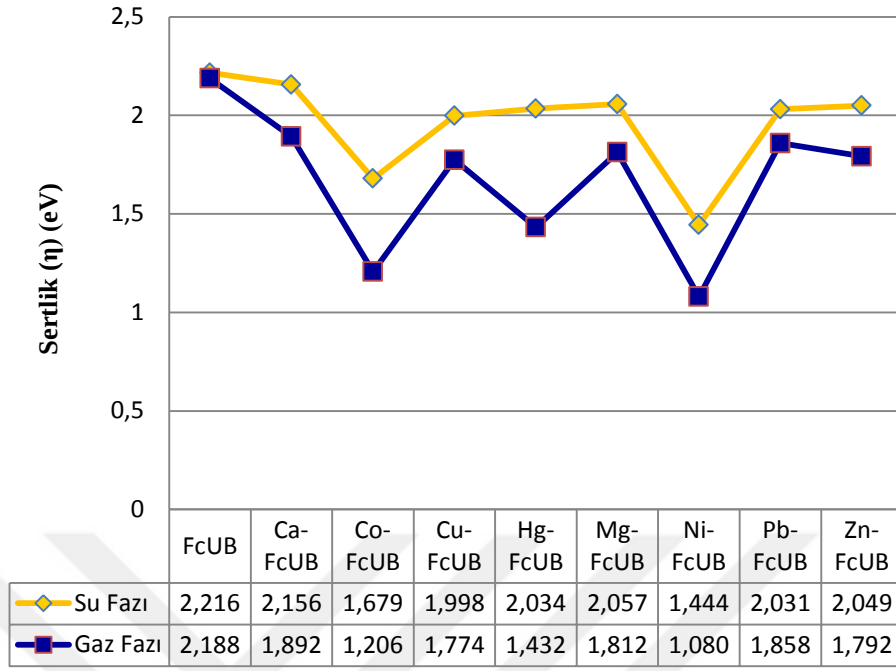
	FcUB	Ca- FcUB	Mg- FcUB	Hg- FcUB	Cu- FcUB	Co- FcUB	Zn- FcUB	Pb- FcUB	Ni- FcUB
Fe	-0,110	-0,083	-0,022	-0,095	-0,020	-0,019	-0,023	-0,093	-0,021
C-11	0,347	0,347	0,331	0,352	0,324	0,324	0,331	0,348	0,321
H-57	0,353	0,362	0,367	0,360	0,374	0,372	0,367	0,370	0,375
N-47	-0,452	-0,446	-0,451	-0,442	-0,445	-0,448	-0,450	-0,463	-0,445
C-48	0,276	0,350	0,362	0,314	0,377	0,376	0,346	0,409	0,380
O-53	-0,380	-0,463	-0,445	-0,366	-0,357	-0,344	-0,427	-0,461	-0,333
N-49	-0,433	-0,444	-0,434	-0,453	-0,428	-0,428	-0,429	-0,433	-0,426
C-22	0,145	0,300	0,340	0,315	0,376	0,358	0,338	0,325	0,364
N-43	-0,165	-0,453	-0,456	-0,320	-0,419	-0,375	-0,473	-0,349	-0,370
N-44	-0,444	-0,360	-0,406	-0,442	-0,411	-0,414	-0,406	-0,447	-0,412
C-3	0,347	0,347	0,331	0,352	0,324	0,324	0,331	0,315	0,321
H-55	0,353	0,362	0,367	0,360	0,374	0,372	0,367	0,371	0,375
N-50	-0,452	-0,446	-0,451	-0,442	-0,445	-0,448	-0,450	-0,410	-0,445
C-52	0,276	0,349	0,362	0,314	0,377	0,376	0,346	0,387	0,380
O-54	-0,380	-0,463	-0,445	-0,366	-0,357	-0,344	-0,427	-0,455	-0,333
N-51	-0,433	-0,444	-0,434	-0,453	-0,428	-0,428	-0,429	-0,442	-0,426
C-19	0,145	0,298	0,340	0,315	0,376	0,358	0,338	0,342	0,364
N-42	-0,444	-0,453	-0,406	-0,442	-0,411	-0,414	-0,406	-0,440	-0,412
N-41	-0,165	-0,360	-0,456	-0,320	-0,419	-0,375	-0,473	-0,399	-0,370
Ca	-	1,754	-	-	-	-	-	-	-
Mg	-	-	1,278	-	-	-	-	-	-
Hg	-	-	-	1,385	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	0,834	-	-	-	-
Co	-	-	-	-	-	0,818	-	-	-
Zn	-	-	-	-	-	-	1,343	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	1,263	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	0,700

Tablo 8 ve Tablo 9’ da verilen değerler karşılaştırıldığında beklenildiği üzere ortam koşulundan (gaz ve su fazında) Mulliken yük değerlerinin çok etkilenmediği görölmektedir. FcUB yapısında en fazla pozitif mülliken yükü 0,353 ile bağlayıcı gruptaki hidrojen atomunun (H-57) üzerindeyken, diğer tüm metal iyonu içeren komplekslerde metal iyonu üzerindedir. FcUB yapısına giren metal iyonlarının yükü karşılaştırıldığında en yüksek pozitif mülliken yükü 1,754 ile Ca^{2+} ‘ ya; en düşük pozitif mülliken yükü 0,700 ile Ni^{2+} ‘ ye aittir. Co-FcUB kompleksindeki Co^{2+} iyonunun yükü 0,818’ dir. Negatif mulliken yükü en fazla Mg-FcUB ve Zn-FcUB yapılarında benzimidazoldaki azot atomunun üzerindeyken (-0,456 ve -0,473); FcUB ve diğer tüm metal komplekslerde bağlayıcı gruptaki azot ve oksijen atomları üzerindedir.

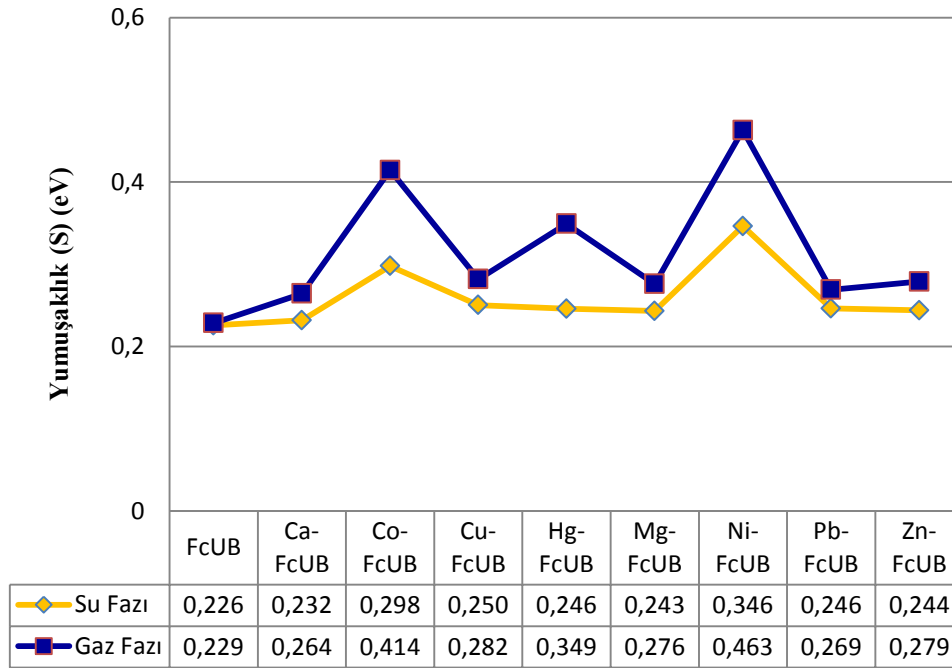
4.1.4. Global Tanımlayıcılar

Global tanımlayıcılar, bir molekülün reaktivitesiyle ilgili bilgi veren önemli bir kavramdır. Kimyasal sertlik/ yumuşaklık, elektronegatiflik, elektrofilisite indeksi ve kimyasal potansiyel moleküler tanımlamanın önemli parametrelerindendir. Sertlik, kimyasal potansiyelin elektron sayısındaki değişime direncidir, bu yönden moleküler yapının kararlılığı ile doğru orantılıdır. Düşük sertlik değerine sahip moleküller (yumuşak moleküller), yük transferlerine karşı daha duyarlı olup, daha reaktiftirler.

şekil 17’ de gaz ve su fazları için hesaplanan metal içeren ve içermeyen yapılara ait kimyasal sertlik ve yumuşaklık değerleri verilmiştir.



(a)



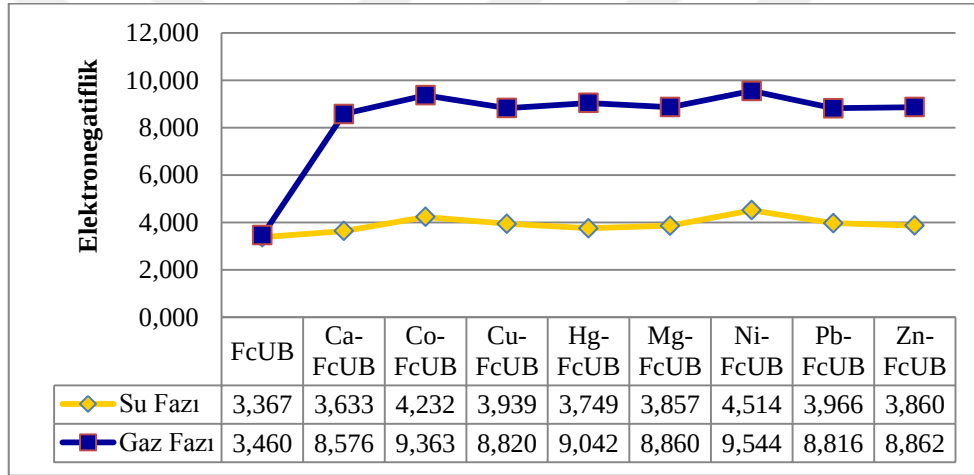
(b)

Şekil 17. Gaz ve su fazları için sertlik ve yumuşaklık değerleri

Şekil 17’ den elde edilen bilgiler ışığında, gaz fazında en sert molekül 2,19 eV değer ile metalsiz yapı FcUB’ ye aittir. Aynı fazda, metal iyonu içeren kompleksler karşılaştırıldığında en yüksek sertlik değeri 1,89 eV ile Ca-FcUB yapısına; en düşük sertlik değeri ise 1,08 eV ile Ni-FcUB yapısına aittir.

Su fazında en sert molekül 2,22 eV değer ile metalsiz yapı FcUB’ ye aittir. Metal içeren en sert yapı 2,16 eV ile Ca-FcUB yapısıdır. En düşük sertlik değeri ise 1,44 eV ile Ni-FcUB yapısına aittir. Su fazındaki kimyasal sertlik sıralaması $FcUB > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Zn^{2+} > Hg^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ şeklindedir.

Elektronegativitesi yüksek olan moleküller, yük transferine karşı daha yatkın olmaları sebebiyle daha reaktif moleküllerdir. Şekil 18’ de gaz ve su fazları için hesaplanan elektonegatiflik değerleri verilmiştir.

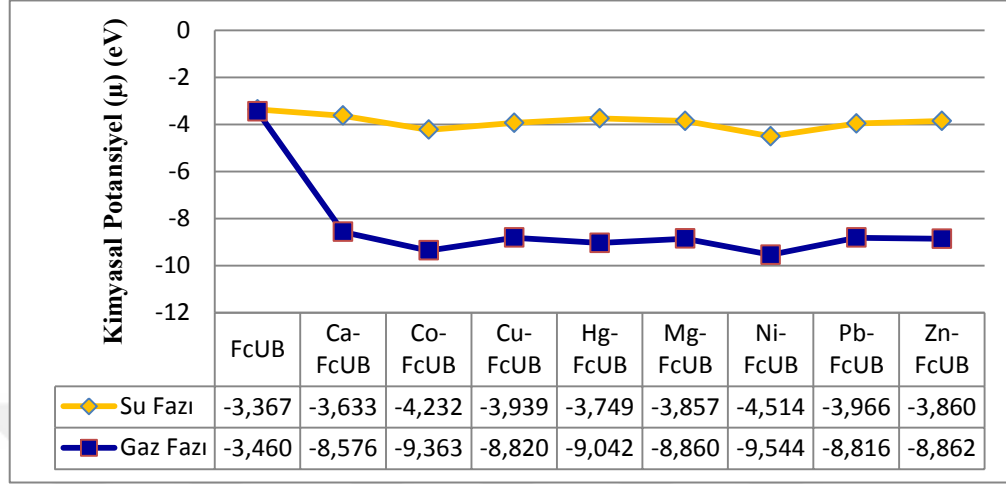


Şekil 18. Gaz ve su fazları için elektonegatiflik değerleri

Şekil 18 incelendiğinde, her iki fazda da metalsiz yapıya metal iyonlarının girmesiyle birlikte elektonegativite değerlerinde artış olduğu görülmektedir. Örneğin, gaz fazındaki FcUB yapısının elektonegativite değeri 3,46 iken Zn-FcUB yapısının elektonegativite değeri 8,86’ dir. Metal iyonu içeren yapılar arasında en yüksek elektonegativite değerine sahip yapı, hem gaz hem de su fazında Ni-FcUB kompleksidir. Ni-FcUB yapısının gaz fazındaki elektonegatiflik değeri 9,54 iken su fazındaki elektonegatiflik değeri 4,51’ dir. En düşük elektonegativiteye sahip yapı ise her iki fazda da Ca-FcUB yapısıdır. Ca-FcUB yapısının su fazındaki elektonegatiflik değeri 3,63 iken gaz fazında 8,58’ dir. Tüm yapılar için gaz fazından elde edilen veriler, su fazından elde edilen verilere göre 0,09- 5,29 aralığında değişen bir farkla daha fazladır. Çözücü etkisiyle fazlar arasında

elektronegativitesi en az etkilenen yapı 0,09 değeri ile FcUB; en çok etkilenen yapı ise 5,29 ile Hg-FcUB’ dir.

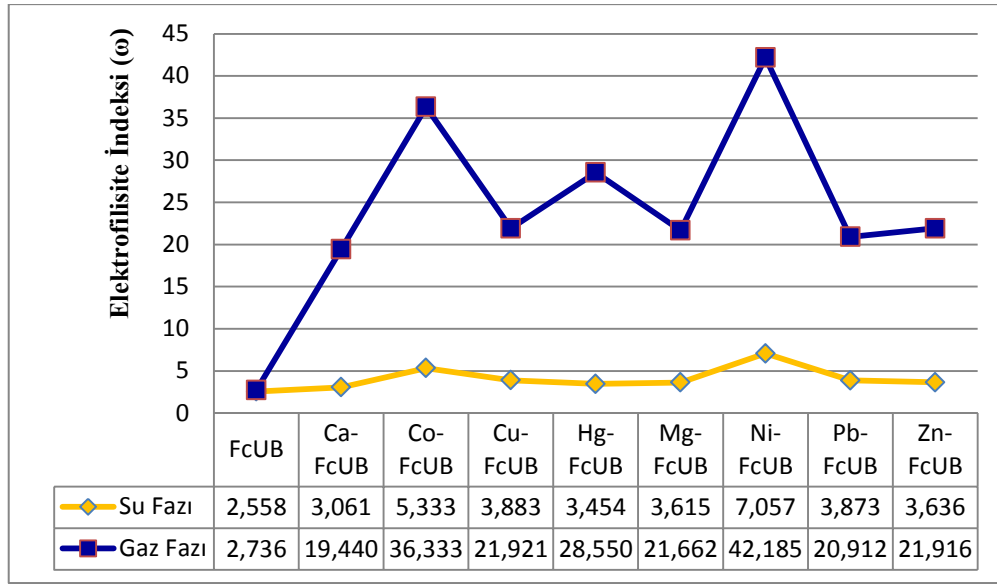
Kimyasal potansiyel ile kararlılık ters orantılıdır.



Şekil 19. Gaz ve su fazları için kimyasal potansiyel değerleri

Şekil 19’ da metalsiz yapıya metal iyonu eklenmesiyle birlikte kimyasal potansiyeldeki negatif değerlerin arttığı görülmektedir. Örneğin, gaz fazındaki FcUB kimyasal potansiyel değeri -3,46 eV iken Ca^{2+} iyonunun yapıya girmesiyle oluşan Ca-FcUB kompleksinin kimyasal potansiyel değeri - 8,58 eV’ dir. Ca-FcUB kompleksinin kimyasal potansiyel değeri gaz fazı için -8,58 eV; su fazı için - 3,63 eV ‘ dir. Ni-FcUB kompleksinin kimyasal potansiyel değeri gaz fazı için - 9,54 eV; su fazı için – 4,51 eV ‘ dir. Dolayısıyla, kimyasal potansiyel hesaplamalarına göre en reaktif yapı her iki fazda da Ni-FcUB kompleksidir. Gaz fazına ait kimyasal potansiyelin negatif değerleri, su fazına göre 0,09- 5,29 eV daha yüksektir.

Elektrofilisite indeksi (ω), moleküler yapının enerjisindeki dengeyi gösteren önemli bir parametredir. Şekil 20 metal içeren ve içermeyen yapılar için hesaplanan elektrofilisite indeks değerlerini göstermektedir.



Şekil 20. Gaz ve su fazları için elektrofilisite indeks değerleri

Şekil 20’ de verilen elektrofilisite indeksi değerleri incelendiğinde hem gaz hem de su fazında en düşük değer metal yapıya ait olduğu görülmektedir. FcUB’ ye ait elektrofilisite değeri gaz fazı için 2,74 eV; su fazı için 2,56 eV’ dir. Sisteme metal iyonları eklendiğinde sistemin toplam elektron sayısının artması sebebiyle elektrofilisite değerleri metalli yapılarda metalsiz yapıya göre her iki fazda da daha yüksek bulunmuştur. Örneğin, gaz fazındaki FcUB kompleksinin elektrofilisite değeri 2,74 eV iken gaz fazındaki Pb-FcUB kompleksinin elektrofilisite değeri 20,91 eV’ dir, benzer şekilde su fazındaki FcUB kompleksinin elektrofilisite değeri 2,56 eV iken su fazındaki Pb-FcUB kompleksinin elektrofilisite değeri 3,87 eV’ dir. FcUB yapısına girerek FcUB’ nin elektrofilisite değerini en çok değiştiren metal iyonu her iki fazda da Ni^{2+} ; en az değiştiren metal iyonu ise Ca^{2+} iyonudur. Ni^{2+} iyonu FcUB yapısının elektrofilisite değerini su fazında 8,12 eV ve gaz fazında 42,18 eV değiştirirken; Ca^{2+} metal iyonu ise su fazında 0,50 eV ve gaz fazında 16,70 eV değiştirmiştir. Metal yapılarının elektrofilisite değerleri kendi içinde karşılaştırıldığında elde edilen sıralama su fazı için $Ni^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > Hg^{2+} > Ca^{2+}$ olup gaz fazı için ise $Ni^{2+} > Co^{2+} > Hg^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > Pb^{2+} > Ca^{2+}$ şeklindedir. Ni-FcUB kompleksi, her iki fazda da en yüksek elektrofilisite değerine sahip sahiptir.

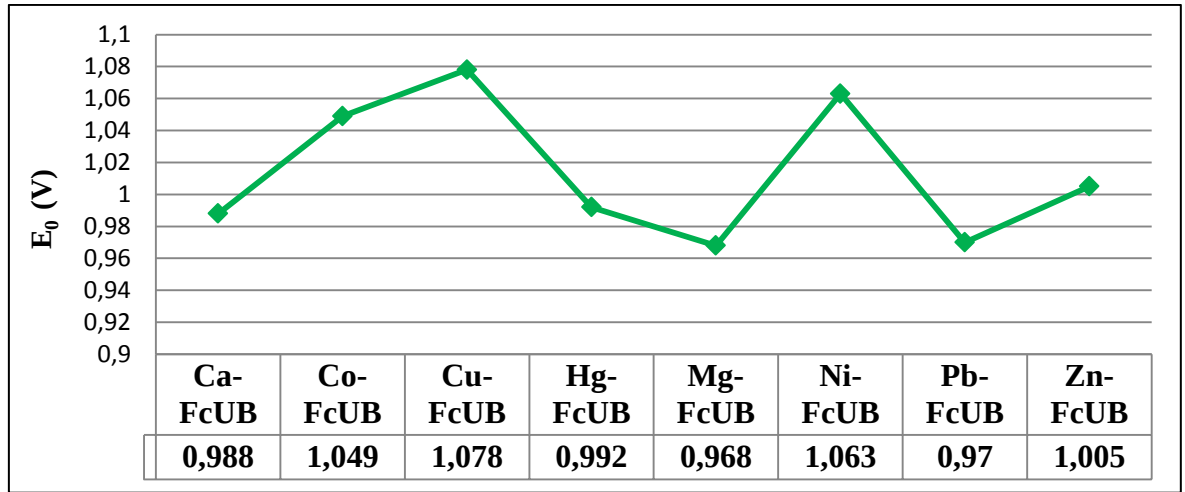
Sonuç olarak, her iki faz için en yumuşak kompleks Ni-FcUB kompleksi, aynı zamanda en yüksek kimyasal potansiyel, elektronegativite ve elektrofilisite değerine sahip olup, global tanımlayıcılar yönünden diğer metal komplekslerine göre daha aktif bir yapıdadır.

4.2. Elektrokimyasal Özellikler

Ligandın kompleksleşme kabiliyeti, uygulanan elektrokimyasal potansiyelin değişimi ile yorumlanabilmektedir. Metal iyonu bağlanması ile oluşan redoks potansiyelindeki kaymanın gücü çok önemlidir.

Metal etkileşimlerinin, metalsiz yapının redoks özelliklerini nasıl etkilediğini araştırmak amacıyla elektrokimyasal hesaplamalar EK 12’ de verildiği şekliyle hesaplanmış olup, sonuçlar Şekil 21’ de verilmiştir.

Şekil 21’ de hesaplanan indirgenme potansiyel değerleri sunulmuştur.



Şekil 21. Metal komplekslerin indirgenme potansiyelleri (V)

Şekil 21’ den redoks değerleri verilen metal kompleksleri incelendiğinde, standart potansiyel gerilim değerleri, $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ sırasında azalmaktadır. En yüksek indirgenme potansiyeline sahip metal iyonu kompleksi 1,078 V ile Cu^{2+} olup, bunu 1,063 V ile Ni^{2+} takip etmektedir. En düşük indirgenme potansiyel değeri 0,968 V ile Mg^{2+} kompleksine aittir. Genel olarak değerlendirildiğinde, sensör, metal iyonlarına karşı çok belirgin bir seçicilik göstermemiştir.

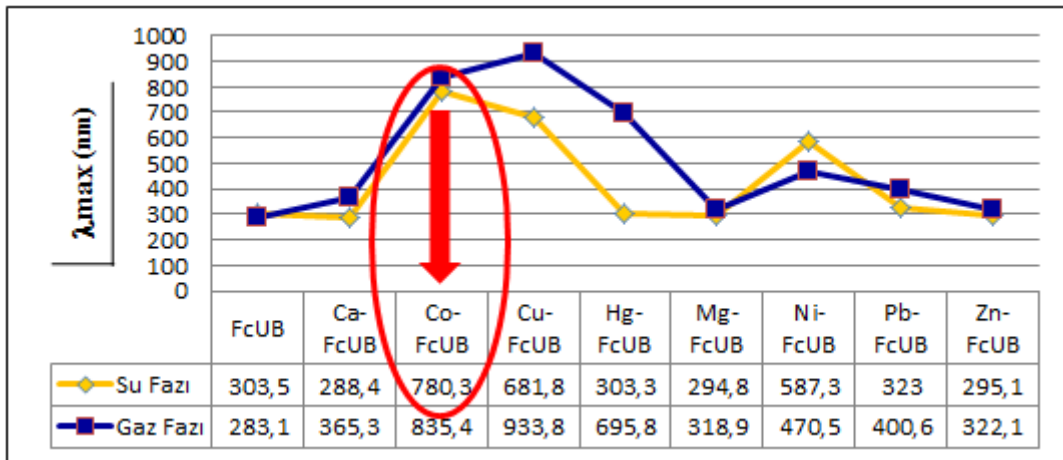
4.3. Fotokimyasal Özellikler

Absorpsiyon spektrumu, moleküllerin fotokimyasal özelliklerini belirlemede en sık başvurulan yöntemdir. Teorik çalışmalarda Time-Dependent DFT (TD-DFT) yöntemi doğru sonuçlar vermesi ve zaman yönünden tasarruf sağlaması sebebiyle teorik hesaplamalarda sıklıkla kullanılmaktadır.

4.3.1. Hesapsal UV-Görünür Bölge Spektrumları

Ferrosen içeren makro halkasal yapılarda, komşu reseptor kısmına bir katyonun bağlanması, ferrosen biriminin UV/VIS özelliklerine de etki etmektedir. Tasarlanan sensörün karakterizasyonunda elektronik spektrumların incelenmesi de bu yüzden önemlidir.

Metal içeren ve içermeyen yapılara ait hesaplanan maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri ($\lambda_{\max}$) Şekil 22’ de verilmektedir. Tüm komplekslere ait UV spektrumları ayrıntılı olarak EK 1-5’ te verilmiştir, Şekil 23’ te ise gaz ve su fazlarında yapılan hesaplamalara ait uv-vis spektrumları karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır.

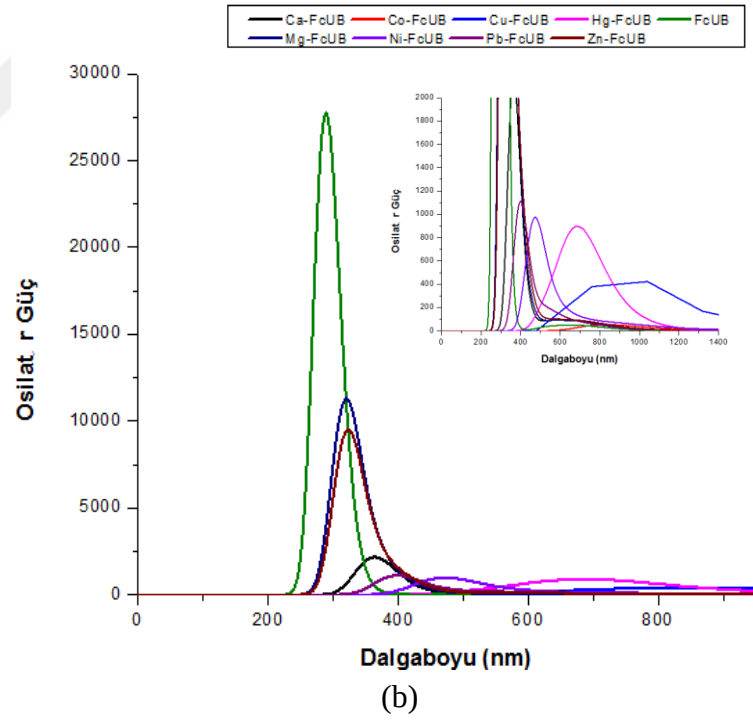
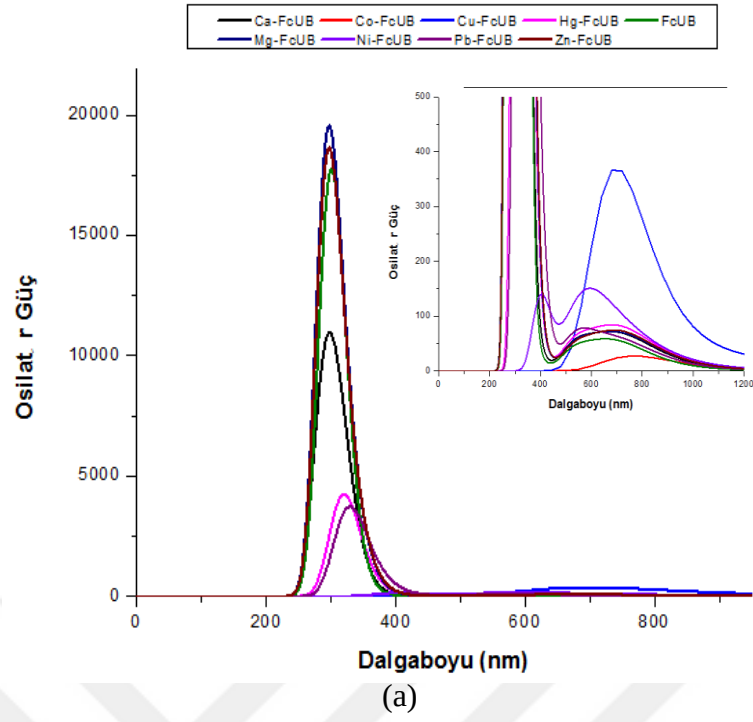


Şekil 22. Tasarlanan Fc-benzimidazol temelli sensörlerin, su fazında ve gaz fazında, $\lambda_{\max}$ absorpsiyon dalga boylarının (nm) karşılaştırılması

Şekil 24’ teki veriler incelendiğinde, gaz fazından su fazına geçişte Ni-FcUB yapısı hariç diğer metal komplekslerinde daha kısa dalga boylarına kayma görülmektedir. Su fazında, metalsiz yapıya Ca^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarının girmesiyle maviye kayma; Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Pb^{2+} metal iyonlarının girmesiyle kırmızıya kayma görülmektedir. Aynı fazda, en çok maviye kayan kompleks Ca-FcUB; en çok kırmızıya kayan kompleks ise Co-FcUB’ dir. FcUB yapısının su fazındaki $\lambda_{\max}$ değeri 303,5 nm iken Ca^{2+} metal

iyonunun yapıya girmesiyle bu deęer 288,4nm' ye dūřmūř olup Co^{2+} iyonunun yapıya girmesiyle bu deęer 780,3 nm' ye yūkselmiřtir. Ni-FcUB kompleksinin su fazındaki λ_{max} deęeri 587,3 nm iken gaz fazındaki λ_{max} deęeri 470,5 nm' dir. Genel olarak deęerlendirildięinde, su fazında sensōr seęici olarak Ca^{2+} iyonu ile maviye kayma verirken, Co^{2+} iyonu ile belirgin bir kırmızıya kayma gōstermektedir.



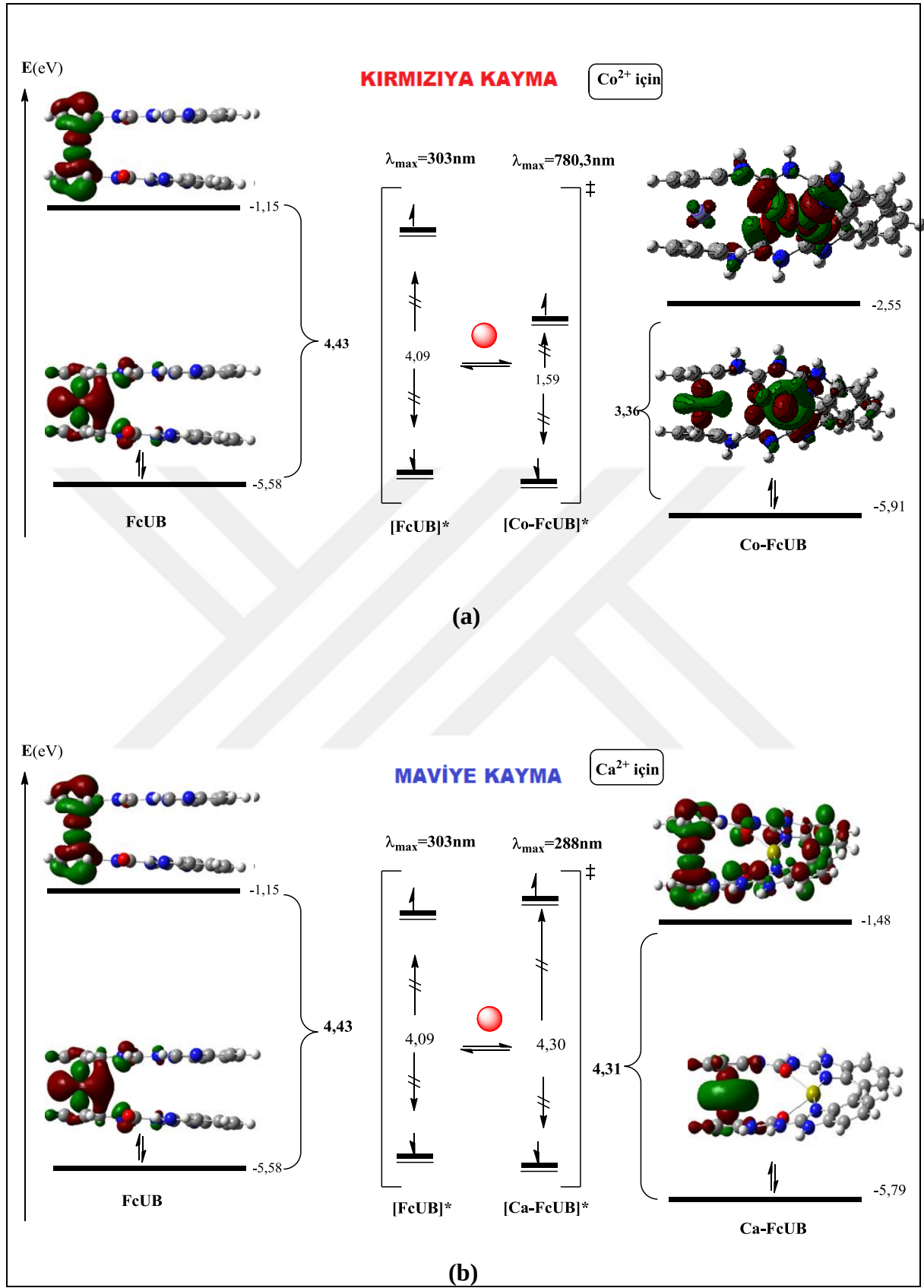


Şekil 23. (a) Gaz fazıve (b) su fazı için tüm komplekslerin UV-vis spektrumlarının karşılaştırılması

4.3.2. Elektron Transferi

Elektron transfer mekanizmasını aydınlatmak için iki kompleks yapısı örnek olarak seçilmiştir. Bu seçimde, kompleks kararlılıkları, HOMO-LUMO orbitalleri ve enerjileri, indirgenme potansiyelleri ve UV-görünür bölge absorpsiyon özellikleri yönünden iki farklı sonuç veren Co-FcUB ve Ca-FcUB kompleksleri ele alınmıştır. Şekil 24' te, sensör ile Co^{2+} ve Ca^{2+} iyonunun temel ve uyarılmış haldeki moleküler orbitalleri ve enerjileri gösterilmektedir.





Şekil 24. Metal içermeyen yapı ile (a) Co²⁺ metal iyonu (b) Ca²⁺ metal iyonu içeren yapıların moleküler orbitalleri, HOMO-LUMO enerjileri, farkları, $\lambda_{\max}$ değerleri ile gösterimi

Şekil 24 incelendiğinde, Co^{2+} iyonu içeren sensör uyarıldığında, HOMO-LUMO bant aralığı azalmakta, ve spektrumunda kırmızıya kaymaya neden olmaktadır. Ca^{2+} iyonu içeren sensörde ise, HOMO-LUMO bant aralığı, sensöre göre artmakta ve maviye kaymaya neden olmaktadır. Ayrıca, sensöre, Co^{2+} ve Ca^{2+} iyonları bağlanması ile, HOMO ve LUMO'daki orbitaller farklı atomlar üzerine dağılmıştır. Sensörde, LUMO orbitalleri ferrosen birimi üzerindeyken, yapıya Ca^{2+} iyonunun girmesiyle LUMO daki orbitaller tüm sisteme dağılmış, HOMO orbitallerinde ise önemli bir değişiklik olmamıştır. Diğer yandan, sensöre Co^{2+} iyonunun girmesi ile HOMO ve LUMO orbitalleri, bağlayıcı ve benzimidazol atomları üzerinde yoğunlaşmıştır.

Sensördeki Fe^{2+} iyonunun yükü -0,110 iken, Co^{2+} iyonunun girmesi ile -0,016 değerine düşmüş; Co^{2+} iyonu ise elektron alarak yükü +0,792 değerine ulaşmaktadır. Buradan, kobalt iyonu akseptör, sensördeki Fe^{2+} iyonu ise donör olarak davranmaktadır. Benzer yaklaşım Ca^{2+} iyonu için de yapılabilmektedir. Ca^{2+} iyonu elektron alarak, yükü +1,754' e ulaşırken, Fe^{2+} iyonunun yükü ise -0,083 değerine düşmüştür.

Sensör içerisindeki donör birimden akseptör birime doğru yük hareketi, “iç elektron transferinin” bir göstergesidir. Hesaplamalara göre, tasarlanan sensöre Co^{2+} iyonu bağlanması ile ICT mekanizması üzerinden elektron transferinin gerçekleşebileceği önerilmektedir.

5. SONUÇLAR

- Tasarlanan sensörün, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonları ile yaptıkları komplekslerin tepkime enerjileri incelendiğinde, en istemli gibbs serbest enerjisinin Ni^{2+} iyonlu Ni-FcUB kompleksine ait olduğu bulunmuştur (su fazında -122,19 kcal/ mol ve gaz fazında -376,01 kcal/ mol). Ni^{2+} iyonunu, su fazında -99,83 kcal/ mol ve gaz fazında -338,83 kcal/ mol değerleri ile Co^{2+} takip etmektedir. Su fazında, iyonların kompleksleşme tepkimelerine ait istemlilik sıralaması, $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$ şeklinde azalmaktadır.
- En düşük enerji bant aralığına sahip kompleks, Ni-FcUB' dir. Bu sensörü, Co-FcUB takip etmektedir. Su fazındaki değerleri sırasıyla 2,20 eV ve 3,36 eV' dir.
- HOMO ve LUMO' daki molekül orbitallerin bulunduğu bölgeler faz değişiminden etkilenmezken, metal iyonu değişimlerinden etkilenmektedir. Moleküler orbitaller, Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonlu komplekslerde bağlayıcı ve benimidazol üzerinde iken, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} ve Zn^{2+} iyonlu komplekslerde ise ferrosen üzerinde bulunmaktadır.
- Hesaplanan en yüksek indirgenme potansiyeli su fazında, Cu^{2+} iyonlu sensör verse de (1,078 V), diğer metal iyonları ile indirgenme potansiyel değerleri arasında (0,97V - 0,99 V) çok az fark bulunmaktadır.
- Su fazında, sensöre Ca^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının girmesi, absorpsiyon bandında maviye kaymaya; Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} iyonlarının bağlanması, absorpsiyon bandında kırmızıya kaymaya yol açmıştır. FcUB sensörün su fazındaki λ_{max} değeri, yapıya Co^{2+} iyonunun girmesiyle 780 nm ile en yüksek dalgaboyuna ulaşmıştır. Ayrıca su fazında maviye kayma veren Ca^{2+} iyonu içeren kompleksin λ_{max} değeri, 288,4 nm' dir.
- Hesaplama sonuçları göstermiştir ki, Co^{2+} ve Cu^{2+} iyonları, diğer metal iyonlarıyla karşılaştırıldığında, hesaplanan parametrelere belirgin bir farkla sensöre daha duyarlıdır.

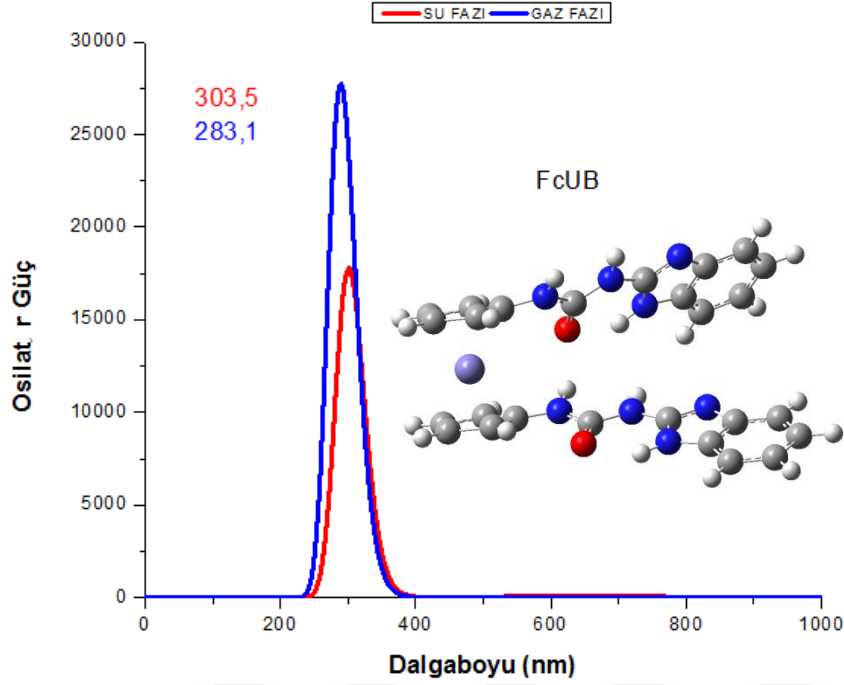
KAYNAKLAR

- [1] Prodi L., Luminescent chemosensors: from molecules to nanoparticles, *New J. Chem.* , 20-31, **2005**.
- [2] Wolfbeis O.S., Probes, Sensors, and Labels: Why is Real Progress Slow?, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 9864 – 9865, **2013**.
- [3] McDonagh C., Burke C. S., MacCraith, B. D., Optical chemical sensors, *Chem. Rev.*, 108- 400, 2008.
- [4] Prodi L., Bollta F., Montalti, M. Zaccheroni, N. Coord., *Chem. Rev.*, 205-59, **2000**.
- [5] Guliyev R., Design Strategies for Chemosensors and Their Applications in Molecular Scale Logic Gates, Doktora Tezi, Bilkent Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2013**.
- [6] Kumar V., *Synthesis and characterization of multidentate Schiff base podands and their use as chemosensors and catalysts*, Doktora Tezi, Guru Nanak Dev Üniversitesi, **2011**.
- [7] Kealy, T.J., & Pauson, P.U., A new type of organo-iron compound, *Nature*, 168, 1039-1040, **1951**.
- [8] Li-Xin Dai& Xue-Long Hou, Chiral Ferrocenes in Asymmetric Catalysis, *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA*, 978-3-527-32280-0, **2010**.
- [9] Vegesna G.K., Design, Synthesis and Applications of Fluorescent and Electrochemical Probes, Michigan Technological Üniversitesi, **2014**.
- [10] Molina P., Tárraga A., Caballero A., “Ferrocene-Based Small Molecules for Multichannel Molecular Recognition of Cations and Anions”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3401–3417, 2008.
- [11] Mazjzoub A., Cadiou C., Echamps I., Tinant B., Chuburu F., Cyclam-methylbenzimidazole: a Selective OFF-ON Fluorescent Sensor for Zinc”, *Inorganic chemistry*, 50, 4029-4038, **2011**.
- [12] Zapata, F., Caballero A., Espinosa A., Molina P., Ta’rraga A., Molina P., “Triple Channel Sensing of Pb(II) Ions by a Simple Multiresponsive Ferrocene Receptor Having a 1-Deazapurine Backbone”, *Organic letter*, 10, 41-44, **2008**.
- [13] Caballero A., Martinez R., Lloveras V., Ratera I., Vidal-Gancedo J., Wurst K., Tárraga A., Molina P., Veciana J, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 15666–15667, **2005**.

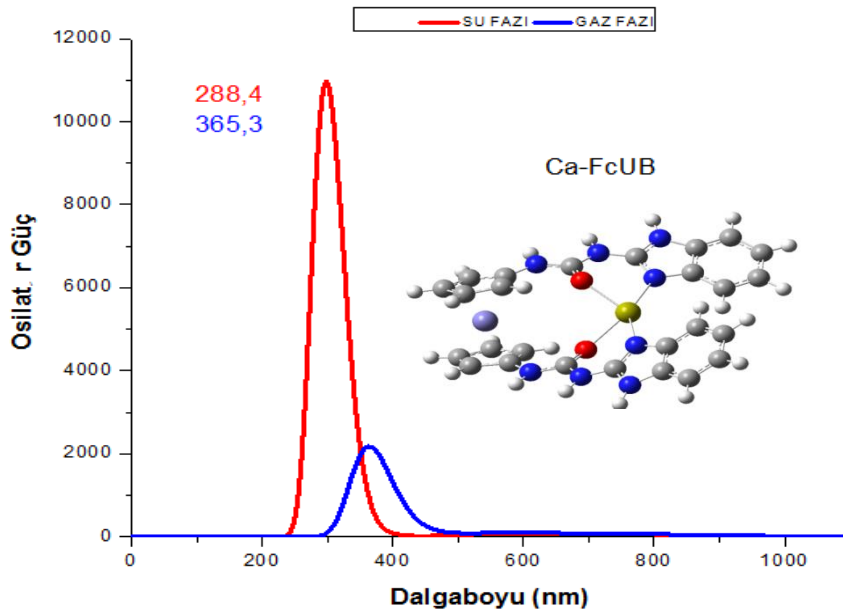
- [14] Valeur B., Badaoui F., Bardez E., Bourson J., Boutin P., Chatelain A., Devol I., Larrey B., Lefe'vre J.P., Soulet A., Chemosensors of Ion and Molecule Recognition, *NATO ASI Series*, p. 195, **1997**.
- [15] Tugsuz T., *A Theoretical Investigation on the Adsorption of Heavy Metals on Dye Containing Zeolite*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, **2007**.
- [16] Jeevitha D., Sadasivam K., Praveena R., DFT calculations of effective reactive sites of inositol, *Indian Journal of Chemistry*, 786-790, **2017**.
- [17] Singh R. K., Verma S. K., Sharma P. D., DFT based Study of interaction between Frontier Orbitals of Transition Metal Halides and Thioamides, *International Journal of ChemTech Research*, 1571-1579, **2011**.
- [18] Špirtović-Halilović, S., Salihović, M., Veljović, E., Osmanović, A., Trifunović, S., Završnik, D., "Chemical reactivity and stability predictions of some coumarins by means of DFT calculations", *Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina*, 43, 57-60, **2014**.
- [19] Jeddi S., Sevin F., Theoretical Investigation of Linker Effects on New Designed Bodipy-Ferrocene Based Three Channels Calcium (II) Ion Sensors; as Redox, Colorimetric and Fluorescent Properties, *Journal of Chemistry & Applications*, 2(1): 7., **2015**.
- [20] Mao J. X., Atomic Charges in Molecules: A Classical Concept in Modern Computational Chemistry, *Journal of Postdoctoral Research*, 15-18, **2014**.

EKLER

EK 1 Gaz ve su fazları için absorpsiyon spektrumları

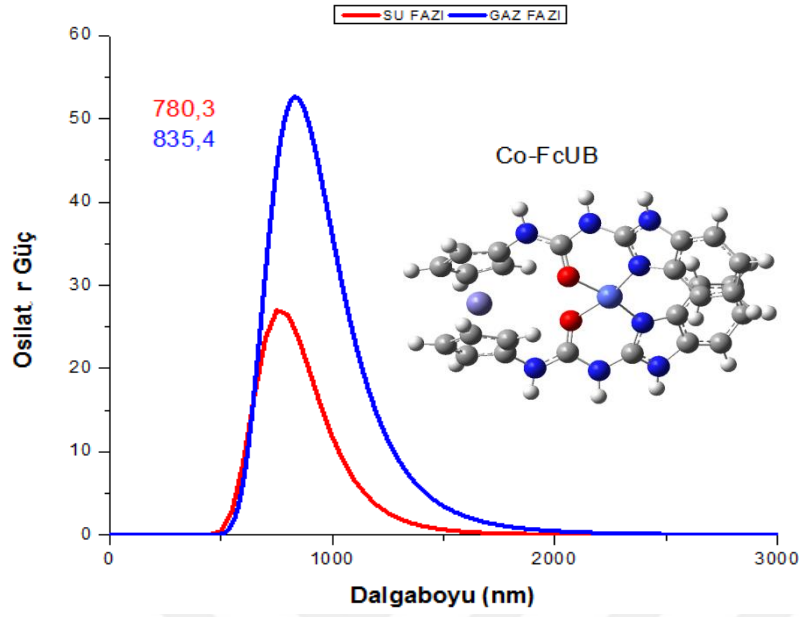


(a) Metallsiz yapının (FcUB) gaz ve su fazlarındaki maksimum absorpsiyon dalgaboylarının karşılaştırılması

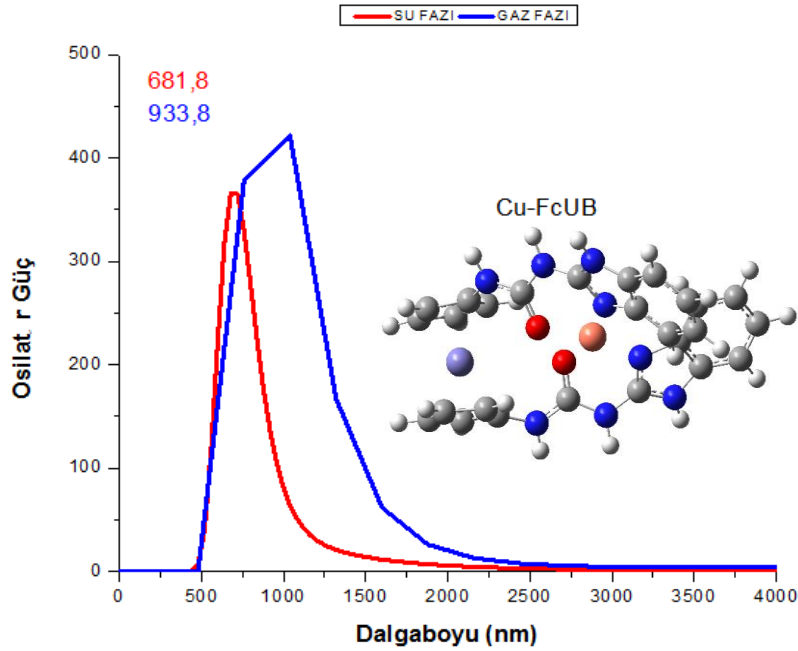


(b) Ca-FcUB gaz ve su fazlarındaki maksimum absorpsiyon dalgaboylarının karşılaştırılması

EK 2 Gaz ve su fazları için absorpsiyon spektrumları (devam)

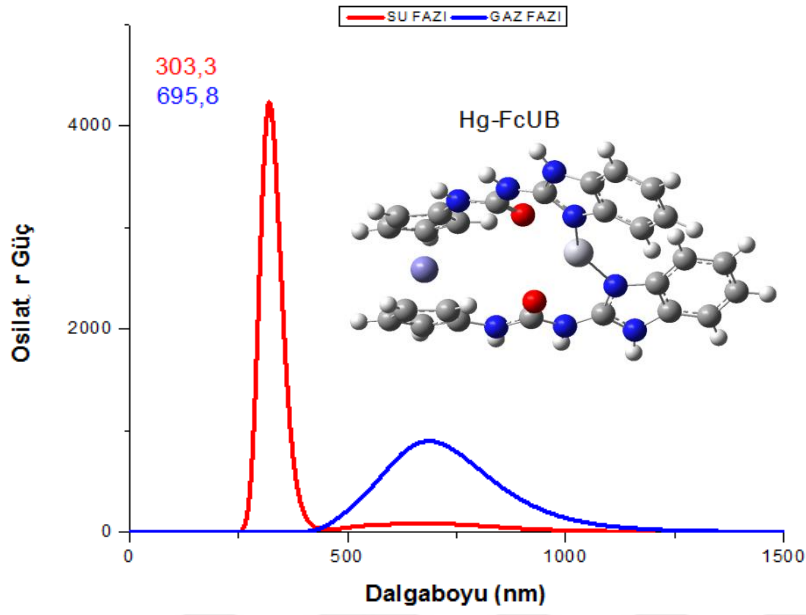


(c) Co-FcUB gaz ve su fazlarındaki maksimum absorpsiyon dalgaboylarının karşılaştırılması

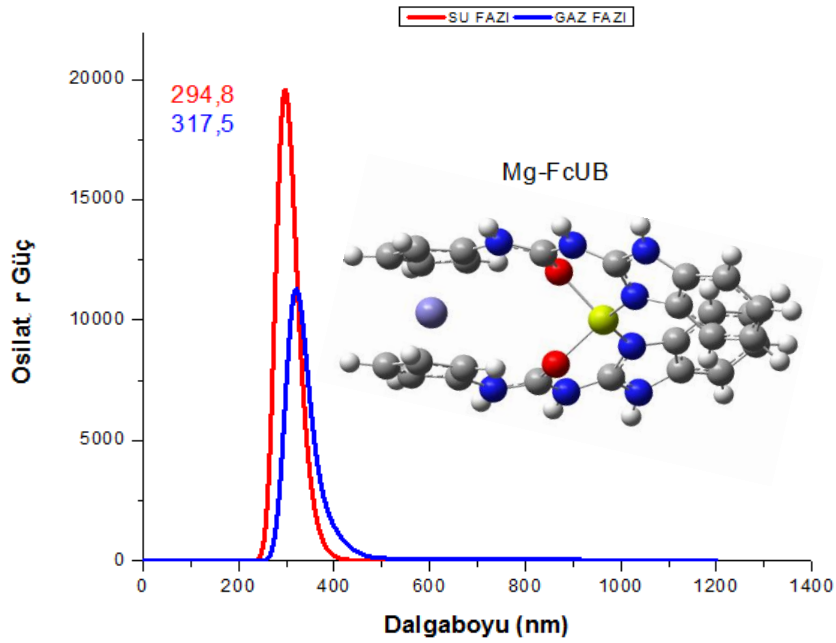


(d) Cu-FcUB gaz ve su fazlarındaki maksimum absorpsiyon dalgaboylarının karşılaştırılması

EK 3 Gaz ve su fazları için absorpsiyon spektrumları (devam)

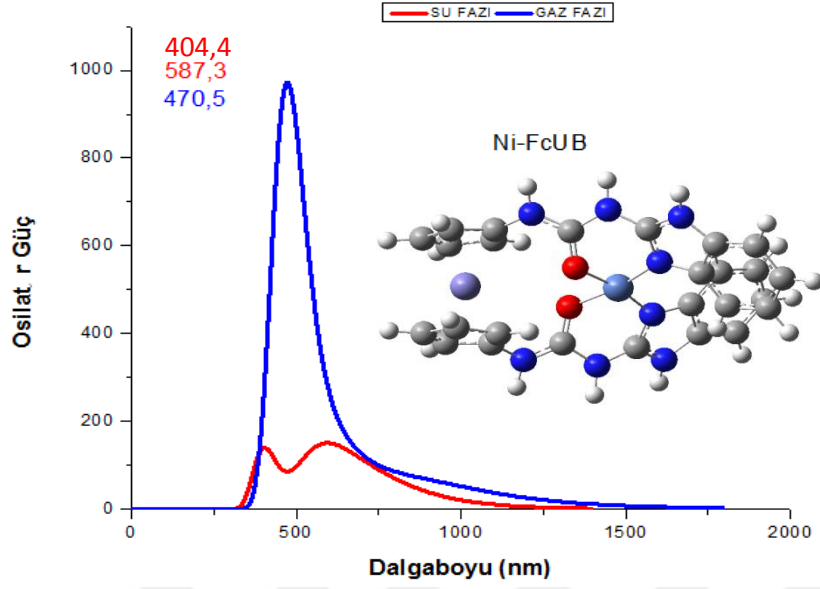


(e) Hg-FcUB gaz ve su fazlarındaki maksimum absorpsiyon dalgaboylarının karşılaştırılması

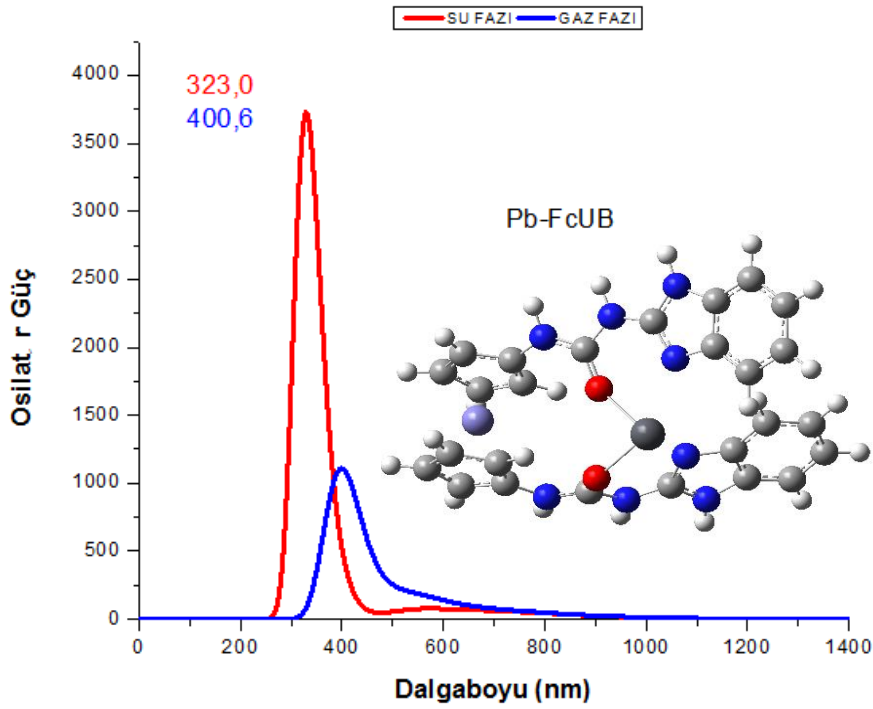


(f) Mg-FcUB gaz ve su fazlarındaki maksimum absorpsiyon dalgaboylarının karşılaştırılması

EK 4 Gaz ve su fazları için absorpsiyon spektrumları (devam)

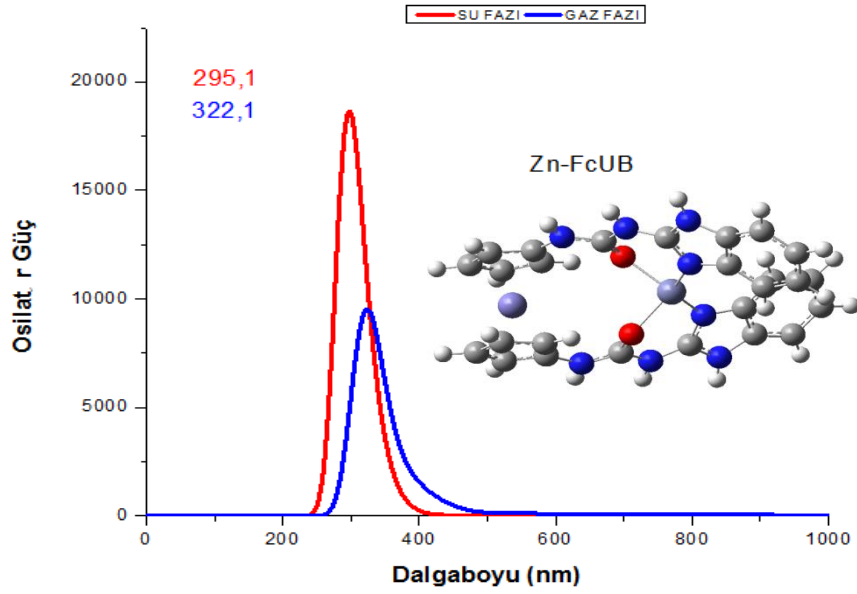


(g) Ni-FcUB gaz ve su fazlarındaki maksimum absorpsiyon dalgaboylarının karşılaştırılması



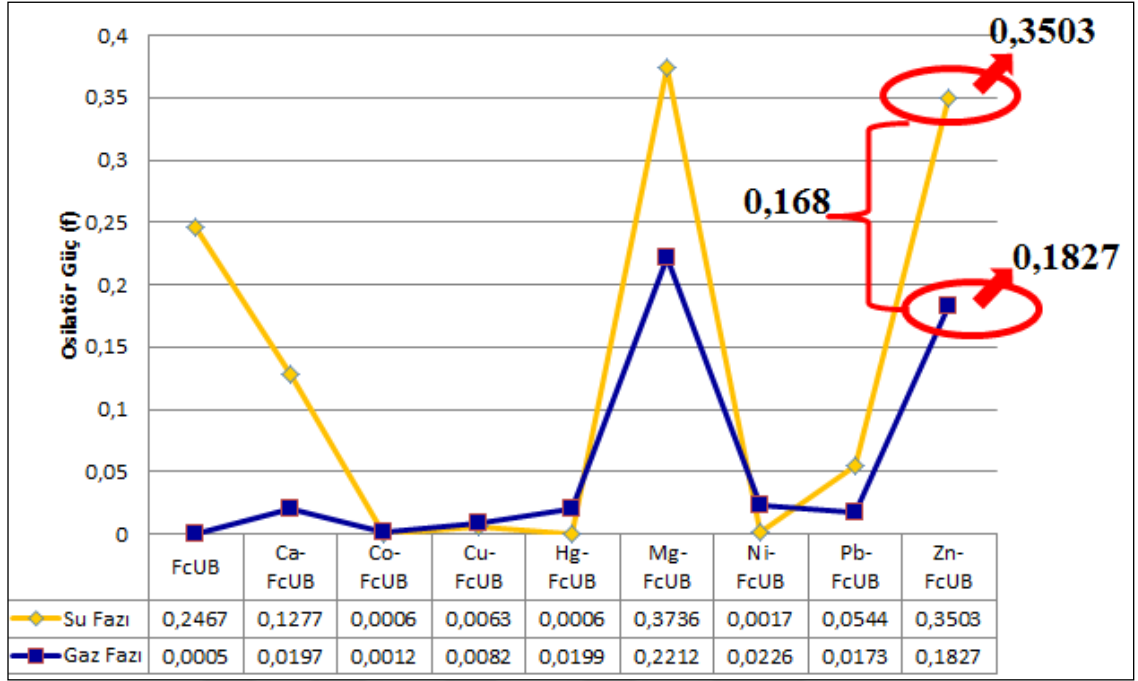
(h) Pb-FcUB gaz ve su fazlarındaki maksimum absorpsiyon dalgaboylarının karşılaştırılması

EK 5 Gaz ve su fazları için absorpsiyon spektrumları (devam)



- (i) Zn-FcUB gaz ve su fazlarındaki maksimum absorpsiyon dalgaboylarının karşılaştırılması

EK 6 Tasarlanan sensörlerin, su fazında ve gaz fazında osilatör güç (f) değerleri (absorpsiyon)



EK 7 Metal iyonlarının enerjetikleri

	ΔG (kcal/mol)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Bant Aralığı (eV)	E_{toplam} (kcal/mol)	Mülliken Yüğü
Fe²⁺	-9,844	-9,637	-6,675	2,962	-77152,02	2,000
Fe³⁺	-10,255	-20,317	-16,327	3,990	-76890,41	3,000
Ca²⁺	-9,762	-30,183	-0,702	29,482	-22866,85	2,000
Co²⁺	-99,830	-11,444	-7,713	3,732	-90775,41	2,000
Cu²⁺	-99,283	-17,574	-5,779	11,795	-122746,43	2,000
Hg²⁺	8,473	-13,545	-3,193	10,352	-26679,28	2,000
Mg²⁺	9,092	-	-	-	-394,60	2,000
Ni²⁺	-122,190	-11,900	-9,058	2,842	-105947,89	2,000
Pb²⁺	-80,803	-16,170	-4,887	11,283	-1944,02	2,000
Zn²⁺	11,795	-17,482	-3,131	14,350	-40985,40	2,000

EK 8 Sensörün (a) gaz fazındaki, (b) su fazındaki metal iyonları ile kompleksleşme tepkimelerine ait enerji değerleri

Gaz Fazı					
Reaktantlar		Ürünler		Tepkime	
İsim	Enerji (hf)	İsim	Enerji (hf)	ΔE (hf)	ΔE (kcal/mol)
FcUB	-1715,73	-	-	-	-
Ca²⁺	-35,88	Ca-FcUB	-1751,98	-0,37	-229,36
Mg²⁺	0,00	Mg-FcUB	-1716,26	-0,53	-330,30
Hg²⁺	-41,79	Hg-FcUB	-1758,01	-0,49	-304,59
Cu²⁺	-195,06	Cu-FcUB	-1911,43	-0,63	-397,53
Co²⁺	-143,99	Co-FcUB	-1860,38	-0,66	-411,35
Zn²⁺	-64,63	Zn-FcUB	-1780,94	-0,58	-365,21
Pb²⁺	-2,65	Pb-FcUB	-1718,80	-0,41	-256,62
Ni²⁺	-168,16	Ni-FcUB	-1884,61	-0,71	-448,38

(a)

Su Fazı					
Reaktantlar		Ürünler		Tepkime	
İsim	Enerji (hf)	İsim	Enerji (hf)	ΔE (hf)	ΔE (kcal/mol)
FcUB	-1715,77	-	-	-	-
Ca²⁺	-36,44	Ca-FcUB	-1752,25	-0,04	-24,15
Mg²⁺	-0,63	Mg-FcUB	-1716,50	-0,10	-63,02
Hg²⁺	-42,52	Hg-FcUB	-1758,29	-0,01	-4,88
Cu²⁺	-195,61	Cu-FcUB	-1911,65	-0,28	-172,76
Co²⁺	-144,66	Co-FcUB	-1860,62	-0,19	-117,11
Zn²⁺	-65,31	Zn-FcUB	-1781,18	-0,10	-61,58
Pb²⁺	-3,10	Pb-FcUB	-1719,02	-0,15	-95,13
Ni²⁺	-168,84	Ni-FcUB	-1884,83	-0,22	-140,75

(b)

EK 9 Sensörün (a) gaz fazındaki, (b) su fazındaki metal iyonları ile kompleksleşme tepkimelerine ait gibbs enerji değerleri

Gaz Fazı					
Reaktantlar		Ürünler		Tepkime	
İsim	G (hf)	İsim	G (hf)	ΔG (hf)	ΔG (kcal/mol)
FcUB	-1715,34	-	-	-	-
Ca²⁺	-35,90	Ca-FcUB	-1751,58	-0,35	-217,34
Mg²⁺	-0,01	Mg-FcUB	-1715,86	-0,50	-315,48
Hg²⁺	-41,81	Hg-FcUB	-1757,62	-0,47	-292,39
Cu²⁺	-195,08	Cu-FcUB	-1910,94	-0,52	-325,28
Co²⁺	-144,01	Co-FcUB	-1859,89	-0,54	-338,83
Zn²⁺	-64,64	Zn-FcUB	-1780,45	-0,47	-292,94
Pb²⁺	-2,67	Pb-FcUB	-1718,30	-0,29	-183,85
Ni²⁺	-168,18	Ni-FcUB	-1884,12	-0,60	-376,01

(a)

Su Fazı					
Reaktantlar		Ürünler		Tepkime	
İsim	G (hf)	İsim	G (hf)	ΔG (hf)	ΔG (kcal/mol)
FcUB	-1715,38	-	-	-	-
Ca²⁺	-36,46	Ca-FcUB	-1751,85	-0,015556	-9,76
Mg²⁺	-0,64	Mg-FcUB	-1716,01	0,014489	9,09
Hg²⁺	-42,53	Hg-FcUB	-1757,90	0,013503	8,47
Cu²⁺	-195,63	Cu-FcUB	-1911,16	-0,158218	-99,28
Co²⁺	-144,68	Co-FcUB	-1860,21	-0,159089	-99,83
Zn²⁺	-65,33	Zn-FcUB	-1780,69	0,018796	11,79
Pb²⁺	-3,12	Pb-FcUB	-1718,62	-0,128768	-80,80
Ni²⁺	-168,85	Ni-FcUB	-1884,43	-0,194723	-122,19

(b)

EK 10 Sensörün (a) gaz fazındaki, (b) su fazındaki metal iyonları ile kompleksleşme tepkimelerine ait entalpi değerleri

Gaz Fazı					
Reaktantlar		Ürünler		Tepkime	
İsim	H (hf)	İsim	H (hf)	ΔH (hf)	ΔH (kcal/mol)
FcUB	-1715,25	-	-	-	-
Ca²⁺	-35,88	Ca-FcUB	-1751,49	-0,36	-228,18
Mg²⁺	0,00	Mg-FcUB	-1715,77	-0,52	-328,26
Hg²⁺	-41,79	Hg-FcUB	-1757,52	-0,48	-303,57
Cu²⁺	-195,06	Cu-FcUB	-1910,94	-0,63	-396,83
Co²⁺	-143,99	Co-FcUB	-1859,89	-0,65	-410,32
Zn²⁺	-64,62	Zn-FcUB	-1780,45	-0,58	-364,09
Pb²⁺	-2,65	Pb-FcUB	-1718,30	-0,41	-256,05
Ni²⁺	-168,16	Ni-FcUB	-1884,12	-0,71	-447,07

(a)

Su Fazı					
Reaktantlar		Ürünler		Tepkime	
İsim	H (hf)	İsim	H (hf)	ΔH (hf)	ΔH (kcal/mol)
FcUB	-1715,28	-	-	-	-
Ca²⁺	-36,44	Ca-FcUB	-1751,76	-0,04	-22,47
Mg²⁺	-0,63	Mg-FcUB	-1716,04	-0,13	-80,48
Hg²⁺	-42,51	Hg-FcUB	-1757,80	-0,01	-3,92
Cu²⁺	-195,61	Cu-FcUB	-1911,16	-0,27	-171,73
Co²⁺	-144,66	Co-FcUB	-1860,12	-0,18	-114,90
Zn²⁺	-65,31	Zn-FcUB	-1780,69	-0,10	-60,26
Pb²⁺	-3,10	Pb-FcUB	-1718,53	-0,15	-93,36
Ni²⁺	-168,84	Ni-FcUB	-1884,34	-0,22	-138,12

(b)

EK 11 Sensörün (a) gaz fazındaki, (b) su fazındaki metal iyonları ile kompleksleşme tepkimelerine ait entropi değerleri

Gaz Fazı					
Reaktantlar		Ürünler		Tepkime	
İsim	S(hf)	İsim	S(hf)	ΔS (hf)	ΔS (kcal/mol)
FcUB	0,0003160	-	-	-	-
Ca²⁺	0,0000589	Ca-FcUB	0,0003169	-0,000058	-0,036
Mg²⁺	0,0000565	Mg-FcUB	0,0003042	-0,000068	-0,043
Hg²⁺	0,0000666	Hg-FcUB	0,0003229	-0,000060	-0,037
Cu²⁺	0,0000633	Cu-FcUB	-0,0000032	-0,000382	-0,240
Co²⁺	0,0000630	Co-FcUB	-0,0000032	-0,000382	-0,240
Zn²⁺	0,0000612	Zn-FcUB	-0,0000032	-0,000380	-0,239
Pb²⁺	0,0000668	Pb-FcUB	-0,0000032	-0,000386	-0,242
Ni²⁺	0,0000607	Ni-FcUB	-0,0000032	-0,000380	-0,238

(a)

Su Fazı					
Reaktantlar		Ürünler		Tepkime	
İsim	S(hf)	İsim	S(hf)	ΔS (hf)	ΔS (kcal/mol)
FcUB	0,0003208	-	-	-	-
Ca²⁺	0,0000589	Ca-FcUB	0,0003118	-0,000068	-0,043
Mg²⁺	0,0000565	Mg-FcUB	-0,0001014	-0,000479	-0,300
Hg²⁺	0,0000666	Hg-FcUB	0,0003212	-0,000066	-0,042
Cu²⁺	0,0000633	Cu-FcUB	-0,0000032	-0,000387	-0,243
Co²⁺	0,0000630	Co-FcUB	0,0003032	-0,000081	-0,051
Zn²⁺	0,0000612	Zn-FcUB	-0,0000032	-0,000385	-0,242
Pb²⁺	0,0000668	Pb-FcUB	0,0003204	-0,000067	-0,042
Ni²⁺	0,0000607	Ni-FcUB	0,0002964	-0,000085	-0,053

(b)

EK 12 Örnek bir elektrokimyasal hesaplama

Aşağıda, Tablo 16 da verilen indirgenme potansiyel değerlerinin nasıl hesaplandığını göstermek için Ca-FcUB kompleksi örnek olarak verilmiştir;

- 1.) Birinci bağlayıcının Ca^{+2} katyonu ile yaptığı kompleksin gaz fazında gerçekleşmiş optimizasyon sonuçlarından bu molekülün serbest Gibbs enerjisi hesaplanmıştır:

Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0,3977 Hf

SCF Done: E(UB3LYP) = -1751,97 Hf

$$0,3977 - (-1751,9) = 1752,37 \text{ Hf}$$

- 2.) Moleküle bir artı yük ekleyerek kompleksin yükünü 3' e arttırdıktan ve gaz fazında optimize ettikten sonra bulunan sonuçlar üzerinden aynı hesaplamalar bu kez +3 yüklü kompleks için yapılır:

Thermal correction to Gibbs Free Energy = 0,3968 Hf

SCF Done: E(RB3LYP) = -1751,58 Hf

$$0,3968 - (-1751,58) = 1751,98 \text{ Hf}$$

- 3.) Bu iki değerin arasındaki fark, $\Delta G_{ox}(g)$, yani gaz fazında gerçekleşen yükseltgenme reaksiyonunun serbest enerji değişimini verir.

$$1751,98 - 1752,37 = -0,3891 \text{ Hf}$$

4.) ΔG_{solv} (II) ve (III), yani (+2) ve (+3) yüklü komplekslerin serbest solvasyon enerji değerlerini, bulmak için, su fazında gerçekleşmiş Ca-FcUB kompleksi optimizasyon hesaplamaları sonucundan solvasyon enerji değerleri bulunur.

SCF Done: E(UB3LYP) = -1752,25 Hf = ΔG_{solv} (II)

SCF Done: E(RB3LYP) = -1752,04 Hf = ΔG_{solv} (III)

$$5.) \Delta G_{solv} (II) + \Delta G_{ox}(g) + \Delta G_{solv} (III) = \Delta G_{ox}(sol)$$

$$(-1752,25) + (-0,3891) + (-1752,04) = -3504,67 \text{ Hf}$$

6.) Bulunan değerlerin birimi Hartree Fock olduğundan dolayı bu değerlerin birimini eV'a değiştirilir. Bunun için hesaplanan rakamı 27.21138386 ile çarpılması gerekir.

$$(-3504,67) \times 27.21138386 = -95367,05 \text{ (ev)}$$

7.) Reaksiyona dahil olan elektron sayısı 1 olduğundan, $n=1$, ve F ise Faraday sabitidir (96500 C) ve buradan redoks potansiyel değeri hesaplanır.

EK 13 Örnek bir elektrokimyasal hesaplama (devam)

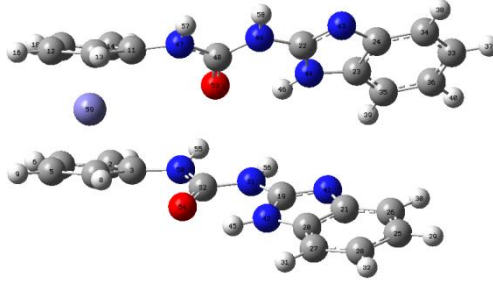
$$E_0 = \frac{\Delta G}{-nF} = 0,988 \text{ eV}$$

Tablo 10. İndirgenme potansiyelleri için hesaplanan farklı değerlikteki metal komplekslerine ait serbest gibbs ve solvasyon enerjileri (eV)

Yapılar	$\Delta G^{\text{ox}}(\text{g})$	$\Delta G \text{ solv. (II)}$	$\Delta G \text{ solv. (III)}$	$\Delta G^{\text{ox}}(\text{sol})$
Ca-FcUB	-10,59	-47679,79	-47674,34	-95367,0
Co-FcUB	-12,84	-50629,50	-50621,34	-101264,9
Cu-FcUB	-13,03	-52020,00	-52011,84	-104043,3
Hg-FcUB	-11,86	-47845,78	-47840,33	-95697,3
Mg-FcUB	-12,08	-46708,34	-46702,90	-93421,9
Ni-FcUB	-11,02	-51288,02	-51285,30	-102583,8
Pb-FcUB	-10,97	-46776,37	-46770,93	-93558,9
Zn-FcUB	-12,05	-48466,20	-48463,47	-96942,1

EK 14 FcUB kompleksinin su fazındaki log dosyaları

FcUB



```
1|1|UNPC-CREA-BILGISAYAR|FOpt|RB3LYP|LANL2DZ|C26H22Fe1N8O2|CREA|24-Jan
-2017|0||# opt freq b3lyp/lanl2dz scrf=(solvent=water) geom=connectivi
ty||metalsiz||0,1|C,-5.1660041386,-0.3512674152,-1.8368970397|C,-3.797
4065117,0.0335459973,-2.0811972597|C,-2.9446190905,-0.9528942866,-1.45
98004972|C,-3.7805724706,-1.9290636219,-0.801884757|C,-5.154854794,-1.
5567466782,-1.0457985869|H,-6.0406543746,0.1804518626,-2.1830902874|H,
-3.4639624732,0.888032488,-2.6540554184|H,-3.4278730433,-2.7819088266,
-0.2464192872|H,-6.022852592,-2.0952604163,-0.6910037748|C,-3.7977190
072,-0.0339606497,2.0811039645|C,-2.9450117992,0.9527063779,1.45995597
6|C,-5.1663481048,0.3506475698,1.8366635701|H,-3.4642162746,-0.8885098
888,2.653833254|C,-3.7810476019,1.9288401425,0.8020887396|C,-5.1552963
587,1.5562412227,1.0457362004|H,-6.0409536602,-0.1812791282,2.18265057
31|H,-3.4284135834,2.7817868595,0.2467350128|H,-6.0227705348,2.0946664
325,0.6909138835|C,1.7478387032,-2.2963024584,-0.7637023902|C,2.876630
4203,-3.8920464574,0.3227402324|C,3.7660857223,-3.0134913849,-0.372612
3386|C,1.7473170244,2.2965869319,0.7639625583|C,2.8759453909,3.8921348
966,-0.3229367979|C,3.7654783644,3.0140036572,0.3728533919|C,5.6236240
973,-4.3136156836,0.4510521653|C,5.1568503676,-3.2250750405,-0.3089623
042|C,3.3334870957,-4.9797695393,1.0828068653|C,4.72682666,-5.17739097
39,1.135865706|H,6.6924898215,-4.5004329368,0.5174645715|H,5.844280816
6,-2.5661095969,-0.8317450543|H,2.6495313814,-5.6409279398,1.606733763
9|H,5.1253207809,-6.0081031084,1.7126899797|C,5.6228715923,4.314182527
,-0.4510572897|C,5.1562115892,3.2258267679,0.3092915818|C,3.3326880325
,4.9796696066,-1.0833413779|C,4.7259962959,5.1775409333,-1.1362945328|
H,6.6917105536,4.5011770509,-0.5174044558|H,5.8437065138,2.5671811653,
0.8323927961|H,2.6486682783,5.6405117309,-1.6075837118|H,5.1244050632,
6.008124386,-1.7133628733|N,3.0257251025,-2.0169647825,-1.0487358236|N
,1.5922034617,-3.4020423227,0.0498837991|N,3.0252217602,2.0175828396,1
.0492449055|N,1.5915742157,3.4020170515,-0.0500217358|H,0.6836853072,-
3.73940264,0.3536795815|H,0.6830190241,3.7390454548,-0.3540851169|N,-1
.5356802104,0.9154033573,1.5650968955|C,-0.6627556896,1.7927797094,0.9
686059247|N,0.6836111719,1.5403552879,1.2460712831|N,-1.535277446,-0.9
15291213,-1.5646616074|N,0.68406154,-1.5400859877,-1.2456777736|C,-0.6
622992215,-1.7928309051,-0.9684796907|O,-1.021180657,2.7605255594,0.22
93229408|O,-1.0206688797,-2.7609573695,-0.2296730204|H,-1.1585405302,-
0.1545547053,-2.1203983463|H,0.9560625951,-0.7647014362,-1.8414093834|
H,-1.1589064232,0.1550318501,2.1213084578|H,0.9556612932,0.7652150972,
1.8420983957|Fe,-4.1814248985,-0.0001204201,-0.0000564372||Version=IA3
2W-G09RevA.02|State=1-A|HF=-1715.7687872|RMSE=5.064e-009|RMSE=2.318e-0
06|Dipole=-2.7298006,-0.0000869,0.0004502|Quadrupole=-4.6835735,0.2517
312,4.4318423,-0.0005731,-0.0024486,-18.0833802|PG=C01 [X(C26H22Fe1N8O
2)]||@
```

EK 15 FcUB kompleksinin su fazındaki log dosyaları (devam)

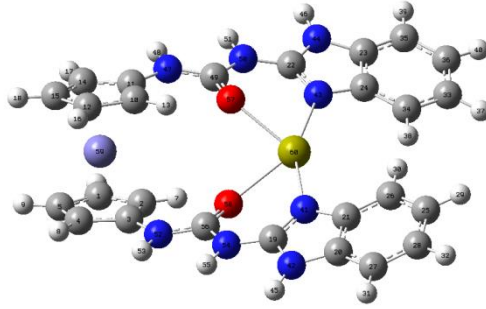
UV-Vis $\lambda_{\max}$;

Excited State 7: Singlet-A 4.0851 eV 303.50 nm
f=0.2467 <S**2>=0.000
129 ->134 -0.10511
131 ->134 -0.37352
133 ->134 0.46632
133 ->137 -0.28108
133 ->139 0.10311



EK 16 Ca-FcUB kompleksinin su fazındaki log dosyaları

Ca-FcUB



```
1|1|UNPC-CREA-BILGISAYAR|FOpt|RB3LYP|LANL2DZ|C26H22Ca1Fe1N8O2(2+)|CREA
|24-Jan-2017|0||# opt freq b3lyp/lanl2dz scrf=(solvent=water) geom=con
nectivity||kalsiyum step1||2,1|C,-4.3185597042,0.4050550101,-2.0659234
364|C,-3.0246131573,-0.1847067088,-1.8192266282|C,-3.2501209241,-1.495
2571385,-1.2559900388|C,-4.673067757,-1.7043735797,-1.1349844589|C,-5.
3336172239,-0.5305437389,-1.6487745363|H,-4.4898776132,1.3862671167,-2
.485669064|H,-2.0628596367,0.2586724853,-2.0164479165|H,-5.152282681,-
2.5923549339,-0.7463623915|H,-6.4025511361,-0.381142761,-1.6996399716|
C,-3.0248036581,0.1846615211,1.8192611128|C,-3.2502965885,1.4952032635
,1.2559962087|C,-4.3187560541,-0.405138576,2.0658336556|H,-2.063056787
9,-0.2586954435,2.0165652622|C,-4.6732377359,1.7042757991,1.1348523465
|C,-5.3338011643,0.5304270257,1.6485813606|H,-4.4900839084,-1.38635567
43,2.4855639277|H,-5.1524406693,2.5922414207,0.746179722|H,-6.40273543
24,0.3809925719,1.6993424642|C,1.1165194615,-3.528244858,-0.1831701191
|C,3.0924304725,-4.5193787532,0.2221460581|C,3.2164540657,-3.103166410
2,0.2948601763|C,1.1163638811,3.5282632627,0.183408673|C,3.0922268705,
4.5194369141,-0.2220421243|C,3.2162760485,3.1032270496,-0.2947662969|C
,5.5542633557,-3.3729416728,0.8031154736|C,4.4607359509,-2.5150823971,
0.5882457244|C,4.175995853,-5.3844483732,0.4352186939|C,5.414881883,-4
.7845929298,0.7277227774|H,6.5278781317,-2.9482215972,1.0318755061|H,4
.5763247231,-1.4366688126,0.6479035992|H,4.0687427439,-6.4631386968,0.
3773801205|H,6.283735767,-5.4140980587,0.899286826|C,5.554003864,3.373
0529731,-0.8033646552|C,4.460521491,2.5151697855,-0.5883601098|C,4.175
7444642,5.3845293017,-0.4352619399|C,5.4146037648,4.7847004021,-0.7279
367981|H,6.5276012716,2.9483549924,-1.0322394874|H,4.5761294414,1.4367
566334,-0.6480066416|H,4.068468225,6.4632183596,-0.3774413828|H,6.2834
185287,5.4142257765,-0.8996241711|N,1.9547486525,-2.5044237962,0.04089
63443|N,1.7443577168,-4.7556322926,-0.088183779|N,1.9546562648,2.50444
89723,-0.0404581655|N,1.7441635192,4.7556648079,0.0883517219|H,1.31697
76263,-5.6629443871,-0.2301407054|H,1.3167460552,5.6629713009,0.230229
751|N,-2.3072014689,2.50275543,0.9283272669|H,-2.699220506,3.421794759
5,0.7494657193|C,-0.9610505883,2.3195961211,0.7861946205|N,-0.24615902
97,3.4752729109,0.4587724426|H,-0.744721734,4.3590564144,0.4264513985|
N,-2.3070282208,-2.50277214,-0.9282064406|H,-2.6990459906,-3.421801383
4,-0.7492885227|N,-0.2460018688,-3.4752641731,-0.4585435114|H,-0.74457
59782,-4.3590391416,-0.4261680057|C,-0.9608783488,-2.3196015067,-0.786
0607086|O,-0.3936554632,1.1970060214,0.9347036356|O,-0.3934725309,-1.1
970278619,-0.934672928|Fe,-4.1183075401,-0.0000424103,-0.0000363684|Ca
,1.4628700071,0.0000008041,0.0003247145||Version=IA32W-G09RevA.02|Stat
e=1-A|HF=-1752.2479112|RMSD=5.635e-009|RMSF=8.206e-006|Dipole=1.248658
9,0.0000727,0.0007903|Quadrupole=0.5304699,65.7953668,-66.3258367,-0.0
022464,0.0009377,2.6548757|PG=C01 [X(C26H22Ca1Fe1N8O2)]||@
```

EK 17 Ca-FcUB kompleksinin su fazındaki log dosyaları (devam)

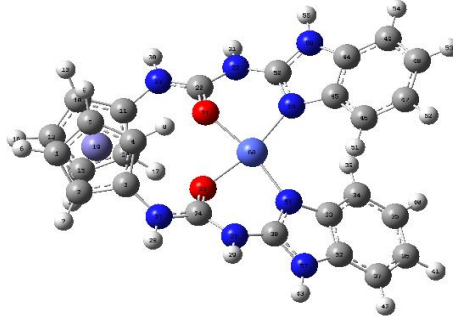
UV-Vis $\lambda_{\max}$;

```
Excited State 12:      Singlet-A      4.2986 eV  288.43 nm
f=0.1277  <S**2>=0.000
  130 ->138      0.12404
  130 ->141     -0.13487
  133 ->139      0.11884
  133 ->140      0.12606
  134 ->139      0.19954
  134 ->140      0.19976
  135 ->138      0.50376
  135 ->141     -0.21878
```



EK 18 Co-FcUB kompleksinin su fazındaki log dosyaları

Co-FcUB



```
1|1|UNPC-FUNDA|Freq|UB3LYP|LANL2DZ|C26H22Co1Fe1N8O2(2+,2)|FUNDAYILMAZ|
03-Feb-2017|0||#N Geom=AllCheck Guess=TCheck SCRF=Check GenChk
UB3LYP/LANL2DZ
Freq||kobalt||2,2|C,5.3506604305,0.6100009589,1.5645268403|C,4.6224843047
,1.7580825323,1.0868586194|C,3.2209819122,1.5068683861,1.3082475326|C,3.0
756338268,0.1955297489,1.8945053051|C,4.3952567262,-
0.3556967221,2.0559511732|H,6.4243153798,0.4900509222,1.5385682298|H,5.04
35187833,2.6585832708,0.6620700241|H,2.1429039456,-
0.283301206,2.1494215665|H,4.6272040316,-
1.3270266749,2.4693941874|C,4.6224864267,-1.7580769735,-
1.0868612763|C,3.2209832623,-1.506865285,-1.3082481113|C,5.3506597199,-
0.6099934046,-1.56452906|H,5.0435232589,-2.6585774686,-
0.662074491|C,3.0756318745,-0.1955261966,-
1.8945040765|C,4.3952535219,0.3557030073,-2.0559510022|H,6.4243144735,-
0.4900413557,-1.5385716336|H,2.14290076,0.2833035206,-
2.1494181144|H,4.6271984289,1.3270340311,-
2.4693928484|Fe,4.0694090971,0.0000017612,-0.0000000314|C,0.9658729422,-
2.2346038232,-0.692630503|O,0.8060705128,-1.2367244738,0.0931236529|N,-
0.1337656904,-3.0124880992,-1.0232135774|N,2.1881404352,-2.5020460212,-
1.2069886883|C,0.9658694838,2.2346034099,0.6926323438|O,0.8060678821,1.23
67255213,-0.0931239119|N,-
0.1337701911,3.0124853781,1.0232177912|N,2.1881371023,2.5020472439,1.2069
893963|H,2.3677686613,3.3929504351,1.6620068751|H,-
0.0504815534,3.7715346214,1.6939578258|H,2.3677733448,-3.3929494812,-
1.6620050737|H,-0.0504763225,-3.7715381082,-1.693952659|C,-
3.4113977456,3.1881697253,-0.4063193125|C,-3.0738470501,1.8256447372,-
0.6320390279|C,-3.9387676161,0.9879782551,-1.3586889007|C,-
5.1452104851,1.5436134627,-1.8133592069|C,-5.4848464794,2.8996593764,-
1.5566874823|C,-4.6189115768,3.7493964398,-0.8484265132|C,-
1.3766066719,2.7644845297,0.4364856539|H,-3.6829771465,-
```

EK 19 Co-FcUB kompleksinin su fazındaki log dosyaları (devam)

0.0443644437,-1.5674031188|H,-5.8356005623,0.9231753946,-2.3775107538|H,-
6.4296200127,3.2893172472,-1.9247375324|H,-4.8668574521,4.7897666987,-
0.6648144664|H,-
2.2061566528,4.7207653818,0.5261969324|C,-3.411396141,-
3.1881744365,0.406317074|C,-3.0738423897,-1.8256518892,0.6320465355|C,-
3.9387622627,-0.9879882433,1.358700537|C,-5.1452081204,-
1.5436230901,1.8133633603|C,-5.4848471272,-2.8996663509,1.5566816394|C,-
4.6189128327,-3.7494008265,0.8484168601|C,-1.3766022611,-2.7644884958,-
0.4364809211|H,-3.6829706616,0.0443529376,1.567420508|H,-5.8355984252,-
0.9231866904,2.3775164624|H,-6.4296220597,-3.2893245418,1.9247277623|H,-
4.8668598436,-4.789769861,0.6647993718|H,-2.2061505755,-4.7207701191,-
0.5261931922|N,-1.8041318828,1.5783235206,-0.0547212836|N,-
2.3122591002,3.7469201356,0.2661291739|N,-2.3122538033,-3.7469250674,-
0.2661250538|N,-1.8041288216,-1.5783280808,0.05472624
43|Co,-0.6470160116,-0.0000011642,0.0000013453||Version=IA32W-
G09RevA.02|State=2-A|HF=-1860.6152328|S2=0.755298|S2-
1=0.|S2A=0.750011|RMSD=2.166e-009|RMSF=1.383e-
005|ZeroPoint=0.4626025|Thermal=0.4923273|Dipole=
-1.5909992,-0.0000034,0.0000026|DipoleDeriv=0.0119954,-0.079694,-
0.214751,0.1188279,0.0981496,-0.0700109,0.019128,-0.133166,-
0.0850343,0.2422499,-0.0564828,-0.0068569,-0.0355476,-0.0690096,-
0.2074389,0.0499932,0.0364816,-0.0667942,0.884765,-0.1729701,-0.0114578,-
0.3857674,0.5525052,-0.1790262,-0.4211774,0.0113091,0.135456,-
0.0235459,0.0138331,0.1933836,-0.1525484,0.0312847,-0.0685713,-
0.0150624,-0.2026398,-0.170387,0.1173388,-0.014799,-
0.0901808,0.09567,0.0876545,0.1109561,0.0358287,-0.1797518,-0.1444998,-
0.0793093,0.0120998,-
0.0150748,0.0439979,0.1340725,0.0157244,0.0297741,0.0069441,0.156492,0.12
30901,-0.0475713,0.0230205,-
0.0522302,0.0027295,0.0515672,0.0443808,0.0795229,0.1420692,0.0179457,-
0.0367672,0.0555347,-0.045254,0.1178143,0.0278903,0.0460951,0.0236
412,0.1797521,0.1027187,0.0360099,-0.0250897,0.0601342,0.0229009,0.10
99731,0.0031805,0.0569229,0.1350818,0.242247,0.0564812,0.0068558,0.03
55523,-0.0690047,-0.2074353,-
0.0499982,0.0364811,0.0667978,0.884766,0.1729693,0.0114551,0.3857611,0.55
2501,-
0.1790231,0.4211799,0.0113091,0.1354561,0.0119992,0.0796886,0.2147512,-
0.1188273,0.0981543,-0.0700115,-0.0191263,-0.1331715,-
0.0850298,0.1230913,0.0475738,-0.0230202,0.0522298,0.0027259,0.0515659,-
0.0443799,0.0795233,0.1420698,-0.0235428,-0.0138323,-
0.1933796,0.1525607,0.0312877,-0.068577,0.0150626,-0.2026432,-
0.1703835,0.1173357,0.0148044,0.090179,-0.0956726,0.0876529,0.1109535,-
0.0358282,-0.1797464,-0.1445034,-0.0793167,-0.0121012,0.0150718,-
0.0439992,0.1340729,0.0157244,-
0.0297762,0.0069445,0.1564923,0.0179472,0.0367663,-
0.0555336,0.0452522,0.1178141,0.0278902,-
0.046094,0.0236401,0.179753,0.1027191,-0.0360101,0.0250887,-0.0601364,-
0.0229072,0.1099707,0.0031805,0.0569244,0.1350852,-1.4505208,-
0.000001,0.0000008,-0.0000026,-0.955389,0.4509617,-

EK 20 Co-FcUB kompleksinin su fazındaki log dosyaları (devam)

0.0000014,0.4985838,-0.2813204,3.5869071,0.5771417,-
0.4027561,0.4983506,1.6078327,0.4542278,-0.4696707,0.8920053,1.0
529238,-1.125991,0.3220273,0.1916976,0.47817,-1.4036328,-
0.4140444,0.2664872,-0.5122283,-0.6982274,-2.6442062,-
0.5038198,0.3707235,-0.616653,-0.9395165,0.0096822,0.2439147,-0.1443024,-
0.6097562,-2.1092758,-0.0817598,0.2504452,0.2432967,-0.6233101,-
0.1226861,0.3570231,-0.0398317,-
0.6128837,3.5869057,-0.5771431,0.4027569,-
0.4983456,1.6078315,0.4542226,0.4696681,0.8920056,1.0529161,-1.1259919,-
0.322022,-0.1916945,-0.4781685,-1.4036363,-0.4140422,-0.2664845,-
0.5122339,-0.6982274,-2.644202,0.5038186,-0.370725,0.6166482,-
0.9395137,0.0096856,-0.2439111,-0.1443026,-0.609751,-
2.1092761,0.0817602,-0.2504456,-0.2433009,-0.6233112,-0.
1226905,-0.3570219,-0.0398266,-0.6128801,0.1851945,0.1437848,-
0.0011915,0.162765,0.3125529,-0.0030008,0.0497819,-
0.0813058,0.4124533,0.207229,0.0510568,-
0.0381247,0.1295586,0.402149,0.0053274,-0.108312,-
0.0256084,0.4007549,0.1851948,-0.1437841,0.0011923,-0.1627635,0.312553,-
0.0030003,-0.0497803,-0.0813042,0.4124557,0.2072284,-
0.0510573,0.0381243,-0.1295583,0.4021498,0.0053297,0.1083112,-
0.025608,0.400757,0.2405792,0.230917,0.1740114,0.3760405,0.0516551,0.1849
096,0.1795088,0.1147962,0.2085513,0.4508502,-0.0371993,0.2454533,-
0.0936754,-0.136656,-0.0748107,
0.134863,-0.0580363,0.1599149,0.1030426,-
0.0302327,0.1044179,0.0463999,0.0901337,0.0712374,0.1469152,0.0801514,-
0.1129102,-0.242929,0.0595112,0.0337512,0.2594689,-
0.0116027,0.1778315,0.0685706,0.0973271,-0.123789,-0.0709148,-
0.0440534,0.0614611,-0.3133759,0.0423206,-0.055151,-0.054969,0.0456025,-
0.1734838,0.1203439,-0.1283915,0.0928552,-
0.0668822,0.0240147,0.0421379,0.1466179,-0.0064157,-0.1398258,1.888745,-
0.2029316,0.4683485,0.0779334,1.4954353,0.1715473,0.6409246,0.1100303,0.5
115784,0.1371545,0.060721,-0.0050235,0.0409408,-0.040343,-0.0639753,-
0.0255628,-0.0767677,0.1935418,0.0147749,-0.0750883,-0.1173949,-
0.0895246,0.0437316,-0.0978785,-0.120061,-0.0901707,0.1061185,-
0.0696761,0.099996,-
0.1050346,0.0878714,0.0909695,0.0145299,-
0.1105796,0.018584,0.1456135,0.1275167,0.0355701,-0.03624,0.0674598,-
0.0587466,-0.0507642,-0.0216173,-
0.0618615,0.1911037,0.2863663,0.0063835,-0.0866757,-0.0147121,0.444
5317,0.0081015,-0.0883048,0.0214832,0.4151501,0.2405847,-0.2309234,-
0.1740136,-0.3760383,0.0516585,0.1849124,-
0.1795031,0.1147971,0.208549,0.4508543,0.0372119,-0.2454485,0.0936776,-
0.136657,-0.0748181,-0.1348708,-0.0580425,0.1599179,0.1030409,0.0302263,-
0.1044252,-0.046403,0.0901
22,0.0712349,-0.1469165,0.0801516,-0.1129094,-0.2429274,-0.0595169,-
0.0337471,-0.2594642,-0.0115982,0.1778338,-0.0685704,0.097332,-
0.1237865,-0.0709122,0.044057,-0.0614582,0.3133726,0.0423187,-
0.0551499,0.0549668,0.045604,-0.1734897,0.1203409,0.1283918,-
0.0928495,0.0668816,0.0240112,0.0421363,-0.1466161,-0.0064151,-
0.1398268,1.8887466,0.2029345,-0.4683443,-0.0779312,1.4954348,0.1715504,-
0.6409256,0.1100306,0.5115791,
0.1371548,-0.0607195,0.0050242,-0.0409384,-0.0403326,-
0.0639736,0.0255645,-

EK 21 Co-FcUB kompleksinin su fazındaki log dosyaları (devam)

0.0767664,0.1935409,0.0147746,0.0750911,0.1173962,0.0895244,0.04373,-
0.0978786,0.1200617,-0.0901737,0.1061181,-0.0696794,-0.0999978,0.1
050292,0.0878733,0.090969,0.0145275,0.1105806,0.0185832,0.145616,0.127516
2,-0.0355687,0.0362399,-0.0674595,-0.0587422,-0.0507608,0.0216163,-
0.0618626,0.1911043,0.2863654,-
0.0063834,0.0866747,0.014713,0.4445302,0.0081018,0.0883045,0.021482,0.415
1512,-0.5863963,0.0489562,-0.2019649,-0.0362149,-0.9260862,-0.1374476,-
0.2115895,-0.1735878,-0.533526,-0.8928992,0.2923806,-
0.1614657,0.2051159,-1.0428164,-0.1192395,-0.0584187,-0.0827457,-
0.4016983,-0.8928985,-0.2923816,0.1614646,-0.2051179,-1.0428195,-
0.1192413,0.0584176,-0.0827446,-0.4016976,-0.5864005,-
0.0489556,0.2019601,0.0362117,-0.9260855,-0.1374489,0.2115905,-
0.1735793,-0.533521,1.4431919,-0.000005,-0.0000011,-0.0000002,2.2455637,-
0.034148,-0.0000013,0.0486462,0.9338236|Polar=658.8374274,-
0.0000126,496.9104134,0.0002451,66.5506495,374.9712355|PG=C01
[X(C26H22Co1Fe1N8O2)]|NImag=0|

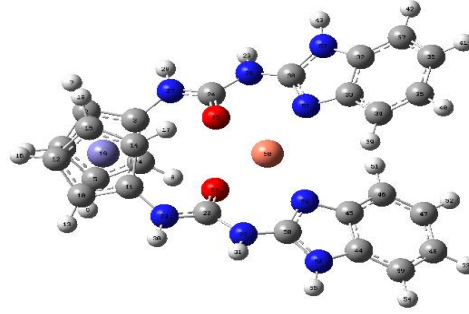
UV-Vis $\lambda_{\max}$;

Excited State 11: 2.006-A 1.5890 eV 780.27 nm f=0.0006
<S**2>=0.756

140A ->143A	-0.14487
140A ->146A	0.42115
140A ->147A	-0.13380
141A ->144A	0.13407
141A ->145A	0.48751
139B ->143B	0.12790
139B ->146B	0.42125
139B ->147B	-0.12933
140B ->142B	0.14575
140B ->145B	0.49423

EK 22 Cu-FcUB kompleksinin su fazındaki log dosyaları

Cu-FcUB



```
1|1|UNPC-FUNDA|FOpt|UB3LYP|LANL2DZ|C26H22Cu1Fe1N8O2 (2+,2) |FUNDAYILMAZ|
06-Feb-2017|0||# opt freq b3lyp/lanl2dz scrf=(solvent=water) scf=xqc||
bakir||2,2|C,5.355424,0.607565,1.569204|C,4.633878,1.756105,1.083664|C
,3.229911,1.50887,1.296266|C,3.077037,0.200718,1.887993|C,4.394265,-0.
353415,2.058597|H,6.428763,0.483868,1.549333|H,5.059716,2.653742,0.657
645|H,2.141446,-0.274483,2.138919|H,4.621043,-1.32417,2.476179|C,4.633
885,-1.756094,-1.083647|C,3.229916,-1.508869,-1.296256|C,5.355425,-0.6
07559,-1.569204|H,5.059725,-2.653724,-0.657613|C,3.077037,-0.200727,-1
.888002|C,4.394262,0.353409,-2.058613|H,6.428764,-0.483857,-1.549336|H
,2.141444,0.274463,-2.13894|H,4.621038,1.324157,-2.476213|Fe,4.076962,
0.00001,-0.000004|C,0.984447,-2.252536,-0.651058|O,0.805884,-1.23976,0
.110349|N,-0.094234,-3.076657,-0.944694|N,2.202936,-2.506922,-1.180526
|C,0.98444,2.252532,0.651072|O,0.805883,1.239758,-0.11034|N,-0.094242,
3.076654,0.9447|N,2.202927,2.506919,1.180546|H,2.384807,3.400363,1.630
211|H,0.015644,3.861203,1.581529|H,2.384817,-3.400366,-1.630192|H,0.01
5656,-3.861206,-1.581523|C,-3.398472,3.287891,-0.415211|C,-3.095166,1.
914882,-0.620791|C,-3.996093,1.078021,-1.302284|C,-5.204148,1.647984,-
1.735251|C,-5.508088,3.016248,-1.501868|C,-4.6056,3.863979,-0.837705|C
,-1.348723,2.84139,0.383713|H,-3.76849,0.035759,-1.495381|H,-5.922726,
1.029103,-2.264716|H,-6.454442,3.417186,-1.853176|H,-4.827644,4.913156
,-0.672705|H,-2.141787,4.813976,0.456829|C,-3.398462,-3.287897,0.41521
9|C,-3.095167,-1.914881,0.620776|C,-3.996098,-1.078017,1.30226|C,-5.20
4145,-1.647984,1.735243|C,-5.508075,-3.016254,1.501883|C,-4.605583,-3.
863989,0.83773|C,-1.348718,-2.841393,-0.383713|H,-3.768501,-0.035752,1
.495344|H,-5.922725,-1.029102,2.264703|H,-6.454426,-3.417193,1.853199|
H,-4.827621,-4.913169,0.672742|H,-2.141783,-4.813978,-0.456835|N,-1.81
3125,1.655789,-0.075868|N,-2.270121,3.837244,0.21737|N,-2.270119,-3.83
7246,-0.217377|N,-1.813124,-1.65579,0.075857|Cu,-0.708569,-0.000000009
9,-0.000004||Version=IA32W-G09RevA.02|State=2-A|HF=-1911.6529683|S2=0.
752394|S2-1=0.|S2A=0.750005|RMSD=4.453e-009|RMSF=1.652e-005|Dipole=-1.
5669243,-0.0000101,0.0000081|Quadrupole=3.9240845,51.2651142,-55.18919
86,-0.0002218,-0.0000093,24.1449778|PG=C01 [X(C26H22Cu1Fe1N8O2)]||@
```

EK 23 Cu-FcUB kompleksinin su fazındaki log dosyaları (devam)

UV-Vis $\lambda_{\max}$;

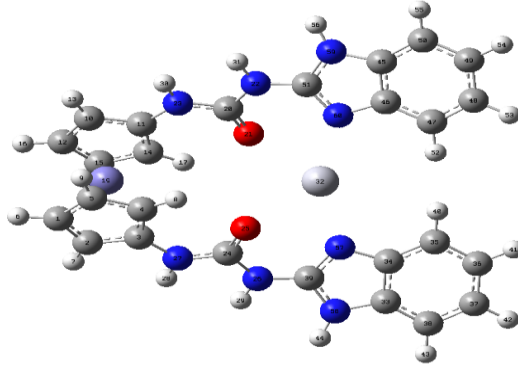
Excited State 11: 2.016-A 1.8186 eV 681.75 nm f=0.0063
<S**2>=0.766

111B ->142B	0.10085
112B ->142B	0.16807
119B ->142B	0.12587
123B ->142B	0.11308
130B ->142B	0.12664
137B ->142B	0.32467
138B ->142B	0.88304



EK 24 Hg-FcUB kompleksinin su fazındaki log dosyaları

Hg-FcUB



```
1|1|UNPC-CREA-
BILGISAYAR|FOpt|RB3LYP|LANL2DZ|C26H22Fe1Hg1N8O2 (2+) |CREA|30-Jan-2017|0||#
opt freq b3lyp/lanl2dz scrf=(solvent=water)
geom=connectivity||c?va||2,1|C,-5.741102,0.852283,-1.494576|C,-
4.996681,1.89247,-0.828965|C,-3.593365,1.628791,-1.038179|C,-
3.462373,0.412522,-1.805802|C,-4.796713,-0.05824,-2.092881|H,-
6.818091,0.771237,-1.527091|H,-5.409702,2.734917,-0.29116|H,-2.534827,-
0.038464,-2.116275|H,-5.039382,-0.9466,-2.65876|C,-4.996693,-
1.892456,0.828936|C,-3.593378,-1.628783,1.038163|C,-5.741116,-
0.852271,1.494547|H,-5.409712,-2.734899,0.291123|C,-3.462388,-
0.412518,1.805794|C,-4.79673,0.058246,2.092866|H,-6.818105,-
0.771222,1.527055|H,-2.534844,0.038463,2.116278|H,-
5.0394,0.946603,2.658748|Fe,-4.513279,0.000007,-0.000008|C,-1.235004,-
2.299459,0.669975|O,-0.717092,-1.262264,1.180202|N,-0.460713,-
3.349142,0.147907|N,-2.583045,-2.509706,0.580171|C,-1.234993,2.299457,-
0.669961|O,-0.71708,1.262247,-1.180157|N,-0.460701,3.349145,-0.147907|N,-
2.583033,2.509717,-0.580188|H,-2.918347,3.350198,-0.12094|H,-
0.938432,4.196138,0.144144|H,-2.918355,-3.350171,0.120891|H,-0.938446,-
4.196129,-
0.14416|Hg,1.252071,0.0000001138,0.000014|C,2.96354,4.258343,0.264331|C,3
.055965,2.840902,0.200071|C,4.299224,2.198722,0.328292|C,5.432278,3.00884
1,0.516665|C,5.328657,4.424455,0.575172|C,4.087943,5.075787,0.451178|C,0.
921021,3.356204,0.028344|H,4.380628,1.116699,0.290554|H,6.4085,2.543982,0
.621773|H,6.227738,5.016606,0.720962|H,4.008922,6.157157,0.498384|H,1.188
824,5.475287,0.068215|C,2.963529,-4.258353,-0.264289|C,3.055948,-
2.840908,-0.200114|C,4.299199,-2.198727,-0.328411|C,5.432254,-3.008851,-
0.516758|C,5.32864,-4.424469,-0.575178|C,4.087933,-5.075802,-
0.451115|C,0.921009,-3.356206,0.028357|H,4.380599,-1.116702,-
0.290719|H,6.408471,-2.543993,-0.621908|H,6.22772,-5.016623,-
0.720961|H,4.008915,-6.157174,-0.498273|H,1.188811,-5.475291,-
0.068159|N,1.757922,2.306413,0.019537|N,1.59882,4.549594,0.106608|N,1.598
808,-4.5496,-0.106568|N,1.757915,-2.306417,-0.019514||Version=IA32W-
G09RevA.02|State=1-A|HF=-1758.2927119
|RMSD=2.817e-009|RMSF=8.969e-006|Dipole=0.9714062,0.0000335,0.0000249
|Quadrupole=4.8070824,63.9622755,-68.7693579,-
0.00005,0.000205,12.0132848|PG=C01 [X(C26H22Fe1Hg1N8O2)]||@
```

EK 25 Hg-FcUB kompleksinin su fazındaki log dosyaları (devam)

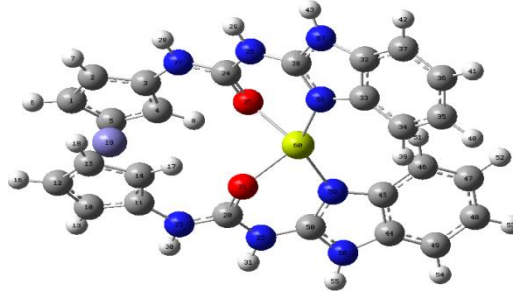
UV-Vis $\lambda_{\max}$;

Excited State 12: Singlet-A 4.0873 eV 303.34 nm
f=0.0006 <S**2>=0.000
137 ->141 0.64695
137 ->143 0.22241
137 ->145 0.12012



EK 26 Mg-FcUB kompleksinin su fazındaki log dosyaları

Mg-FcUB



```
1|1|UNPC-FUNDA|FOpt|RB3LYP|LANL2DZ|C26H22Fe1Mg1N8O2 (2+) |FUNDAYILMAZ|05-Feb-2017|0||# opt freq b3lyp/lanl2dz scrf=(solvent=water)|magnezyum|
|2,1|C,5.3024814264,0.4464153392,1.6680615617|C,4.5885164749,1.6299711943
,1.2610176695|C,3.1776860394,1.3523918796,1.3859960703|C,3.0129260334,-
0.0060681308,1.8477748313|C,4.3332003525,-0.5594059469,2.025867679
3|H,6.3770751906,0.3363798583,1.6900496101|H,5.0269721176,2.5637606672
,0.9373284171|H,2.0741804022,-0.5015906578,2.0312567994|H,4.5513296977
,-1.5618708229,2.3659461555|C,4.5885284537,-1.6299655761,-1.261003451|
C,3.1776946662,-1.352400554,-1.3859740039|C,5.3024781752,-0.4464015933
,-1.6680505738|H,5.0269958405,-2.5637502578,-0.9373161574|C,3.01291696
74,0.0060569026,-1.8477523888|C,4.3331842612,0.5594089708,-2.025852590
1|H,6.377070589,-0.3363542375,-1.6900440231|H,2.0741643335,0.501568932
7,-2.0312297965|H,4.5513008316,1.5618760218,-2.3659328367|Fe,4.0757692
73,0.0000004745,0.0000083847|C,0.8680161377,-2.0909049262,-0.925612893
7|O,0.3605706174,-0.9265632102,-1.0258004083|N,0.079117952,-3.18440170
39,-0.5687102316|N,2.185048833,-2.3373208178,-1.1279108319|C,0.8679964
771,2.0908935255,0.9256440466|O,0.3605448385,0.9265516674,1.0258094954
|N,0.0791176695,3.1843910909,0.5687004533|N,2.185030721,2.3373063054,1
.1279393794|H,2.5301984526,3.2842413369,1.0025707518|H,0.4841752033,4.
115269277,0.5991213605|H,2.5302190233,-3.2842558209,-1.0025489305|H,0.
484163535,-4.1152846865,-0.5991506989|C,-3.2408162822,3.7527952379,-0.
6154125632|C,-3.1431577912,2.3381110483,-0.7007867871|C,-4.2163333158,
1.5747540419,-1.1923975254|C,-5.3749792804,2.2661677001,-1.5866215531|
C,-5.4627031311,3.680905439,-1.4924274127|C,-4.3924817883,4.4524589633
,-1.004107423|C,-1.2252228023,3.070718792,0.1038955904|H,-4.1508859297
,0.4940690797,-1.2716002016|H,-6.2227260601,1.7075943084,-1.9731238931
|H,-6.3763497586,4.177802572,-1.8062742186|H,-4.4584391498,5.533476329
3,-0.9345369882|H,-1.7460434046,5.1408249177,0.0989304403|C,-3.2407999
774,-3.7527998205,0.6154483823|C,-3.1431916677,-2.3381038278,0.7006867
116|C,-4.2163803251,-1.5747409445,1.1922614497|C,-5.3749811713,-2.2661
630464,1.5866035123|C,-5.4626568361,-3.6809123525,1.4925390768|C,-4.39
24225851,-4.4524713543,1.004256117|C,-1.2252325343,-3.0707225076,-0.10
39314525|H,-4.1509557108,-0.4940497394,1.2714046113|H,-6.2227287678,-1
.7075873956,1.9731007973|H,-6.3762839346,-4.1778123845,1.8064380844|H,
-4.4583622757,-5.5334932164,0.9347372101|H,-1.7461003197,-5.1408172282
,-0.0990715987|N,-1.86367655,1.9335581022,-0.2403695631|N,-2.005753965
,4.1813804035,-0.0967659193|N,-2.0057952624,-4.1813750292,0.0966567031
|N,-1.8636916037,-1.9335581234,0.2403138296|Mg,-1.0783534054,-0.000001
4665,-0.0000192663||Version=IA32W-G09RevA.02|State=1-A|HF=-1716.498052
6|RMSD=6.472e-009|RMSF=1.068e-005|Dipole=-0.6767285,-0.0000083,-0.0000
603|Quadrupole=3.0215753,61.7923109,-64.8138862,-0.0000957,0.0000083,4
.7983476|PG=C01 [X(C26H22Fe1Mg1N8O2)]||@
```

EK 27 Mg-FcUB kompleksinin su fazındaki log dosyaları (devam)

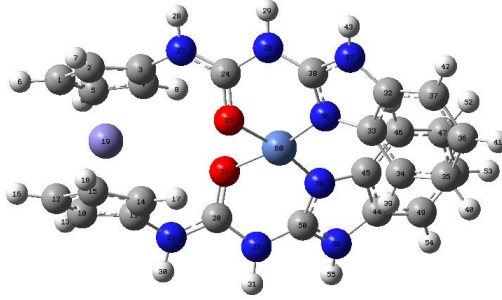
UV-Vis $\lambda_{\max}$;

Excited State	12:	Singlet-A	4.2051 eV	294.84 nm	f=0.3736
<S**2>=0.000					
	131 ->134	0.63440			
	131 ->137	0.16228			



EK 28 Ni-FcUB kompleksinin su fazındaki log dosyaları

Ni-FcUB



```
1|1|UNPC-FUNDA|FOpt|RB3LYP|LANL2DZ|C26H22Fe1N8Ni1O2 (2+) |FUNDAYILMAZ|06
-Feb-2017|0||# opt freq b3lyp/lanl2dz scrf=(solvent=water) scf=xqc||ko
balt||2,1|C,5.3409275229,0.5919351582,1.5709377599|C,4.5991789327,1.74
07179754,1.1176553683|C,3.2011816731,1.4687518245,1.337310701|C,3.0718
038382,0.1455907139,1.9009536968|C,4.3979605786,-0.3933549269,2.047453
9465|H,6.4156384057,0.4837907413,1.5385525357|H,5.0086602429,2.6534765
534,0.7080742465|H,2.1452148331,-0.3470501549,2.1519886583|H,4.6424209
987,-1.3695439662,2.4417108747|C,4.5991819877,-1.7407148323,-1.1176550
485|C,3.2011844494,-1.4687503807,-1.3373107854|C,5.3409292074,-0.59193
05711,-1.5709360399|H,5.0086643917,-2.6534732897,-0.7080747456|C,3.071
8050588,-0.1455889139,-1.9009525702|C,4.3979611539,0.3933586549,-2.047
4517212|H,6.4156399326,-0.4837847746,-1.5385501927|H,2.145215517,0.347
0511661,-2.1519870365|H,4.6424203785,1.3695484947,-2.4417074019|Fe,4.0
578094381,0.0000007978,0.0000007687|C,0.9420950452,-2.1973722293,-0.73
1732035|O,0.7935267591,-1.2222205779,0.0909365404|N,-0.1643513582,-2.9
599500716,-1.0690448356|N,2.1575353264,-2.4549601909,-1.2601033927|C,0
.9420917273,2.1973722013,0.7317306325|O,0.7935247219,1.2222225283,-0.0
90940618|N,-0.1643556474,2.9599480951,1.0690447604|N,2.157531347,2.454
9604501,1.2601033591|H,2.3273085399,3.334248414,1.7415354881|H,-0.0950
612725,3.7087247774,1.7525504187|H,2.3273142577,-3.3342491034,-1.74153
31452|H,-0.095056018,-3.7087278572,-1.7525491887|C,-3.4169898745,3.096
3309626,-0.4206411659|C,-3.0464874671,1.7452085869,-0.6627696078|C,-3.
8754930942,0.9034929601,-1.424992067|C,-5.0811487946,1.443421526,-1.89
9568796|C,-5.4552060277,2.7871206755,-1.6267367248|C,-4.6249754747,3.6
40822572,-0.8818136628|C,-1.394542063,2.704764123,0.4645002771|H,-3.59
36859379,-0.1192118863,-1.6462154756|H,-5.7441734997,0.8196802593,-2.4
920705344|H,-6.3984407274,3.1642546683,-2.0111868385|H,-4.8988136564,4
.67217448,-0.6845844644|H,-2.2664512059,4.6387537508,0.5665806728|C,-3
.4169835018,-3.096336586,0.4206446792|C,-3.0464852595,-1.7452119974,0.
6627672846|C,-3.8754925434,-0.9034961429,1.4249876581|C,-5.0811454233,
-1.443427072,1.8995688975|C,-5.4551985591,-2.7871285471,1.6267427136|C
,-4.6249662586,-3.6408306013,0.8818217585|C,-1.3945380105,-2.704766878
4,-0.4645006468|H,-3.5936878471,0.1192101353,1.6462076851|H,-5.7441709
947,-0.8196858813,2.4920697449|H,-6.39843172,-3.1642639887,2.011195180
9|H,-4.8988019502,-4.6721837766,0.6845957568|H,-2.2664452829,-4.638757
2881,-0.5665808913|N,-1.7874448616,1.5185982653,-0.0550188879|N,-2.346
2247864,3.6671859662,0.2883668407|N,-2.3462199101,-3.6671895287,-0.288
3672833|N,-1.7874422975,-1.5186010253,0.0550175076|Ni,-0.62464994,-0.0
00004435,-0.000001609||Version=IA32W-G09RevA.02|State=1-A|HF=-1884.83
17902|RMSD=3.065e-009|RMSF=1.688e-005|Dipole=-1.7059945,-0.000004,0.00
00033|Quadrupole=5.6515423,46.1107177,-51.76226,-0.0000608,-0.0000228,
27.2992095|PG=C01 [X(C26H22Fe1N8Ni1O2)]||@
```

EK 29 Ni-FcUB kompleksinin su fazındaki log dosyaları (devam)

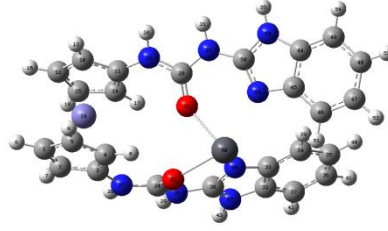
UV-Vis $\lambda_{\max}$;

Excited State 6: Singlet-A 2.1111 eV 587.30 nm
f=0.0010 <S**2>=0.000
133 ->145 -0.28378
136 ->145 0.13331
140 ->142 0.29466
140 ->145 0.32547
141 ->143 -0.13681
141 ->146 0.35668
141 ->147 -0.10928



EK 30 Pb-FcUB kompleksinin su fazındaki log dosyaları

Pb-FcUB



```
1|1|UNPC-FUNDA|FOpt|RB3LYP|LANL2DZ|C26H22Fe1N8O2Pb1 (2+) |FUNDAYILMAZ|17
-Feb-2017|0||# opt freq b3lyp/lanl2dz scrf=(solvent=water)||kursun||2,
1|C,-5.845343,-0.22205,-1.2104|C,-5.314347,1.035691,-0.749918|C,-3.899
884,1.040181,-1.034925|C,-3.550159,-0.212708,-1.665132|C,-4.76134,-0.9
88164,-1.771259|H,-6.878175,-0.530989,-1.139674|H,-5.869098,1.833252,-
0.275534|H,-2.570957,-0.501905,-2.003361|H,-4.836976,-1.973301,-2.2088
21|C,-4.32833,-2.289389,1.501857|C,-3.033256,-1.651601,1.540904|C,-5.2
94201,-1.343465,1.997253|H,-4.522933,-3.30567,1.188284|C,-3.196498,-0.
306172,2.035835|C,-4.597602,-0.121197,2.321372|H,-6.356442,-1.516969,2
.092006|H,-2.407719,0.417538,2.178748|H,-5.047135,0.786161,2.699333|Fe
,-4.361325,-0.552063,0.272504|C,-0.615236,-1.930913,0.946909|O,-0.4584
97,-0.80913,0.347551|N,0.448428,-2.785887,1.209945|N,-1.821029,-2.3836
97,1.379611|C,-1.703094,2.111239,-0.740679|O,-1.06708,1.266316,-1.4547
12|N,-1.024918,3.080589,-0.00633|N,-3.053036,2.110606,-0.635543|H,-3.5
04875,2.837429,-0.087994|H,-1.563348,3.816683,0.441357|H,-1.871593,-3.
344541,1.707421|H,0.26382,-3.601661,1.785316|C,2.267796,3.84006,1.1121
08|C,2.443613,2.506598,0.655446|C,3.687382,1.867954,0.805643|C,4.72852
8,2.601305,1.400853|C,4.54098,3.937936,1.840046|C,3.29883,4.581972,1.7
05602|C,0.335942,3.062761,0.266178|H,3.850158,0.841383,0.499127|H,5.69
8802,2.131122,1.532581|H,5.371709,4.470171,2.294262|H,3.146519,5.60026
2,2.048202|H,0.479946,5.047387,1.027222|C,3.924468,-3.169023,0.540382|
C,3.626331,-1.987345,-0.192878|C,4.62637,-1.35538,-0.955387|C,5.910357
,-1.927583,-0.946789|C,6.196228,-3.099925,-0.198591|C,5.202938,-3.7447
53,0.559733|C,1.759956,-2.627538,0.784041|H,4.42395,-0.466839,-1.54495
8|H,6.702258,-1.463155,-1.527417|H,7.202298,-3.509141,-0.216348|H,5.41
7428,-4.644862,1.126908|H,2.577077,-4.357217,1.740682|N,1.209088,2.039
404,0.114714|N,0.927801,4.157223,0.841162|N,2.716033,-3.546143,1.14871
5|N,2.253985,-1.662657,-0.009525|Pb,0.924845,0.090414,-1.258215||Versi
on=IA32W-G09RevA.02|State=1-A|HF=-1719.0183773|RMSD=6.822e-009|RMSF=1.
004e-005|Dipole=-0.1727324,0.1436692,2.6522163|Quadrupole=9.6474983,41
.7998291,-51.4473274,-15.9278122,-3.6597919,-5.2089548|PG=C01 [X(C26H2
2Fe1N8O2Pb1)]||@
```

EK 31 Pb-FcUB kompleksinin su fazındaki log dosyaları (devam)

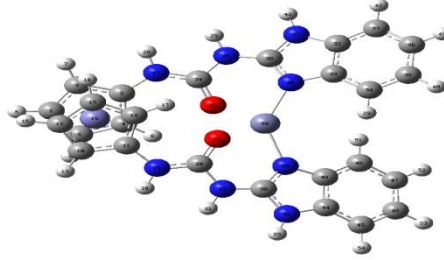
UV-Vis $\lambda_{\max}$;

Excited State 11: Singlet-A 3.8390 eV 322.96 nm f=0.0544
<S**2>=0.000
133 ->136 -0.14120
133 ->139 -0.13169
134 ->137 0.56276
134 ->138 0.31465
134 ->142 0.14650



EK 32 Zn-FcUB kompleksinin su fazındaki log dosyaları

Zn-FcUB



```
1|1|UNPC-  
FUNDA|FOpt|RB3LYP|LANL2DZ|C26H22Fe1N8O2Zn1 (2+) |FUNDAYILMAZ|08-Feb-  
2017|0||# opt freq b3lyp/lanl2dz scrf=(solvent=water)  
scf=xqc||çinko||2,1|C,5.3427231247,0.4974606431,1.6580093206|C,4.6114  
468354,1.6618778042,1.2269683444|C,3.2047116318,1.365352376,1.3562534  
389|C,3.0597199107,0.014248669,1.8454174906|C,4.3883632498,-  
0.5154213117,2.0354580326|H,6.4188448466,0.4045268755,1.6837752488|H,  
5.0359086034,2.5961288051,0.8861789612|H,2.1275776824,-  
0.4907843193,2.0365373414|H,4.6212215055,-  
1.5071206264,2.3966462008|C,4.6114317746,-1.6618615239,-  
1.2269859122|C,3.2046926872,-1.3653438138,-  
1.3562445405|C,5.3426933751,-0.4974391794,-  
1.6580380464|H,5.0359051946,-2.5961112154,-0.8862070091|C,3.05968  
35554,-0.0142398181,-1.8454015222|C,4.3883205778,0.5154378921,-  
2.0354672515|H,6.4188141227,-0.4044994911,-  
1.6838241466|H,2.1275343071,0.4907865853,-  
2.036504054|H,4.6211662373,1.5071388797,-2.3966589073|Fe,4.120  
9252955,0.0000068508,-0.0000028039|C,0.8771006049,-2.0650130679,-  
0.910046805|O,0.3743426146,-0.9075271106,-  
1.0832650582|N,0.0854819762,-3.1495467154,-0.5226451|N,2.1986277818,-  
2.3269314035,-  
1.0699813759|C,0.8771151983,2.06499654,0.9100491875|O,0.3743920547,0.  
9074831647,1.0831791405|N,0.0854755234,3.1495328786,0.5226997656|N,2.  
1986339589,2.3269365809,1.0700184295|H,2.5342812678,3.2695382999,0.89  
63378312|H,0.4996843309,4.0766695867,0.5046850291|H,2.5342916457,-  
3.2695173095,-0.8962470485|H,0.4997092291,-4.0766739572,-  
0.5045685864|C,-3.2554806072,3.7418853845,-0.5814916728|C,-  
3.1809673916,2.3256822505,-0.6556904456|C,-4.2729253378,1.572968542,-  
1.1184030372|C,-5.4302219446,2.2775046852,-1.492975962|C,-  
5.4971853951,3.693745153,-1.4074203642|C,-4.4057389322,4.4542851619,-  
0.9499476728|C,-1.2298986261,3.0427098835,0.0977816059|H,-  
4.2226107183,0.4919033786,-1.1951413022|H,-  
6.2929862865,1.7274884111,-1.8577689265|H,-  
6.4107453661,4.2006535788,-1.7048508992|H,-  
4.4547287595,5.5366320006,-0.8883259682|H,-  
1.7271256481,5.1166993578,0.0850294226|C,-3.2554808536,-  
3.7418980114,0.5815248974|C,-3.1809911203,-  
2.325689826,0.6556573273|C,-4.2729651133,-  
1.5729724593,1.1183261499|C,-5.4302502632,-  
2.2775104103,1.4929309643|C,-5.4971903246,-  
3.6937559505,1.4074406129|C,-4.4057278311,-  
4.4542996379,0.950012664|C,-1.2299013116,-3.0427234623,-0.0977538|H,-
```

EK 33 Zn-FcUB kompleksinin su fazındaki log dosyaları (devam)

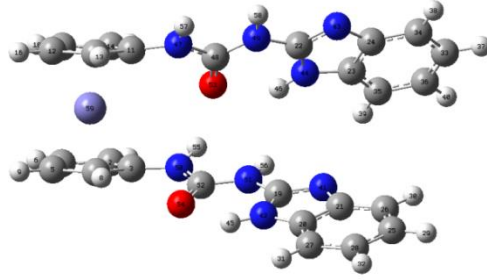
```
4.2226635234,-0.4919042143,1.1950274684|H,-6.2930242256,-  
1.7274915864,1.8576972879|H,-6.4107483171,-4.2006645421,1.7048769116|  
H,-4.4547080236,-5.5366485739,0.8884184635|H,-1.7271445654,-  
5.1167085423,-0.0850478206|N,-1.8961449482,1.9144766525,-  
0.2196919085|N,-2.0031601537,4.1587544312,-0.0958452887|N,-  
2.0031758015,-4.1587647186,0.0958377498|N,-1.8961552302,-  
1.9144877907,0.2196951729|Zn,-1.1796090844,-  
0.0000067398,0.000001775||Version=IA32W-G09RevA.02|State=1-A|HF=-  
1781.1813163|RMSD=6.074e-009|RMSF=6.617e-006|Dipole=-  
0.7696738,0.0000586,0.0001878|Quadrupole=4.8190398,61.6820545,-  
66.5010943,-0.0000544,0.0002249,2.5391413|PG=C01  
[X(C26H22Fe1N8O2Zn1)]||@
```

UV-Vis $\lambda_{\max}$;

```
Excited State 12: Singlet-A 4.2017 eV 295.08 nm f=0.3503  
<S**2>=0.000  
135 ->140 0.10407  
135 ->142 -0.10511  
136 ->139 0.63177  
136 ->141 0.17873  
SavETr: write IOETrn= 770 NScale= 10 NData= 16 NLR=1 NState=  
12 LETrn= 226.
```

EK 34 FcUB kompleksinin gaz fazındaki log dosyaları

FcUB



```
1\1\GINC-LEVREK75\FOpt\RB3LYP\LANL2DZ\C26H22Fe1N8O2\ROOT\28-May-2017\0
\\# opt freq b3lyp/lanl2dz geom=connectivity\\metalsiz\\0,1\C,-5.07544
51566,-0.3214855863,-1.7740648655\C,-3.7106360964,0.1095815216,-1.9503
011915\C,-2.8604330309,-0.8446192853,-1.2812232544\C,-3.6928557584,-1.
8529791938,-0.6718916553\C,-5.0625295916,-1.5295206241,-0.9867488518\H
,-5.9510228479,0.1794331144,-2.1619581948\H,-3.3746556372,0.9823433179
,-2.4920842535\H,-3.3317648044,-2.7087640732,-0.1253206971\H,-5.928696
9954,-2.1015399014,-0.6853041636\C,-3.9343631794,0.1113376091,2.194229
6886\C,-3.0808130347,1.1024192439,1.5786038076\C,-5.2980690382,0.44389
81496,1.8647835491\H,-3.6057982166,-0.7178242852,2.8061467438\C,-3.911
2930079,2.0321030245,0.8522007042\C,-5.2814506413,1.6216915107,1.03209
45766\H,-6.1742394621,-0.1067834542,2.1751931642\H,-3.5578511459,2.873
999175,0.2761939292\H,-6.1452494902,2.1108006542,0.6043853729\C,1.8240
535629,-2.2026145307,-0.6045813458\C,2.9553262767,-4.0563884571,-0.082
615369\C,3.8332262399,-2.938461462,-0.2498543453\C,1.6036892307,2.5825
127875,1.0066184965\C,2.9232667569,3.459800399,-0.5676750215\C,3.59426
12359,3.3812929802,0.6922470794\C,5.6970041978,-4.3815129836,0.2522581
868\C,5.2199939341,-3.1017845969,-0.0802797039\C,3.4240258727,-5.33643
23471,0.2490868577\C,4.8138322445,-5.4814439965,0.414079567\H,6.764561
5618,-4.5361634662,0.3893539051\H,5.891027717,-2.2571679934,-0.2041814
099\H,2.7523211051,-6.1815644771,0.3735316263\H,5.220946865,-6.4566083
585,0.6706972183\C,5.5471331589,4.3460600824,-0.3343824455\C,4.9225461
8,3.8277953358,0.8122170395\C,3.539764397,3.9753827099,-1.7173936515\C
,4.8669589278,4.4191663969,-1.5788352109\H,6.5741898458,4.6970230046,-
0.272641308\H,5.4393783383,3.7659723141,1.7649398129\H,3.0266780305,4.
0300662415,-2.6736495977\H,5.3855873695,4.8245078706,-2.4441558673\N,3
.0884252343,-1.7845804005,-0.5787292163\N,1.669375508,-3.5481824216,-0
.3180040239\N,2.7329487892,2.8245037506,1.6635852251\N,1.6415945104,2.
9343960776,-0.3324495753\H,0.7611131664,-4.0026489617,-0.3151162174\H,
0.8427243005,2.8527570804,-0.950587459\N,-1.6875446606,1.2141441314,1.
8548926024\C,-0.7288516221,1.7427338163,1.0187497919\N,0.4772274308,2.
040271807,1.6376369813\N,-1.4560519894,-0.7165752832,-1.2144797837\N,0
.7548356989,-1.3542680438,-0.8968141692\C,-0.5878479617,-1.7446111471,
-0.9207175181\O,-0.9051357087,1.9480003015,-0.2273745085\O,-0.93939834
7,-2.9375966646,-0.6847934992\H,-1.1167089925,0.247285532,-1.206973667
4\H,1.0312897405,-0.4058117332,-1.1272195941\H,-1.410983982,0.95197684
36,2.7946556459\H,0.6075479919,1.9082246296,2.6353066516\Fe,-4.1951180
203,0.0671593147,0.099211412\\Version=ES64L-G09RevD.01\State=1-A\HF=-1
715.7332383\RMSD=4.167e-09\RMSF=6.805e-06\Dipole=-2.0224069,0.8048514,
```

EK 35 FcUB kompleksinin gaz fazındaki log dosyaları (devam)

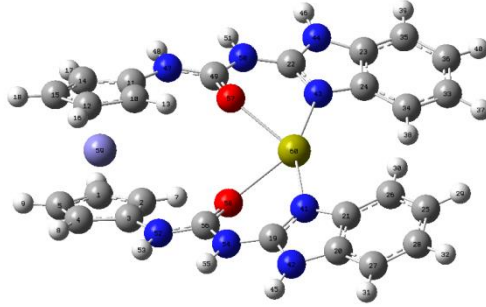
0.6078217\Quadrupole=2.2941458,-4.2630417,1.9688959,-0.1354541,-4.8017
348,-10.6474887\PG=C01 [X(C26H22Fe1N8O2)]\@

UV-Vis $\lambda_{\max}$;

Excited State	11:	Singlet-A	4.3796 eV	283.09 nm	f=0.0005
<S**2>=0.000					
125	->135	0.23970			
131	->135	-0.14398			
131	->136	0.45112			
131	->140	-0.13646			
132	->135	0.26492			
132	->136	0.30070			

EK 36 Ca-FcUB kompleksinin gaz fazındaki log dosyaları

Ca-FcUB



```
1\1\GINC-LEVREK118\FOpt\RB3LYP\LANL2DZ\C26H22Ca1Fe1N8O2(2+)\ROOT\20-Ma
y-2017\0\#\# opt freq b3lyp/lanl2dz geom=connectivity\\kalsiyum step1\\
2,1\C,4.3943923879,0.4031898849,2.0692340087\C,3.0855768053,-0.1637493
717,1.8662193516\C,3.2757307403,-1.4740111274,1.2918333935\C,4.6903393
205,-1.7061520444,1.124195966\C,5.3797779958,-0.5444826111,1.617950678
2\H,4.6001995742,1.3713850985,2.5028516515\H,2.1404671064,0.2800753851
,2.1301559834\H,5.1535299925,-2.5989764764,0.7254317654\H,6.4515921757
,-0.411593392,1.6390646909\C,3.0854078445,0.1640464508,-1.8658192768\C
,3.2759440226,1.4743872461,-1.2917308371\C,4.3940886348,-0.403187213,-
2.0689701637\H,2.1401771695,-0.2794966804,-2.1296943453\C,4.6905838853
,1.7061965951,-1.1241932875\C,5.3797142314,0.5443008267,-1.6178847095\
H,4.5996287977,-1.3713825285,-2.5027079184\H,5.1540766638,2.5990553028
,-0.7258564495\H,6.451506082,0.4112738242,-1.6392496652\C,-1.158857421
9,-3.4155636516,0.2827547293\C,-3.1840776718,-4.2929330649,-0.18001952
93\C,-3.1885066049,-2.894363755,-0.4141456364\C,-1.1583523085,3.416132
175,-0.2827839722\C,-3.1836021046,4.2929322614,0.18087199\C,-3.1880540
466,2.8940714764,0.4133014743\C,-5.4872698628,-3.0523460311,-1.0979078
534\C,-4.3511152473,-2.2557425568,-0.8824083087\C,-4.3114163532,-5.099
5299291,-0.389830755\C,-5.4681828061,-4.450724007,-0.8529701367\H,-6.4
005873213,-2.5943217175,-1.4654615318\H,-4.3857414342,-1.1882462051,-1
.0944992867\H,-4.3034975444,-6.1699894931,-0.2089993384\H,-6.367961205
5,-5.0311664695,-1.032221865\C,-5.4868369794,3.0512430781,1.09717424\C
,-4.3506763226,2.254891738,0.8807678728\C,-4.310945029,5.0992776501,0.
3916202053\C,-5.467737079,4.4499131906,0.8539169133\H,-6.400162763,2.5
927853807,1.4641674196\H,-4.3852657349,1.1871615068,1.0916714175\H,-4.
3030108103,6.1699599945,0.2121137435\H,-6.367516657,5.0301460964,1.033
8417325\N,-1.8998870116,-2.3612394084,-0.1140384277\N,-1.8786149215,-4
.5884917871,0.2673391107\N,-1.8994187332,2.3613180606,0.1126464532\N,-
1.8780954665,4.5890402536,-0.2660026698\H,-1.555149129,-5.5020509271,0
.5627345769\H,-1.55462816,5.5029090864,-0.5604390717\N,2.3047635116,2.
4861894425,-1.0218673451\H,2.6890766116,3.412428342,-0.8620348788\C,0.
9676377895,2.296160698,-0.9236415072\N,0.1972144667,3.4335269142,-0.63
08992533\H,0.6469263296,4.3433999592,-0.6483223337\N,2.304306557,-2.48
58405773,1.0228391189\H,2.6882074142,-3.4128067359,0.8662777859\N,0.19
66127662,-3.4326651126,0.6313240322\H,0.6458939949,-4.3427056495,0.650
9109113\C,0.9674564613,-2.2950791721,0.9219801564\O,0.4130085115,1.159
3356338,-1.0564965242\O,0.4135078603,-1.1574869412,1.0508486977\Fe,4.1
```

EK 37 Ca-FcUB kompleksinin gaz fazındaki log dosyaları (devam)

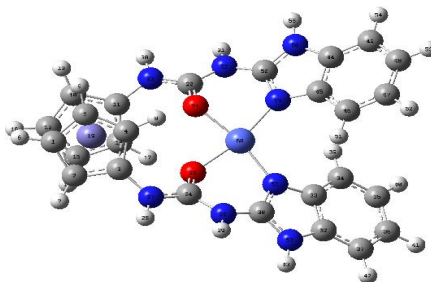
164743459,0.0000390928,0.0000732081\Ca,-1.2490193201,0.0001189913,-0.0
032294004\\Version=ES64L-G09RevD.01\State=1-A\HF=-1751.9802839\RMSD=3.
145e-09\RMSF=5.617e-06\Dipole=-1.4274028,-0.0013447,0.0018625\Quadru
le=22.4563556,54.3739807,-76.8303364,0.0171069,0.0202893,-6.4221983\PG
=C01 [X(C26H22Ca1Fe1N8O2)]\\@

UV-Vis $\lambda_{\max}$;

Excited State 10: Singlet-A 3.3940 eV 365.31 nm
f=0.0197 <S**2>=0.000
136 ->139 -0.39854
136 ->142 -0.12993
136 ->144 -0.15470
137 ->140 0.49683
137 ->141 -0.14882
137 ->146 -0.12779

EK 38 Co-FcUB kompleksinin gaz fazındaki log dosyaları

Co-FcUB



```
1\1\GINC-LEVREK103\FOpt\UB3LYP\LANL2DZ\C26H22Co1Fe1N8O2(2+,2)\ROOT\28-  
May-2017\0\# opt freq b3lyp/lanl2dz SCF=XQC\kobalt\2,2\C,5.37535125  
02,0.6284891578,1.5464697392\C,4.6307287638,1.7648755459,1.0743578267\  
C,3.2355805808,1.4987513655,1.3232510713\C,3.1142960205,0.1899978508,1  
.924087587\C,4.4420819039,-0.3417649254,2.0633453877\H,6.4499256157,0.  
5223706232,1.5090957684\H,5.0428392694,2.6631268033,0.63513006\H,2.197  
2912817,-0.2946271427,2.2227822133\H,4.6965128169,-1.3000401541,2.4930  
14614\C,4.6133813359,-1.7585473689,-1.0729948495\C,3.2181150517,-1.483  
1528007,-1.3119112284\C,5.3617856768,-0.6256947225,-1.5468859442\H,5.0  
222161194,-2.660669971,-0.638710737\C,3.1011633638,-0.1724940023,-1.91  
02123316\C,4.4312507103,0.3514280135,-2.0561746672\H,6.4371437211,-0.5  
257068091,-1.5153739239\H,2.1850602761,0.3163124886,-2.2053700783\H,4.  
6893349923,1.3090128386,-2.485258396\Fe,4.0587061453,0.004021597,0.004  
4311321\C,0.9514623188,-2.2388890605,-0.7336678395\O,0.7676349823,-1.2  
28593597,0.0322799573\N,-0.1431749095,-3.0445704176,-1.0383199417\N,2.  
1712662757,-2.4778131342,-1.2542939446\C,0.966790385,2.2300892992,0.75  
24205792\O,0.7775481038,1.1969816861,0.0284199908\N,-0.1296845694,3.04  
92036771,1.0292068538\N,2.1914106158,2.49409424,1.2510500785\H,2.39472  
81983,3.3936701205,1.6790601093\H,-0.0485370584,3.8275907159,1.6766146  
947\H,2.362990755,-3.3553576938,-1.7313945707\H,-0.062492465,-3.799941  
1311,-1.7125154352\C,-3.4122876883,3.2153593304,-0.4195006552\C,-3.096  
6609649,1.8449642951,-0.6092428773\C,-3.971495569,1.007968772,-1.32306  
54986\C,-5.163991347,1.5762716548,-1.7959520216\C,-5.4807242442,2.9425  
863992,-1.5726001412\C,-4.6041926012,3.7924464019,-0.8799235433\C,-1.3  
732147126,2.7884407912,0.4368072622\H,-3.7381868136,-0.033283111,-1.51  
10300199\H,-5.8626856833,0.9586674999,-2.3520926317\H,-6.4149106026,3.  
3403561379,-1.9569310049\H,-4.8392488447,4.8412818582,-0.7275530433\H,  
-2.1778211767,4.7579480501,0.4599545209\C,-3.4249500604,-3.2249079907,  
0.4112390306\C,-3.1068533498,-1.8545819879,0.6054984679\C,-3.980628062  
7,-1.0184376448,1.3238115222\C,-5.1711849115,-1.5868377636,1.799200161  
\C,-5.4899539075,-2.9526905741,1.5721416584\C,-4.6174957893,-3.8007995  
908,0.873289905\C,-1.3930931462,-2.7900684305,-0.4517264258\H,-3.74823  
21712,0.023093229,1.5125961802\H,-5.8677642458,-0.9706089844,2.3595319  
364\H,-6.4235266823,-3.3504582633,1.9580366243\H,-4.8553674935,-4.8483  
609207,0.7165586543\H,-2.1925734543,-4.7646718337,-0.4746221017\N,-1.8  
205928119,1.5911703791,-0.0252300011\N,-2.2965566574,3.7751512936,0.24
```

EK 39 Co-FcUB kompleksinin gaz fazındaki log dosyaları (devam)

14193224\N,-2.3143094909,-3.7826111705,-0.255766621\N,-1.8358462642,-1
.5994863274,0.0162449596\Co,-0.6871937809,-0.0101015912,0.0370016054\
Version=ES64L-G09RevD.01\State=2-A\HF=-1860.3801308\S2=0.93424\S2-1=0.
\S2A=0.75095\RMSD=1.517e-09\RMSF=9.075e-06\Dipole=-1.8231539,0.0991672
, -0.0549837\Quadrupole=26.5986826,33.2293181,-59.8280007,-0.110545,-0.
0332812,18.4844429\PG=C01 [X(C26H22Co1Fe1N8O2)]\\@

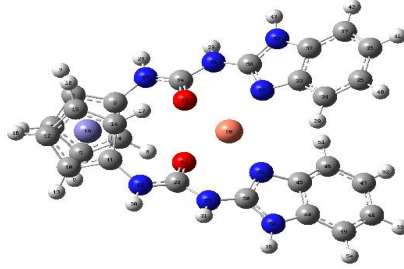
UV-Vis $\lambda_{\max}$;

Excited State 11: 2.523-A 1.4841 eV 835.42 nm f=0.0012
<S**2>=1.341

140A ->145A	0.14034
140A ->148A	0.19402
141A ->142A	0.82362
141A ->146A	0.15975
139B ->145B	0.12125
139B ->147B	0.16245
140B ->142B	0.10712
140B ->146B	0.31638
140B ->148B	0.10142
140B ->149B	0.17792

EK 40 Cu-FcUB kompleksinin gaz fazındaki log dosyaları

Cu-FcUB



```
1\1\GINC-LEVREK11\FOpt\UB3LYP\LANL2DZ\C26H22Cu1Fe1N8O2(2+,2)\SSEYRAN\2
8-May-2017\0\#\# opt freq b3lyp/lanl2dz scf=xqc\\bakir\\2,2\C,5.3889216
153,0.6511083832,1.5481668927\C,4.6381093137,1.7719640536,1.0514155346
\C,3.2414316722,1.4897345199,1.2791924137\C,3.1279195147,0.1894365567,
1.902009508\C,4.4601557721,-0.3236757268,2.06543007\H,6.464959275,0.55
60443555,1.5253015759\H,5.0447056426,2.669417685,0.6055300443\H,2.2120
90318,-0.3032865592,2.190924609\H,4.7209247715,-1.2740767043,2.5086523
564\C,4.6381100201,-1.7719602969,-1.0514200279\C,3.2414318734,-1.48973
19369,-1.279192919\C,5.3889198609,-0.6511010988,-1.5481676068\H,5.0447
089671,-2.6694153354,-0.6055397232\C,3.1279162213,-0.1894312621,-1.902
0039127\C,4.4601514504,0.323683888,-2.0654246851\H,6.4649574058,-0.556
0356194,-1.5253037007\H,2.2120857446,0.3032922305,-2.1909140997\H,4.72
09180187,1.2740876268,-2.5086424861\Fe,4.0888985793,-0.0000000655,0.00
00017887\C,0.9750282036,-2.2351994201,-0.6545130843\O,0.7665843828,-1.
2327918732,0.1110693233\N,-0.1020907733,-3.0717284846,-0.9628277292\N,
2.1920713274,-2.474707053,-1.1868058329\C,0.9750261981,2.2351982255,0.
6545130814\O,0.7665828697,1.2327903876,-0.1110690129\N,-0.1020936939,3
.0717257455,0.9628288703\N,2.1920695009,2.474707792,1.1868045902\H,2.3
788464065,3.3632235033,1.645456006\H,0.0064087867,3.8279703623,1.63206
25085\H,2.3788494172,-3.3632222358,-1.6454577506\H,0.0064124475,-3.827
973591,-1.6320606954\C,-3.4058191766,3.3288045058,-0.4238587194\C,-3.1
363330945,1.9446540709,-0.5928788084\C,-4.0564418912,1.1170820177,-1.2
607241884\C,-5.2437843505,1.7103168397,-1.7146306958\C,-5.5124614723,3
.0910624728,-1.5157951326\C,-4.5934142128,3.9294982581,-0.8660836832\C
,-1.3646989822,2.850535559,0.3971871807\H,-3.8628690877,0.0635320807,-
1.4278691999\H,-5.9763472092,1.101799786,-2.2361359525\H,-6.4446433311
,3.5079963833,-1.8843909836\H,-4.7949434486,4.9875337792,-0.7301072732
\H,-2.1025030121,4.8486359382,0.3943089344\C,-3.405816128,-3.328810587
6,0.4238594784\C,-3.136331236,-1.9446600155,0.5928802578\C,-4.05644094
48,-1.1170889808,1.2607256247\C,-5.2437830835,-1.7103249628,1.71463147
46\C,-5.5124590137,-3.0910707203,1.5157952212\C,-4.5934108423,-3.92950
54867,0.8660837241\C,-1.3646961294,-2.850539582,-0.3971857706\H,-3.862
8690528,-0.0635389544,1.427871153\H,-5.9763466034,-1.1018087371,2.2361
367654\H,-6.4446406274,-3.508005566,1.8843906371\H,-4.7949391159,-4.98
75411358,0.730106891\H,-2.1024983251,-4.8486406719,-0.3943080794\N,-1.
8572733928,1.6664535649,-0.0334450559\N,-2.2597912761,3.8661879381,0.2
003820816\N,-2.2597874777,-3.8661928608,-0.2003809884\N,-1.857271595,-
1.6664582113,0.0334469885\Cu,-0.7572319973,-0.0000017733,0.000001212\
```

EK 41 Cu-FcUB kompleksinin gaz fazındaki log dosyaları (devam)

Version=ES64L-G09RevD.01\State=2-A\HF=-1911.4315998\S2=0.752552\S2-1=0
.\S2A=0.750006\RMSD=6.467e-09\RMSF=7.130e-06\Dipole=-1.7923115,-0.0000
006,-0.0000007\Quadrupole=26.9207148,34.5883194,-61.5090342,0.0000173,
-0.0000127,16.5603541\PG=C01 [X(C26H22Cu1Fe1N8O2)]\\\@

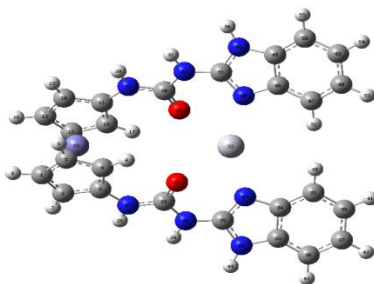
UV-Vis $\lambda_{\max}$;

Excited State 8: 2.016-A 1.3277 eV 933.82 nm f=0.0082
<S**2>=0.766
135B ->142B 0.14082
136B ->142B 0.39460
138B ->142B 0.89528



EK 42 Hg-FcUB kompleksinin gaz fazındaki log dosyaları

Hg-FcUB



```
1\1\GINC-LEVREK92\FOpt\RB3LYP\LANL2DZ\C26H22Fe1Hg1N8O2(2+)\ROOT\20-May
-2017\0\0\# opt freq b3lyp/lanl2dz geom=connectivity\civa\2,1\C,-5.69
76879892,-0.6536087079,1.5849295685\C,-4.960927751,-1.7666782376,1.049
7466733\C,-3.5572277404,-1.4835555315,1.23398017\C,-3.4209971965,-0.19
22157158,1.8642468795\C,-4.7526289524,0.3130632944,2.0806323227\H,-6.7
7399013,-0.5640666995,1.6052700316\H,-5.3867599481,-2.6607685142,0.613
8091519\H,-2.4943314891,0.2771677708,2.1496570058\H,-4.9995593186,1.25
35362711,2.5520933306\C,-4.9609267403,1.7666676986,-1.0497421151\C,-3.
5572249209,1.4835480426,-1.233968361\C,-5.6976815272,0.6535966682,-1.5
849290501\H,-5.3867633298,2.6607567009,-0.6138062059\C,-3.420988264,0.
1922089555,-1.8642347615\C,-4.752617651,-0.3130730592,-2.080627193\H,-
6.7739833411,0.5640520105,-1.6052750001\H,-2.4943198017,-0.2771728066,
-2.1496394135\H,-4.9995433869,-1.2535465176,-2.5520896466\Fe,-4.441644
9025,-0.0000045227,0.0000033013\C,-1.2120478276,2.1913069382,-0.855654
17\O,-0.692904994,1.0613769449,-1.1196127753\N,-0.4146534037,3.2909941
509,-0.4672338073\N,-2.5435786396,2.4328231664,-0.905642548\C,-1.21204
68112,-2.1913105576,0.8556791758\O,-0.6929075986,-1.0613770878,1.11963
01559\N,-0.4146493851,-3.2909945927,0.467256103\N,-2.5435776411,-2.432
8288735,0.90566051\H,-2.8917534105,-3.3547146877,0.6603235702\H,-0.854
5598502,-4.2039454844,0.4069888744\H,-2.8917576213,3.354707563,-0.6603
047643\H,-0.854565815,4.2039442159,-0.4069680698\Hg,1.0986697571,0.000
0023899,0.0000102646\C,2.9830228192,-4.0624799664,-0.3656166676\C,2.98
77777372,-2.6518467205,-0.4957994363\C,4.1463963048,-1.9711796022,-0.9
029875118\C,5.2875299564,-2.7458082468,-1.1670886979\C,5.2735998442,-4
.1584860473,-1.0265107724\C,4.1163710975,-4.8456381942,-0.623589057\C,
0.9380010279,-3.2431596356,0.1442965168\H,4.1687950025,-0.8914377393,-
1.032680975\H,6.2012075944,-2.257457682,-1.4918507285\H,6.1778075121,-
4.7200942539,-1.2398872138\H,4.1120496794,-5.9265047805,-0.5227082764\
H,1.3537545674,-5.3331394832,0.2703435742\C,2.9830190338,4.0624868357,
0.3656310104\C,2.9877762501,2.6518537346,0.4958161026\C,4.1463965425,1
.9711886933,0.9030027953\C,5.2875288039,2.7458195609,1.1671032547\C,5.
2735962696,4.1584972158,1.0265237841\C,4.1163668911,4.8456468911,0.623
5996661\C,0.9379974579,3.2431629596,-0.1442762672\H,4.1687969289,0.891
4470526,1.0326977695\H,6.2012071178,2.2574709446,1.4918663167\H,6.1778
027402,4.7201072402,1.2399005077\H,4.1120433072,5.926513485,0.52271904
38\H,1.3537464732,5.33314382,-0.2703236329\N,1.6892202909,-2.165660201
8,-0.169687432\N,1.6738974932,-4.3978571762,0.047310788\N,1.6738916535
,4.3978620835,-0.0472916371\N,1.6892192247,2.1656650272,0.1697059684\
```

EK 43 Hg-FcUB kompleksinin gaz fazındaki log dosyaları (devam)

Version=ES64L-G09RevD.01\State=1-A\HF=-1758.0121029\RMSD=2.826e-09\RMS
F=4.995e-06\Dipole=0.8648563,0.0000016,0.0000066\Quadrupole=26.5420571
,53.0477467,-79.5898037,0.0000047,0.0000483,1.117247\PG=C01 [X(C26H22F
e1Hg1N8O2)]\\@

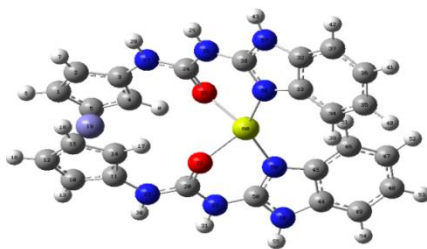
UV-Vis $\lambda_{\max}$;

Excited State	5:	Singlet-A	1.7818 eV	695.84 nm	f=0.0199
<S**2>=0.000					
136 ->139		0.69740			



EK 44 Mg-FcUB kompleksinin gaz fazındaki log dosyaları

Mg-FcUB



```
1\1\GINC-LEVREK94\FOpt\RB3LYP\LANL2DZ\C26H22Fe1Mg1N8O2(2+)\ROOT\20-May
-2017\0\#\# opt freq b3lyp/lanl2dz geom=connectivity\magnezyum\2,1\C,
-5.341728414,-0.3697183118,1.6608548901\C,-4.5930699352,-1.5561923727,
1.3463716771\C,-3.1940375525,-1.2359178631,1.5003167842\C,-3.072513867
1,0.1484184323,1.8904931544\C,-4.4086196173,0.6759694579,1.9904818387\
H,-6.4185301971,-0.2845070522,1.6480310641\H,-5.0086577883,-2.51646126
15,1.0710626372\H,-2.1547433055,0.6668776125,2.1133798139\H,-4.6663191
876,1.6838745041,2.282925523\C,-4.593017703,1.5563742036,-1.3465721299
\C,-3.1939037276,1.236277511,-1.5002776242\C,-5.3414918635,0.369854873
3,-1.661238844\H,-5.008727286,2.5165248955,-1.0710248491\C,-3.07216859
84,-0.1479954446,-1.8905630849\C,-4.4082040448,-0.6757116991,-1.990773
8437\H,-6.4182749224,0.2844438311,-1.6482874957\H,-2.1543383341,-0.666
3896953,-2.1132977584\H,-4.665688798,-1.6837034974,-2.2831044186\Fe,-4
.0676758364,0.0001035911,-0.0000687201\C,-0.858021993,1.9779577641,-1.
1793544078\O,-0.3720728596,0.7972908649,-1.1592003359\N,-0.0181851548,
3.0780483935,-0.9487649154\N,-2.1698611856,2.2258218965,-1.3664219653\
C,-0.8583059032,-1.9771879254,1.177963629\O,-0.3732668083,-0.796226894
6,1.1545492703\N,-0.0179815088,-3.0771852909,0.9488795571\N,-2.1697611
641,-2.2253885149,1.3671705736\H,-2.5022144747,-3.1852961674,1.3556590
282\H,-0.3774605741,-4.0152299521,1.0947958798\H,-2.5027652818,3.18553
35703,-1.3520734245\H,-0.3780918798,4.0161690334,-1.093120696\C,3.3227
980934,-3.642306708,-0.2276500612\C,3.1523551803,-2.2646885883,-0.5145
001033\C,4.1726161116,-1.5341362349,-1.1479030024\C,5.3503069541,-2.22
53915735,-1.4746653629\C,5.5101055196,-3.6044537335,-1.1768032647\C,4.
4947019302,-4.3422760535,-0.5458321505\C,1.2830242693,-2.9633333596,0.
4490654882\H,4.0643840079,-0.4807251575,-1.3917376202\H,6.1583135463,-
1.6966654609,-1.9710570841\H,6.4374328524,-4.10014697,-1.4469814322\H,
4.6218418327,-5.3974335894,-0.324603717\H,1.9270795313,-4.9779158259,0
.7449394329\C,3.3226248457,3.6421781976,0.2282184106\C,3.1520730412,2.
2643429799,0.5139960894\C,4.1722140356,1.5332646426,1.1469874322\C,5.3
498965922,2.2242106173,1.4744282072\C,5.5098105844,3.6034883293,1.1776
248591\C,4.4945258238,4.3418421037,0.5470861038\C,1.2828840189,2.96384
76271,-0.4491852704\H,4.0638585261,0.4796886314,1.3900429017\H,6.15780
59375,1.6950746364,1.97054265\H,6.4371303896,4.0989271276,1.4482958317
\H,4.6217518274,5.3971593361,0.3266704153\H,1.9271239278,4.9785559594,
-0.7436677373\N,1.8574992623,-1.8564218906,-0.0745839336\N,2.116688077
1,-4.0483779468,0.3888604176\N,2.1166121347,4.0487824122,-0.3881401593
\N,1.8572376692,1.8565023184,0.0736524309\Mg,0.976554244,-0.0000103186
,-0.0018085785\Version=ES64L-G09RevD.01\State=1-A\HF=-1716.259602\RMS
```

EK 45 Mg-FcUB kompleksinin gaz fazındaki log dosyaları (devam)

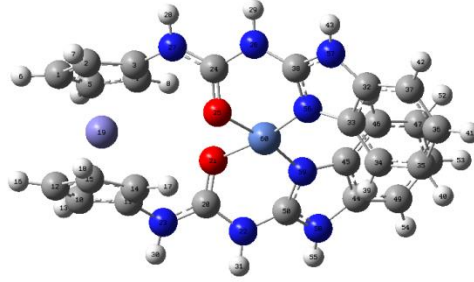
D=4.776e-09\RMSF=8.228e-06\Dipole=1.2220556,-0.0012388,0.0036826\Quadr
upole=27.5581248,41.9251771,-69.4833019,-0.0130964,-0.0079121,-14.4718
147\PG=C01 [X(C26H22Fe1Mg1N8O2)]\ \@

UV-Vis $\lambda_{\max}$;

Excited State 12:	Singlet-A	3.8878 eV	318.90 nm
f=0.2212	<S**2>=0.000		
130 ->135	-0.15542		
131 ->134	0.66625		

EK 46 Ni-FcUB kompleksinin gaz fazındaki log dosyaları

Ni-FcUB



1\1\GINC-LEVREK94\FOpt\RB3LYP\LANL2DZ\C26H22Fe1N8Ni1O2(2+)\ROOT\20-May
-2017\0\#\# opt freq b3lyp/lanl2dz geom=connectivity\kobalt\2,1\C,-5.
3583318951,-0.65240517,1.5403490295\C,-4.5886810905,-1.7699341616,1.06
51453706\C,-3.1988577818,-1.4688622743,1.3079346128\C,-3.1076791846,-0
.1602794156,1.9167056133\C,-4.4473829603,0.3388438044,2.0583197474\H,-
6.4350716427,-0.5703387168,1.5037235604\H,-4.9793142807,-2.6769743212,
0.6244384219\H,-2.2009873563,0.3447131587,2.2135973275\H,-4.7246208863
,1.2905277887,2.4886075458\C,-4.5889817015,1.7698171456,-1.0653941518\
C,-3.1989851594,1.4691617617,-1.3076963236\C,-5.3581622481,0.652145030
6,-1.54101884\H,-4.9800497999,2.6766653279,-0.6246724309\C,-3.10726791
4,0.1606285933,-1.9165508676\C,-4.4467642695,-0.3388677715,-2.05867026
09\H,-6.4348995513,0.5698495172,-1.5048381497\H,-2.2003499787,-0.34412
61697,-2.213138342\H,-4.723570848,-1.2905758098,-2.4891805532\Fe,-4.05
11063631,0.000056692,-0.0001231948\C,-0.9228850991,2.192176132,-0.7096
457541\O,-0.7521799299,1.2131789003,0.101767766\N,0.1854188407,2.97367
47005,-1.0364890295\N,-2.1337739265,2.4419034653,-1.2439678852\C,-0.92
26567331,-2.1919998069,0.7096946199\O,-0.7520288704,-1.2136793565,-0.1
025845288\N,0.1857080015,-2.9732746919,1.0369371795\N,-2.1334014746,-2
.4413547617,1.2445120791\H,-2.305083984,-3.3203153557,1.7271212821\H,0
.1253420629,-3.6962935194,1.7476871145\H,-2.3057807498,3.321268154,-1.
7256983791\H,0.1250458487,3.696822344,-1.7471093854\C,3.4264502685,-3.
1152930338,-0.5125211862\C,3.0819219137,-1.7487282529,-0.6928622058\C,
3.921115882,-0.8958454577,-1.4314980964\C,5.105158306,-1.444114223,-1.
9446331431\C,5.4511559454,-2.8060899294,-1.7338762765\C,4.6135901647,-
3.6703444986,-1.01270646\C,1.4184947633,-2.7176941746,0.4202974467\H,3
.6654025918,0.142206109,-1.6072337801\H,5.7757747419,-0.8149639451,-2.
522013481\H,6.3785156044,-3.1879162306,-2.1496584997\H,4.8724875513,-4
.7145268654,-0.86718311\H,2.2474671696,-4.6782242526,0.4084233818\C,3.
4262820521,3.1152296104,0.5127176087\C,3.0817695598,1.7486226925,0.692
7728164\C,3.9210213977,0.895597505,1.4311826369\C,5.1051062538,1.44375
88285,1.944333245\C,5.4510896838,2.8057780338,1.7338383469\C,4.6134583
546,3.6701818675,1.012927646\C,1.4182444678,2.7178530999,-0.4200170226
\H,3.6653324779,-0.1424881239,1.6067305887\H,5.7757686678,0.814483796,
2.5215242976\H,6.3784819002,3.1875176922,2.1496272562\H,4.8723263252,4
.7144015551,0.8676195743\H,2.2471769441,4.6783837731,-0.4076913478\N,1
.8300263743,-1.5212394093,-0.0580454804\N,2.3471345787,-3.6935919285,0
.189418643\N,2.3468852363,3.6936988667,-0.1889410216\N,1.8298281706,1.
5212668081,0.0579770787\Ni,0.669686578,-0.0000661262,-0.0002486494\Ve

EK 47 Ni-FcUB kompleksinin gaz fazındaki log dosyaları (devam)

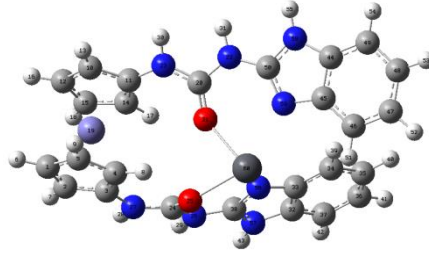
rsion=ES64L-G09RevD.01\State=1-A\HF=-1884.6088078\RMSD=9.745e-09\RMSF=
8.850e-06\Dipole=1.9089319,0.0008391,0.001051\Quadrupole=27.7714778,29
.8696615,-57.6411393,-0.0082462,0.0019695,-17.8467621\PG=C01 [X(C26H22
Fe1N8Ni1O2)]\ \@

UV-Vis $\lambda_{\max}$;

Excited State	12:	Singlet-A	2.6353 eV	470.47 nm	f=0.0226
<S**2>=0.000					
127	->142	0.10491			
129	->142	0.16270			
134	->142	0.12322			
138	->142	0.65801			

EK 48 Pb-FcUB kompleksinin gaz fazındaki log dosyaları

Pb-FcUB



```
1\1\GINC-LEVREK92\Freq\RB3LYP\LANL2DZ\C26H22Fe1N8O2Pb1(2+)\ROOT\28-May
-2017\0\#\#N Geom=AllCheck Guess=TCheck SCRF=Check GenChk RB3LYP/LANL2D
Z Freq\kursun\2,1\C,-5.8524740979,-0.1562528362,-1.2062975437\C,-5.3
053689244,1.0724885225,-0.6969964561\C,-3.8909968743,1.06508634,-0.985
280899\C,-3.5603937982,-0.1658984235,-1.6640552335\C,-4.7819314646,-0.
9158708426,-1.7957747471\H,-6.8903588225,-0.4509470809,-1.1521811034\H
,-5.8615100051,1.8622347973,-0.2094543429\H,-2.5904823919,-0.448498949
,-2.0318048247\H,-4.8784150474,-1.8790602488,-2.2756219945\C,-4.360021
6081,-2.3752560652,1.3705403035\C,-3.0847374283,-1.7096667906,1.512429
2734\C,-5.3678390256,-1.4928252141,1.8907487456\H,-4.5219086237,-3.365
5788845,0.9667560312\C,-3.3056195117,-0.4120149258,2.1080431857\C,-4.7
209636894,-0.2846658562,2.3390092132\H,-6.4277683401,-1.6986718799,1.9
26897531\H,-2.5398687921,0.3030401528,2.3724161942\H,-5.2156609173,0.5
679315829,2.7826256082\Fe,-4.3683959743,-0.5605003295,0.2671559226\C,-
0.6358049165,-1.9654468816,0.977119853\O,-0.4792281613,-0.8713949208,0
.330340359\N,0.4470398984,-2.7906859411,1.2941157947\N,-1.8401274148,-
2.415852281,1.4093812942\C,-1.6843784067,2.1311409765,-0.6989129767\O,
-1.0438136125,1.2546291452,-1.3643641107\N,-0.9905559498,3.1439704347,
-0.0196791539\N,-3.0290185874,2.1290627598,-0.5807166954\H,-3.48625154
86,2.8753688005,-0.0655304506\H,-1.5102831313,3.9304788587,0.356895577
1\H,-1.8794591352,-3.3550332266,1.797271553\H,0.2785414594,-3.57648608
29,1.9140100587\C,2.3417130645,3.8639313517,1.064201321\C,2.474665436,
2.5103479101,0.6647155657\C,3.6989141322,1.8393867869,0.8256623253\C,4
.766499211,2.5672940049,1.3763700239\C,4.622421496,3.9259370647,1.7596
300245\C,3.3994995637,4.6010913359,1.6135063101\C,0.3752189,3.10610243
36,0.2582645187\H,3.8270898462,0.7946103252,0.5640809381\H,5.725825881
2,2.0788006768,1.5182904178\H,5.4742378318,4.4520650812,2.1793597032\H
,3.2908273316,5.6384278497,1.9146103741\H,0.5925765224,5.1246274625,0.
922475435\C,3.9380986338,-3.1323226673,0.5823788467\C,3.6074270597,-1.
9722870782,-0.1655172898\C,4.5799978328,-1.3397580194,-0.9621807949\C,
5.870102918,-1.894149442,-0.9704973572\C,6.1886080294,-3.0464560553,-0
.2048543459\C,5.2239095978,-3.6905023288,0.5873905414\C,1.7616520953,-
2.6232461189,0.8537164429\H,4.3565273363,-0.4670929456,-1.569732515\H,
6.6429615732,-1.4365831248,-1.5806889404\H,7.1989274078,-3.4423816609,
-0.2397024283\H,5.4715517611,-4.5772702857,1.1626664645\H,2.6338995879
,-4.3262026709,1.8241483107\N,1.2202885778,2.0560678689,0.1475416322\N
,1.0006470522,4.2069772969,0.7871737826\N,2.7390807535,-3.5192420882,1
.220699131\N,2.2285617479,-1.6668913313,0.0378344637\Pb,0.9357616623,0
.1024976587,-1.1852058676\Version=ES64L-G09RevD.01\State=1-A\HF=-1718
```

EK 49 Pb-FcUB kompleksinin gaz fazındaki log dosyaları (devam)

.7956456\RMSD=1.901e-09\RMSF=5.455e-06\ZeroPoint=0.4598023\Thermal=0.4
912289\Dipole=0.463055,0.2096477,2.4226448\DipoleDeriv=0.087098,0.0629
258,-0.1115957,-0.1686641,0.0477078,0.0020041,0.0136591,0.0749787,-0.0
126766,0.2452429,0.0881978,-0.0735704,0.0833656,-0.015762,0.1329829,0.
0110641,-0.0135444,-0.0469764,0.4425107,0.1674296,0.0112469,0.2660035,
0.4064399,0.0607911,0.005661,0.0199529,0.1176607,0.0477496,-0.0172249,
0.1160419,0.2333031,0.1166165,0.0186048,0.0081725,0.1051409,-0.0640032
, -0.0312235,0.0024027,-0.0510787,-0.0432489,0.0438572,-0.0291457,0.030
324,0.1642181,-0.0273705,0.0404403,-0.0235143,0.0129711,-0.0472469,0.0
946167,-0.0011713,0.0466186,0.0082502,0.1165047,0.1246625,0.0142123,0.
0190598,0.0123591,0.0304231,-0.0427949,0.0534394,-0.0707637,0.0887507,
0.041265,0.0362563,0.0464148,0.0477746,0.0963124,-0.0014929,0.0525294,
0.0009228,0.1201262,0.1033212,0.0020624,0.0064768,-0.0205452,0.0153704
, -0.0460559,0.0264328,-0.0156488,0.1042177,0.2322363,0.0083461,-0.0395
765,0.0872607,-0.0543873,0.1480007,-0.0534536,-0.0145051,-0.0330442,0.
6331687,-0.0888768,-0.0140343,-0.1760166,0.3003916,0.1105132,0.357287,
-0.0299531,0.1182402,0.0289714,-0.0413863,0.0976664,0.1255989,0.063451
9,0.0418251,-0.044291,0.0567819,-0.0399933,0.11994,0.0152777,-0.006268
3,0.0216079,0.0291755,-0.0358751,-0.019064,-0.0649856,0.0989537,0.0738
523,0.0228983,-0.136867,-0.1779448,0.0286329,-0.0233391,-0.0277659,0.1
387124,-0.0734012,0.0355509,-0.0028896,0.0683081,0.0339701,0.0791596,-
0.0307548,-0.1015929,0.1058302,-0.0320764,0.0180234,-0.0119794,-0.0036
194,0.0099143,0.1062993,-0.0076147,-0.0345324,-0.0089381,0.1169894,0.0
167983,-0.0569456,-0.0301531,-0.0696976,0.0330049,-0.0282173,-0.036305
4,0.0008147,0.1104799,0.0659739,0.0346308,0.0210833,0.0580512,0.018819
, -0.0498049,-0.0275657,-0.0142718,0.1146794,-1.2629781,-0.0960605,0.07
77939,-0.2409183,-0.7668075,-0.2846306,0.0465811,-0.2914133,-0.3061732
, 3.0036138,-0.3645329,-0.1288662,-0.0978082,1.3838274,-0.3475681,-0.11
15143,-0.5642956,0.5575898,-0.9603365,-0.1704242,0.1637828,-0.4130269,
-1.1324771,0.3966707,0.3304447,0.6604207,-0.6224338,-2.3479494,0.41267
03,0.1884659,0.6933432,-0.6542737,-0.0288263,0.0043859,0.0889192,-0.37
77908,-1.677982,0.0521771,0.0989335,-0.476742,-0.3508502,0.0887773,0.3
256018,0.0099739,-0.382709,2.7417575,0.7074008,-0.0408671,0.487867,1.2
898583,0.6094364,0.056927,0.5955322,0.7835005,-1.4974061,0.298322,0.23
61017,0.6440881,-0.885426,-0.3230913,0.3449391,-0.2066342,-0.564981,-1
.9282151,-0.630556,-0.3450748,-0.7745355,-0.8983611,-0.1568333,-0.6421
753,-0.3107751,-0.4925475,-1.7261563,-0.4998519,0.0034879,0.0956497,-0
.4126763,0.0693429,-0.0974589,-0.0535836,-0.2799378,0.2291509,-0.01720
73,0.0246896,-0.1262101,0.2218223,-0.0681522,-0.022475,-0.1162088,0.23
0925,0.1275491,-0.0377593,-0.0349732,-0.1031145,0.2462168,-0.0927313,0
.0517187,-0.050323,0.2910522,0.1065769,0.0627247,-0.0008999,0.1506193,
0.1960558,0.0120213,-0.0845078,0.0515212,0.2801394,0.1378157,0.023851,
0.0316658,0.0114298,0.2604283,0.0441636,0.0032104,0.04299,0.291856,0.2
799512,-0.1095192,0.0472334,-0.102111,-0.0765221,-0.0655106,0.0265567,
-0.0635112,0.0573305,0.2569917,0.1518432,0.1329802,0.0286662,-0.086162
9,-0.0308976,0.1049122,0.0284613,0.0483509,0.0979672,-0.0136024,0.0459
763,-0.0515188,0.0710943,0.0272091,0.0323328,0.0106387,-0.1189347,-0.0
305657,-0.0877117,0.012217,-0.3143305,-0.0776072,-0.0520093,-0.0739286
, -0.0226943,-0.130745,-0.0763507,0.0012592,0.0294766,0.2687566,0.08046

EK 50 Pb-FcUB kompleksinin gaz fazındaki log dosyaları (devam)

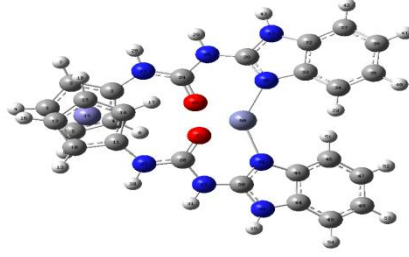
29,0.1170018,0.0904407,0.0616424,-0.0678726,0.0529081,0.0662228,0.0610
576,0.0390837,0.0939878,0.077581,0.0692885,0.0917817,-0.0961722,1.7442
589,0.1304662,0.1941027,0.0251249,1.1936694,0.2061925,0.1625897,0.2068
307,0.2958052,0.0902659,-0.0292769,-0.0227781,-0.0060998,-0.0023136,-0
.0357696,-0.011908,-0.0152754,0.1141502,-0.0070796,0.0567041,-0.033278
,0.0721315,0.0717107,-0.0084095,-0.0219029,-0.0016387,0.1428437,0.0214
522,-0.0523235,-0.0561582,-0.0358076,0.0694765,-0.0395457,-0.0534997,-
0.0446059,0.1339732,0.0967316,0.0508324,-0.0110791,0.0202594,0.0026986
, -0.0493121,-0.0171829,-0.042717,0.1621325,0.1823403,-0.0380133,-0.057
7925,0.0183328,0.346742,-0.0219448,-0.0311973,0.0004991,0.3360212,0.17
64198,0.1409877,-0.1515365,0.1471713,-0.0052414,-0.0008157,-0.1337752,
-0.0030387,0.1049304,0.2639832,-0.0699168,-0.0876848,0.0152104,-0.0445
284,0.0527246,-0.0726872,0.0711087,-0.0086464,0.0829807,-0.0314024,-0.
0363952,0.0260174,-0.0392168,-0.0960817,-0.0538912,-0.1518433,-0.05927
95,-0.150609,0.0402214,-0.0539376,0.2650761,-0.064854,-0.131951,-0.193
3973,-0.0663011,-0.0017219,0.0270899,-0.0547967,-0.0065357,-0.2750822,
0.0083773,-0.0072914,0.1616616,-0.066463,-0.1076746,0.1006111,-0.09998
54,0.0072279,-0.0911489,0.026526,-0.0979706,-0.008577,-0.0877967,-0.06
90145,1.5905738,-0.1401912,-0.2126331,-0.0468141,0.919563,-0.3279113,-
0.2116095,-0.4460162,0.5218144,0.0826159,0.0733578,-0.0396849,0.053507
9,-0.0091557,0.0902603,-0.0435741,0.1350781,0.1015228,0.0297703,-0.024
3977,0.0640342,-0.0403356,0.0936364,0.0661625,0.0579451,0.063434,0.091
6583,-0.0123302,0.0610398,0.0145077,0.0471858,0.1015247,0.027762,0.017
4692,0.0276285,0.1393191,0.1000405,0.0067407,0.0206354,0.0298153,0.046
8911,0.0883684,-0.001247,0.0970799,0.1103966,0.1852381,0.0176774,0.038
1764,-0.0248364,0.3381101,0.0288085,0.0619049,0.0060787,0.3311644,-0.6
275552,0.2266043,0.0256378,0.1250642,-1.020571,-0.310686,-0.0337865,-0
.4354331,-0.3880471,-0.5346947,-0.1118797,-0.0605321,-0.1793027,-0.837
3534,-0.1727873,-0.1504148,-0.2403198,-0.3639741,-0.6538383,0.2028124,
-0.0029953,0.2299745,-0.6521438,0.1415828,-0.0851738,0.2123095,-0.3878
512,-0.589536,0.1008305,0.052165,0.1516452,-0.8595916,0.3429667,-0.103
177,0.5332939,-0.494904,1.9493465,-0.4171598,-0.1191529,-0.5221219,2.3
733248,0.0452398,0.0495344,-0.1573263,1.417874\Polar=552.4960107,-1.39
31173,364.0486587,8.0794405,-12.4342381,261.9045111\PG=C01 [X(C26H22Fe
1N8O2Pb1)]\NImag=0\

UV-Vis $\lambda_{\max}$;

Excited State	9:	Singlet-A	3.0949 eV	400.61 nm	f=0.0173
<S**2>=0.000					
126	->139	0.15331			
132	->135	0.64939			
134	->136	-0.15938			

EK 51 Zn-FcUB kompleksinin gaz fazındaki log dosyaları

Zn-FcUB



```
1\1\GINC-LEVREK125\FOpt\RB3LYP\LANL2DZ\C26H22Fe1N8O2Zn1(2+)\ROOT\22-May-2017\0\#\# opt freq b3lyp/lanl2dz geom=connectivity\çinko\2,1\C,-5.4314817486,0.3981420641,-1.6601017473\C,-4.6693092157,1.5723869707,-1.3325399858\C,-3.2736346343,1.2353643903,-1.4841863553\C,-3.1678483286,-0.146492525,-1.8874000918\C,-4.5103485033,-0.6560688544,-1.9963620049\H,-6.5092849713,0.3262473512,-1.651650324\H,-5.0740456922,2.5353529505,-1.0505055897\H,-2.2549157315,-0.6736377161,-2.1101222909\H,-4.7797643135,-1.6578376755,-2.2991020907\C,-4.669248061,-1.5730158423,1.3325263618\C,-3.2736093729,-1.2359232143,1.4842991632\C,-5.4315234252,-0.3988389302,1.6600540306\H,-5.0738917828,-2.5359854545,1.0503577206\C,-3.1679399663,0.1459963145,1.8873721219\C,-4.5104861475,0.6554567524,1.9963000399\H,-6.5093283055,-0.3270074701,1.651366364\H,-2.255080754,0.6732498955,2.1101062004\H,-4.7799430495,1.6572774053,2.2988327344\Fe,-4.1636702972,-0.0003113493,0.0000132976\C,-0.923925086,-1.9439932777,1.1675896179\O,-0.4434972271,-0.7608174465,1.2060627125\N,-0.0856878599,-3.0446344218,0.9126652457\N,-2.2374694776,-2.2074578625,1.3258919918\C,-0.924070093,1.9436330317,-1.1669097367\O,-0.443537782,0.7604748613,-1.2046683732\N,-0.0859314457,3.0444026098,-0.9123012919\N,-2.2375433403,2.2070023442,-1.3259166774\H,-2.5620505054,3.1681047887,-1.270297461\H,-0.4562804165,3.9812672693,-1.0370443856\H,-2.5619667668,-3.168498552,1.2691821026\H,-0.4558200607,-3.9815446012,1.0376852011\C,3.2534654861,3.6363961643,0.2541403137\C,3.1043720171,2.253299506,0.5247573683\C,4.1345243954,1.5269447306,1.1446366027\C,5.3045576279,2.2297295548,1.4750712966\C,5.4453045767,3.6142230061,1.193474314\C,4.4177672196,4.3470137296,0.5760827125\C,1.2170594562,2.9423602161,-0.4240145768\H,4.0385113718,0.4699413143,1.3768193082\H,6.1211682677,1.7055628496,1.9621383819\H,6.3672767246,4.118511454,1.4659905392\H,4.5304483899,5.4064337554,0.3678512884\H,1.8373223875,4.9666316821,-0.6971253917\C,3.2535412537,-3.6360597598,-0.2545804332\C,3.1044474508,-2.2527896801,-0.5243175004\C,4.1345600305,-1.5260789353,-1.1438401308\C,5.3045308431,-2.2286944848,-1.474859073\C,5.4452666945,-3.6133691514,-1.1941604823\C,4.4177802962,-4.3465133208,-0.5771009687\C,1.2172453606,-2.9423963696,0.4242689691\H,4.0385662542,-0.4689195109,-1.3753101595\H,6.1211061651,-1.7042429444,-1.9616787339\H,6.3671912031,-4.1175164942,-1.4670991543\H,4.530462232,-5.406062711,-0.3695294265\H,1.8374187986,-4.9669192576,0.6958362405\N,1.8126463784,1.8414358828,0.0843656261\N,2.0393455866,4.0351245141,-0.3528163999\N,2.039488102,-4.0351391229,0.3522973287\N,1.8127862773,-1.8411785752,-0.083508038\Zn,0.9906065146,0.0000891521,0.0009196798\Version=ES64L-G09RevD.01\State=1-A\HF=-1780.9415548\RMSE=6.374e-09\RMSF=6.379e-06\Dipole=1.1703343,0.0002201,-0.0011139\Quadrupole=28.616143,42.1801118,-70.7962548,0.0069934,0.0018657,-12.7041641\PG=C01 [X(C26H22Fe1N8O2Zn1)]\@
```

EK 52 Zn-FcUB kompleksinin gaz fazındaki log dosyaları (devam)

UV-Vis $\lambda_{\max}$;

Excited State 12: Singlet-A 3.8498 eV 322.05 nm f=0.1827
<S**2>=0.000
135 ->140 -0.19335
136 ->139 0.66152



ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Funda ŞİMŞEK
Doğum Yeri : İstanbul
Medeni Hali : Evli
E-posta : yilmazzzfunda@gmail.com
Adresi : İlkbahar Mah. Sinpaş AltınOran Sitesi EA11/ 37 Oran, Çankaya/
ANKARA

Eğitim

Lise : 2003-2007 Yabancı Dil Ağırlıklı Bağcılar Süper Lisesi (İstanbul)
Lisans : 2007-2011 Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans : 2012-2018 Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce : YÖKDİL 76,25 (B2)

İş Deneyimi

2017- ... : Analitik Uzmanı, İlko İlaç Arge Merkezi
2013-2017 : Analitik Uzman Yardımcısı, İlko İlaç Arge Merkezi

Deneyim Alanları

Hesaplamalı Kimya, Organik Kimya, Sensörler, Analitik Kimya.

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/ veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

-



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 03/07/2018

Tez Başlığı / Konusu: Yeni Tasarlanmış Ferrosenil Üre Benzimidazol Sensörlerinin Metal, Redoks ve Fotokimyasal Özelliklerinin DFT Metodu ile İncelenmesi

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 118 sayfalık kısmına ilişkin, 03/07/2018 tarihinde [] tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 3 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

03.07.2018

Adı Soyadı: Funda ŞİMŞEK
Öğrenci No: N12128776
Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Organik Kimya
Statüsü: ☒ Y.Lisans ☐ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ