



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTİMON (III) KOMPLEKSLERİNİN ELEKTRONİK ve TİTREŞİMSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ ve SQM ANALİZİ

EMİNE YOĞURTÇU

FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY
KASIM - 2021



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ANTİMON (III) KOMPLEKSLERİNİN ELEKTRONİK ve TİTREŞİMSSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ ve SQM ANALİZİ**

EMİNE YOĞURTÇU
ORCID:0000-0002-7231-096X

FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman
Doç. Dr. Berna ÇATIKKAŞ
ORCID: 0000-0002-0566-5015

HATAY
KASIM – 2021

18/10/2021

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

İmza

Emine Yoğurtçu



ÖZET

ANTİMON (III) KOMPLEKSLERİNİN ELEKTRONİK ve TİTREŞİMSSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ ve SQM ANALİZİ

Bu çalışmada: N-donör atomlu ligantlar ile antimon (III) klorür kompleks bileşiklerinin elektronik ve titreşim özellikleri incelenmiştir. İlk kısımda; teorik olarak modellenen bileşiklerin elektronik yapısı araştırılmıştır. Kısmi durum yoğunluğu (PDOS), moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritası (MEP) ve lineer olmayan optik özellikleri (NLO) gibi elektronik özellikleri detaylı olarak analiz edilmiştir. İkinci kısımda ise; kompleks bileşiklerin titreşim frekansları hesaplandı ve titreşim modları belirlendi. Normal modların işaretlenmeleri Ölçeklenmiş Kuantum Mekanik (SQM) metodu ile yapıldı ve infrared spektroskopisi deneysel verileri ile karşılaştırıldı. Bu tez çalışmasında moleküllerin modellemesi B3LYP/LanL2DZ metot ve temel seti kullanılmıştır. Komplekslerin hesaplanan elektronik özellikleri ve titreşim analizi bu tez çalışması kapsamında detaylı olarak verilmektedir.

2021, 53 sayfa

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT), Kısmi Durum Yoğunluğu (PDOS), Lineer Olmayan Optik (NLO), Ölçeklenmiş Kuantum Mekanik (SQM), Toplam Enerji Dağılımı (TED)

ABSTRACT

INVESTIGATION of ELECTRONIC and VIBRATIONAL PROPERTIES of ANTIMONY (III) COMPLEX and SQM ANALYSIS

In this study: The electronic and vibrational properties of ligands with N-donor atoms and antimony (III) chloride complex compounds were investigated. In the first part; The electronic structure of the theoretically modelled compounds was investigated. Electronic properties such as Partial Density of State (PDOS), molecular electrostatic potential surface map (MEP) and nonlinear optical properties (NLO) were analysed in detail. In the second part; vibrational frequencies of complex compounds were calculated and vibrational modes were determined. The marking of the normal modes was done by the Scaled Quantum Mechanics (SQM) method and compared with the infrared spectroscopy experimental data. In this thesis, molecular modelling B3LYP/LanL2DZ method and basis set was used. The calculated electronic properties and vibration analysis of the complexes are given in detail within the scope of this thesis.

2021, 53 pages

Key Words Density Functional Theory (DFT), Partial Density of State (PDOS), Scaled Quantum Mechanics (SQM), Non-Linear Optics (NLO), Total Energy Distribution (TED)

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında fikirlerinden, bilim insanı kişiliğinden çok şey öğrendiğim ve bu tezin her aşamasında desteğini hissettiğim değerli hocam Doç. Dr. Berna ÇATIKKAŞ'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans yaptığım süreçte gerek teknik açıdan gerekse yüksek lisans sürecim boyunca moral ve motivasyon anlamında ciddi katkılar sağlayan sevgili eşim Hamit YOĞURTÇU' ya çok teşekkür ediyorum.

Çalışmalarım boyunca desteğini esirgemediğim yanımda olan anneme, babama çok teşekkür ederim

Yüksek lisans yaptığım süreçte bana her zaman ilham kaynağı olan sevgili oğlum S. Çınar YOĞURTÇU' ya çok teşekkür ederim.

Bu araştırmada yer alan kısmi nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	VIII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Fonksiyonel Gruplar	4
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	6
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	9
3.1. Materyal.....	9
3.1.1. Deneysel Çalışma	9
3.1.2. Teorik Çalışma	9
3.1.3. Gaussian 09W.....	9
3.1.4. Gauss View5.0.....	10
3.1.5. GaussSum Programı	10
3.1.6. SQM Programı.....	10
3.2. Yöntem	10
3.2.1. Moleküler Modelleme	10
3.2.2. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT).....	11
3.2.3. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi.....	12
3.2.4. Temel Setler.....	12
3.2.5. Kısmi Durum Yoğunluğu	15
3.2.6. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey Haritası	15
3.2.7. Lineer Olmayan Optik Özellikler	16
3.2.8. Molekül Titreşim Spektroskopisi	17
3.2.8.1 Çok Atomlu Moleküllerin Temel Titreşim Türleri	17
3.2.8.1.1 Gerilme Titreşimi (ν).....	17
3.2.8.1.2 Açık Bükülme Titreşimleri (δ)	18
3.2.8.1.3 Burulma titreşimi (τ).....	18
3.2.8.1.4 Düzlem dışı açı bükülmesi.....	19
3.2.8.2 İnfrared Spektroskopisi	19
3.2.8.2.1 Klasik Kuram.....	20
3.2.8.2.2 Kuantum Kuramı	21
3.2.8.3 Raman Spektroskopisi.....	22
3.2.8.3.1 Klasik kuram.....	22
3.2.8.3.2 Kuantum kuramı	23
3.2.8.4 Karşılıklı Dışlama Kuralı	25
3.2.9. SQM Metodu	26
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	28
4.1. Molekülün Orbital Yapısının İncelenmesi	28
4.2. Kısmi Durum Yoğunluğu	29
4.3. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey Haritası	32
4.4. Lineer Olmayan Optik Özelliklerin İncelenmesi	33
4.5. Titreşim Analizi.....	35

4.5.1. [1] numaralı kompleksin titreşim analizi.....	35
4.5.2. [3] numaralı kompleksin titreşim analizi.....	42
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	48
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	53



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Kompleks bileşiklerin isimleri ve numaralandırılması ve ligantlar	1
Çizelge 3.1. IR spektrum bölgeleri	20
Çizelge 4.1. Bileşiklerin moleküler orbital enerjileri ve elektronik özellikleri (diskriptörleri)	29
Çizelge 4.2. [1], [2], [3] bileşiklerinin hesaplanan polarizebilite ve hiperpolarizebilite sonuçları	34
Çizelge 4.3. [1] nolu kompleksin SQM hesaplamaları sonucu elde edilen RMS değerleri	37
Çizelge 4.4. Deneysel ve hesaplanan [1] bileşiğinin dalga sayıları ve TED değerleri ...	38
Çizelge 4.5. [3] nolu kompleksin SQM hesaplamaları sonucu elde edilen RMS değerleri	44
Çizelge 4.6. Deneysel ve hesaplanan [3] bileşiğinin dalga sayıları ve TED değerler	45

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. [1] nolu kompleksin a) 3D ve b) 2D geometrik yapısı	2
Şekil 1.2. [2] nolu kompleksin a) 3D ve b) 2D geometrik yapısı	3
Şekil 1.3. [3] nolu kompleksin a) 3D ve b) 2D geometrik yapısı	3
Şekil 3.1 Temel titreşim türleri a) Gerilme titreşimi b) Açık bükülme titreşimi c) Makaslama d) Sallanma e) Kıvrırma f) Dalgalanma g) Burulma h) Düzlem dışı açık bükülmesi	19
Şekil 3.2. Raman olayının kuantum mekaniksel görüşe göre gösterimi (Banwell, 1983)	24
Şekil 3.3. Raman spektrumu enerji diyagramı	25
Şekil 4.1. [1] bileşiğinin kısmi durum yoğunluğu	30
Şekil 4.2. [2] bileşiğinin kısmi durum yoğunluğu	31
Şekil 4.3. [3] bileşiğinin kısmi durum yoğunluğu	31
Şekil 4.4. [1] bileşiğinin elektrostatik potansiyel yüzey haritası (MEP)	32
Şekil 4.5. [2] bileşiğinin elektrostatik potansiyel yüzey haritası (MEP)	32
Şekil 4.6. [3] bileşiğinin elektrostatik potansiyel yüzey haritası (MEP)	33
Şekil 4.7. [1] numaralı kompleks bileşiğinin yapısı	35
Şekil 4.8. [1] bileşiğinin deneysel ve teorik infrared spektrumu karşılaştırması	37
Şekil 4.9. [3] numaralı kompleks bileşiğinin yapısı	42
Şekil 4.10. [3] bileşiğinin deneysel ve teorik infrared spektrumu karşılaştırması	43

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

$C_{\mu i}$	: Moleküler orbital açılım katsayısı
ε_i	: Tek elektron orbital enerjisi
$\vec{E}$	: Elektrik alan
E	: Molekülün toplam enerjisi
E^C	: Korelasyon enerjisi
E_{B3LYP}	: B3LYP enerjisi
E_e	: Molekülün elektronik enerjisi
E_{B3LYP}^{XC}	: B3LYP değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
E_{LYP}^C	: LYP korelasyon enerjisi
E_{VWN}^C	: Vosko, Wilk ve Nussair korelasyon enerjisi
E^J	: Coulomb enerjisi
E^T	: Kinetik enerji
E_{D30}^X	: Dirac değiş tokuş fonksiyoneli
E^X	: Değiş tokuş enerjisi
$E_{Becke88}^X$	: Becke88 değiş tokuş enerjisi
E_{F30}^X	: Fock değiş tokuş enerjisi
E_{H28}^T	: Hartree kinetik enerjisi
E_{LDA}^X	: Yerel (lokal) değiş tokuş enerjisi
E_{TF27}^T	: Thomas-Fermi kinetik enerjisi
E^{XC}	: Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
E^V	: Nükleer çekim enerjisi
F_{ij}	: Kuvvet sabiti
g	: Gaussian fonksiyonlar, gradyent vektörü
G	: Kuvvet sabiti matrisi, Hessian
$\hat{H}$	: Moleküler hamiltoniyen
V	: Potansiyel enerji
ρ	: Elektron yoğunluğu
ρ_α	: α spinli elektronların yoğunluğu
ρ_β	: β spinli elektronların yoğunluğu
μ	: Dipol moment
ϕ_μ	: Atomik orbital

ψ	: Moleküler orbital, dalga fonksiyonu
α_{ort}	: Ortalama polarizebilite
$\Delta\alpha$	: Anizotropik polarizebilite
λ	: Dalga boyu
ν	: Frekans
ν	: Titreşim kuantum sayısı
E_T	: Toplam enerji
E_{elek}	: Elektronik enerji
$E_{dön}$	: Dönme enerjisi
E_{tit}	: Titreşim enerjisi
χ	: Anharmoniklik katsayısı
β	: Hiperpolarizebilite katsayısı
α	: Polarizebilite katsayısı
a.u.	: Atomik sabit
ν	: Gerilme titreşimi
δ	: Açık bükülme titreşimi
τ	: Burulma titreşimi (torsion)

KISALTMALAR

B3LYP	: 3 parametrelili Becke, Lee, Yang, Parr fonksiyoneli
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teoremi
ESR	: Elektron Spin Rezonans
GAUSSIAN 09W	: Gaussian 09W paket programı
HF	: Hartree-Fock metodu
NLO	: Lineer Olmayan Optik özellikler
SQM	: Ölçeklenmiş Kuantum Mekanik
PDOS	: Kısmi Durum Yoğunluğu
IR	: İnfrared spektroskopisi
HOMO	: Maksimum dolu moleküler orbital
LUMO	: Minimum boş moleküler orbital
MEP	: Elektrostatik Potansiyel Yüzey Haritası
LanL2DZ	: Los Alamos National Laboratory 2-Double-Z

1. GİRİŞ

Antimon, gümüş ve arsenikle doğada serbest olmasına rağmen daha çok stibnit (Sb_2S_3) olarak bulunur. Kırılgan yapıya sahiplerdir; arsenikle kimyasal yapıları benzerdir. Antimonlar, ısı ve elektriği arsenikten daha iyi iletirler. Havadan etkilenmeyen antimon, yüksek sıcaklıkta Sb_2O_3 'e dönüşür. Hidroklorik asitte çözünmeyen antimon, altın suyu içerisinde çözünür. Antimon derişik sülfürik ve nitrik asitle reaksiyona girer. Çoğunlukla, kurşunu sertleştirmek için kullanılır. Bileşikleri, boya, kibrit, maytap, ateşe dayanıklı malzeme ve en önemlisi ilaç yapımında kullanılır (McCallum, 1977).

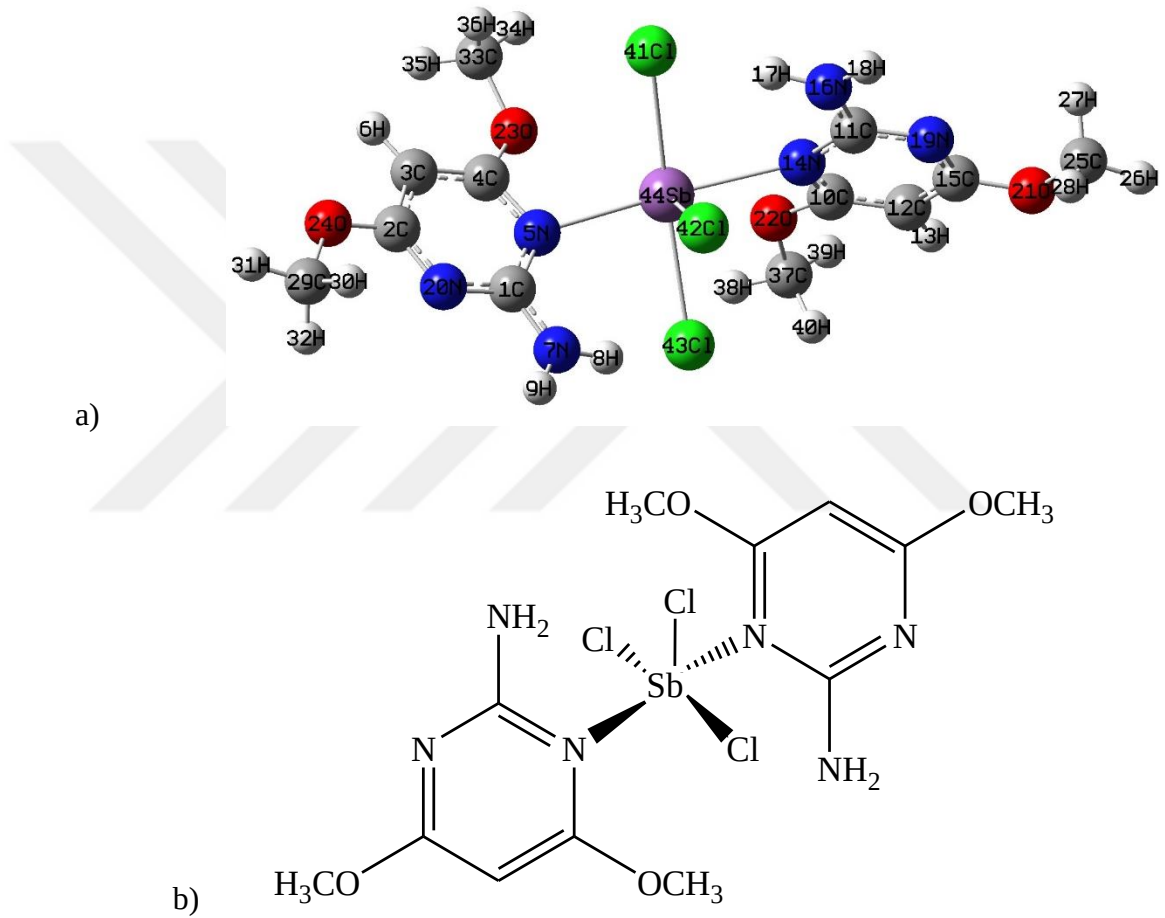
Antimon, normal şartlarda kararlı yapıda, gri renkte, metalik rombohedral α -formda, kristalleri parlak, erime sıcaklığı $630,7^\circ\text{C}$, kaynama sıcaklığı 1587°C , yoğunluğu $6,37\text{g.cm}^{-3}$ olan bir elementtir. Metallere göre elektrik direnci yüksektir ($41,7\ \mu\Omega\text{cm}$ 20°C). α -Sb yapısı, büzülmüş altılı halkalardan oluşan birbirleriyle kovalent bağlı tabakalar halindedir. Elemental halde bulunan antimon oda sıcaklığında açık havada ve nemli ortamda kararlıdır. Ancak, ısıtma sonucu hSb_2O_3 , Sb_2O_4 ve Sb_2O_5 bileşiklerine yükseltgenir. Antimon, Cl_2 ile reaksiyon verir ve SbCl_5 oluşturur, diğer halojenlerle ve sülfür ile de reaksiyon verir (Ozturk, 2009). Literatürde, antimon (III) komplekslerin teorik çalışmalarının incelendiği çalışmalar azdır (Berges ve ark., 1985).

Çizelge 1.1. Kompleks bileşiklerin isimleri ve numaralandırılması ve ligantlar

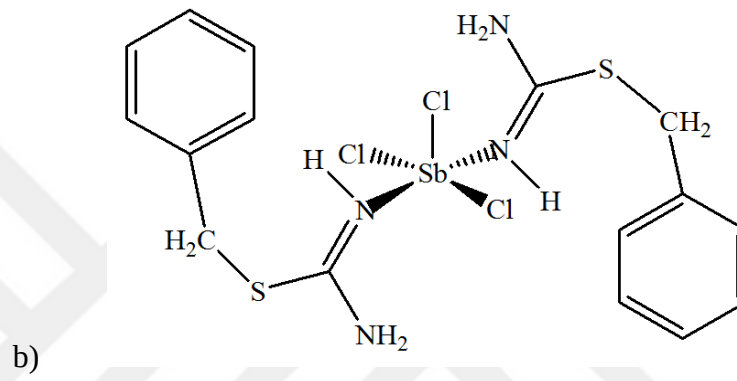
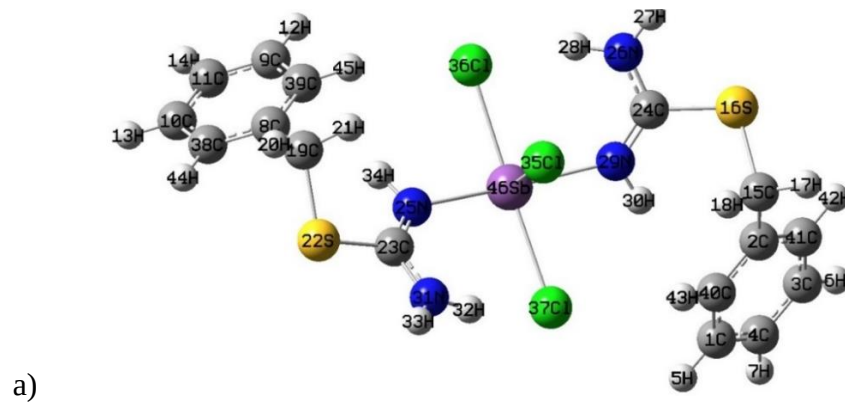
No	Kompleks	İsim
[1]	$[\text{SbL}_2\text{Cl}_3]$ L:4,6-dimetoksi-2-aminopirimidin	Bis(2-amino-4,6-dimetoksipirimidin)trikloroantimon(III)
[2]	$[\text{SbL}_2\text{Cl}_3]$ L:2-benzil-2-tiyopseudoüre	Bis(2-benzil-2-tiyopseudoüre)trikloroantimon(III)
[3]	$[\text{SbLCl}_3]$ L:2-guanidobenzimidazol	(2-guanidobenzimidazol)trikloroantimon(III)

Bu çalışmada yukarıda isimleri Çizelge 1.1 de verilmekte olan 3 farklı ligant ile bağlanmakta olan Antimon (III) klor komplekslerinin yapısal, elektronik parametreleri ve titreşimsel özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi hibrit metotlar kullanılarak Gaussian 09 programı (Frisch ve ark. 2009) yardımıyla hesaplanmıştır. Moleküllerin hesaplamalarının tamamında B3LYP/ LanL2DZ metot ve temel seti kullanılmıştır. Burada molekülün üç

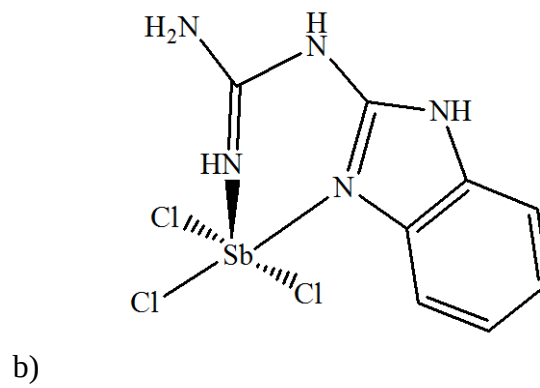
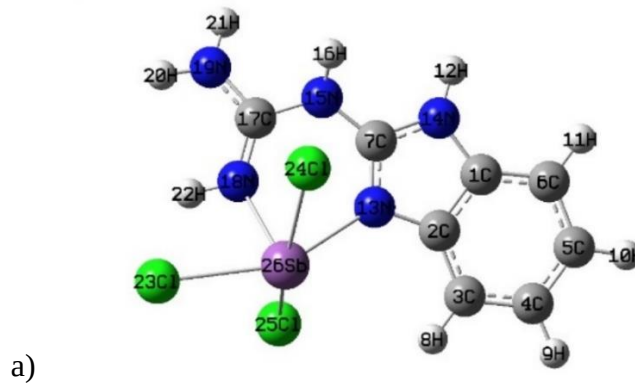
boyutlu modellemesi Gauss View programında çizilmiştir (Roy Dennington, 2009). Bu tez çalışmasında, yukarıda isimleri verilmiş olan [1], [2] ve [3] nolu kompleks bileşiklerin yüzey taraması yapılarak bulunan mümkün konformerlerin en düşük enerjili halleri elde edilmiştir. Komplekslerin en kararlı hallerinin optimize yapılarının 2 ve 3 boyutlu geometrileri Şekil 1.1, Şekil 1.2. ve Şekil 1.3.'de gösterilmektedir. En kararlı yapıların en düşük enerjili hali bulunduktan sonra geometrik yapılarının deneysel değerlerle uyumlu olup olmadığı kontrol edilmiştir.



Şekil 1.1. [1] nolu kompleksin a) 3D ve b) 2D geometrik yapısı



Şekil 1.2. [2] nolu kompleksin a) 3D ve b) 2D geometrik yapısı



Şekil 1.3. [3] nolu kompleksin a) 3D ve b) 2D geometrik yapısı

Tezin amacını oluşturan elektronik özelliklerin tespiti için yapılan hesaplamalar; HOMO-LUMO, iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi, kimyasal sertlik, elektronegatiflik, kimyasal potansiyel, yumuşaklık, elektrofilik indekstir. Ayrıca HOMO-LUMO hesaplamalarının bazı durumlarda yetersiz kalmasından dolayı komplekslerin Kısmi Durum Yoğunluğu (PDOS) hesaplanmıştır. Komplekslerin yük dağılımlarını, moleküllerin birbirleri ile etkileşimi Elektrostatik Potansiyel Yüzey Haritası (MEP) ile belirlenmiştir. Komplekslerin Doğrusal Olmayan Optik (NLO) özellikleri polarizebilite ve hiper polarizebilite sonuçları ile elde edilmiştir.

Moleküllerin titreşim analizi için yapılan hesaplamalar ise; SQM ve TED'tir. SQM metodu ile moleküllerin iç koordinatları geometrik olarak elde edilmiştir. Bu iç koordinatlar gerilme koordinatları olarak bağ değişimlerini, deformasyon koordinatları ise bağ açılarını ve burulmalarını belirlemiştir. Normal mod titreşimlerinin toplam enerji dağılımı (TED) SQM hesaplamalarında yan ürün olarak elde edilmiştir.

Molekül modelleme ile hesaplanan veriler deneysel ve literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılıp sonuçlar yorumlanmıştır

1.1. Fonksiyonel Gruplar

Organik kimyada fonksiyonel grup, içinde bulundukları moleküllerin karakteristik kimyasal tepkimelerinden sorumlu belli atom gruplarıdır. Aynı fonksiyonel grup ait olduğu molekülün büyüklüğünden bağımsız olarak aynı veya benzer kimyasal tepkimeye girer. Bu tez çalışması kapsamında incelenmekte olan [1], [2] ve [3] numaralı moleküller üzerinde farklı fonksiyonel gruplar mevcuttur. Bu fonksiyonel gruplar aşağıda verilmektedir.

NH₂ grubu: Bir ya da daha fazla karbon atomuna bağlı, azot atomu içeren organik bileşiklere amin denir Aminler, amonyak türevleridir. [1] ve [3] bileşiklerinde bir adet [2] bileşiğinde ise 2 adet amin fonksiyonel grubu mevcuttur.

-OCH₃ grubu: Metoksi grubu adıyla bilinir. Oksijene bağlı bir CH₃ (metil) grubundan oluşan fonksiyonel gruptur ve O-CH₃ formülüne sahiptir. Bir benzen halkasında elektron veren grup olarak, ancak meta pozisyonunda ise elektron çeken grup olarak sınıflandırır. [1] bileşiğinde bir adet methoxy fonksiyonel grubu mevcuttur.

Pirimidin: Pirimidin, $C_4H_4N_2$ kimyasal formülüne sahip aromatik bir bileşiktir. Bu bileşik, 1 ve 3 konumlarında nitrojen atomlarına sahiptir. [1] bileşğinde bir adet pirimidin fonksiyonel grubu mevcuttur.

Tiyoeter: Eterler, R-O-R grubu içeren organik bileşikler sınıfıdır. Tiyoeter ise oksijen yerine bir kükürt atomu içerir ve etere benzer. Eter oksijen atomu yerine bir sülfür atomu içeren R-S- R' bileşimini ifade eder. [2] bileşğinde iki adet tiyoeter fonksiyonel grubu mevcuttur.

Aromatik benzen: Aromatik halkalar benzen veya diğer ilgili halka yapıları içeren hidrokarbonlardır. Benzen, C_6H_6 , altı karbon atomlu bir halka olarak çizilir. [2] bileşğinde iki adet [1] bileşğinde bir adet aromatik benzen fonksiyonel grubu mevcuttur.

İmidazol: Üç karbon atomu ile birbirine ardışık olmayan biçimde konumlanan iki azot atomundan oluşmuş beş üyeli bir halkadır. [3] bileşğinde bir adet imidazol fonksiyonel grubu mevcuttur.

Benzimidazol: Bir benzen halkası ile bir imidazol halkasının birleşmesinden oluşan bileşiktir. [3] bileşğinde bir adet benzimidazol bileşiği mevcuttur.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Schiff bazları 1864 yılında ilk olarak Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiştir. 1933 yılında schiff bazları Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır (Pfeiffer P., 1933). İyi bir azot donör ligandı ($-C=N-$) olarak da bilinen schiff bazları, koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup için genellikle hidroksil grupları tercih edilir. (Köksal H., 1999; Patai S., 1970).

Schiff bazlarından üretilen antimon, terapötik etkiye yol açan önemli biyolojik özellikleri nedeniyle büyük önem taşımaktadır (Tiekink, 2002; Ge ve Sun, 2007). Antimon kompleksleri, tümör hücresine karşı önemli bir potansiyel göstermiştir (Hadjikakou ve ark., 2015) ve antileishmanial (Khan ve ark., 2011), antelmintik (Newlove ve ark., 2011), antitrypanosomal (Parrilha ve ark., 2012), antimikrobiyal (Kasuga ve ark., 2006) ve antikanser (Öztürk ve ark., 2012) ajanlar olarak kullanılır. Ayrıca, antimon kompleksleri, katalizde belirgin bir uygulama göstermiştir (Ning ve ark., 2016). Yakın zamanda, antimon (III) komplekslerinin, fotosistem II, karbonik anhidraz ve glutatyon redüktazın güçlü inhibitörleri olduğu belirlenmiştir (Tunç ve ark., 2015; Tunç, T., 2014).

Antimon koordinasyon küresi genellikle Sb atomunda bulunan stereokimyasal olarak aktif bir çiftin varlığına atfedilir. $M - X \sigma^*$ antikor orbitalinin bir sonucu olarak ikincil bağlanma sıklıkla bu sistemlerde (Barnes ve ark., 2008) gözlenir, böylece yapısal değişimlere yol açar.

Bir yüzyıldan fazla bir süredir, Leishmaniasis'in kemoterapisi için SbV antimon ilaçları rutin olarak reçete edilmektedir (Gebel T., 1997). Toksisiteleri ve farmakolojik mekanizmaları hakkında çok az şey biliniyor ve yine de bu hastalık için ilk tercih edilen ilaçlar olmaya devam ediyorlar. Leishmaniasis tedavisinde kullanılan birincil ilaç olarak, toksisitesi ve farmakolojik mekanizmaları ile ilgili çalışmalar henüz tamamlanmamıştır. Daha yüksek terapötik indekslere sahip ajanların araştırılmasında, 1920'lerde (Vieites M. ve ark., 2009; Ndjamien B. ve ark., 2010) bir dizi başka antimonyal pentavalent bileşik keşfedildi ve Leishmaniasis tedavisinde ilaç olarak kullanıldı. Antimon genellikle bir yarı metal olarak kabul edilir ve en yaygın oksidasyon durumları üç değerlikli Sb (III) ve beş

değerlikli Sb (V)'dir (Gebel T., 1997). Literatürde, bir nitril/kükürt iskeletine dayalı birkaç dipeptidil bileşiği sentezlenmiş ve Leishmaniasis'e karşı inhibitör aktiviteleri araştırılmıştır.

Gözlemsel, deneysel ve teorik bilimden sonra hesaplamalı bilim gelişmeye başlamıştır. Kimyada hesaplamalı bilim ise kuantum kimyasına dayanmaktadır. Hesaplamalı bilim çerçevesinde Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), çok-elektronlu sistemlerin modellenmesinde, fonksiyonel organik boyar maddelerin elektronik yapılarının hesaplanmasında oldukça önemlidir. DFT hesaplamaları sonucu elde edilen verilerin, deneysel sonuçlar ile elde edilen veriler ile aynı doğrultuda olduğu görülmüştür. DFT ve zaman bağlı DFT (TD-DFT) yöntemleri ile birçok molekülün elektronik yapısı, optik, fotofiziksel vb. gibi özellikleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. Bu sayede, deneysel olarak cevap bulunamayan pek çok olgu için çözüm ve öneriler elde edilebilmektedir.

1960 yılında lazerin keşfi ile lineer olmayan optik konusundaki araştırmalar başlamış ve hızla ilerleyen bir bilim dalı halini almıştır. Son zamanlarda NLO (lineer olmayan optik) malzemelerinin optik iletişim sistemi, veri depolama ve sinyal işlenmesi gibi teknoloji alanlarda kullanımı ilgi çekmektedir. NLO malzemeleri genellikle aşırı polarlanabilen bileşikler ve molekül içi yük aktarımı özelliğine sahip moleküller ile oluşturulmaktadır (Eaton, 1991).

Son yıllarda hesaplamalı kimyadaki gelişmelere paralel olarak ilaç ve fonksiyonel malzemelerin tasarımındaki araştırmalar da hız kazanmıştır. Moleküler sistemlerin birçok önemli fiziko-kimyasal özellikleri çeşitli hesaplamalı teknikler ile tahmin edilebilir hale gelmiştir (Zhang ve ark., 2002). Son yıllarda, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) teorik modellemede önem kazanmıştır. Değiş-tokuş-iletişim fonksiyonellerin gelişimi, geleneksel ab initio metotlarla karşılaştırıldığında, çok sayıda moleküler özelliklerin hesaplanmasını mümkün hale getirmiştir (Proft, 2001). Literatür taraması, DFT hesaplamaları sonucu elde edilen geometri, dipol moment, titreşim frekansları gibi pek çok verinin deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, DFT ve zaman bağımlı DFT (TD-DFT) hesaplama teknikleri ile moleküllerin NLO özelliklerinin yeniden elde edilmesi, deneysel verilerinin desteklenmesi ve yeni moleküllerin tasarımları mümkün olmuştur (Jedrzejewska ve ark., 2013).

Lineer olmayan optik (NLO) özellik gösteren moleküllerin tasarımı ve uygulamaları, iletişim teknolojisinde ve optik veri depolama alanlarında güncel bir araştırma konusudur (Aggarwal, 2003).



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Deneysel Çalışma

Bu çalışmada kullanılan kompleks bileşikler Turgay Tunç tarafından sentezlenmiştir (Tunç ve ark., 2015; Tunç, T., 2014). Tez çalışmasında incelenen [1],[2],[3] numaralı Kompleks bileşiklerin İnfrared Spektrumları Mattson-1000 (4000-400 cm^{-1} aralığında) model infrared spektrometresi kullanılarak kaydedilmiştir.

3.1.2. Teorik Çalışma

3.1.3. Gaussian 09W

Gaussian 09W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri, yapı parametreleri, termokimyasal özellikleri, iyonlaşma enerjisi, elektron ilgisi, enerjiye bağlı olan normal modlar ve geometrik optimizasyonları titreşimleri, IR ve Raman frekansları hesaplanabilir. Bu çalışmada, bileşiklerin teorik olarak en düşük enerjilerinin bulunması ve diğer elektronik özelliklerinin hesaplanması için Gaussian 09W programı kullanılmıştır. (Frisch ve ark., 2009). Grafik olarak görülebilen Gauss sonuçları aşağıdakileri içerir:

- Moleküler orbitaller.
- Herhangi bir bilgisayar yoğunluğundan elektron yoğunluklu yüzeyler.
- Elektrostatik potansiyel yüzeyler.
- Manyetik özellikler için yüzeyler.
- Atomik yükler.
- Bileşiğin deneysel ve teorik infrared spektrumu karşılaştırması.
- IR, Raman, NMR, VCD ve diğer spektrumlar.
- Geometri optimizasyonlarının animasyonu, IRC reaksiyon yolu, potansiyel enerji yüzey taramaları ve ADMP ve BOMD yörüngeleri.
- Bir önceki ögedeki gibi aynı iş türlerinden toplam enerji ve diğer veriler.

3.1.4. Gauss View5.0

GaussView çeşitli grafik teknikleri kullanarak yapılmış olan DFT hesaplamalarının sonuçlarının incelenmesini sağlar. GaussView, Gaussian hesaplamalarının birçok tipinin kurulmasını kolaylaştırır. Büyük molekülleri daha hızlı bir şekilde tasarlanmasını sağlar. Bu moleküllere bilgisayar faresi hareketleriyle; döndürme, çevirme ve yaklaştırma işlemleri yapılabilir.

3.1.5. GaussSum Programı

Phyton diliyle yazılan GaussSum (O'Boyle, N.M, 2008) programı Gaussian 09 çıktı dosyalarını kullanarak ve sonuçları analiz ederek verileri ayrıştırmak amacıyla kullanılmaktadır. Kompleks moleküllerin orbitallerin üzerindeki fonksiyonel gruplardan gelen katkıları yani kısmi durum yoğunluklarının grafikleri GaussSum programı kullanılarak elde edilmiştir. Tez çalışması kapsamında incelenen kompleks bileşiklerinin kısmi durum yoğunluğunun gösterildiği PDOS grafiklerinin hesaplamaları GaussSum 3.0 programı kullanılarak yapılmıştır.

3.1.6. SQM Programı

Program 1970'lerin sonlarında Pulay ve arkadaşları tarafından geliştirilen paket programdır (Pulay, 1983). SQM programı PQS Programı içerisinde yer almaktadır. Bu tez çalışması kapsamında, [1] ve [3] numaralı moleküllerin SQM analizi PQS programı içerisindeki SQM programı kullanılarak yapılmıştır. Ölçeklemelerde deneysel infrared spektrumu verileri kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Moleküler Modelleme

Moleküllerin fiziksel özelliklerinin, bilimsel metotlar ile kodlandığı programların bilgisayar ile hesaplanması moleküler modelleme yöntemleridir. Bu yöntemler kullanılarak moleküllerin, temel ve uyarılmış durumda geometrik (yapısal) parametreleri, elektronik

enerji, dipol moment, moleküler orbital enerjileri, çizgisel ve çizgisel olmayan optik özellikleri, IR, Raman, UV ve NMR spektrumları gibi özellikleri hesaplanabilmektedir. Moleküler modelleme ile hesaplanan fiziksel büyüklüklerin fizik, kimya, biyoloji, malzeme bilimi, yer bilimleri, ilaç sanayi gibi birçok alanda geniş bir uygulama alanı mevcuttur.

3.2.2. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)

DFT modelinde enerjinin molekül dalga fonksiyonları, elektron yoğunluğu olan (ρ) ya bağlıdır. Bu metot, moleküllerin özelliklerini belirlemede iyi sonuçlar alınmasını sağlar (Foresman, 1996). Moleküllerin fiziksel büyüklükleri veya enerjisi, Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilir. Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

İle gösterilir. Burada:

$\hat{H}$: moleküldeki etkileşimleri tanımlayan operatör,

Ψ : moleküler dalga fonksiyonu,

E: moleküler sistemin değişik kararlı hallerine denk düşen enerjilerdir.

Schrödinger denkleminin çözümleri farklı yöntemlerle gerçekleştirilir. Bu yöntemler çekirdek ve elektronlar olmak üzere ikiye ayrılır. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden daha büyük olduğundan bu iki hareket ayrı ele alınabilir. Buna Born-Oppenheimer denilmektedir. Molekülün elektronik enerjisi şu şekilde yazılabilir:

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.2)$$

Burada:

E^T = kinetik enerji,

E^V = çekirdek-elektron çekim ile çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir,

E^J = elektron-elektron itme terimidir.

$$E^{XC} = E^X + E^C$$

E^X değiş-tokuş, E^C korelasyon terimidir. Korelasyon enerjisi elektronlar arasındaki etkileşme enerjisine denir (Pulay, 1987; Leach, 2001). Enerjinin açık ifadesi;

- Moleküler dalga fonksiyonu Ψ ' ye bağlı ise (HF) Hartree-Fock modeli
- Enerji ifadesi ρ ' ye bağlı ise bu (DFT) yoğunluk fonksiyonu modelidir (Leach,2001).

3.2.3. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

HF veya DFT modellerinin kapsadığı hesaplamaları aynı anda sağlayan karma modeller üretilmiştir. Bu karma modeller, Becke değiş-tokuş ve korelasyon enerji değerlerini yeni bir enerji ifadesinde aynı anda sunar.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (3.3)$$

Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonellerin örnekleri aşağıda verilmiştir.

Kinetik enerji fonksiyonelleri: H28, TF27 , ...

Değiş tokuş enerjisi fonksiyonelleri: F30, D30, B88 , ...

Korelasyon enerjisi fonksiyonelleri: LYP, VWN, ...

‘Eş.(3.3).’ bulunan ‘c’ değerleri sabittir.

Becke’ nin önerdiği karma modeller, BLYP ve B3LYP’dir. Bu modellerden en verimli sonuç verenlerden biri; B3LYP’dir. B3LYP modelinde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (3.4)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada C_0 , C_1 ve C_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir ve değerleri sırası ile 0.2, 0.7, 0.8’dir. Buna göre B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerjisi ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.5)$$

olarak elde edilir (Bahat, 2000).

Değiş tokuş ve korelasyon enerjileri ile ilgili ifadelerin tam olmaması nedeniyle, DFT modelinde atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyoneller ile ilgili çalışmalar literatürde yoğun olarak devam etmektedir.

3.2.4. Temel Setler

Temel setler, moleküler sistem içindeki atomik orbitallerin matematiksel gösterimidir ve bu orbitaller, atomik orbitallerin doğrusal bileşimi ile elde edilir. Atomik orbitallerin dalga fonksiyonları, radyal ve açılal dalga fonksiyonlarının çarpımıdır.

$$\psi_0 = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \quad (3.6)$$

Atomik orbitaller, Slater tipi orbitaller (STO) ve Gaussian tipi orbitaller (GTO) temel fonksiyonlar olarak isimlendirilir. STO aşağıdaki gibi tanımlanır (Foresman, 1993).

$$x_{\text{STO}} = Y_{l,m_l} f(r) e^{-\alpha r} \quad (3.7)$$

Elektronik yapı hesaplamaları için temel setler, daha çok Gaussian tipi orbitaller (GTO) bileşiminden oluşturulur. Bunun nedeni ise, hesaplamalarda STO orbitallerin kullanılması, üç ve dört merkezli integrallerin zaman almasıdır. Gaussian tipi orbitaller (GTO) aşağıdaki formda verilir (Foresman, 1993).

$$x_{\text{GTO}} = Y_{l,m_l} f(r) e^{-\alpha r^2} \quad (3.8)$$

Fonksiyonlarda, Y_l, m_l (atomik orbitallerin açısallık kısmı) GTO ve STO için aynıdır. Ancak radyal kısımda farklılık vardır. Burada α radyal fonksiyonun büyüklüğünü belirleyen bir sabittir. s , p_y ve d_{xy} gibi atomik orbitallerin Gaussian fonksiyonları aşağıdaki eşitliklerle verilir (Orchin, 1971).

$$g_s(\alpha, r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad (3.9)$$

$$g_y(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} y e^{-\alpha r^2} \quad (3.10)$$

$$g_{xy}(\alpha, r) = \left(\frac{2048}{\pi^3}\right)^{1/4} x y e^{-\alpha r^2} \quad (3.11)$$

Burada fonksiyonlar primitif Gaussianlar olarak adlandırılır. Temel fonksiyonları oluşturmak için primitif Gaussianların doğrusal bileşimi kullanılır. Bundan dolayı ρ tipi temel fonksiyon, ρ tipi primitif Gaussianların doğrusal bileşiminden oluşur.

$$\phi_\rho = \sum_\rho d_{\nu\rho} g_\rho \quad (3.12)$$

Primitif Gaussianlar, kısaltılmış Gaussianlar olarak bilinir. Bu fonksiyonlarda $d_{\nu\rho}$, bir temel set içindeki katsayılarıdır. Bu kısaltılmış Gaussianlar normalizedir. Temel fonksiyon veya temel setleri meydana getirmek için kısaltılmış Gaussianların doğrusal bileşimi alınır.

$$\Psi_v = \sum_\rho c_{\nu\rho} \phi_\rho = \sum_\rho c_{\nu\rho} \left(\sum_\rho d_{\nu\rho} g_\rho\right) \quad (3.13)$$

Atom orbitalleri için bir çok temel set önerilmiştir. Bu setler temel fonksiyonların sayısına ve türüne göre (STO-3G, 3-21G, 6-31G, LanL2DZ) çeşitlilik gösterir. Hesaplamalardan elde edilen sonuçların doğruluğuna yakınlığı, kullanılan temel setteki temel fonksiyon sayısı ile doğru orantılıdır. Temel setlerin sınıflandırılması aşağıdaki gibidir:

Minimal temel setler: Bu setlerde, kullanılacak olan temel fonksiyon sayısı, moleküldeki atom sayısına ve atom orbital sayısına bağlıdır. STO-3G temel seti burada bir minimal temel settir. Bu temel setteki STO, temel fonksiyon olarak Slater tipi orbitallerin

kullanıldığını ve 3G terimi, temel fonksiyon başına üç adet primitif Gaussian fonksiyonunun kullanıldığını gösterir. STO-3G temel setine göre CH₄ molekülü için kullanılacak temel fonksiyon sayısı şu şekilde gösterilir:

[H]: 1s

[C]: 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz

Buradaki konfigürasyonlara göre temel fonksiyon sayısı $4 \times 1(\text{H}) + 1 \times 5(\text{C}) = 9$ olarak bulunur.

Yarılmış değerlik temel setleri: Bu temel setler orbitalin şeklinin değişmediğini sadece büyüklüğünün değiştiğini ifade eder. Böylelikle kullanılacak temel fonksiyon sayısı arttığından hesaplamalardan elde edilen sonuçlar daha doğrudur. 3-21G ve 6-31G gibi temel setler yarılmış değerlik temel setleridir. Yarılmış değerlik temel setlerine göre CH₄ molekülü için hidrojen ve karbon atomlarının yarılmış değerlik temel setlerine göre konfigürasyonları aşağıdaki gibidir:

[H]: 1s, 1s*

[C]: 1s, 2s, 2s*, 2px, 2px*, 2py, 2py*, 2pz, 2pz*

Buradaki konfigürasyonlara göre kullanılan temel fonksiyon sayısı $4 \times 2(\text{H}) + 1 \times 9(\text{C}) = 17$ olarak bulunur.

Polarize temel setler: Bu temel setler, hidrojene p fonksiyonlarını, karbon, azot ve oksijen gibi ağır atomlara d fonksiyonlarını ve geçiş metallerine f fonksiyonlarını katan temel setlerdir. Böylece hem kullanılan temel fonksiyon sayısı artmakta hem de orbital şekli değişmektedir. 6-31G(d)=6-31G* ve 6-31G(d,p)=6-31G** temel setleri polarize temel setlerdir.

Dağınık (diffuse) fonksiyonları içeren temel setler: Bu temel setler genellikle elektronları çekirdekten uzak olan sistemler için önemlidir. Böyle sistemlere, eşleşmemiş elektronları olan moleküller, negatif yük içeren sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler, radikaller, düşük iyonlaşma enerjisine sahip olan sistemler örnek verilebilir. Temel setlere dağınık fonksiyonların katılması + işaretiyle gösterilir.

6-31+G(d)=6-31+G* ve 6-31++G(d,p)=6-31++G**

Yüksek açısal momentumlu temel setler: Dağınık fonksiyonları içeren temel setlerde polarize fonksiyon sayısı artırılarak çoklu polarize fonksiyonları içeren temel setler elde edilir. Bu tür temel setler yüksek açısal momentumlu temel setler olarak bilinir. 6-311++G(2df,2pd) temel seti yüksek açısal momentumlu bir temel settir.

LanL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2 Double-Zeta): Metal atomlarını modellemek için yaygın olarak kullanılan ECP tipi bir temel settir. Bu temel set bazı sistemlerin çalışmaları için yoğunluk fonksiyonel yöntemlerle birlikte yaygın olarak kullanılmıştır.

3.2.5. Kısmi Durum Yoğunluğu

Atomik orbitallerde olduğu gibi değerlik orbitalleri bazı orbitaller dolu, bazıları da boştur. Boş olan en düşük enerjili moleküler orbitaler LUMO, dolu olan en yüksek enerjili orbitale de HOMO adını almaktadır. HOMO – LUMO arasındaki enerji farkı bant boşluğu olarak adlandırılır. Sınır bölgesindeki boşluklar orbitallerin gerçek tanımını göstermeyebilir. Moleküler orbitallerin fonksiyonel gruplar üzerindeki dağılımı ve her atom üzerindeki katkı yüzdelere Kısmi Durum Yoğunluğu (PDOS) adı verilmektedir. PDOS hesaplamaları GaussSum 3.0 programı (O’Boyle, N.M, 2008) kullanılarak hesaplanabilmektedir.

3.2.6. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey Haritası

Molekülün hesaplanan elektronik yoğunluğu yüzeyinin renkli kodlanmış haritasına moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzey haritası denir. Molekülün elektrostatik potansiyeli, elektronegatiflik ve farklı atomlar üzerindeki kısmi yüklerle ilgili bir analiz türüdür. MEP yüzey haritası, molekülün şeklini, boyutunu, dipol momentini ve göreceli polaritesini gösterir. Molekülün elektrofilik ve nükleofilik reaktif bölgeleri de MEP haritası üzerinde 3 boyutlu olarak görülebilir.

MEP yüzey haritası;

- Şekilleri 3 boyutludur.
- Değişen yük bölgesini görmemize olanak sağlar.
- Yük dağılım bilgisi, yüke bağlı özellikleri ve moleküllerin birbirleri ile etkileşimini belirlemek için kullanılır.
- Moleküllerin büyüklük ve şekillerini görmemize olanak sağlar.
- Hesaplanmış elektron yoğunluğu yüzeyin renkli kodlanmış haritasıdır.

- Haritada, molekülün dıştaki elektronları kuvvetle çektiği bölge mavi renklidir, en yüksek potansiyel enerji değerine sahiptir ve pozitifdir.
- Haritada, molekülün dıştaki elektronları kuvvetle ittiği bölge kırmızı renklidir, en düşük potansiyel enerji değerine sahiptir ve negatiftir.

3.2.7. Lineer Olmayan Optik Özellikler

Lineer olmayan optik (NLO) özelliklerin incelenmesi, fiziğin alt dallarından biridir. Lineer olmayan maddeler doğrusal olmayan bilgi işlem teknolojisinde önemli rol oynar.

Lineer olmayan optik özellikler; sinyal işleme, optik bellek cihazları gibi bilgi işlem teknolojisinde önemli rol oynar (Xuan X., ve ark., 2007). Lineer olmayan özellik gösteren optiksel malzemeler elektro-optik, veri toplama ile alma, bilgisayar ve gösteri teknolojisi alanlarındaki potansiyel uygulamaları nedeniyle literatürde çokça araştırılmaktadır.

Organik materyaller, hızlı bilgi erişimi ve optiksel depolama uygulamaları için; önemli materyallerdir. Organik materyallerde optik özellikler polarizebiliteyle belirlenmektedir. Bir atom ya da molekülün polarizebilitesi, çekirdek ile elektronların kararlı durumlarından kolayca yer değiştirebildiklerinin bir ölçüsüdür.

NLO malzemeleri yarı iletken tabanlı yapılardır. Bu nedenle, inorganik, organik ve organometalik moleküler sistemlerin birçok çeşidi günümüzde NLO aktivitesi için incelenmektedir. Elektronların elektrik alana gösterdikleri tepki olarak ifade edilen maddenin optik özellikleridir. Madde üzerine gönderilen ışığın elektrik alan vektörü o maddeyi kutuplar ve bir atom veya molekülün polarizebilitesi ise çekirdek ve elektronların denge durumlarından ne kadar kolayca yer değiştirebildiğinin bir ölçüsüdür. Bu maddenin elektriksel bir karakteristiğidir. İzole edilmiş bir molekülün uygulanan bir dış elektrik alana karşı verdiği tepki molekülün dipol momentinin yeniden şekillenmesine sebep olur. Uygulanan elektrik alan zayıf olduğunda moleküler polarizebilite dikkate alınırken, elektrik alan şiddetli olduğunda lineer olmayan etkiler önemli bir hal alır ve birinci dereceden hiperpolarizebilite, Lineer olmayan optik özellikleri temsil eder (Leszczynski, 2006). NLO özelliklerini hesapsal olarak öngörmek için toplam statik dipol moment (μ), ortalama lineer polarizebilite (α) ve hiperpolarizebilite (β) değerlerinden faydalanılır.

3.2.8. Molekül Titreşim Spektroskopisi

Molekül titreşim spektroskopisi, elektromanyetik dalga ile maddenin etkileşmesini inceler ve molekül yapısının belirlenmesinde kullanılır. Bu inceleme sonucunda molekülün yapısı (molekülün simetrisi, bağ uzunluğu, bağ açıları), bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler, elektronik dağılım gibi moleküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilgili bilgilere ulaşılır (Chang, 1971).

Spektroskopinin temelini oluşturan değişiklikler, molekülün dönme, titreşim ve elektronik enerjilerindeki değişikliklerdir.

Bir maddeyi elektromanyetik dalga ile etkileştirdiğimizde, bir miktar enerji madde tarafından soğurulacak, bir miktar enerji ise açığa çıkacaktır. Soğurulan ve açığa çıkan enerjinin hesaplanması Eşitlik 1’de verilen formül ile yapılır.

$$\Delta E = h\nu = E_1 - E_0 \quad (3.14)$$

Burada;

ΔE : İki enerji seviyesi arasındaki farkı,

h : Planck sabitini,

ν : Frekansı ifade etmektedir.

3.2.8.1 Çok Atomlu Moleküllerin Temel Titreşim Türleri

Çok atomlu moleküllerin titreşimleri dört bölümden oluşur. Bu titreşim türlerinin frekans sıralaması;

$$\nu_{asimetrik} > \nu_{simetrik} > \delta_{sallanma} > \delta_{makaslama} > \delta_{dalgalanma} > \delta_{kivirma} > \delta_{burulma} \quad \text{şeklindedir (Baranska, 1987).}$$

3.2.8.1.1 Gerilme Titreşimi (ν)

Bağ eksenini yönündeki periyodik uzama ve kısalma hareketleri gerilme titreşimleridir. Molekülün tüm bağlarının aynı anda uzayıp kısalmasına simetrik gerilme, bağlarının biri veya birkaçı uzarken diğerinin kısalmasına asimetrik gerilme denir. Gerilme titreşimi ν ile gösterilir. Şekil 3.1. a)’da gerilme titreşimi şematik olarak verilmiştir.

3.2.8.1.2 Açı Bükülme Titreşimleri (δ)

Açı bükülme titreşimleri δ ile gösterilir. Şekil 3.1. b) ,c) ve d)'de gerilme titreşimi şematik olarak gösterilmiştir..

a) Makaslama (Scissoring): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kopması ile periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Sembölü δ_s ile göstermektedir.

b) Sallanma (Rocking): İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. ρ ile gösterilir.

c) Dalgalanma(Wagging): Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açının değişimi hareketidir. Tüm atomlar denge konumunda aynı düzlemde dir. Atomlardan birinin bu düzleme dik hareket etmesine dalgalanma denilir. w ile gösterilir

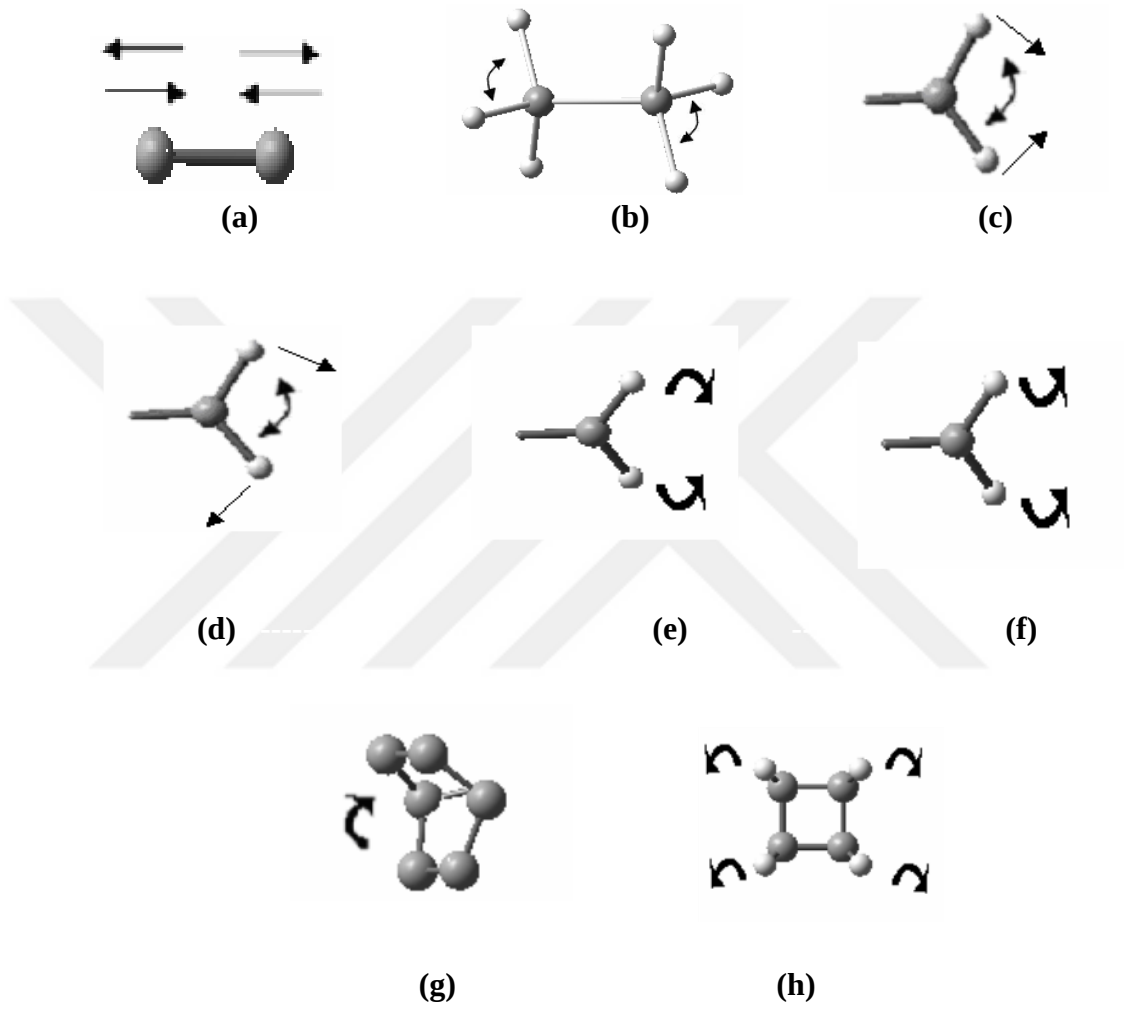
d) Kıvrırma (Twisting): Doğrusal ve doğrusal olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesine kıvrırma denir. t ile gösterilir.

3.2.8.1.3 Burulma titreşimi (τ)

İki düzlem arasındaki açının bir bağı burarak yaptığı periyodik değişim hareketidir, τ ile gösterilir. Şekil 3.3. g)'de burulma titreşimi şematik olarak verilmiştir.

3.2.8.1.4 Düzlem dışı açı bükülmesi

Molekül düzlemine dik doğrultudaki açı değişimidir. γ ile gösterilir. Şekil 3.1. h)'de düzlem dışı açı bükülme titreşimi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Temel titreşim türleri a) Gerilme titreşimi b) Açı bükülme titreşimi c) Makaslama d) Sallanma e) Kıvrırma f) Dalgalanma g) Burulma h) Düzlem dışı açı bükülmesi

3.2.8.2 İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisinde (IR), infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga, numune üzerine gönderilerek geçen veya soğurulan ışık incelenir. IR spektroskopisinin temel amacı; bir örnekteki kimyasal fonksiyonel grupların

belirlenmesi ve analiz edilmesidir. IR spektroskopisi, iki organik bileşiğin aynı olup olmadığının anlaşılmasında belirleyicidir. IR spektroskopisinin en önemli özelliği; bileşik yapıların tanımlanmasıdır, ayrıca katı, sıvı ve gaz fazlarının tümünde ölçüm alınabilmesidir. IR spektrometresinde dalga sayısı ölçeği kullanılmaktadır. IR spektroskopisi frekansa, dalga sayısına ve dalga boyuna göre uzak, orta ve yakın infrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir.

Çizelge 3.1. IR spektrum bölgeleri

BÖLGE	λ (cm ⁻¹)	Frekans (Hz)	Dalga boyu (μm)
Uzak IR	12800-4000	6.10 ¹² -3.10 ¹¹	50-1000
Orta IR	4000-200	1.2.10 ¹⁴ -6.10 ¹²	2.5-50
Yakın IR	200-10	3.8.10 ¹⁴ -1.2.10 ¹⁴	0.78-2.5

3.2.8.2.1 Klasik Kuram

Klasik elektrodinamiğe göre moleküle ait bir titreşim bandının infrared spektroskopisinde gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında değişen bir elektriksel dipol momentinin olması gereklidir. Molekülün elektriksel dipol momentini Kartezyen koordinat sisteminde μ_x, μ_y, μ_z gibi üç bileşenli bir vektördür. Bir molekül, üzerine düşen ν frekanslı bir ışığı soğurduğunda, molekülün elektriksel dipol momentini veya bileşenlerden en az biri, bu frekansta titreşir ve bu titreşimin spektrumu infrared bölgesine düşer.

Molekülün dipol momentini basit harmonik yaklaşıma göre, titreşim normal koordinatının bir fonksiyonu olarak denge konumu etrafında, Taylor Serisine açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \varphi_k} \right)_0 \varphi_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial \varphi_k^2} \right) \varphi_k^2 \right\} + \dots \quad (3.15)$$

“Eş.(3.15)” deki gibi olduğu görülür.

Burada toplam alınmıştır. Küçük genlikle salınımlar için, $\vec{\mu}$ ’nın birinci dereceden terimini alıp, yüksek dereceden olan terimler ihmal edilirse; molekülün elektriksel dipol momentini,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \varphi_k} \right\}_0 \varphi_k \quad (3.16)$$

“Eş.(3.16)” deki gibi yazılabilir.

Klasik teoriye göre, titreşimin aktif olabilme şartı, molekülün dipol momentinin veya bileşenlerden en az birinin değişiminin sıfırdan farklı olmasıdır (Bransden 1998).

$$\left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial \varphi_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i=x,y,z) \quad (3.17)$$

3.2.8.2.2 Kuantum Kuramı

Kuantum mekaniğine göre (n) ve (m) dalga fonksiyonları ile belirtilen taban ve uyarılmış iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için, ısınımın soğrulma şiddetinin bir ölçüsü olan geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir (Chang 1971).

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (3.18)$$

; n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $\Psi^{(m)}$;

Taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $d\tau$; hacim elemanı,

$\vec{\mu}$; elektrik dipol moment operatörü,

“Eş.2.6”, “Eş.2.8” de yerine konursa;

$$\vec{\mu} = \mu_0 \int \Psi^{(n)} \Psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \varphi_k} \right)_0 \int \Psi^{(n)} \varphi_k \Psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (3.19)$$

“Eş.(3.19)” elde edilir.

Burada ilk terimdeki $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ortogonal olduklarından ($n \neq m$) bu terim sıfır olur. İki titreşim enerji düzeyi arasındaki geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır.

$k=p$ dikkate alınırsa, temel m düzeyinden n düzeyine geçişi “Eş.3.19” ifadesinde dikkate alırsak;

$$\vec{\mu}_{nm} = \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \varphi_p} \right)_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^{(n)} \varphi_p \Psi^{(m)} d\tau \quad (3.20)$$

IR Spektroskopisinde molekülün titreşimi sırasında değişen dipol moment varsa, yani $\frac{\partial \mu}{\partial \varphi} \neq 0$ ise, o titreşim IR de gözlenir. Buna infrared gözlem (aktiflik) şartı denir.

3.2.8.3 Raman Spektroskopisi

Infrared spektroskopisinin tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisi ile maddenin tek frekanslı ışınım üzerinde oluşturduğu saçılma incelenir. Saçılma, gelen fotonun moleküle çarparak 3600 de küresel olarak yayınlanmasıdır. Raman olayı iki şekilde incelenir.

3.2.8.3.1 Klasik kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, örnek moleküller üzerine enerjili foton gönderildiğinde elektromanyetik dalganın elektrik alanıyla, maddenin (+) ve (-) yük merkezleri etkileşir. Molekülde başlangıçta bir dipol moment yoksa dış alanın etkisiyle bir dipol moment oluşur. Molekülde pozitif ve negatif yük merkezleri (yani bir dipol moment) mevcut ise bu dipol moment uygulanan elektrik alan etkisiyle indüklenir. Bu etkileşme:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (3.21)$$

“Eş.(3.21)” şeklinde bir bağıntı ile verilir. : Elektrik dipol moment vektörü, Elektrik alan vektörü, Kutuplanma yatkınlığı (polarizabilitesi). Kutuplanabilme yatkınlığı dokuz elemanlı simetrik bir tensör özelliği gösterir.

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned} \quad (3.22)$$

Eğer molekülün titreşimi (veya dönmesi) sırasında α değişiyorsa, bu katsayının denge konumu civarında Taylor serisine açılımı;

$$\alpha = \alpha_e + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} \right)_0 \varphi + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varphi^2} \right)_0 \varphi^2 + \dots \quad (3.23)$$

“Eş.(3.23)” olur. Burada α_e denge konumunda kutuplanma yatkınlığı, φ ise bir titreşim koordinatıdır. Eğer molekül frekansı ile titreşiyorsa, φ ’nun kendisi zamanın fonksiyonudur ve şu şekilde yazılabilir;

$$\varphi = \varphi_0 \sin(2\pi v_{tit} t) \quad (3.24)$$

“Eş. (3.24)” şeklinde ifade edilir. Gönderilen elektromanyetik dalganın titreşim frekansı ise,
elektrik alan ifadesi;

$$E = E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (3.25)$$

“Eş.(3.25)” şeklindedir. Küçük titreşimler için Taylor ifadesindeki ilk iki terimi alıp “Eş.(3.21)” de

yerine koyarak işlem yaptığımızda;

$$\mu = \left[\alpha_e + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} \right)_0 \varphi_0 \sin(2\pi\nu_{it} t) \right] E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (3.26)$$

olarak yazılır.

$$\sin A \sin B = \frac{1}{2} [\cos(A - B) - \cos(A + B)] \quad (3.27)$$

Yukarıdaki trigonometrik özdeşliği kullanırsak eğer;

$$\mu = \alpha_e E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} \right)_0 E_0 \varphi_0 [\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_{it})t) - \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_{it})t)] \quad (3.28)$$

“Eş.(3.28)” ifadesini elde ederiz. Burada ilk terim Rayleigh saçılmasına, cosinüslü ilk terim Stokes saçılmasına, kosinüslü ikinci terim anti-Stokes saçılmasına, karşılık gelir. Bir titreşimin Raman’da gözlenebilmesi için gerekli olan aktiflik şartı; molekülün titreşimi esnasında değişen bir kutuplanma yatkınlığının (polarizibilite) olmasıdır.

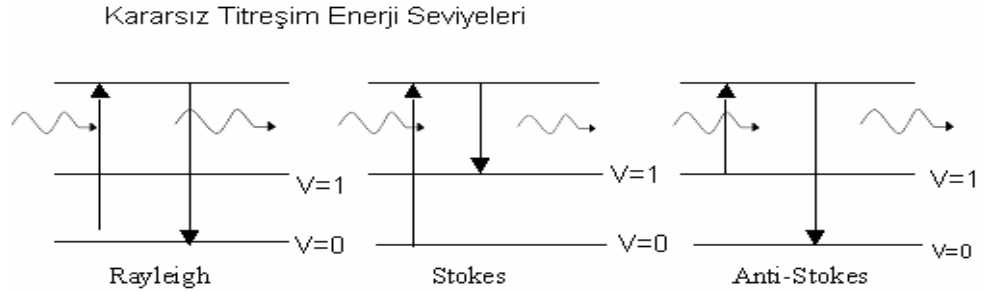
Yani;

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0 \text{ olmalıdır.}$$

3.2.8.3.2 Kuantum kuramı

Kuantum mekaniksel kuram, gelen radyasyon ve molekülleri kuantum parçacıkları olarak inceler. Burada, örnek kristal üzerine frekanslı elektromanyetik dalga gönderilerek, elektromanyetik dalganın enerjili fotonlarıyla, örnek molekülün esnek ve esnek olmayan çarpışmaları incelenir. Esnek çarpışma sırasında, enerji kaybı olmaz ve moleküller tarafından saçılan fotonun enerjisi olur. (Rayleigh saçılması). Esnek olmayan çarpışmada

ise madde molekülleri ile ışın fotonu arasında enerji alış verişi olur. Bu durumda örnek moleküllerin titreşim ve dönü enerji düzeyleri değişebilir. Saçılan fotonun frekansı ile verilir. Buna Raman Saçılması denir.



Şekil 3.2. Raman olayının kuantum mekaniksel görüşe göre gösterimi (Banwell, 1983)

Raman saçılması kuantum mekaniğine göre, elektromanyetik dalga ile moleküller arasındaki çarpışmalar ile açıklanabilir. Başka bir deyişle, ν_0 frekanslı elektromanyetik dalganın $h\nu_0$ enerjili fotonları örnek moleküller iki tür çarpışma yapabilir. Bunlar esnek ve esnek olmayan çarpışmalardır. Esnek çarpışma sonucu enerji kaybı olmayacağından molekül tarafından saçılan fotonun frekansı yine ν_0 olacaktır. Bu tür saçılma Rayleigh saçılmasıdır. Esnek olmayan çarpışmada ise, örnek moleküller ile $h\nu_0$ enerjili fotonlar arasında bir enerji alış-verişi olur. Bundan dolayı, kuantum şartlarına uygun olarak örnek moleküllerin enerji düzeyleri değişebilir (Banwell, 1983).

Molekül taban enerji durumunda iken $h\nu_0$ enerjili fotonlarla uyarılarak bir üst enerji seviyesine geçiş yapar. Üst kararsız titreşim enerji düzeyindeki molekül $h(\nu_0 - \nu_{tit})$ enerjili foton yayınlayarak $\nu = 1$ uyarılmış enerji düzeyine geçiş yapar. Bu olaya Stokes saçılması denir. Molekül taban titreşim enerji düzeyine geçiş yaparsa buna Rayleigh saçılması denir. Molekül önce birinci uyarılmış enerji düzeyinde iken $h\nu_0$ enerjisini alarak üst kararsız titreşim enerji düzeylerinden birine uyarılır ve $h(\nu_0 + \nu_{tit})$ enerjili foton salarak taban titreşim enerji düzeyine geçiş yaparsa buna anti-Stokes saçılması denir (Woodward, 1972).

$\Delta E_M > 0$	$\Delta E_M = 0$	$\Delta E_M < 0$
$\nu = \nu_0 - \nu_{vib} \langle \nu_0$	$\nu = \nu_0$	$\nu' = \nu_0 + \nu_{vib} \rangle \nu_0$
Stokes	Rayleigh	Anti - Stokes

Şekil 3.3. Raman spektrumu enerji diyagramı

Boltzmann dağılımına göre; oda sıcaklığında taban titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısı, bir üst uyarılmış enerji düzeyindeki molekül sayısından fazla olduğundan, Stokes Saçılmaları, anti-Stokes Saçılmalarından daha şiddetlidir. Bu nedenle de Raman Spektroskopisinde Stokes çizgileri gözlenir.

3.2.8.4 Karşılıklı Dışlama Kuralı

İnfrared’de gözlenen titreşimleri Raman’da, Raman’da gözlenen titreşimleri de İnfrared’de gözlenmez ise bu molekülün simetri merkezine sahip olduğunu gösterir. Bu “karşılıklı dışlama kuralı” (rule of mutual exclusion) olarak bilinir (Banwell, 1983). Bazı titreşim frekansları her ikisinde de aktif olmayabilir. Molekülün İnfrared ve Raman spektrumları incelenerek; simetri, dönme, titreşim enerji seviyeleri ve etkileşimleri hakkında bilgi elde edilebilir.

Raman ve IR Spektroskopileri, bazen molekülün farklı titreşimlerini verirler ve birbirlerini tamamlarlar. Bazen de aynı titreşimleri verirler. Bu pikler, aynı enerjide olmalarına rağmen şiddet bakımından farklı olabilirler (Nakamoto, 1997).

3.2.9. SQM Metodu

SQM (Scaled Quantum Mechanic, Ölçekli Kuantum Mekanik) metodu, gözlenen frekans ve infrared şiddet değerlerine, titreşimsel hesaplama sonucu elde edilen harmonik frekansların yakın değerler vermesi için kuvvet sabitlerini ayarlama prensibine dayanmaktadır (Baker, 2007).

SQM metodunda moleküler geometri doğal iç koordinatlarla elde edilmekte ve bu doğal iç koordinatlar gerilme koordinatları olarak bağ değişimlerini, deformasyon koordinatları ise bağ açılarını ve burulmalarını dikkate almaktadır. Doğal iç koordinatların sınıflandırılmasıyla her bir grup için ölçekleme faktörleri belirlenir. Dik koordinatlarda hesaplanan kuvvet sabitleri doğal iç koordinatlara çevrilir (Başköse, 2011). SQM metodu, ilgili sistemin kendi deneysel titreşim frekanslarını hesaba katarak teorik titreşim frekanslarına değil kuvvet sabitlerinden oluşan matrise uygulanır.

Bu metotta kullanılan yöntemler, aşağıda sırasıyla verilmiştir:

- İncelenecek olan molekülün yaklaşık geometrisinin veri olarak girilmesi.
- Geometrik optimizasyon seçilir. Kullanılacak olan temel set seçilir, daha sonra enerjinin birinci analitik türevleri alınarak hesaplanır. Molekülün en düşük enerjiye ait geometrisi bulunmuş olur.
- Geometrik optimizasyon neticesinde sonuca varılan geometri veri olarak girilerek hesaplama modeli ayarlanır.
- Daha sonra kuvvet sabitlerinden yararlanılarak titreşim frekansları harmonik yaklaşım metoduyla analiz edilir.
- Analiz edilen titreşim frekansları deneysel değerler ile örtüşmesi amacıyla mevcut ölçekleme etkenlerinden yararlanılarak ölçeklenir.

HF modeliyle 1970’de yapılan hesaplamalar, kuvvet sabitleri ile titreşim frekanslarıyla alakalı aşağıdaki sonuçları meydana getirmiştir (Pulay, 1979).

- 1.Köşegen gerilme kuvvet sabitleri doğru geometride hesaplandığı zaman sistematik olarak %10-%15 büyük hesaplar.
- 2.Köşegen bükülme kuvvet sabitleri %20-%30 büyük hesaplar ama yine sistematik,
- 3.Köşegen dışı çiftlenim kuvvet sabitlerindeki hata oranı %10-%30 arasında değişebilmektedir. Daha az sistematiktir.

Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki hata oranı sonuç olarak titreşim frekansını da etkilemektedir (Pulay, 1974).

Ölçekleme, Pulay ve arkadaşları ile düzenli bir şekilde, bir model olarak geliştirilmiş, kullanılmıştır. Örneğin; Pulay ve arkadaşları HF/4-21 G ve HF/4-21 G* metotları için ölçeklemeyi sistematik haline getirmişlerdir. Bu model HF/4-21 G ve HF/4-21 G* tabanlı SQM metodu diye isimlendirilmiştir (Pulay, 1983). Bu metot ile yapılan çalışmalar aynı zamanla yapılan çalışmalar ile kıyaslandığında en iyi sonucu veren çalışmalardır.

Bu yöntemde, moleküler geometri doğal iç koordinatlar yardımıyla hesaplanır.

Burada:

- Orta büyüklükteki moleküller için doğal iç koordinatların gruplandırılması Pulay ve Fogarasi tarafından önerilmiştir (Pulay, 1974; Fogarasi, 1992). Her bir grup için ölçekleme faktörleri tanımlanmıştır. Kartezyen koordinatlarda hesaplanan teorik kuvvet sabitleri doğal iç koordinatlara çevrilir. Burada F_{ij}^{teo} herhangi bir model ile (HF, DFT, ...) hesaplanmış teorik kuvvet sabiti, F_{ij}^{SQM} ise ölçeklenmiş kuvvet sabiti olmak üzere aralarındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$F_{ij}^{SQM} = (S_i S_j)^{1/2} F_{ij}^{teo} \quad (3.29)$$

Burada yer alan S_i ve S_j sırasıyla i. ile j. doğal iç koordinatlara denk düşen ölçekleme faktörleridir. Bu yöntemle analiz edilen değerler, deneysellerle kıyaslandığında birbirlerini dengelemelidirler (Fogarasi, 1992, Fogarasi, 1985; Pongor, 1992).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Tez kapsamında [1],[2] ve[3] numara ile verilmiş olan Şekil 1.1, Şekil 1.2. ve Şekil 1.3.'de gösterilen kompleks bileşikler Gaussian 09W programı yardımıyla B3LYP/LanL2DZ metot ve temel seti kullanılarak optimize edilmiş ve en düşük enerjili geometrik yapıları belirlenmiştir. Bu bileşikler, doktora çalışması kapsamında sentezlenmiştir (Tunç ve ark., 2015; Tunç, T., 2014).

Çalışma iki ana kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda belirlenen geometrik yapı kullanılarak elektronik özellikleri araştırılmıştır. İkinci kısımda ise titreşimsel özellikleri detaylı bir şekilde ele alınmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında sırasıyla, bileşiklerin moleküler orbital enerjileri ve elektronik özellikleri (diskriptörleri) belirlenmiş sonrasında moleküler orbitallerin kısmi durum yoğunluğu ile fonksiyonel gruplar üzerindeki moleküler orbital dağılımı elde edilmiştir. Elektronik özelliklerinin hesaplanmasına devam edilerek elektrostatik potansiyel yüzey haritası çizilerek molekülün elektron ilgisinin hangi bölgelerde olduğu tespit edilmeye çalışılmıştır. Sonrasında kompleks moleküllerin lineer olmayan optik özellikleri aynı metot ve baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Polarizebilite ve hiperpolarizebilite özellikleri elde edilerek üre molekülünün hiper polarizebilite değeri ile karşılaştırılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında ise moleküllerin normal modları Gaussian 09w programı ile elde edilmiştir. Bileşiklerin deneysel olarak kaydedilen İnfrared şiddetleri de titreşim tablosunda gösterilmiştir. Titreşim frekanslarının işaretlemeleri yapılırken SQM Programı kullanılmış ve ölçekleme yapılmıştır.

4.1. Molekülün Orbital Yapısının İncelenmesi

Kovalent bağlı bileşiklerde elektronlar, atom orbitallerinin oluşturduğu moleküler orbitallerde bulunur. Buradaki orbitallerin hepsi farklı enerjilere sahiptirler. Moleküler orbital incelendiğinde bazı orbitaller dolu iken; bazı orbitallerin boş olduğu gözlenmektedir. Dolu olan en yüksek enerjili orbitale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), boş olan en düşük enerjili moleküler orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) denir. Bu çalışmada bileşiklerin

aşağıda maddeler halinde verilmiş olan elektronik özellikler B3LYP/ LanL2DZ metot ve temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Bulunan değerler Çizelge 5. 1.' de verilmektedir.

- $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$
- İyonizasyon Potansiyeli (IP) = E_{HOMO}
- Elektron İlgisi (EA) = E_{LUMO}
- Kimyasal Sertlik (η) = $((\text{IP}) - (\text{EA})) / 2$
- Elektronegatiflik (χ) = $((\text{IP}) + (\text{EA})) / 2$
- Kimyasal Potansiyel (μ) = $-(\chi)$
- Yumuşaklık (S) $\text{ev}^{-1} = 1 / (2(\eta))$
- Elektrofilik İndeksi (ω) = $(\chi)^2 / 2(\eta)$ formülleriyle hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1. Bileşiklerin moleküler orbital enerjileri ve elektronik özellikleri (diskriptörleri)

Moleküler Özellikler (eV)	[1]	[2]	[3]
E_{LUMO}	-1.66	-1.85	-2.05
E_{HOMO}	-6.25	-6.39	-5.98
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$	-4.59	-4.54	-3.94
İyonizasyon Potansiyeli (IP)	6.25	6.39	5.98
Elektron İlgisi (EA)	1.66	1.85	2.05
Kimyasal Sertlik (η)	2.29	2.27	1.97
Elektronegatiflik (χ)	3.95	4.12	4.01
Kimyasal Potansiyel (μ)	-3.95	-4.12	-4.01
Yumuşaklık (S) ev^{-1}	0.22	0.22	0.25
Elektrofilik indeks (ω)	3.40	3.74	4.09

Çizelge 4.1.'e göre, $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ ile elde edilen enerji farkı bant boşluğudur ve en yüksek bant boşluğuna sahip kompleks [1], en düşüğü ise [3] kompleksidir. [2] kompleksinin iyonizasyon potansiyel değeri [1] ve [3]'den fazladır. Elektron ilgisi, yumuşaklık ve elektrofilik indeks değerlerinin en yüksek olduğu değer [3] kompleksine aittir. Kimyasal sertlik değerinin en yüksek olduğu kompleks [1], elektronegatiflik ve kimyasal potansiyel değerlerinin en yüksek olduğu kompleks [2] 'dir.

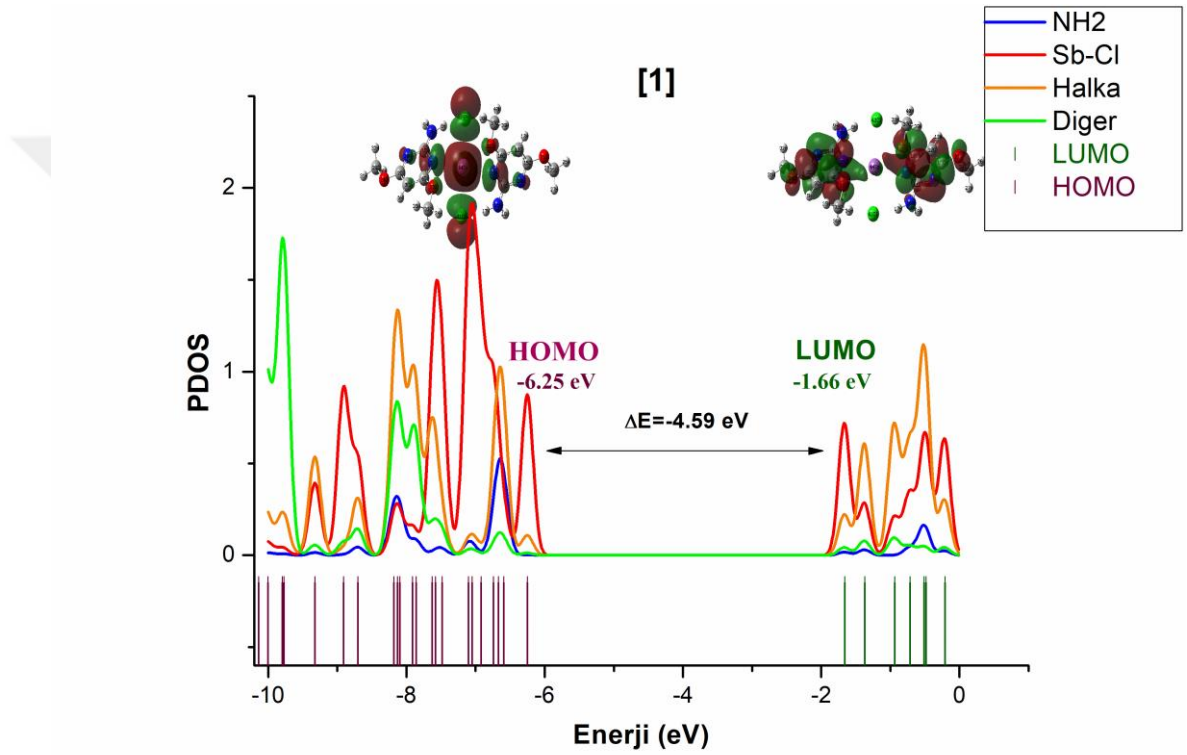
4.2. Kısmi Durum Yoğunluğu

Sınır bölgesindeki boşluklar, orbitallerinin gerçek tanımını göstermeyebilir. Bu yüzden [1], [2] ve [3] komplekslerin kısmi durum yoğunluğu (PDOS) GaussSum programı

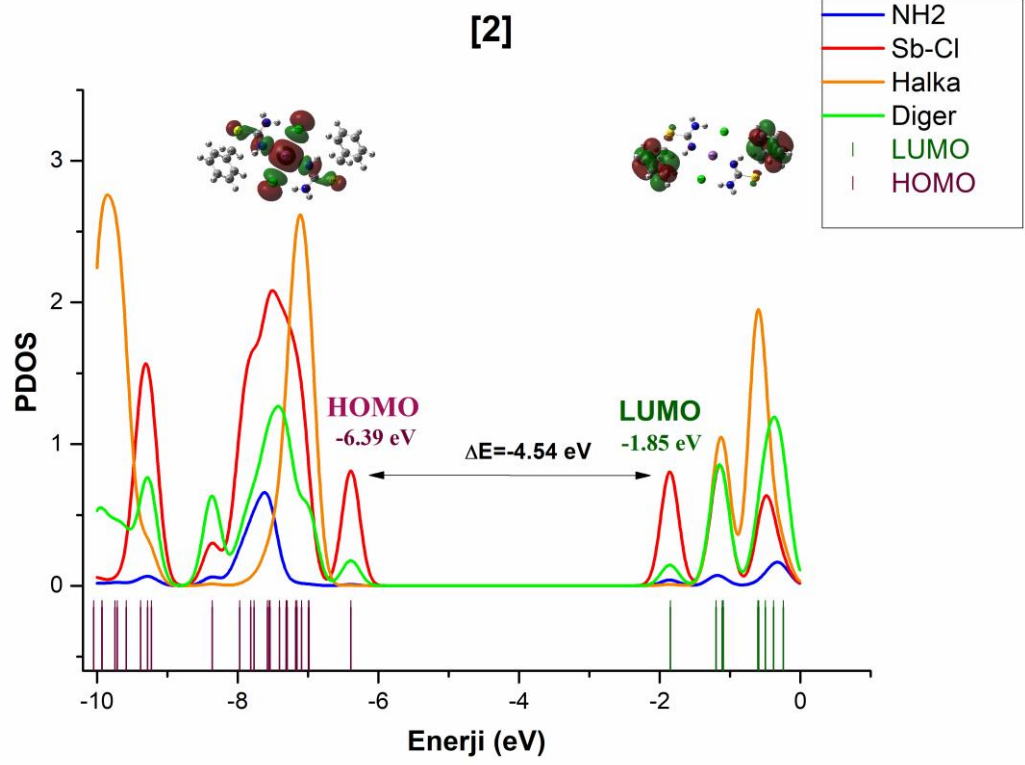
(O'Boyle, N.M, 2008) kullanılarak hesaplanmıştır. Bileşiklerin hesaplanan kısmi durum yoğunlukları fonksiyonel gruplara göre dağılımları aşağıdaki grafiklerde sırasıyla gösterilmektedir (Şekil 5.1., Şekil 5.2., ve Şekil 5.3).

Aşağıdaki grafikler incelendiğinde HOMO enerjisi -6 ev etrafında olan ilk orbital bileşiklerin üçünde de Sb-Cl üzerinde toplanmakta olduğu görülmektedir.

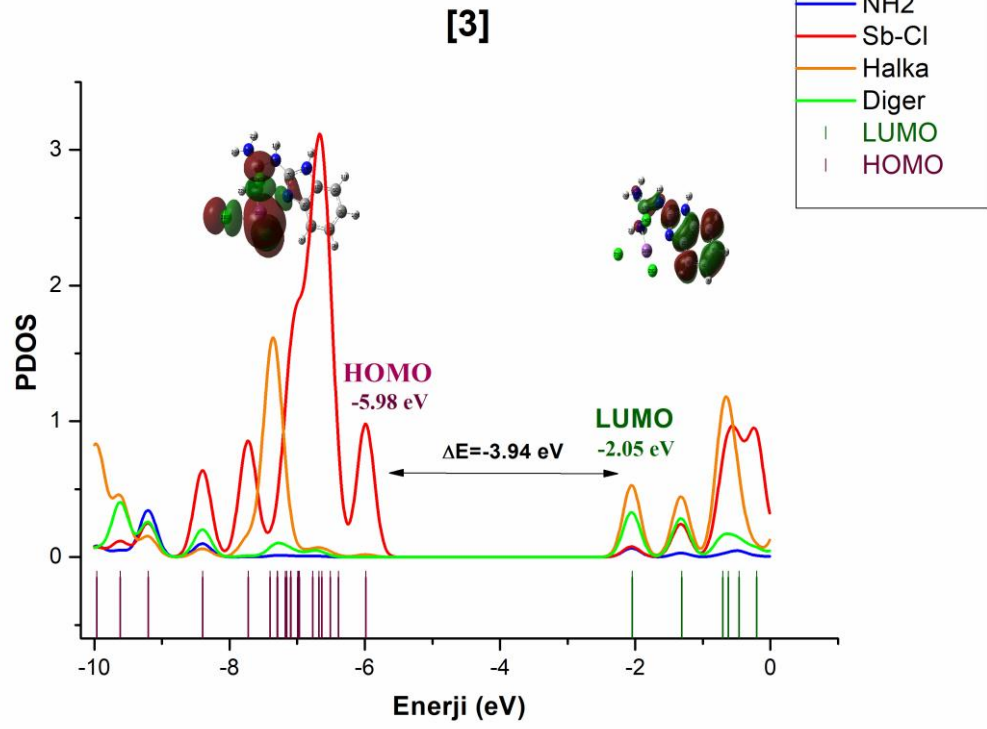
İlk LUMO orbitali ise 1 ve 2 bileşikleri Sb-Cl üzerinde toplanmış iken 3. bileşikte ise halka üzerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1.[1] bileşiğinin kısmi durum yoğunluğu



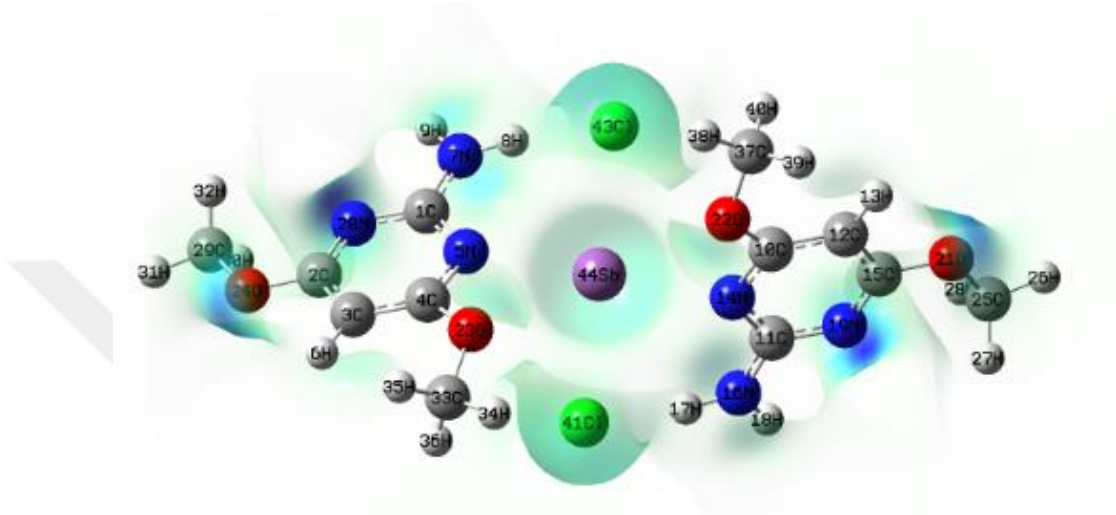
Şekil 4.2. [2] bileşiğinin kısmi durum yoğunluğu



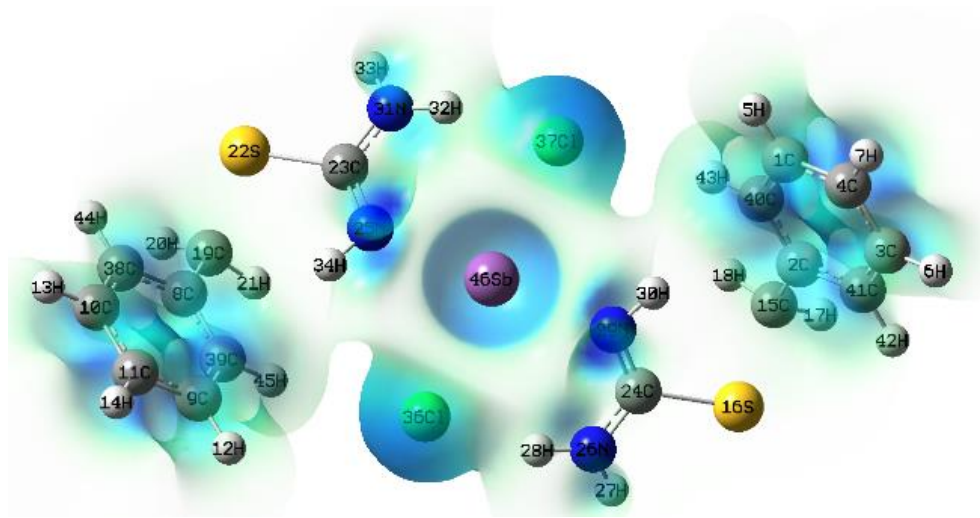
Şekil 4.3. [3] bileşiğinin kısmi durum yoğunluğu

4.3. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey Haritası

MEP, moleküler davranışların reaktifliği, yapı aktifliği ve hidrojen bağlarını açıklamakta kullanılan belirleyici bir metottur. Harita üzerindeki renkler elektron yoğunluğunu temsil eder



Şekil 4.4. [1] bileşiğinin elektrostatik potansiyel yüzey haritası (MEP)



Şekil 4.5. [2] bileşiğinin elektrostatik potansiyel yüzey haritası (MEP)

$\langle \Delta\alpha \rangle$: yönelime bağlı kutuplanabilirlik,

$\langle \alpha \rangle$: polarizebilite

$\langle \beta \rangle$: Hiperpolarizebilite değerleri hesaplandı. Burada lineer polarizebilite: α dipol momente $\mu = \alpha E$ dir. Dış elektrik alanının Taylor serisine açılımı:

$$E = E^0 - \mu_\alpha F_\alpha - (1/2)\alpha_\alpha F_\alpha F_\beta - (1/6)\beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma + \dots \quad (4.1)$$

şeklinde olup,

$$\text{Dipol moment: } \mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (4.2)$$

$$\text{Polarizebilite: } \alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}), \quad (4.3)$$

$$\Delta\alpha = 2^{-\frac{1}{2}}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6\alpha_{xx}^2]^{1/2} \quad (4.4)$$

$$\beta_0 = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (4.5)$$

hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplama sonuçları Çizelge 4.2.' de gösterilmektedir. Çizelgede görüldüğü gibi [3] numaralı kompleks molekülünün $\beta_{\text{tot}}/\beta_{\text{tot(üre)}}$ değeri en fazla iken [2] molekülünün $\beta_{\text{tot}}/\beta_{\text{tot(üre)}}$ değeri en düşük hesaplanmıştır. Bu nedenle [3] bileşiğinin lineer olmayan optik özelliği en fazla iken, [2] bileşiğinin lineer olmayan optik özelliği en düşüktür. Üre molekülü de diğer moleküller gibi aynı metot ve temel seti olan B3LYP/ LanL2DZ ile hesaplanmış ve Çizelge 4.2.'de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.2. [1], [2], [3] bileşiklerinin hesaplanan polarizebilite ve hiperpolarizebilite sonuçları

Molekül	$\langle \alpha \rangle$ (a.u.)	$\Delta\alpha$ (a.u.)	β_{top} (a.u.)	β_{top} (esu)	$\beta_{\text{top}}/\beta_{\text{top(üre*)}}$
[1]	267.1	132.2	272.4	2.4E-30	0.343
[2]	141.0	376.5	227.1	2.0E-30	0.286
[3]	186.3	109.0	680.2	5.9E-30	0.858
Üre*	27.1	11.23	79.26	6.85E-30	1

*Üre molekülünün NLO değerleri B3LYP/ LanL2DZ metot ve temel seti ile hesaplanmıştır.

Yapılan tez çalışması, bazı moleküllerin tam Lineer olmayan özelliğe sahip olduğunu öte yandan bazılarının ise sadece hiperpolarizebilite veya polarizebilite değerlerinin değiştiğini göstermiştir. lineer olmayan optik özellik gösteren bileşiklerde üre referans olarak kullanılmaktadır. Ürenin hiperpolarizebilite değeri $0.77 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 / \text{esu}$ olarak bilinmektedir. Çizelge 4.2. 'de görüldüğü üzere, tasarlanan yapıların büyük bir bölümü

üreden daha yüksek hiperpolarizebilite değerine sahiptir. Bu tezde incelenen yapılar ve elde edilen verilen ışığında şu sonuca varılabilir; moleküle donör veya akseptör grup eklenmesiyle konumlama farklarına bağlı olarak da lineer optik özellik göstermeyebilir.

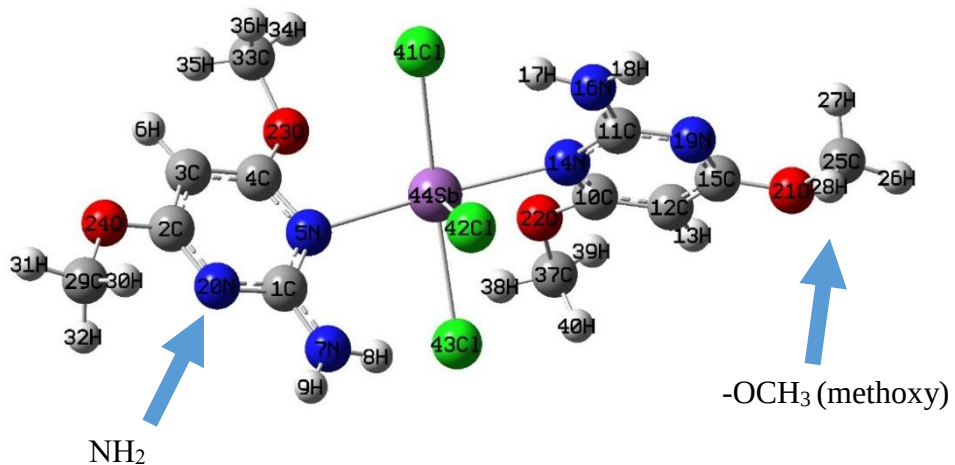
4.5. Titreşim Analizi

DFT/B3LYP 6-31G modeli için SQM metodu G. Rauhut ve P.Pulay (Rauhut and Pulay 1995) tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir. 20 tane basit organik molekül için (C,H,N,O...içeren) geometrik optimizasyon DFT/B3LYP 6-31G metodu kullanılarak optimize edilmiş ve hesaplanan geometride bu moleküllere ait 347 tane temel titreşim frekansı yine DFT/B3LYP 6-31G kullanılarak hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak ölçekleme faktörleri belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasında, Gaussian harmonik titreşim dataları ile frekans hesabı yapıldı ve deneysel değerlerin pikleri işaretlendi. [1] ve [3] numaralı komplekslerin titreşim analizi yapıldı ancak [2] numaralı kompleksin titreşim analizi yapılmamıştır.

4.5.1. [1] numaralı kompleksin titreşim analizi

Molekülün harmonik titreşimsel dalga sayıları; B3LYP/LanL2DZ metot ve temel seti ile hesaplandı ve deneysel değerlerle karşılaştırıldı.



Şekil 4.7. [1] numaralı kompleks bileşiğinin yapısı

NH₂ Grup Titreşimleri:

Birincil alifatik aminler 3450-3160 cm⁻¹ aralığında olması beklenir (G. Socrates, 2004). [1] bileşiğinin N-H titreşimi 3350 cm⁻¹ ve 3363 cm⁻¹ de gözlenmiştir (şekil 4.8. ve Çizelge 4.4.).

C-O Grup Titreşimleri

Alkoller, karboksilik asitler, esterler ve eterler 1320–1000 cm⁻¹ aralığında olması beklenir (G. Socrates, 2004). [1] bileşiğinin C-O titreşimi 1166 cm⁻¹ gözlenmiştir (Çizelge 4.4.).

C-H Titreşimleri:

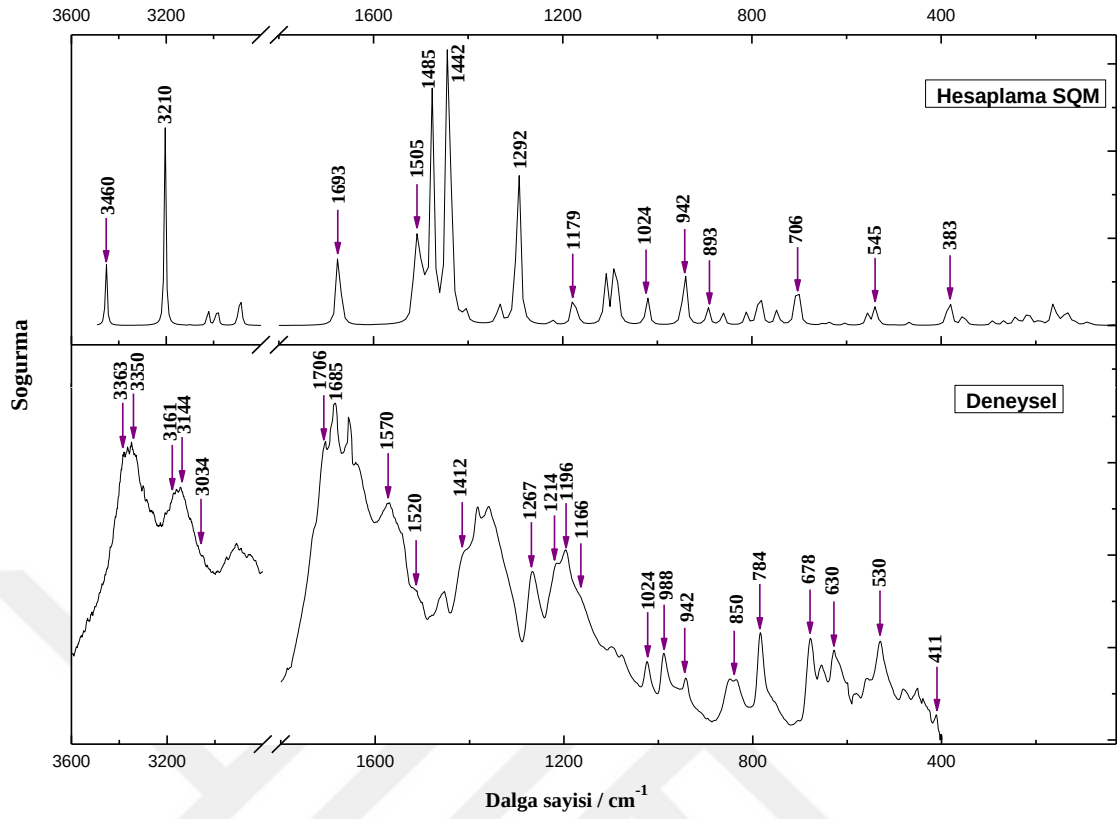
Aromatik C-H gerilme titreşimleri 3000-3200 cm⁻¹ aralığında olması beklenir (G. Socrates, 2004). Pirimidin, atomların dördünün karbon ikisinin azot olduğu altı atomlu bir halkadır ve aromatik bileşik oluşturur. Nükleik asitlerde, koenzim ve vitaminlerde bulunan aromatik bazların genel adıdır. [1] numaralı bileşiğin pirimidin titreşimleri 3161 cm⁻¹ ve 3144 cm⁻¹ de FT-IR spektrumunda görölmektedir (Çizelge 4.4.).

Sb-N Titreşimleri:

Metal+N titreşimleri 540-580 cm⁻¹ aralığında olması beklenir (Dawara and Singh, 2011). [1] bileşiğinin Sb-N düşük gerilme titreşimi 530 cm⁻¹ de gözlenmiştir (Çizelge 4.4.).

Sb-Cl Titreşimleri:

Bu titreşimler 400 cm⁻¹ den düşük bölgelerdedir. Birden çok bağ yaptıkları için düşük titreşimlere sahiplerdir (Z. Naturforsch., 1991).



Şekil 4.8. [1] bileşiğinin deneysel ve teorik infrared spektrumu karşılaştırması

Çizelge 4.3. [1] nolu kompleksin SQM hesaplamaları sonucu elde edilen RMS değerleri

RMS	[1]
Parmak izi bölgesi öncesi (0-500 cm^{-1})	9.39
Parmak izi bölgesi (500-2500 cm^{-1})	11.50
Parmak izi bölgesi sonrası (2500-4000 cm^{-1})	6.67
Toplam	10.80

DFT/B3LYP 6-31G düzeyindeki bir teori ile yapılan hesaplamada frekanslar deneysel değerlerden ortalama %5 daha büyük hesaplanmaktadır. Parmak izi bölgesinde modelin verdiği frekans değerlerinin deneysel değerlerden farkının RMS değeri $\approx 74 \text{ cm}^{-1}$, SQM uygulandıktan sonra ise $\approx 13 \text{ cm}^{-1}$ kadardır. Bunun temel nedeni ise; anharmoniklik, modelin eksikliği, molekül geometrisindeki hata miktarı gibi sıralanabilmektedir (Rauhut ve Pulay 1995). Titreşim frekansları hesaplanmış olan [1] molekülüne ait RMS hataları her bölge için ayrı olarak Çizelge 4. 3.'de verilmektedir. Toplam RMS değeri yaklaşık olarak 11 cm^{-1} olarak kaydedilmiştir.

Çizelge 4.4. Deneysel ve hesaplanan [1] bileşiğinin dalga sayıları ve TED değerleri

No		B3LYP/ LanL2DZ			SQM		Deney	Mode tanımlama ve TED>%10
		Frek ^{Har}	I _{IR}	I _R	Frek ^{SQM}	I _{IR} ^{SQM}	IR ^{Den}	
1	A	9	1.14	0.83	10	1.11		τClSbClN(38)+τHClClH(38)
2	A	19	1.24	2.30	18	1.22		δClHN(36)+τSbClHN(36)
3	A	35	2.66	2.37	34	2.70		δClHN(28)+τSbClHN(130)
4	A	41	0.57	3.99	40	0.69		δSbClH(26)+τClHN(26) +τClHNH(34)
5	A	61	0.46	2.81	61	0.28		τSbClHN(158)+τClSbClH(72)
6	A	69	0.21	0.48	67	0.22		τClHN(48)+τClHNH(34)
7	A	83	1.94	1.61	82	2.88		δClSbCl(27)
8	A	90	0.02	0.99	87	0.01		δClHN(44)+τClHN(15) +τClHNH(15)
9	A	93	1.71	0.24	88	1.17		δClHN(17)+τCCCO(39) +τCOCN(20)
10	A	94	5.59	0.91	89	5.26		δClSbCl(8)+τCCCO(32) +τCOCN(7)+τClHN(10)
11	A	95	8.77	0.56	92	8.10		δClHN(26)+τSbClHN(38)
12	A	105	5.38	0.30	103	3.13		νClH(36)
13	A	119	0.02	2.34	117	0.21		νClH(30)+δSbClH(58) τCOCC(12)+τCOCN(12) +τHCOC(38)
14	A	125	8.02	0.22	120	12.41		+τClHN(12)+τClSbClH(20) τCOCC(12)+τCOCN(15) +τHCOC(44) +τSbClHN(14)
15	A	129	12.37	0.84	123	8.14		
16	A	130	7.13	0.11	127	1.07		τClSbClH(22)+τClSbClH(38)
17	A	137	4.85	2.74	132	8.61		νClH(28)+νClSbCl(19)
18	A	139	79.47	1.77	136	69.42		δClSbCl(26)+τSbClHN(26)
19	A	147	0.32	0.81	139	0.67		τHCOC(80)
20	A	147	0.94	0.78	140	2.80		δClSbCl(16)+τHCOC(59)
21	A	157	35.00	1.32	152	15.63		τClHN(12)+τClHNH(12)
22	A	165	44.11	1.44	158	0.01		τClHN(50)+τClHNH(46)
23	A	165	0.15	1.61	162	71.06		δSbClH(20)+δSbHClH(70)
24	A	181	0.26	0.97	169	41.92		νClH(15)+δCOC(45)
25	A	181	45.03	0.82	169	0.42		νClH(12)+δCOC(10)
26	A	202	27.46	0.03	194	19.56		νSbCl(30)
27	A	210	1.47	10.52	202	4.39		τCNCN(20)
28	A	221	6.48	12.04	216	3.45		νSbCl(71)+τSbClHN(51)
29	A	228	76.88	0.19	219	72.06		νSbCl(32)+τSbClHN(38)
30	A	244	4.12	0.51	230	4.33		νSbCl(12)+δCOC(6)

Çizelge 4.4 (devam). Deneysel ve hesaplanan [1] bileşiğinin dalga sayıları ve TED değerleri

0		B3LYP/ LanL2DZ			SQM		Deney	
No		Frek ^{Har}	I _{IR}	I _R	Frek ^{SQM}	I _{IR} ^{SQM}	IR ^{Den}	Mode tanımlama ve TED>%10
31	A	245	0.16	4.46	231	0.12		δCOC(23)
32	A	257	12.79	1.08	241	13.07		τCCCO(16)+τCOCN(10)
33	A	262	19.37	0.06	249	27.16		νSbCl(24)
34	A	286	5.06	8.49	271	1.37		τCNCO(14)+τClHNC(10) +τClHNC(14)
35	A	287	11.67	0.66	271	15.05		τCNCO(14)
36	A	297	16.18	12.78	294	18.84		νSbCl(93)
37	A	383	69.97	3.12	361	57.61		δClHN(56)
38	A	383	0.70	10.18	362	0.48		δClHN(23)
39	A	424	93.12	1.23	395	114.26		δCOC(26)
40	A	426	8.11	0.87	399	9.33	411 vw	δCOC(26)
41	A	522	10.71	5.41	486	12.15		δCOC(26)
42	A	523	0.04	24.96	488	0.00		δCOC(26)
43	A	555	1.69	0.83	514	0.85		δCOC(26)
44	A	557	0.16	5.44	516	0.24		δCOC(26)
45	A	577	80.02	0.33	545	72.33	530 w	δCOC(26)
46	A	577	45.82	1.69	547	37.98		δCOC(26)
47	A	612	6.57	7.97	571	14.17		δCOC(26)
48	A	613	6.29	38.26	571	9.99		δCOC(26)
49	A	668	3.65	1.04	625	6.36		δCOC(26)
50	A	669	1.75	3.34	626	1.55		δCOC(26)
51	A	683	4.68	0.42	643	4.17		δCOC(26)
52	A	684	10.80	4.87	643	7.79		δCOC(26)
53	A	698	3.99	0.22	657	5.41		δCOC(26)
54	A	699	2.34	1.00	657	3.34		δCOC(26)
55	A	729	139.72	0.61	706	129.63	630 w	δCOC(26)
56	A	735	96.45	14.40	712	86.06	678 w	δCOC(26)
57	A	800	15.14	0.71	754	25.92		δCOC(26)
58	A	801	19.51	4.02	756	32.82		δCOC(26)
59	A	843	91.25	1.87	793	96.73	784 w	δCOC(26)
60	A	843	74.44	4.48	793	77.40		δCOC(26)
61	A	893	35.50	8.95	859	38.78	850 vw	δCOC(26)
62	A	893	11.94	9.38	859	9.40		δCOC(26)
63	A	948	46.80	0.28	907	76.79		δCOC(26)
64	A	952	0.08	1.71	912	0.15		δCOC(26)
65	A	987	78.35	7.00	942	48.16	942 vw	δCOC(26)
66	A	988	6.32	17.20	942	2.47		δCOC(26)
67	A	1024	184.65	2.37	994	195.22	988 w	δCOC(26)

Çizelge 4.4 (devam). Deneysel ve hesaplanan [1] bileşiğinin dalga sayıları ve TED değerleri

No		B3LYP/ LanL2DZ			SQM		Deney		Mode tanımlama ve TED>%10
		Frek ^{Har}	I _{IR}	I _R	Frek ^{SQM}	I _{IR} ^{SQM}	IR ^{Den}		
68	A	1026	51.11	11.55	995	62.08	1024	vw	δCOC(26)
69	A	1114	92.85	1.52	1077	105.84			δCOC(26)
70	A	1115	0.12	4.40	1080	2.24			vNC(24)+vOC(22)
71	A	1154	0.16	2.38	1137	54.00			vNC(12)+vOC(14) +δHNC(14)
72	A	1154	0.03	15.27	1140	76.70			vNC(12)+vOC(14) +δHNC(25)
73	A	1157	0.54	5.23	1153	0.12			δHCC(69)
74	A	1157	0.58	7.82	1153	0.70			δHCC(69)
75	A	1158	24.23	0.38	1155	0.09			δHCO(78)
76	A	1161	51.56	6.17	1156	1.11			δHCO(78))
77	A	1193	88.03	2.30	1169	223.00	1166	m	δHCO(47)
78	A	1194	12.76	7.87	1169	95.65			δHCO(47)
79	A	1206	29.65	5.44	1187	24.91			δHCO(29)
80	A	1206	0.02	7.74	1187	0.40			δHCO(29)
81	A	1220	353.77	1.95	1197	157.24	1196	m	δHCO(27)
82	A	1220	222.78	10.92	1197	104.13	1214	m	δHCO(26)
83	A	1329	3.05	4.09	1291	19.13	1267	m	vNC(29)
84	A	1329	3.48	28.26	1292	8.84			vNC(28)
85	A	1404	589.46	1.17	1354	596.27			vCC(10)+vNC(10) +vOC(30)
86	A	1406	58.56	38.49	1355	46.22			vCC(10)+vOC(30)
87	A	1431	6.20	4.52	1387	3.49			δHNC(26)
88	A	1433	28.74	12.39	1388	47.79			δHNC(12)
89	A	1485	94.37	1.02	1409	15.75			δHCH(68)
90	A	1486	0.05	4.44	1409	10.19			δHCH(68)
91	A	1495	160.38	2.18	1416	34.43	1412	m	δHCH(42)
92	A	1496	9.68	5.86	1416	55.49			δHCH(42)
93	A	1500	14.52	14.47	1423	4.64			δHCH(61)
94	A	1500	13.00	37.13	1423	35.60			δHCH(59)
95	A	1505	12.92	11.26	1426	109.52			δHCH(35)
96	A	1506	67.19	0.31	1426	0.04			δHCH(34)
97	A	1510	8.02	4.15	1442	118.81			
98	A	1510	27.36	15.24	1443	0.00			

Çizelge 4.4 (devam). Deneysel ve hesaplanan [1] bileşiğinin dalga sayıları ve TED değerleri

No		B3LYP/ LanL2DZ			SQM		Deneysel		Mode tanımlama ve TED>%10
		Frek ^{Har}	I _{IR}	I _R	Frek ^{SQM}	I _{IR} ^{SQM}	IR ^{Den}		
99	A	1513	4.78	3.98	1455	73.21			δHCH(12)
100	A	1513	31.87	33.79	1455	0.31			δHCH(12)
101	A	1546	66.79	18.30	1490	62.62			νNC(50)
102	A	1548	48.44	39.74	1492	40.51			νNC(49)
103	A	1583	807.11	5.72	1529	825.49	1520	v	νCC(21)
104	A	1586	490.88	18.53	1533	544.84			νCC(30)+νNC(34)
105	A	1625	1244.03	6.00	1571	1367.84	1570	s	νCC(28)
106	A	1628	5.20	5.41	1573	0.01			νCC(29)
107	A	1693	481.54	6.69	1699	302.10	1685	vs	δHNC(20)+δHNN(69)
108	A	1695	198.73	2.73	1700	143.26	1706	vs	δHNN(68)
109	A	3063	44.81	18.03	2933	44.13			νHC(87)
110	A	3063	46.68	256.02	2933	46.67			νHC(87)
111	A	3075	61.12	8.86	2945	61.45			νHC(100)
112	A	3075	27.45	343.98	2945	27.39			νHC(100)
113	A	3167	23.46	47.84	3033	25.27			νHC(98)
114	A	3168	22.31	34.27	3033	22.37	3034	m	νHC(98)
115	A	3178	29.22	5.51	3043	29.65			νHC(100)
116	A	3178	22.85	68.04	3043	22.40			νHC(100)
117	A	3210	53.42	5.66	3074	56.67			νHC(78)
118	A	3210	0.46	215.99	3074	0.51			νHC(78)
119	A	3218	12.77	72.80	3082	11.44			νHC(84)
120	A	3218	8.71	40.34	3082	8.72			νHC(84)
121	A	3293	1.86	58.40	3115	803.40			νHN(92)
122	A	3293	0.47	110.50	3118	0.03			νHN(90)
123	A	3460	790.21	46.10	3153	0.68	3144	s	νHC(94)
124	A	3460	6.76	411.00	3153	0.27	3161	s	νHC(94)
125	A	3725	165.87	58.23	3356	164.64	3350	vs	νHN(91)
126	A	3726	100.33	86.11	3357	100.92	3363	vs	νHN(91)

^{Har} Harmonik Tiresim Frekansları.

I^{IR} Infrared Şiddetleri.

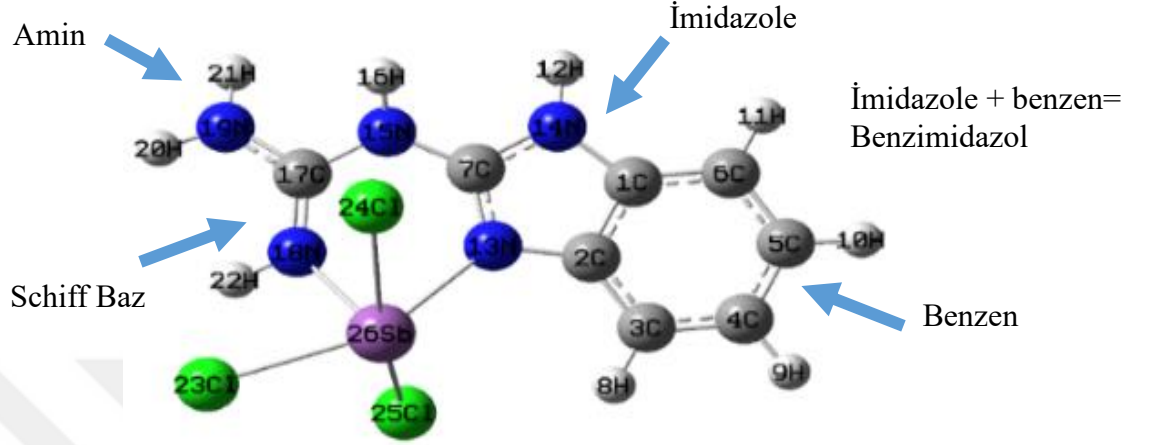
Frek^{SQM}: SQM frekansı.

ν, gerilme; δ, bükülme; τ, burulma.

^f vw, çok zayıf; w, zayıf; m, orta; s, güçlü; vs, çok güçlü.

4.5.2. [3] numaralı kompleksin titreşim analizi

Molekölün harmonik titreşimsel dalga sayıları; B3LYP/LanL2DZ metot ve temel seti ile hesaplandı ve deneysel değerlerle karşılaştırıldı.



Şekil 4.9. [3] numaralı kompleks bileşiğinin yapısı

NH₂ Grup Titreşimleri:

Birincil alifatik aminler 3450-3160 cm⁻¹ aralığında olması beklenir (G. Socrates, 2004). [3] bileşiğinin N-H titreşimi 3571 cm⁻¹ gözlenmiştir. Deneysel ve teorik olarak [3] bileşiğinin infrared spektrumu Şekil 4. 10'da frekans tablosu ise Çizelge 4.6.'te görülmektedir.

C-H Titreşimleri:

Aromatik C-H gerilme titreşimleri 3000-3200 cm⁻¹ aralığında olması beklenir (G. Socrates, 2004). [3] numaralı bileşiğin C-H gerilme titreşimleri 3206 cm⁻¹ de FT-IR spektrumunda görülmektedir (Çizelge 4.6.).

C=N Titreşimleri:

C=N gerilme bandı 1690-1620 cm⁻¹ aralığında olması beklenir (G. Socrates, 2004). [3] numaralı bileşiğin C=N gerilme bandı 1647 cm⁻¹ de FT-IR spektrumunda görülmektedir (Çizelge 4.6.). Halka veya siyano-viniller adı verilen titreşimlerin 1645-1580 cm⁻¹ aralığında olması beklenir (G. Socrates, 2004). [3] numaralı bileşiğin C₁₇=N₁₉ gerilme titreşimi 1596 cm⁻¹ de FT-IR spektrumunda görülmektedir (Çizelge 4.6.). Buna karşılık gelen SQM frekansı ise 1597 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5.5.). C₁₇=N₁₈ titreşimi oluşan Schiff bazı (Ph-N=CH-R) göstermektedir ve 1647 cm⁻¹ de FT-IR spektrumunda görülmektedir (Çizelge 4.6.). Buna karşılık gelen SQM frekansı ise 1639 cm⁻¹ olarak

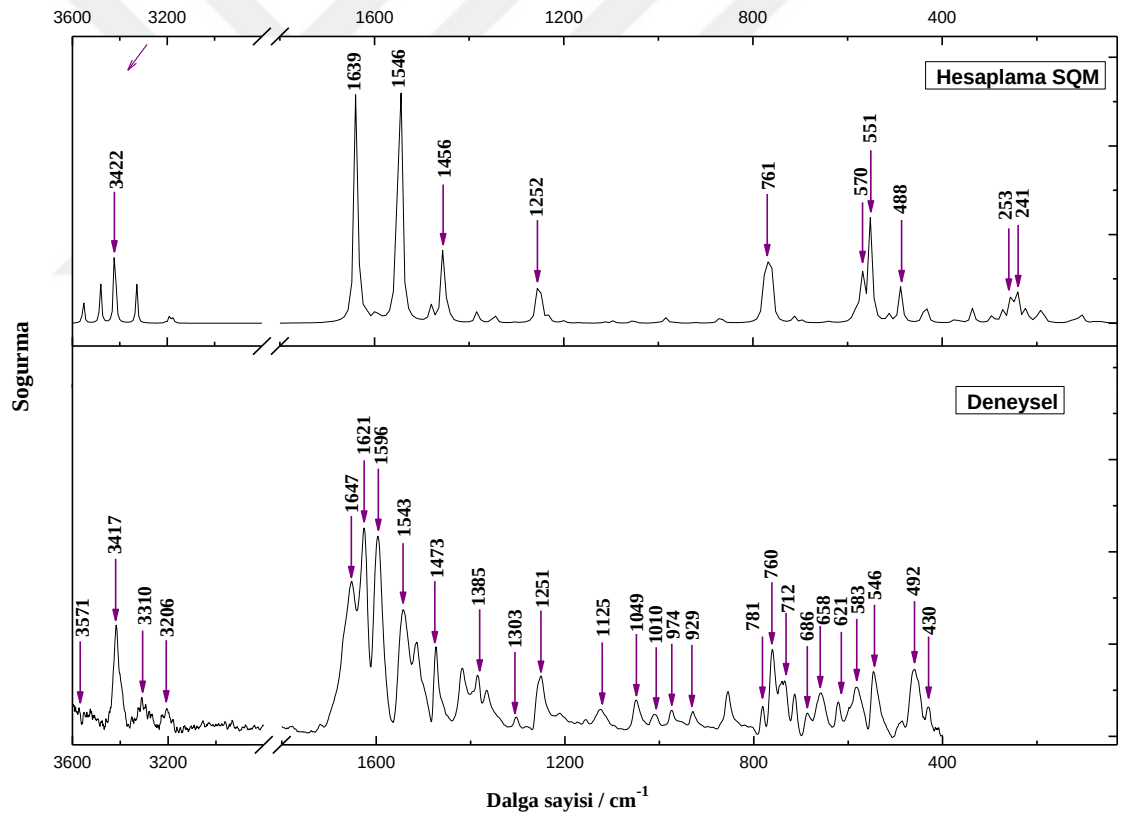
hesaplanmıştır (Çizelge 4.6.) . Benzimidazoller oldukça etkili bileşiklerdir, kapsamlı biyokimyasal ve farmakolojik çalışmalar, bu moleküllerin çeşitli mikroorganizmalara karşı etkili olduğunu doğrulamıştır (Patil A. ve ark, 2008) . [3] numaralı bileşiğin Benzimidazol titreşimi 1621 cm^{-1} de FT-IR spektrumunda görülmektedir (Çizelge 4.6.).

Sb-Cl Titreşimleri:

Bu titreşimler 400 cm^{-1} den düşük bölgelerdedir. Birden çok bağ yaptıkları için düşük titreşimlere sahiplerdir (Z. Naturforsch., 1991).

Sb-N Titreşimleri:

Metal+N titreşimleri $540\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ aralığında olması beklenir (Dawara and Singh, 2011). [3] bileşiğinin Sb-N düşük gerilme titreşimlerinin SQM frekansları 362 ve 373 cm^{-1} de hesaplanmıştır (Çizelge 4. 6.).



Şekil 4.10. [3] bileşiğinin deneysel ve teorik infrared spektrumu karşılaştırması

Çizelge 4.5. [3] nolu kompleksin SQM hesaplamaları sonucu elde edilen RMS değerleri

RMS	[3]
Parmak izi bölgesi öncesi (0-500 cm^{-1})	3.25
Parmak izi bölgesi (500-2500 cm^{-1})	6.83
Parmak izi bölgesi sonrası (2500-4000 cm^{-1})	12.73
Toplam	7.81

[3] nolu kompleks bileşiğinin titreşim frekansları hesaplanmış ve deneysel değerlerle ölçeklenmiş ve karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucu SQM programının deneysel değerlerle uyumlu olup olmadığı her bölge için Çizelge 4.5.'de kaydedilmiştir. Toplam RMS hatası yaklaşık olarak RMS değeri 8 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6. Deneysel ve hesaplanan [3] bileşiğinin dalga sayıları ve TED değerler

No		B3LYP/ LanL2DZ			SQM		Deney	
		Frek ^{Har}	I _{IR}	I _R	Frek ^{SQM}	I _{IR} ^{SQM}	IR ^{Den}	Mode tanımlama ve TED>%6
1	A	34	0.2	3.8	33	0.2		δNSbCl(7)+τCNCN(18) +τSbNCN(34)+τClSbNH(88)
2	A	48	0.6	7.3	45	0.7		δNSbCl(11)+τNCNH(11) +τClSbNC(40)
3	A	64	4.1	2.2	61	4.1		δClSbCl(14)+δNSbCl(22) +τCNCN(35)+τClSbNC(7)
4	A	72	0.9	1.3	69	0.4		δNCN(6)+δNSCl(14) +τCNCN(11)+τClSbNC(21) δNSbCl(30)+δClSbCl(7)
5	A	81	4.9	1.5	76	5.4		+τNCNC(8)+τClSbNH(7) +τClSbNC(11)
6	A	92	0.0	5.0	87	0.2		δClSbCl(44)+τClSbNC(9) +τClSbNH(9)
7	A	110	15.5	1.4	103	16.9		δNSbCl(7)+δClSbCl(39) +τClSbNC(14)+τClSbNH(9) δNCN(12)+δNSbCl(37)
8	A	121	10.9	1.8	116	14.1		+δClSbCl(11) +τHNCN(16)+τClSbNC(9) +τClSbNH(7)
9	A	136	8.0	2.6	130	4.6		δNSbCl(22)+τHNCN(39) +τCNCN(7)+τClSbNH(29) +τClSbNC(6)
10	A	173	1.1	3.1	166	0.4		δNCN(7)+δSbNC(19) +δNSbCl(24)
11	A	194	31.6	5.4	187	18.9		vSbN(15)+δNSbCl(16) +τNCNC(7)
12	A	201	19.9	0.8	195	30.9		δNCN(7)+τSbNCN(29) +τClSbNC(8)
13	A	226	38.1	11.0	222	34.7		vSbCl(72)+δSbNC(10)
14	A	243	64.0	12.6	241	63.5		vSbN(11)+vSbCl(67)
15	A	255	80.5	9.3	253	79.1		vSbCl(89)
16	A	276	21.6	2.6	272	24.6		vSbN(10)+vSbCl(14) +τCCCN(7)+τHNCN(7)
17	A	299	18.0	15.0	294	18.5		vSbN(19)+vSbCl(13) +τSbNCN(14)
18	A	342	31.9	2.9	336	32.6		τNCNC(14)+τNCNH(17)
19	A	369	2.1	8.3	362	2.8		vSbN(9)+δCNC(15)
20	A	380	10.8	7.4	373	10.6	v	vSbN(9)+δCNC(19)
21	A	440	14.4	6.7	432	14.1	430 w	τHNCN(56)
22	A	445	36.7	0.9	437	37.3		τHNCN(27)

Çizelge 4.6 (devam). Deneysel ve hesaplanan [3] bileşiğinin dalga sayıları ve TED değerleri

No		B3LYP/ LanL2DZ			SQM		Deney		Mode tanımlama ve TED>%6
		Frek ^{Har}	I _{IR}	I _R	Frek ^{SQM}	I _{IR} ^{SQM}	IR ^{Den}		
23	A	495	68.6	7.6	488	79.5	492	vw	δNCN(9)+τHNCN(37)
24	A	520	29.7	7.3	513	18.2			δCCN(9)+δNCN(26) +τHNCC(6)
25	A	561	192.4	3.1	551	223.8	546	w	τHNCN(39)
26	A	567	15.5	1.9	556	15.3			τHNCN(49)
27	A	580	158.1	2.3	570	124.3			τHNCN(13)
28	A	597	20.4	1.3	586	20.9	583	vw	τCCCC(37)
29	A	640	0.7	8.3	633	0.7	621	vw	vCC(20)+δCCC(27) +δNCC(22)
30	A	654	4.3	2.5	643	4.1	658	vw	δNCN(8)+τNCNH(15) +τSbNCN(6)
31	A	710	6.1	9.4	697	5.5	686	vw	τCNCN(30)
32	A	728	15.7	2.1	713	15.2	712	vw	vSbN(6)+δNCN(24) +τNCNC(7)+τHNCN(7)
33	A	778	122.5	2.5	761	100.3	760	w	τHNCN(37)+τClSbNH(7)
34	A	781	28.5	0.7	766	14.1			τHCCC(21)
35	A	788	24.6	6.1	769	88.4			τHNCN(7)
36	A	793	109.1	1.6	776	80.9	781	vw	τHCCC(49)+τHCCN(8)
37	A	885	13.8	9.3	868	17.0			vCC(8)+vNC(8) +δCNC(8)+δNCN(7)
38	A	895	0.4	0.8	877	0.4			τCCCH(28)+τHCCH(10) +τHCCN(29)
39	A	934	2.8	3.3	921	1.5	929	vw	vNC(8)+δCCC(15) +δCNC(9)+δNCN(10)
40	A	985	2.2	0.5	965	2.2			τHCCH(43)+τHCCC(8) +τHCCN(8)
41	A	1014	11.9	11.7	983	12.2	974	vw	vCN(43)
42	A	1028	2.6	9.3	996	14.7			vCC(54)+vCN(6)
43	A	1034	10.9	34.8	1010	0.7	1010	vw	τHCCH(64)
44	A	1090	8.1	7.4	1053	7.7	1049	vw	vNC(63)
45	A	1125	3.9	15.3	1095	5.1			vNC(9)+δHNC(65)
46	A	1146	3.6	5.7	1114	3.1	1125	vw	vCC(31)+δCCH(35)
47	A	1201	0.7	19.2	1168	0.9			vCC(9)+δCCH(80)
48	A	1238	3.4	0.5	1202	5.1			vNC(33)+δHCC(8)+δCNH(6)
49	A	1270	3.8	87.9	1233	13.6			vCC(10)+vNC(15)+δCNH(26)
50	A	1293	125.4	9.5	1252	139.0	1251	vw	vCN(33)+δHNC(21) +δHNSb(24)
51	A	1305	13.1	136.1	1259	3.9			vCC(16)+vNC(29)+δCNH(9)
52	A	1341	0.2	1.2	1305	1.6	1303	vw	vNC(10)+δHCC(30)
53	A	1393	39.5	3.1	1347	22.2			vCC(18)+vNC(16)+δHNC(7)
54	A	1431	17.8	9.3	1383	26.7	1385	w	vCC(21)+δHCC(17)+δCNH(19)

Çizelge 4.6. (devam). Deneysel ve hesaplanan [3] bileşiğinin dalga sayıları ve TED değerleri

No		B3LYP/ LanL2DZ			SQM		Deney		Mode tanımlama ve TED>%6
		Frek ^{Har}	I _{IR}	I _R	Frek ^{SQM}	I _{IR} ^{SQM}	IR ^{Den}		
55	A	1486	29.4	54.2	1445	30.8			vCC(11)+δHCC(46)
56	A	1500	145.6	11.7	1456	156.8			vNC(21)+δHNC(21) +δHNSb(6)
57	A	1525	30.8	1.7	1480	34.8	1473	w	vCC(18)+δHCC(27)
58	A	1600	457.8	20.5	1546	605.8	1543	m	vNC(65)
59	A	1605	266.9	258.8	1552	106.7			vNC(30)+δHNC(26)
60	A	1644	2.4	56.2	1585	2.5			vCC(59)
61	A	1672	21.6	34.6	1597	25.6	1596	vs	δHNC(28)+δHNC(55)
62	A	1679	23.2	3.5	1618	14.4	1621	vs	vCC(47)
63	A	1705	542.6	50.2	1639	531.4	1647	s	vNC(57)+δHNC(13)
64	A	3208	0.4	41.4	3162	0.4			vHC(99)
65	A	3221	11.5	100.1	3175	11.4			vHC(94)
66	A	3236	20.8	183.6	3189	21.0			vHC(100)
67	A	3253	2.7	128.7	3206	2.6	3206	vw	vHC(95)
68	A	3519	88.3	28.6	3329	88.4	3310	w	vHN(100)
69	A	3612	42.3	43.2	3416	42.3	3417	m	vHN(99)
70	A	3618	163.0	249.2	3422	163.2			vHN(99)
71	A	3680	91.2	129.3	3481	91.4		v	vNH(100)
72	A	3758	52.6	67.3	3554	52.7	3571	w	vHN(100)

^{Har} Harmonik Tیرهşim Frekansları.

I^{IR} Infrared Şiddetleri.

Frek^{SQM}: SQM frekansı.

v, gerilme; δ, bükölme; τ, burulma.

^f vw, çok zayıf; w, zayıf; m, orta; s, güçlü; vs, çok güçlü.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, yoğunluk fonksiyonel teorisi hibrit yöntemleri kullanılarak Antimon (III) komplekslerinin elektronik ve titreşimsel özellikleri incelenmiştir. Hesaplamalarda DFT metotları kullanılarak, deneysel hesaplamalara en uygun sonuçlar elde edilmiştir.

İlk olarak [1], [2], [3] moleküllerinin ligantları ve bu moleküllerin içinde bulunan fonksiyonel gruplar belirlenerek incelenmiştir.

Çalışmanın elektronik özelliklerini belirlemek için sırasıyla, bileşiklerin moleküler orbital enerjileri ve elektronik özellikleri (diskriptörleri) belirlenmiş moleküler orbitallerin kısmi durum yoğunluğu ile fonksiyonel gruplar üzerindeki moleküler orbital dağılımı elde edilmiştir. Elektrostatik potansiyel yüzey haritası çizilerek molekülün elektron ilgisinin hangi bölgelerde olduğu tespit edilmiştir. Kompleks moleküllerin lineer olmayan optik özellikleri aynı metot ve baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Polarizebilite ve hiperpolarizebilite özellikleri elde edilerek üre molekülünün hiper polarizebilite değeri ile karşılaştırılmıştır.

Çalışmanın titreşimsel özelliklerini belirlemek için moleküllerin normal modları Gaussian 09w programı ile elde edilmiştir. Bileşiklerin deneysel olarak kaydedilen ve SQM ile ölçeklenmiş teorik İnfrared spektrumu karşılaştırılmıştır, teorik ve deneysel veriler titreşim tablosunda gösterilmiştir. Titreşim frekanslarının işaretlemeleri yapılırken SQM Programı kullanılmıştır.

Molekül modelleme ile yapılan hesaplamalar sayesinde antimon (III) komplekslerinin özellikleri araştırılarak moleküller hakkında detaylı bilgiye ulaşılmış ve rapor edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Aggarwal M.D., Stephens J., Batra A.K., Lal R.B., 2003. Bulk Growth and Characterization of semiorganic nonlinear optical materials. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, 5(3), 555-562.
- Ashraf, M., Teshome, A., Kay, A. J., Gainsford, G. J., Bhuiyan, M. D. H., Asselberghs, I., Clays, K., 2013. NLO chromophores containing dihydrobenzothiazolyldiene and dihydroquinolinyldiene donors with an azo linker: synthesis and optical properties. **Dye and Pigments**, 98, 82-92
- Avinash, P. Swastika, G. and Sanjay., 2008. A systematic review of benzimidazole derivatives as an antiulcer agent. **Rasayan J Chem.**;1(3):447-460
- Bahat, M., 2000. Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31G* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hoffman-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopisi ile incelenmesi', Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 20-50, Ankara.
- Baranska, H., Labudzinska, A., Terpinski, J., 1987. Laser Raman spectrometry. Analytical applications. **Laser Raman Spectrometry Analytical Applications**, Wiley, 79-85, New York.
- Basshard, C., Suttur, K., Pretre, P., Flörsheimer, M., Kaatz, P., & Gunter, P., 1995. Organic Materials for Second-Order Nonlinear Optics. **Organic nonlinear optical materials**. Switzerland: Gordon and Breach Publishers, 1- 18.
- Başköse, Ü.C., 2011. Rasajilin ve Tuzlarının Moleküler Yapıları ve Titreşimsel Spektrumlarının Teorik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 73s, Ankara.
- Berges P, Hinrichs W, Kopf J, Mandak D and Klar G., 1985. Chalcogenolates and their Derivatives. Part 16. Crystal and Molecular Structures of the Square Pyramidal Complexes abc-Trichloro-de-bis(3-methylbenzthiazole-2-thioneS)antimony(III), **Journal of Chemical Research**. 16: 218-219.
- Brand, J. C., 1959. Speakman, J. C. D., **Molecular Structur**, Edward Arnold LTD, , 278 – 280, London.
- Bransden, B. H., Joachim, C. J., 1998. **Atom ve Molekül Fiziği**, Ed. Köksal, F. ve Gümüş, H., Bilim Yayıncılık, 389 – 426, Samsun.
- Chang, R., 1971. Basic Principles of Spectroscopy, **Mc Graw-Hill**, New York, 221-245.
- Dawara, L.; Singh, R. V., 2011. Microwave-assisted synthesis, characterization, antimicrobial, and pesticidal activity of bismuth and antimony complexes with coumarin-based ligands. **J. Coord. Chem.** , 64, 931–941.
- Desjeux, P., 2001. Worldwide increasing risk factors for leishmaniasis. **Medical Microbiology and Immunology**. 190(1-2): 77-79.
- Eaton, D. F., 1991. Nonlinear optical materials. **Science**, 253(5017), 281-287.
- Frisch, M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B, Scuseria GE, Robb M.A., Cheeseman J.R., ve ark., 2009. Gaussian 09, revision A.2. **Wallingford CT: Gaussian, Inc.**
- Frisch, M.J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Gill, P. M. W., Johnson, B. G., Robb, M., Gill, P. M. W., 1996. DFT, HF and self consistent field, **Enc. of Comp. Chemistry**, Wiley & Sons Ltd., 65-87.
- Fogarasi, G., Pulay, P., 1985. Vibrational spectra and Structure, **Ed. Durig, J. R., Elsevier Pub.**, 14,125 .

- Fogarasi, G., Zhou, X., Taylor, P. W., Pulay, P., 1992. The calculation of ab initio molecular geometries: Efficient optimization by natural internal coordinates and empirical correction by offset forces, **J. Am. Chem. Soc.**, 114 (21), 8191.
- Foresman, J.B., Frisch, M.J., 1996. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Second Edition, Gaussian Inc., p. 261.
- Ge, R., Sun, H., 2007. H. Bioinorganic chemistry of bismuth and antimony: target sites of metallodrugs. **Acc. Chem. Res.**, 40, 267–274.
- Socrates, G., 2004. **Infrared and Raman characteristic group frequencies.**
- Hadjikakou, S. K., Ozturk, I. I., Banti, C. N., Kourkoumelis, N., Hadjiliadis N., 2015. Recent advances on antimony(III/V) complexes with potential activity against tumor cells. **J. Inorg. Biochem.** 153, 293–305.
- Jedrzejewska, B., Krawczyk, P., Pietrzak, M., Gordel, M., Matczyszyn, K., Samoc, M., Cysewski, P., 2013. Styryl dye possessing donor-p-acceptor structure - Synthesis, spectroscopic and computational studies. **Dyes and Pigments**, 99, 673-685
- Kasuga, N.C., Onodera, K., Nakano, S., Hayashi, K., Nomiya, K., 2006. Syntheses, crystal structures and antimicrobial activities of 6-coordinate antimony(III) complexes with tridentate 2-acetylpyridine thiosemicarbazone, bis(thiosemicarbazone) and semicarbazone ligands. **J. Inorg. Biochem.** 100, 1176–1186
- Khan, M. I., Gul, S., Hussain, I., Khan, M. A., Ashfaq, M., Rahman, I. U., Ullah, F., Durrani, G. F., Baloch, I. B., Naz, R., 2011. In vitro anti-leishmanial and anti-fungal effects of new Sb III carboxylates. **Org. Med. Chem. Lett.** 1, 1–7.
- Köksal, H., 1999. Yeni İmin-Oksim Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. **Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Doktora tezi, 105s, Elazığ.
- Leszczynski, J., 2006. **Non-Linear Optical Properties of Matter.** Springer, Dordrecht, The Netherlands, 676 s
- Long, N.J., 1995. Organometallic Compounds for Nonlinear Optics. **Chem. Int. Ed.**, 34, Engl.
- McCallum, R.I., 1977. President's address. Observations upon antimony. **Proceedings of the Royal Society of Medicine** 70, 11, 756–63.
- Tella, M., Pokrovski, G.S., 2011. Stability and structure of pentavalent antimony complexes with aqueous organic ligands, **Chem. Geol.** 292-293, 57–68
- Merlo, A.A., Ritter, O., Pereira, F. Silveira, N.P., 2001. Chiral Liquid-Crystalline Polyacrylates from (S)-(-)-2-methyl-1-butanol. Synthesis, Mesomorphic Properties and Light Scattering. **J. Braz. Chem. Soc.**, 12:184-191.
- Nakamoto, K., 1997. Theory and Applications in Inorganic Chemistry. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination**, 1112 p
- O'Boyle, N.M., Tenderholt, A.L., Langner, K.M., 2008. A Library for Package-Independent Computational Chemistry Algorithms **J. Comput. Chem.** 29 839– 845.
- Newlove, T.; Guimarães, L. H., Morgan, D. J., Alcântara, L., Glesby, L. Carvalho, E. M. Machado, P. R., 2011. Antihelminthic therapy and antimony in cutaneous leishmaniasis: a randomized, double-blind, placebo-controlled trial in patients co-infected with helminthes and Leishmaniabraziliensis. **Am. J. Trop. Med. Hyg.** 84, 551–555.

- Ning, X.; Li, Y., Yu, H., Peng, F., Wang, H., Yang, Y., 2016. Promoting role of bismuth and antimony on Pt catalysts for the selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone. **J. Catal.**, 335, 95–104
- Ozturk, I. I.; Banti, C. N.; Manos, M. J.; Tasiopoulos, A. J.; Kourkouvelis, N.; Charalabopoulos, K.; Hadjikakou, S. K., 2012. Synthesis, characterization and biological studies of new antimony(III) halide complexes with ω -thiocaprolactam. **J. Inorg. Biochem.**, 109, 57–65
- Parrilha, G. L., Dias, R. P., Rocha, W. R., Mendes, I. C., Benítez, D., Varela, J., Cerecetto, H., González, H., Melo, C. M. L., Neves, J. K. A. L., et al., 2012. 2-Acetylpyridine and 2-benzoylpyridine-derived thiosemicarbazones and their antimony(III) complexes exhibit high anti-trypanosomal activity. **Polyhedron**, 31, 614–621
- Patai S., 1970. **The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond**. Interscience Publisher, 360p, London.
- Pfeiffer, P., Breith, E., Lubbe, E., Tsumaki, T., 1933. Tricyclische Orthokondenzierte Nebenvolenzringe. **Annalen Der Chemie**, 503: 84-127.
- Politzer, P., Murray, J.S., Concha, M.C., 2002. The complementary roles of molecular surface electrostatic potentials and average local ionization energies with respect to electrophilic processes. **International Journal of Quantum Chemistry**, 88(1) 19-27.
- Pongor, G., 1993. SCALE2, **Dept. Theor. Chem.**, ELTE, Budapest,
- Pongor, G., Fogarasi, G., Magdo, I., Boggs, J. E., Keresztury, G., Ignatyev, I. S., 1992. Theoretical prediction of vibrational spectra. The a priori scaled quantum mechanical (SQM) force field and vibrational spectra of pyrimidine, **Spectrochim. Acta Part A: Mol. Spec.**, 48, 111-119 .
- Prasad, P. N., Williams, D. S., 1991. Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers, **John Wiley & Sons**, 66,77 New York.
- Proft, F.D., Geerlings, P., 2001. Conceptual and Computational DFT in the Study of Aromaticity. **Chemical Review**, 101, 1451–1464.
- Pulay, P., Baker, J., Wolinski, K., 2007. SQM version 1.0, **Parallel Quantum Solutions**, 2013 Green Acres Road, Suite A, Fayetteville.
- Pulay, P., 1969. Ab initio Calculation of Force Constants and Equilibrium Geometries in Polyatomic Molecules. I. Theory, **Mol. Phys.**, , 17,197-204 . Budapeste.
- Pulay, P., 1987. **Analytical Derivative Methods in Quantum Chemistry, Ab initio Methods in Quantum Chemistry -11**, Ed. By K.P.Lawley, John Wiley and Sons Ltd, New York, 27-95.
- Pulay, P., Fogarasi, G., Pongor, G., Boggs, J. E., Vargha, A. 1983. Combination of Theoretical ab initio and Experimental Information to Obtain Reliable Harmonic Force Constants. Scaled Quantum Mechanical Force Fields for Glyoxal, Acrolein, Butadiene, Formaldehyde and Ethylene, **J. Am. Chem. Soc.**, 105: 7037.
- Solomons, T. W. G. & Fryhle, C. B., 2002. **Organic Chemistry**, 7th Edition, 1260 p.
- Barnes, S. Arndt, N. Leshner, M., 2008. **Komatiite**. Cambridge University Press, pp.487.
- Dennington, R., Keith, T. and Millam, J., 2009. Semichem Inc., Shawnee Mission KS. **GaussView**, Version 5.
- Tiekink, E. R. T., 2002. Antimony and bismuth complexes in oncology. **Crit. Rev. Oncol./Hematol.**, 42, 217–224

- Tunç, T., 2014. Leishmania hastalığının tedavisi için yeni antimon (III) bileşiklerinin sentezi. Doktora tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara
- Tunç, T., Karacan, M.S. Ertabaklar, H., Sari, M., Karacan, N., Büyükgüngör, O., 2015. Antimony(III) complexes with 2-amino-4,6-dimethoxypyrimidines: Synthesis, characterization and biological evaluation, **J. Photochem. Photobiol. B Biol.** 153, 206–214.
- Tunç, T., Koç, Y. Açık, L. Karacan, M.S, Karacan, N., 2015. DNA cleavage, antimicrobial studies and a DFT-based QSAR study of new antimony(III) complexes as glutathione reductase inhibitor, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 136, 1418–1427.
- Wijeratne A.B., Gracia, J., Yang, S.H., Kroll, P., Armstrong, D.W., Schug, K.A., 2010. New structural insight for antimony(III)-tartrate, **Inorg. Chem. Commun.** 13 1504–1508.
- Woodward, L.A., 1972. **Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy**, Oxford University Press, New York, 192-270 .
- Xuan X., Wang J., Zhao Y., Zhu, J., 2007. Speciation in solutions of lithium salts in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate, and dimethyl carbonate from Raman data **J. Raman Spectrosc.**, 38, 865–872.
- Zhang, G., Wu, Y., Fu, P., Wang, G., Liu, H., Fan, G. and Chen, C., 2002. Photocatalytic activity of layered perovskite-like oxides in practically valuable chemical reactions **Journal of Physics and Chemistry of Solid**, 63, 145.