



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**BAZI BİYOORGANİK MOLEKÜLLERİN
DENEYSEL VE TEORİK YÖNTEMLERLE
SPEKTROSKOPİK İNCELENMESİ**

HALİL UĞUR TAŞDEMİR

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalını

Ocak-2018
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Halil Uğur Taşdemir tarafından hazırlanan “Bazı biyoorganik moleküllerin deneysel ve teorik yöntemlerle spektroskopik incelenmesi” adlı tez çalışması 08/01/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL

Danışman

Doç. Dr. Ercan TÜRKKAN

Üye

Prof. Dr. Ülfet ATAV

Üye

Prof. Dr. Nusret GÜÇLÜ

Üye

Doç. Dr. Ülkü SAYIN

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.



Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza 

Halil Uğur TAŞDEMİR

Tarih:

ÖZET

DOKTORA TEZİ

BAZI BİYOORGANİK MOLEKÜLLERİN DENEYSEL VE TEORİK YÖNTEMLERLE SPEKTROSKOPİK İNCELENMESİ

Halil Uğur TAŞDEMİR

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ercan TÜRKKAN

2018, 169 Sayfa

Jüri

Bu çalışmada bazı biyoorganik bileşiklerin ve metal komplekslerin; yapıları, paramanyetik yapıları ve özellikleri, deneysel Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) tekniği ve Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi (DFT) metodu kullanılarak incelenmiştir. Bunun için, gama ışınına maruz bırakılmış 2-Brom-4'-metoksiasetofenon ve Guaifenesin bileşiklerine ait tek kristallerinin EPR spektrumları, kristalin birbirine dik üç ekseninde 10^0 lik açılarla döndürülerek X-bant EPR spektrometresi ile kaydedilmiştir. Bu bileşiklerin tek kristalleri için, farklı sıcaklık ve mikrodalga güçlerinde EPR analizleri yapılmıştır. 2-Kloro-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiğinin toz numunesinin EPR spektrumları, farklı sıcaklıklarda ve farklı mikrodalga güçlerinde X-bant EPR spektrometresi kullanılarak kaydedilmiştir. İncelenen 2-Brom-4'-metoksiasetofenon, Guaifenesin ve 2-Kloro-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiklerine ait numunelerin ışınlaması sonucu yapılarında oluşması beklenen olası radikaller, Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi (DFT) motodu kullanılarak teorik olarak modellenmiş ve bu olası model radikallerin EPR parametreleri DFT metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Teorik DFT hesaplamaları ile bulunan EPR parametrelerinin değerleri, simülasyon çalışmaları için başlangıç değerleri olarak kullanılmıştır. Simülasyon programı ile elde edilen spektrumlar ile deneysel EPR spektrumlar karşılaştırılarak numuneler içinde ışınlama sonucu oluşan radikallerin tipi belirlenmiş ve EPR parametrelerinin değerleri ölçülmüştür. 2-hidroksi-5-metoksiasetofenon tiyosemikarbazonun N(4) üzerinden türevlenen bileşiklerinin bakır komplekslerine ait ($\text{CuC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, $\text{CuC}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, $\text{CuC}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{SO}_2\text{Cl}$) polikristallerinin EPR spektrumları -150°C ve 30°C sıcaklıklarında kaydedilmiştir. $\text{CuC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, $\text{CuC}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ ve $\text{CuC}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ komplekslerinin DMF çözücüsü içinde çözülerek oluşturulmuş çözeltileri önce dondurulmuş ve sonra -150°C ve 30°C sıcaklıklarda EPR spektrumları X-bant spektrometresi kullanılarak kaydedilmiştir. $\text{CuC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, $\text{CuC}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ ve $\text{CuC}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ komplekslerinin moleküler yapıları, elektronik yapıları ve paramanyetik özellikleri; UV-Vis ve EPR spektroskopik teknikleri ve DFT metodu hesaplamaları ile birlikte analiz edilerek belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi, Elektron Paramanyetik Rezonans, Elektron Spin Rezonans, Radikal, Guaifenesin, 2-Bromo-4'-methoxyacetophenone, 2-Chloro-3',4'-dihydroxyacetophenone, 2-hidroksi-5-metoksiasetofenon tiyosemikarbazon, metal kompleks.

ABSTRACT

Ph.D THESIS

SPECTROSCOPIC INVESTIGATIONS OF SOME BIOORGANIC MOLECULES WITH EXPERIMENTAL AND THEORETICAL METHODS

Halil Uğur TAŞDEMİR

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEPARTMENT OF PHYSICS

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ercan TÜRKKAN

2018, 169 Pages

Jury

In this study, paramagnetic structures and properties of bioorganic compounds and metal complexes were investigated with experimental Electron Paramagnetic Resonance (EPR) technique and Density Functional Theory methods. The EPR spectra of gamma irradiated 2-Brom-4'-metoksiasetofenon and Guaifenesin single crystals were recorded at 10° intervals in the magnetic field, applied along each of the three crystallographic axes(x, y, and z) using a X-band EPR spectrometer. The EPR analysis were performed at different temperatures and microwave powers for single crystal of these compounds. The EPR spectra of 2-Kloro-3',4'-dihidroksiasetofenon powders were recorded at different temperatures and microwave powers using a X-band EPR spectrometer. The possible radical species which were occurred as a result of gamma irradiated of 2-Brom-4'-metoksiasetofenon, Guaifenesin and 2-Kloro-3',4'-dihidroksiasetofenon compounds were modeled with DFT methods and EPR parameters of the possible radicals were calculated with Density Functional Theory (DFT) method. The values of EPR parameters calculated by theoretical DFT calculations were used as initial values for simulations. The simulation spectra were compared with the experimental spectra to determine the type of radicals as a result of gamma irradiated and the EPR parameters were measured. EPR spectra of Cu polycrystal complexes (CuC₁₀H₁₂N₃SO₂Cl, CuC₁₁H₁₄N₃SO₂Cl, CuC₁₆H₁₆N₃SO₂Cl) which derived from 2-hydroxy-5-methoxy acetophenone thiosemicarbazone, recorded at -150 °C and 30 °C temperatures. CuC₁₀H₁₂N₃SO₂Cl, CuC₁₁H₁₄N₃SO₂Cl and CuC₁₆H₁₆N₃SO₂Cl complexes dissolved in the DMF solvent, frozen at -150 °C and then EPR spectra were recorded using X-band spectrometry at -150 °C and 30 °C temperatures. Molecular structures, electron structures and paramagnetic properties of Cu complexes were determined with the UV-Vis, EPR spectroscopic techniques and DFT calculations.

Keywords: Density Functional Theory, Electron Paramagnetic Resonance, Electron Spin Resonance, Radical, Guaifenesin, 2-Bromo-4'-methoxyacetophenone, 2-Chloro-3',4'-dihydroxyacetophenone, 2-hydroxy-5-methoxy acetophenone thiosemicarbazone metal complexes.

ÖNSÖZ

Paramanyetik merkezlerin EPR parametrelerinin belirlenmesi ile ilgili deneysel bir çok çalışma mevcuttur. Ancak teorik hesaplama metotları kullanılarak paramanyetik merkezlerin EPR parametrelerinin hesaplanması ile ilgili çalışmalar yeni yeni çoğalmaktadır. Teorik hesaplamalarla belirlenen EPR parametreleri kullanılarak çözülmesi güç olan deneysel EPR spektrumları daha kolay çözümlenebilir. Bu çalışmada tıbbi ve biyolojik öneme sahip maddelerin EPR parametreleri hem deneysel hem de teorik olarak belirlenmiştir.

Deneysel ve teorik hesaplamalar ile EPR parametreleri tespit edilen beş maddenin tez çalışmasındaki veriler yayın haline getirilerek bu alanda saygınlığı olan bazı dergilerde yayınlanmıştır. 2-Brom-4'-metoksiasetofenon (2B4MA) maddesinin EPR çalışması *Radiation Effect and Defect in Solids* dergisinde (Tasdemir ve ark., 2016b), Guaifenesin maddesinin EPR çalışmaları *Radiation Physics and Chemistry* dergisinde (Tasdemir ve ark., 2016a), 2-hidroksi-5-metoksiasetofenon tiyosemikarbazonun N(4) üzerinden türevlenen bileşiklerinin bakır komplekslerinin [Cu(Hmat)Cl, Cu(Hmaet)Cl ve Cu(Hmapt)Cl] EPR çalışmaları ise *Journal of Organometallic Chemistry* dergisinde (Türkkan ve ark., 2017) yayınlanmıştır.

Bu doktora tezinin hazırlanmasında benden bilgisini, tecrübesini ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen saygı değer danışmanım Doç.Dr. Ercan Türkkan'a, EPR konusundaki bilgi ve tecrübeleri ile beni sürekli destekleyen saygı değer hocam Doç.Dr. Ülkü Sayın'a, Samsun Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünde ki saygı değer hocam Prof. Dr. Recep Tapramaz'a, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünde bulunan saygı değer hocam Prof. Dr. Ayhan Özmen'e teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca bazı maddelerin sentezini yapan saygı değer hocam Prof. Dr. Emine Akgemci' ye teşekkürü bir borç bilirim

Ayrıca doktora çalışmam sırasında beni sürekli motive eden, sabrı ve özverisi ile beni sürekli destekleyen eşim Menşure Taşdemir'e, yorulduğum anlarda varlığı ile beni motive eden, neşe kaynağım biricik kızım Nisanur Taşdemir'e ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve sürekli yanımda bulunan annem Asiye Taşdemir'e ve babam Ahmet Taşdemir'e teşekkür ederim.

Halil Uğur Taşdemir
KONYA-2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET	IV
ABSTRACT	V
ÖNSÖZ	VI
İÇİNDEKİLER	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR	IX
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
3. MATERYAL VE YÖNTEM	7
3.1. Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi	7
3.1.1. Manyetik dipol moment	7
3.1.2. Bir dipolün manyetik alanda kazandığı enerji ve rezonans şartı	10
3.1.3. Spin hamiltoniyeni	13
3.1.4. Elektron Zeeman ve spin-yörünge etkileşmesi	14
3.1.5. Aşırı ince yapı yarılması	25
3.1.5.a. İzotropik aşırı ince yapı etkileşmesi	28
3.1.5.b. Anizotropik aşırı ince yapı etkileşmesi	29
3.1.6. Aşırı ince yapı yarılması ve EPR de çizgi sayısı	32
3.2. Geçiş Metal Kompleksleri ve Kristal Alan Teorisi	32
3.2.1. Oktohedral kompleksler	35
3.2.2. Tetrahedral kompleksler	36
3.2.3. Kare düzlem kompleksler	37
3.2.4. Kristal alan simetrilerinde bozulma	39
3.3. UV Spektroskopisi	42
3.4. Teorik Hesaplama Metotları	43
3.4.1. Moleküler mekanik yöntemler	43
3.4.2. Kuantum mekaniksel yöntemler	45
3.4.2.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı	46
3.4.2.2. Hartree – Fock Yöntemi	47
3.4.3 Yarı deneysel yöntemler	56
3.4.4. Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi	57
3.4.4.1 Hohenberg ve Kohn teoremi	57
3.4.4.2. Kohn-Sham metodu	58
3.4.5. Baz setleri	67
3.4.6. Gaussian tipi orbitaller	68
3.4.6.1. Küçük ölçekli baz setleri	70
3.4.6.2. Genişletilmiş baz setleri	71
3.4.7. Geometri Optimizasyonu	72
3.5. Işınlama	76
3.6. Kristallendirme	76
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI	77
4.1. 2-Brom-4'-metoksiasetofenon	78
4.2. Guaifenesin	93
4.3. 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon	106
4.4. 2-hidroksi-5-metoksiasetofenon tiyosemikarbazon bakır kompleksi	118

4.5.2-hidroksi-5-metoksiasetofenon-N(4)-etil tiyosemikarbazon bakır kompleksi	132
4.6.2-hidroksi-5-metoksiasetofenon-N(4)-fenil tiyosemikarbazon bakır kompleksi	143
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	155
KAYNAKLAR	157
ÖZGEÇMİŞ	169



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$\bar{A}$	: Aşırı ince yapı sabiti tensörü
a	: İzotropik aşırı ince yapı etkileşme sabiti
$\bar{A}^d$	: Dipolar etkileşme tensörü
$\vec{B}$	: Manyetik alan
e	: Elektronun yükü
m_e	: Elektronun kütlesi
$\vec{\mu}$	: Manyetik moment
i	: Elektrik akım
$\vec{I}$	: Çekirdek spin açısal momentumu
$\vec{J}$	: Toplam açısal momentum
$\vec{L}$	: Elektron yörünge açısal momentumu
$\vec{n}$	: Doğrultu kosinüsleri matrisi
$\vec{S}$	: Elektron spin açısal momentumu
$\vec{\mathcal{H}}$	: Hamiltoniyen işlemcisi
$\hbar$	: Planck sabiti
$\vec{\mu}_j$	: Elektronunun toplam manyetik momenti
$\vec{\mu}_l$	: Elektron yörünge manyetik momenti
$\vec{\mu}_s$	: Elektron spin manyetik momenti
γ	: Jiromanyetik oran
σ	: Perdeleme sabiti
g	: Spektroskopik yarıılma faktörü
β_e	: Bohr magnetonu
$\vec{\mu}_N$	: Çekirdek spin manyetik momenti
$\lambda(\vec{r})$	: Spin-yörünge etkileşim sabitini
$\bar{P}$	: Çekirdek-çekirdek etkileşim tensörü
$\bar{D}$	: Spin-spin etkileşim tensörü

Kısaltmalar

2B4MA	: 2-Brom-4-metoksiasetofenon
Cu(Hmat)Cl	: 2-hidroksi-5-metoksiasetofenon tiyosemikarbazon bakır kompleksi
Cu(Hmaet)Cl	: 2-hidroksi-5-metoksiasetofenon-N(4)-etil tiyosemikarbazon bakır kompleksi
Cu(Hmapt)Cl	: 2-hidroksi-5-metoksiasetofenon-N(4)-fenil tiyosemikarbazon bakır kompleksi
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi
DNA	: Deoksiribo nükleik asit
DMSO	: Di metil sülfoksit
DMF	: Di metil fomamin
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
ESR	: Elektron Spin Rezonans
HF	: Hartree Fock
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans

KS : Kohn-Sham metodu



1. GİRİŞ

Spektroskopi, elektromanyetik dalga ve maddenin etkileşimini inceleyen bir bilim dalıdır. Spektroskopi moleküllerin, iyonların, paramanyetik merkezlerin veya çekirdeklerin kuantumlu enerji düzeylerinin belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir (Apaydın, 1996; Ölmez H. ve Yılmaz V. T., 2008). Kuantumlanmış enerji düzeylerini belirlemek için elektromanyetik dalga madde üzerine gönderilerek uyarılır ve maddenin elektromanyetik dalgaya karşı davranışı ölçülür. (Gündoğdu, 2012; Kalfaoğlu, 2012). Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) bir atomdaki elektronların spin geçişleri ile ilgilenen spektroskopik bir yöntemdir. Bir maddeyi EPR tekniği ile inceleyebilmek için maddenin bir ya da daha fazla eşlenmemiş elektrona sahip olması gerekir (Weil ve ark., 1993). Eşlenmemiş elektron bulunduran atomik veya moleküler orbitallere sahip maddelere paramanyetik madde denir. Paramanyetik maddelerde eşlenmemiş elektronun spinini dışarıdan bir etki olmadığı müddetçe rastgele yönelirken, dışarıdan manyetik alan uygulandığında elektronun spinini uygulanan alana paralel veya antiparalel olarak yönlenir. Bu iki durum arasındaki enerji farkı kadar sisteme enerji verilirse paralel ve antiparalel yönlenen spin durumları arasında EPR ile ölçülebilecek bir geçiş meydana gelir (Aygün, 2011). EPR tekniği ile paramanyetik merkezler incelendiğinde spin-Hamiltoniyen parametreleri deneysel olarak elde edilebilir (Symons R., 1978; Weil ve ark., 1993). Paramanyetik merkeze ait yerel simetri ve elektronik yapı, spin-Hamiltoniyen parametreleri ile belirlenebilir (Kalkan ve Köksal, 1998; Bednarski ve ark., 1999; Chakradhar ve ark., 2000; Poonguzhali ve ark., 2003; Shiyamala ve ark., 2003; Krzystek. ve ark., 2006; Bıyık ve Tapramaz, 2008; Karabulut ve Tufan, 2008). 1940'ların sonuna doğru EPR tekniği ile farklı simetriye sahip kristallerin paramanyetik merkezleri hakkında çalışmalar yapılmıştır (Bleaney ve Stevens, 1953; Weissman ve ark., 1953; Berthet, 1956; Bagguley ve Owen, 1957).

Kuantum fiziği teorisine göre bir moleküle ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin tümü hesaplanabilir. Deneysel metotlarla hesaplanabilen özelliklerin hesaplama metotları ile tahmin edilebilir olması özellikle farmakolojide, yeni ilaç geliştirilmesi ile ilgili olarak pek çok uygulama alanı bulmuştur (Lewars, 2004). Moleküler modellemenin önemi deneysel yöntemlerle bulunan sonuçların teorik hesaplama sonuçları ile desteklenebilmesi ya da deneysel sonuçların önceden tahmin edilebilmesidir (Şahin, 2012). Deneysel olarak tespit edilmesi güç olan kısa ömürlü, kararsız ara ürünler için moleküler modelleme yöntemleri ile bilgi edinilebilir (Güntepe,

2011). Bir molekülün yapısı ve fiziksel özellikleri deneysel yöntemlerle hesap edilebilir. Bu fiziksel özelliklerin teorik hesaplama metotları ile öngörülebilir olması teorik hesaplama metotlarının pek çok uygulama alanına girmesini sağlamıştır. Örneğin yeni ilaçların gelişmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Teorik hesaplama metotları kullanılarak sentezlenecek ilaçlar hakkında ön bilgiye sahip olmak para ve zaman kaybını önler. (Thorn H. Dunning, 1988). Teorik hesaplama metotlarından biri olan Yoğunluk Fonksiyonelleri Metodu (DFT) fizikçiler, kimyacılar ve malzeme bilimcileri için önemli bir araç haline gelmiştir. DFT' nin çok elektronlu sistemlerdeki hesaplama başarısı DFT' nin kullanımını yaygınlaştıran bir etmendir. DFT metodunun kökeni Hohenberg ve Kohn' un teoremlerine dayanır (Hohenberg ve Kohn, 1964). DFT metodu ile 1977 de toplam enerji, bağlanma enerjisi ve titreşim spektrumları doğru olarak belirlenebilmiştir (O. ve ark., 1977; Ziegler ve Rauk, 1977; Dunlap ve ark., 1979). DFT metodu ile 1990 da geçiş yapıları tanımlanabilmiştir (Ziegler, 1991). 1993 yılında DFT metodu kullanılarak NMR ve ESR parametreleri doğru bir şekilde hesaplanmıştır (Eriksson ve ark., 1993; Malkin ve ark., 1993; Schreckenbach ve Ziegler, 1995).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

İlk EPR deneyi, 133 MHz de çalışan bir radyofrekans kaynağı ve bir kaç militesla aralıklarla değişken manyetik alan sağlayan bir selenoid kullanarak Rusya Federasyonu'nda bulunan Kazan' daki laboratuvarda (Tataristan) E. K. Zavoisky tarafından gerçekleştirilmiştir (Zavoisky, 1945). Modern EPR spektrometreleri, maddelerin paramanyetik özelliklerini belirlemek için kullanılan ilk EPR spektrometrelerine göre çok daha karmaşıktır. Ayrıca modern EPR spektrometreleri çok daha yüksek hassasiyet ve çözünürlüğe sahiptir. Bu spektrometreler çok farklı örnekler için (kristal katılar, sıvı çözeltiler, tozlar, vs.) ölçüm alabilme ve geniş bir sıcaklık aralığında çalışma imkanı sunmaktadır (Brustolon, 2008). EPR, serbest radikalleri ve paramanyetik bileşenleri belirleyen ve aynı zamanda paramanyetik merkezlerin fiziksel ve kimyasal yapıları hakkında da bilgi veren spektroskopik bir tekniktir. EPR spektrumlarının analizi sonucunda radikalın varlığı, konsantrasyonu ve şiddeti hakkında bilgi elde edilebilir (Köksal ve ark., 1999; Yerli ve ark., 2003; Lurie ve Mäder, 2005). Günümüzde EPR fizik, kimya, biyoloji, tıp, arkeoloji ve ziraat gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Fizik alanında yarı iletkenler ile ilgili çalışmalarda (Ludwig ve Woodbury, 1962), F merkezi ya da renk merkezleri olarak adlandırılan yapılarla ilgili çalışmalarda (Silfvast, 2004) süper iletken yapıları incelemede (Stankowski ve ark., 1987) spin tuzaklama çalışmalarda (Qian ve Buettner, 1999) aromatik türler için ışınlama ile oluşacak radikallerin etkileri ile ilgili çalışmalarda (Raffi ve ark., 2000). EPR, Kimyada; organometalik yapılar ve özellikleri ile ilgili çalışmalarda (Buszman ve ark., 2005; Maeda ve ark., 2009) reaksiyon kinetikleri çalışmalarda (Blankenship ve ark., 1975; Gao ve ark., 2013), elektron transferi çalışmalarda (Berthold ve ark., 1981; Priebe ve ark., 2013), metal komplekslerin yapılarını aydınlatmada (Smith ve Pilbrow, 1974; Poddelsky ve ark., 2009), polimerlerin yapısını aydınlatmada (Panchenko ve ark., 2004; Allayarov ve ark., 2006), biyolojide; enzim çalışmalarda (Zimmermann ve Rutherford, 1984), DNA ve RNA ile ilgili çalışmalarda (Chikira ve ark., 2002; Kim ve ark., 2004a), spin etiketleme çalışmalarda (Lawrence J. Berliner, 1989), tıpta (Sharma ve Buettner, 1993) , kanser ile ilgili çalışmalarda (Valko ve ark., 2004; Jansson ve ark., 2010), ilaç çalışmalarda (Zhao ve ark., 1995; Ambroz ve ark., 2000) arkeoloji ve jeoloji alanında yaş tayini çalışmalarda (Vugman ve ark., 1995; Laruhin ve ark., 2002), kullanılmaktadır.

DFT hesaplama metotları kullanılarak iletken maddeler (Tachikawa ve Kawabata, 2003; Yoshida ve ark., 2003; Zhao ve Dai, 2004; Bjørheim ve ark., 2010) yarıiletken maddeler (Appelhans ve ark., 2010) paramanyetik maddeler (Rastrelli ve Bagno, 2009; 2010), ve bu maddelere ait parametreler, iyonlar (Yakovlev ve ark., 2000; Boda ve ark., 2012) ve uyarılmış durumlar (Görling, 1996; Baerends ve ark., 2002) hesaplanabilir. NMR, Ir-Raman, Uv/vis ve EPR gibi birçok spektroskopik yöntem ile bulunan deneysel değerler DFT metodu ile de hesaplanabilmektedir (Malkin ve ark., 1994; Büschel ve ark., 2000; Martin ve ark., 2002; Krishnakumar ve ark., 2004; Sebastiani ve Rothlisberger, 2004; Sundaraganesan ve ark., 2008; Sayin ve ark., 2012; Tasdemir ve ark., 2016a). Bundan dolayı DFT; fizik, kimya, biyoloji, tıp, arkeoloji ve farmakoloji gibi birçok bilim dalında kullanılan bir hesaplama metodudur.

Moleküler modelleme yöntemleri deneysel olayları netleştirmek ve molekülle ilgili spektroskopik analizler yapabilmek için moleküle ait özelliklerin tahmin edilmesinde tercih edilen bir yöntemdir (Sun ve ark., 2010). Bu nedenle daha kolay ve güvenilir işlem sağlayan hesapsal araştırma tekniklerine olan eğilim git gide artmaktadır (Dabbagh ve ark., 2008; Ushakumari ve ark., 2008; Panicker ve ark., 2010).

Işınlama ile sterilizasyon; ilaç, gıda ve kozmetik ürünlerinde kullanılan bir sterilizasyon işlemidir. Radyasyon sterilizasyon işlemi ilaç, gıda ve kozmetik ürünlerinde ürünün raf ömrünü uzatır ve sterilizasyon; sağlar. Kontrol edilen değişken sayısının azlığı, yüksek giricilik gücü ve sıcaklık değişiminin az olması, ışınlama ile yapılan sterilizasyon işleminin başlıca avantajlarındandır.

Buna bağlı olarak ışınlama yöntemi ile sterilizasyon işlemi ısıya duyarlı ilaçlarda ve paketlenmiş ürünlerde tercih edilen bir sterilizasyon yöntemidir. EPR yöntemi kullanılarak ışınlanan ve ışınlanmayan örneklerde oluşan radikaller belirlenebilir. Böylece sterilizasyon gerektiren bir ürün de ışınlama yolu ile sterilizasyonun yapıp yapılmadığı EPR yöntemi kullanılarak kontrol edilebilir (Gibella ve ark., 1993; Raffi ve Kent, 1996; Basly ve ark., 1998). Radyasyonla sterilizasyon işlemi hijyen niteliğini arttırması ve bozulma kayıplarını azaltmasının yanı sıra güvenilir, kolay ve ucuz bir yöntemdir (L. ve Raffi, 1995; Gibella ve ark., 2000; Delincée, 2002). Ateroskleroz, kanser, iltihaplı eklem hastalığı, astım, diyabet, senil bunama ve dejeneratif göz hastalığı gibi hastalıklara serbest radikal reaksiyonlarının yol açtığı ile ilgi çalışmalar bulunmaktadır (Machlin ve Bendich, 1987; Sakac ve Sakac, 2000). Bazı serbest radikallerin hastalıklara neden olduğu bilinmekle birlikte bazılarının hiçbir etkisi yoktur (Talbi ve ark., 2004; Yordanov ve Mladenova, 2004; Yordanov ve ark., 2009).

Bu çalışmada 2-Brom-4-metoksiasetofenon (2B4MA) bileşiği, Guaifenesin bileşiği, 2-Chloro-3',4'-dihydroxyacetophenone bileşiği, 2-hidroksi-5-metoksiasetofenon tiyosemikarbazonun N(4) üzerinden türevlenen bileşiklerinin bakır kompleksleri incelenmiştir.

2-Brom-4-metoksiasetofenon (2B4MA) bileşiği ile ilgili kaynak araştırmaları yapılırken bu maddeye çok benzer ve kimyasal olarak aynı tabandan gelen maddelerin literatürde çokça çalışıldığını ve asetofenon ve türevlerinin önemli maddeler olduğunu tespit ettik. R. Stewart, K. Yates'in 1958 (R. Stewart ve K. Yates, 1958) yılındaki makalesi ve M. Sittig'in 1985 (Sittig, 1985) de yazmış olduğu kitaptan asetofenon maddesinin elma, muz, kayısı, peynir ve karnabahar gibi yiyeceklerin içinde doğal olarak bulunduğunu ve formaldehitli asetofenon reçinesinin tutkal, mürekkep ve kaplama bileşenleri olarak kullanıldığını, benzer şekilde asetofenonun badem, kiraz, yasemin ve çilek kokularının üretiminde kullanıldığını ayrıca tıpta da kullanıldığını öğrenmekteyiz (Arjunan ve ark., 2014). Hidroksi asetofenon maddesi kauçukların, plastiklerin, ilaçların, zirai ilaçların, lezzet ve kokuların sentezi için kullanılan yapılardan biridir. Ayrıca hidroksi asetofenon maddesi aritmi tedavisinde kullanılan propafenon isimli ilacın sentezi için ara madde olarak kullanılmaktadır. 2-hidroksi-4-metoksiasetofenon sakinleştirici ve antihipertansif olarak kullanılan Moutan korteksin ana bileşenlerinden biridir (Kim ve ark., 2004b). Yine literatürde 2B4MA bileşiğinin NMR çalışmasının Xie ve arkadaşları tarafından gerçekleştirildiğini görmekteyiz (Xie ve ark., 2013). Ancak 2B4MA molekülünün literatür de EPR çalışması ile karşılaşılmamıştır.

Guaicol maddesi *guaiacum* veya odun kreozotundan türetilen yağlı aromatik ve antiseptik bir maddedir ve bu madde balgam söktürücü ilaç olmasının yanı sıra lokal anestezi de kullanılmaktadır. *Guaicol*'ün gliseril eteri olan *Guaifenesin* birçok öksürük şurubunda ki balgam söktürücü olarak bilinir (Hirsch ve ark., 1973; Robinson ve ark., 1977; Kuhn ve ark., 1982; Cohen, 1983; Ayres, 1997). Kas gevşetici etkisi ve narkotik etkisinden dolayı yakın zamanlara kadar ameliyatlarda kullanılmıştır (Maier, 1980). HIV (İnsan bağışıklık yetmezliği virüsü) li hastalardaki sinonazal hastalığının tedavisinde Guaifenesin maddesinin etkisini de Wawrose ve arkadaşları 1992' de çalışmışlardır (Wawrose ve ark., 1992). Bütün bunlar bize guaifenesin maddesinin canlı hayatı açısından önemli bir madde olduğunu göstermektedir. Literatür de Guaifenesin maddesinin EPR çalışması ile karşılaşılmamıştır.

Asetofenonlar günlük yaşantımızda ve endüstri de kullanıldığı için önemlidir. 2-*Chloro-3',4'-dihydroxyacetophenone* molekülü de bir asetofenon türevidir. 2-*Chloro-3',4'-dihydroxyacetophenone* maddesi adrenalin ve nöradrenalin gibi bronş-plazmotik ajanlarda önemli bir etken maddedir (Narayana ve ark., 2006). Gülnur Arabacı ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada 2-*Chloro-3',4'-dihydroxyacetophenone* molekülünü protein tirozan fosfataz inhibitörü olarak kullanmışlardır (Arabaci ve ark., 2002). 2-*Chloro-3',4'-dihydroxyacetophenone* maddesi farklı maddelerin sentezinde de kullanılan bir maddedir (Alipour ve ark., 2013; Cruz ve ark., 2013; Egorov ve ark., 2014).

Tiyosemikarbazon gruplarına dahil olan bir çok bileşik antitümör etkiye sahip olmanın yanı sıra anti hiv, anti fungal ve anti consulant etkilere de sahiptir (Liberta ve West, 1992; Pandeya ve ark., 1999; Dilogic ve ark., 2008; Graminha ve ark., 2008; Hu ve ark., 2010; Pavan ve ark., 2010). Ayrıca tiyosemikarbazonların yapıları ve sitotoksik aktiflikleri arasındaki ilişkiyi inceleyen çalışmalarda literatürde mevcuttur (Li ve ark., 2009; Lukmantara ve ark., 2013). Bununla birlikte, bir metal iyonunun mevcudiyeti neredeyse sistematik olarak tiyosemikarbazonların aktivitesini artırır veya organik ana bileşiklerin yan etkilerini hafifletmeye katkıda bulunur (French ve Blanz, 1965).

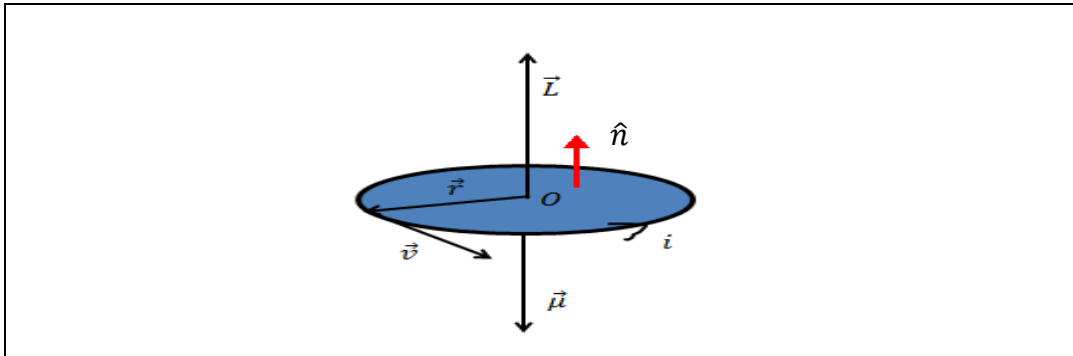
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi

Elektron Paramanyetik Rezonans spektroskopisi (EPR) çiftlenmemiş elektrona sahip paramanyetik maddeleri inceleyen bir spektroskopi dalıdır. Paramanyetik maddeler küçük fakat pozitif manyetik duygunluğa (manyetik alınganlık) sahiptir. Bu duygunluğa sürekli manyetik dipol momente sahip atomlar ya da iyonlar neden olmaktadır. Bu manyetik momentler dış manyetik alan sıfır olduğunda gelişi güzel yönlendirilmişlerdir ve birbirlerinden uzak olduklarında birbirleri ile etkileşimleri çok zayıftır.

3.1.1. Manyetik dipol moment

Elektronlar atom çekirdeği etrafında dolandığı için yörünge açısal momentumuna ve spin hareketinden dolayı da spin açısal momentumuna sahiptir. Yörünge veya spin hareketi yapan yüklü parçacıklar manyetik momente sahip olurlar. Manyetik moment ilgili olduğu açısal momentumla orantılıdır. Elektronlar spin ve yörünge hareketlerinden dolayı, çekirdekler de çekirdekteki parçacıkların spin hareketinden dolayı manyetik momente sahiptir diyebiliriz. Bunlar tıpkı küçük mıknatıslar gibi davranırlar (Atkins ve ark., 2009). Klasik elektromanyetik kurama göre, dairesel bir ilmekte dolanan i akımı A alanına sahip dairenin düzlemine dik doğrultuda manyetik moment oluşturur. Buna göre sabit bir eksen etrafında dönen yüklü parçacık, bir manyetik momente sahip olur. Kütlesi m , yükü q , konum vektörü $\vec{r}$ ve çizgisel hızı $\vec{v}$ olan bir parçacık için;



Şekil 3.1. Yüklü bir parçacığın r yarıçaplı bir çemberde dolanması ile oluşan manyetik dipol moment gösterimi

$$\vec{\mu}_Z = i\vec{A}\hat{n} \quad (3.1)$$

$$i = \frac{qv}{2\pi r} \quad (3.2)$$

$$\vec{A} = \pi r^2 \hat{n} \quad (3.3)$$

yazılabilir. Manyetik momentin z doğrultusunda olduğu kabul edilirse (3.2) ve (3.3) denklemleri kullanıldığında

$$\vec{\mu}_Z = \frac{qr\vec{v}}{2} \quad (3.4)$$

olur. Denklem (3.4) m ile çarpılıp m ye bölünürse ve parçacığın z eksenine göre açısai momentumu $\vec{L}_Z = mr\vec{v}$ olarak alınır

$$\vec{\mu}_Z = \frac{q}{2m} \vec{L}_Z \quad (3.5)$$

yazılabilir. $\gamma = \frac{q}{2m}$ oranına *jiromanyetik oran* denir. Buna göre manyetik moment

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L} \quad (3.6)$$

şeklinde açısai momentum ile ilişkilendirilir. $-e$, kütlesi m_e , yörünge açısai momentumu $\vec{L}$ olan elektron için yörünge manyetik dipol momenti denklem (3.6) ifadesine göre

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_l} \vec{L}, \quad \gamma_e = \frac{1}{2m_e} e \quad (3.7)$$

$$\vec{\mu}_l = g_l \gamma_e \vec{L} \quad (3.8)$$

şeklinde yazılır. Spin açısai momentumu $\vec{S}$ olan elektron için spin manyetik dipol momenti de

$$\vec{\mu}_s = -g \frac{e}{2m_e} \vec{S} \quad (3.9)$$

şeklinde yazılabilir. Buradaki g ' ye spektroskopik yarıma çarpanı denir. g_e nin serbest elektron için değeri 2,0023193 tür. Spektroskopik yarıma çarpanı olan g , elektron ve çevresinin elektromanyetik dalga ile etkileşmesinden ve rölativistik etkilerden dolayı farklı değerler alabilir (Atkins ve ark., 2009).

$\beta_e = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \times 10^{-24} J/T$ ifadesi Bohr magnetonu olarak adlandırılır. Elektronun spin manyetik momenti Bohr magnetonu cinsinden ifade edilirse

$$\vec{\mu} = -g \frac{\beta_e}{\hbar} \vec{S} \quad (3.10)$$

olur. Kuantum mekaniğine göre manyetik moment kuantumlanmıştır ve $\vec{S}$ açısai momentumun yalnızca bir bileşeni kesin olarak belirlenebilir. Bu bileşenin öz değeri, $S_z = m_s \hbar$ bağıntısı ile hesaplanır ve $(2S+1)$ tane değeri alır. O halde spin manyetik momentinin z bileşeni

$$\mu_z = -g \frac{\beta_e}{\hbar} S_z = -g \beta_e m_s \quad (3.11)$$

şeklinde yazılabilir. Çekirdekdeki yüklü parçacıların hareketi elektronun hareketine benzediği için benzer bir ifade de çekirdek için yazılabilir. Buna göre spin açısai momentumu $\vec{I}$ olan çekirdeğin spin manyetik momenti

$$\vec{\mu}_N = g_N \beta_N \vec{I} \quad (3.12)$$

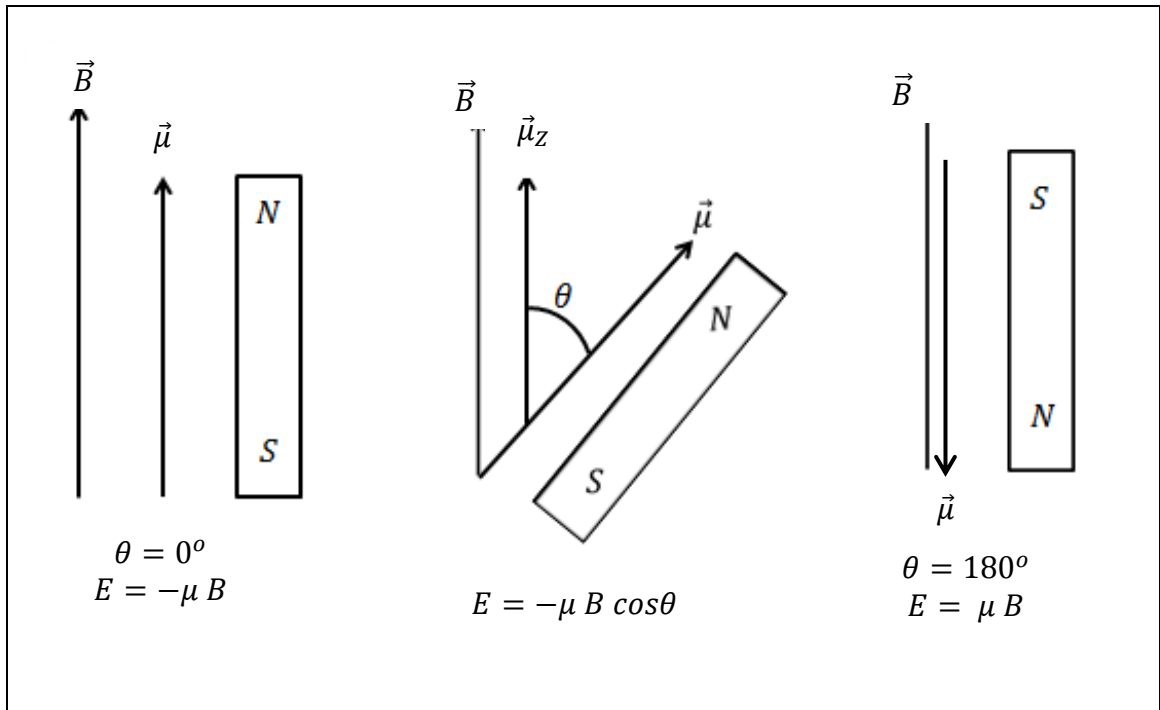
şeklinde yazılabilir.

3.1.2. Bir dipolün manyetik alanda kazandığı enerji ve rezonans şartı

Manyetik momenti $\vec{\mu}$ olan bir sisteme $\vec{B}$ manyetik alanı etki ettiği zaman manyetik moment vektörü Şekil 3.2’ den de görüleceği gibi manyetik alana göre belirli yönelimler alır. Buna göre manyetik momentin manyetik alan içinde kazanacağı enerji

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \mu B \cos \theta \quad (3.13)$$

Burada θ manyetik moment vektörü ile manyetik alan arasındaki açıdır



Şekil 3.2 Manyetik dipolün manyetik alan içine girdiğinde alacağı yönelimler

Denklem 3.11’ deki $\vec{\mu}$ ifadesi 3.13 denkleminde kullanılırsa enerji değeri

$$E = g\beta S B \cos \theta = g\beta m_s B \quad (3.14)$$

olarak yazılabilir. Burada $m_s = \pm 1/2$ değerlerini alabildiği için bu durumlara karşılık gelen enerji değerleri

$$E_{1/2} = \frac{1}{2} g\beta B \quad (3.15a)$$

$$E_{-1/2} = -\frac{1}{2}g\beta B \quad (3.15b)$$

şeklindedir. Bu iki durum arasında ki enerji farkı

$$\Delta E = E_{1/2} - E_{-1/2} = g\beta B \quad (3.16)$$

olur. Buna göre elektronun manyetik momenti iki ayrı yönelimde olabilir ve bu iki yönelim arasındaki enerji farkı kadar bir elektromanyetik dalga gönderilirse enerji soğurulur ve elektronun manyetik momenti bir yönelimden diğer yönetime geçer. Böylece rezonans meydana gelir ve bu rezonans EPR de bir sinyal olarak gözlenir.

$$h\nu = g\beta B \quad (3.17)$$

bağıntısı EPR' de rezonans şartı olarak bilinir ve bu şart sağlanmadıkça EPR' de geçiş gözlenemez.

EPR spektrumlarında numunelerin rezonans manyetik alanlarının değeri birbirinden farklıdır çünkü paramanyetik merkezlerin manyetik momentleri birbirinden farklıdır. Paramanyetik merkezlerin manyetik momentlerine gelen katkılardan biri yüklü parçacığın yörüngesel hareketinden ve diğeri de spin hareketinden ileri gelir. Şayet bir atom serbest atom ise içinde bulunduğu yapının oluşturmuş olduğu alandan etkilenmez. Böyle bir atomda Russel-Saunders bağlaşımı dediğimiz bir bağlaşımdan söz edilebilir. Buna göre bir atomun toplam spin açısal momentumu

$$\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i \quad (3.18)$$

şeklinde yazılabilir. Atomun toplam yörünge açısal momentumu

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \quad (3.19)$$

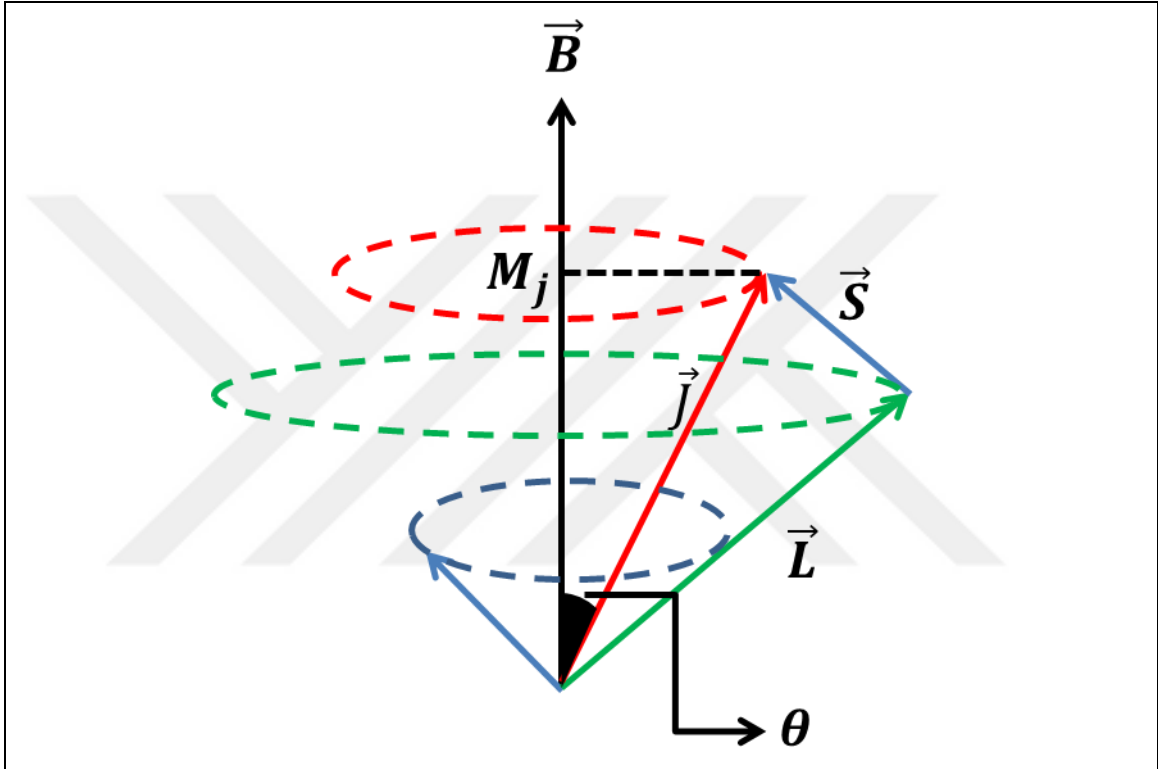
şeklde yazılabilir. Atomun toplam açısal momentumu

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (3.20)$$

dir. Bu durum da $\vec{J}$ toplam açısal momentumuna karşılık gelen $\vec{\mu}_J$ toplam manyetik momenti;

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L \cos(\vec{L}, \vec{J}) + \vec{\mu}_S \cos(\vec{S}, \vec{J}) \quad (3.21)$$

olarak yazılabilir. Burada $(\vec{L}, \vec{J})$ ve $(\vec{S}, \vec{J})$ sırasıyla $\vec{L}$ ile $\vec{J}$ ve $\vec{S}$ ile $\vec{J}$ arasında ki açılardır.



Şekil 3.3 $\vec{B}$ manyetik alanı içerisindeki elektronun yörünge, spin ve toplam açısal momentum gösterimleri

Toplam manyetik momenti $\vec{\mu}_J = -g_J \beta_e \vec{J}$, yörünge manyetik momenti $\vec{\mu}_L = -\beta_e \vec{L}$ ve spin manyetik momenti $\vec{\mu}_S = -2\beta_e \vec{S}$ ifadeleri (3.21) denkleminde yerine yazılacak olursa;

$$g_J = \frac{|\vec{L}| \cos(\vec{L}, \vec{J}) + 2|\vec{S}| \cos(\vec{S}, \vec{J})}{|\vec{J}|} \quad (3.22)$$

bulunur.

$$\cos(\vec{L}, \vec{J}) = (J^2 + L^2 - S^2)/2LJ$$

$$\cos(\vec{S}, \vec{J}) = (J^2 + S^2 - L^2)/2SJ$$

$$L^2 = L(L + 1), \quad S^2 = S(S + 1), \quad J^2 = J(J + 1) \quad (3.23)$$

Açısal momentumların karelerinin büyüklük ifadelerini 3.22 denkleminde kullanırsak

$$g_J = 1 + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)} \quad (3.24)$$

elde edilir. Burada g_J ile gösterilen bu ifade spektroskopik yarıma çarpanı olarak isimlendirilir.

3.1.3. Spin hamiltoniyeni

Klasik mekanikte ölçülebilen nicelikler kuantum mekaniğinde operatörler ile ifade edilir. Sistemin enerjisine karşılık gelen operatör Hamiltoniyen olarak adlandırılır. Hamiltoniyen ifadesinin içerisinde potansiyel ve kinetik enerjilerle ilgili birçok terim bulunmaktadır. Spin Hamiltoniyeni ifadesi ilk defa Abgraham ve Pryce tarafından 1951 (Abragam ve Pryce, 1951) yılında kullanılmıştır. EPR için önemli olan terimlerin bulunduğu genel bir enerji hamiltoniyeni

$$\mathcal{H} = \beta \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} + \lambda(r) \vec{S} \cdot \vec{L} - \beta \vec{B} \cdot \vec{g}_N \cdot \vec{I} + \vec{I} \cdot \vec{P} \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} \quad (3.25)$$

şeklinde verilebilir. Bu denklemdeki birinci terim elektron Zeeman terimi olarak bilinir ve manyetik alan ile paramanyetik merkezde bulunan elektronun etkileşmesini ifade eder. İkinci terim aşırı ince yapı terimidir ve çekirdek spini sıfırdan farklı olan çekirdek ile çiftlenimsiz elektronun etkileşmesini ifade eder. Üçüncü terim spin-yörünge etkileşmesini ifade eder, dördüncü terim ise spini sıfırdan farklı olan çekirdek ile manyetik alanın etkileşmesini ifade eden çekirdek Zeeman terimidir. Beşinci terim çekirdekler için quadropol etkileşmesi olarak bilinen spin-spin etkileşmesini ifade ederken, son terim ise sıfır alan yarılmaları olarak bilinen elektronlar için spin-spin

etkileşmesini ifade eder. Yine bu denklemden β ; Bohr manyetonunu, g ; spektroskopik yarıma çarpanını, $\vec{A}$; aşırı ince yapı tensörünü, $\lambda(\vec{r})$; spin-yörünge etkileşim sabitini, $\vec{P}$; çekirdek-çekirdek etkileşim tensörünü, $\vec{D}$; ise spin-spin etkileşim tensörünü göstermektedir.

3.1.4. Elektron Zeeman ve spin-yörünge etkileşmesi

Atomun içinde bulunduğu molekül ya da kristal alan tarafından oluşturulan dış alanlardan etkilenmeyen atoma serbest atom denir. Bir katı örgü için spin-yörünge etkileşmesi kristal alan etkileşmesinden çok büyük ise paramanyetik merkezde yörüngesel hareketler neredeyse hiç engellenmezler bu durumda paramanyetik merkez serbest atom gibi davranır. Şayet kristal alan etkileşmesinin büyüklüğü, spin-yörünge etkileşmesinin büyüklüğüne yakın ya da ondan büyükse paramanyetik merkezde yörüngesel hareketler büyük ölçüde engellenir paramanyetik merkez serbest atom gibi davranamaz. Serbest bir atom göz önüne alındığında toplam açısal momentum yörünge açısal momentumu ile spin açısal momentumunun değişik biçimde bağlaşımları ile bulunur. Russel-Saunders çiftlenimi en çok görülen bağlaşım biçimlerinden biridir (Atkins ve Friedman, 1997). Saf yörüngesel açısal momentum için yani $S = 0$ halinde $g_e = 1$ dir. Serbest elektron halinde ise yani $L = 0$ ve $S = 1/2$ durumunda $g_e = 2$ dir. g değeri enerji değerleri, moleküller arası etkileşmeler, komşu atomların yeri ve yapısı gibi özellikler hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Paramanyetik merkezdeki eşlenmemiş elektron spin hareketinin yanı sıra yörünge hareketine de sahip olduğu için g faktörü hem spin hem de yörünge katkılarına bağlı olarak farklı değerler alır ve bu durum paramanyetik merkezin karakteristik özelliğidir. Paramanyetik merkezde bulunan elektronun spin hareketinin yanı sıra yörünge hareketinin de bulunmasından dolayı g değerine hem spin hareketinden hem de yörünge hareketinden katkı gelir. Yörünge hareketine bağlı olarak g değerinin değişmesi, g değerinin anizotropik yapıda olduğunu gösterir ki bu anizotropik duruma neden olan da spin-yörünge etkileşmesidir. Spin-yörünge etkileşmesi de spin-Hamiltoniyenine ilave edilecek olursa

$$\mathcal{H}_{SH} = g_e \beta \vec{B} \cdot \vec{S} - \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \beta \vec{B} \cdot \vec{L} \quad (3.26)$$

şeklinde yazılır. Burada g_e serbest elektronun g değeri, λ spin-yörünge etkileşim sabiti ve son terimde manyetik alan yörünge etkileşim terimidir. Tüm etkileşimleri kapsayacak şekilde yönetime bağlı bir $\vec{g}$ tensörü yazılırsa Denklem (3.26) şu şekilde yazılabilir;

$$\mathcal{H} = \beta \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} \quad (3.27)$$

burada;

$$\begin{aligned} \vec{B} &= B_x \hat{i} + B_y \hat{j} + B_z \hat{k} \\ \vec{S} &= S_x \hat{i} + S_y \hat{j} + S_z \hat{k} \end{aligned} \quad (3.28)$$

dir. $\vec{g}$ tensörü için;

$$\vec{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.29)$$

ifadesi yazılırsa, Hamiltoniyen ifadesi

$$\mathcal{H} = \beta [B_x \ B_y \ B_z] \cdot \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (3.30)$$

şeklinde yazılabilir.

Şimdi g matrisinin ve g' nin yönetime bağlılığını gösteren g^2 yani $g^2(\theta)$ ifadelerini elde edelim. Bir manyetik alan içindeki spin manyetik dipol momentinin manyetik alanla etkileşim hamiltoniyeni;

$$\mathcal{H} = -\vec{B}^T \cdot \vec{\mu} \quad (3.31)$$

şeklinde ifade edilir. Aynı zamanda bu manyetik dipol momenti spin açısal momentumuna karşılık gelen manyetik dipol momenti ise bu hamiltoniyen yani spin-hamiltoniyeni;

$$\mathcal{H} = \beta_e \vec{B}^T \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} \quad (3.32)$$

olarak yazılabilir. 3.32 ve 3.33 eşitliklerini kullanarak manyetik dipol momenti

$$\mu = \beta_e \vec{g} \cdot \vec{S} \quad (3.33)$$

şeklinde yazılır. Buradaki $\vec{g}$ gerçek simetrik bir tensördür. Böyle bir tensörün elemanları seçilen koordinat sistemine bağlıdır. Mesela (x,y,z) dik koordinat sistemi için

$$\vec{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.34)$$

şeklinde ifade edilir. $\vec{g}$ tensörü eksen takımının seçimine bağlı olarak köşegen hale getirilebilir.

$$g_{ij} = g_{ij} \delta_{ij}, \quad \delta_{ij} = \begin{pmatrix} 0, i \neq j \\ 1, i = j \end{pmatrix} \quad (3.35)$$

$\vec{g}$ tensörünü köşegen hale getiren eksen takımına esas eksen takımı denir. Bu eksen takımındaki köşegen elemanlarına da esas değerler denir. $\vec{g}$ tensörü için

$$I_z(\vec{g}) = \sum_{i=x,y,z} g_{ii} \quad (3.36)$$

Şeklinde tanımlanan I_z , eksenlerin dönmesinden etkilenmez. (3.27) denklemi düşünüldüğünde $\vec{g}$ tensörü yönelime bağlı olduğu için rezonans alan değerleri ele alınan numunenin manyetik alan içindeki yönelmesine bağlıdır. (3.36) denkleminde göre I_z ' in eksenlerin dönmesine karşın değişmemesi $\vec{g}$ tensörünün köşegen elemanlarının ortalaması ile rezonans çizgilerinin yerinin belirlenebilmesini sağlar. Manyetik sistemin gelişigüzel ve hızlı hareket ettiği sıvı örneklerde bu durum gözlenmektedir. Sıvı durum için g değeri skaler bir sayıdır ve;

$$g_{iso} = \frac{1}{3} \text{İz}(\bar{g}) \quad (3.37)$$

şeklinde belirlenebilir. EPR spektroskopisinde yönelmeye bağlı olmayan g değerine izotropik g değeri, yönelmeye bağlı olarak oluşan $\bar{g}$ tensörüne ise anizotropik g değeri denir.

Bir paramanyetik merkez bir $\vec{B}$ dış manyetik alan içerisine konulursa paramanyetik merkezdeki elektron bu dış manyetik alana ilaveten dış manyetik alan tarafından indüklenme yoluyla oluşan bir $\vec{B}_{yerel}$ manyetik alanın da etkisinde kalır. Elektronun etkisi altında kaldığı dış manyetik alan $\vec{B}$ ile yerel manyetik alan $\vec{B}_{yerel}$ in toplamından oluşan manyetik alana etkin manyetik alan denir. Buna göre etkin manyetik alan;

$$\vec{B}_{etkin} = \vec{B} + \vec{B}_{yerel} \quad (3.38)$$

şeklinde ifade edilir. Yerel manyetik alan dış manyetik alanla orantılıdır ve;

$$\vec{B}_{yerel} = -\sigma \vec{B} \quad (3.39)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (3.39), Denklem (3.38)' de yerine yazılırsa etkin manyetik alan;

$$\vec{B}_{etkin} = (1 - \sigma) \vec{B} \quad (3.40)$$

olur. Burada $(1 - \sigma) = g/g_e$ olduğundan etkin manyetik alan;

$$\vec{B}_{etkin} = \frac{g}{g_e} \vec{B} \quad (3.41)$$

şeklinde veya;

$$B_{etkin} = \frac{\bar{g}^T}{g_e} \cdot \vec{B} \quad (3.42)$$

şeklinde ifade edilir. Bu etkin manyetik alanın büyüklüğü

$$B_{etkin} = \frac{[(\vec{g}^T \cdot \vec{B})^T \cdot (\vec{g}^T \cdot \vec{B})]^{1/2}}{g_e} \quad (3.43)$$

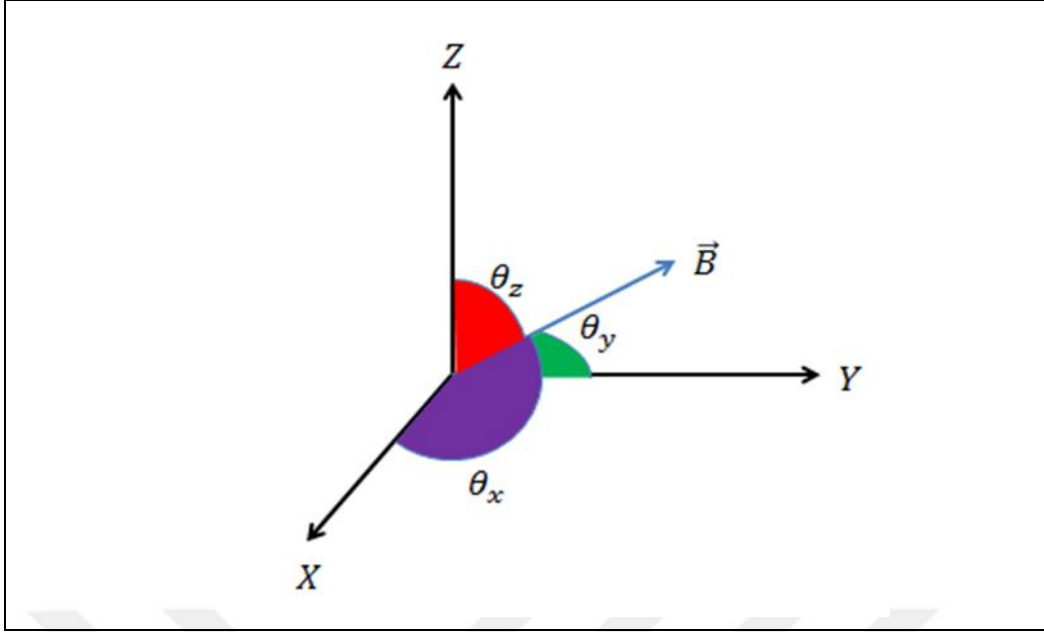
$$= \frac{[\vec{B}^T \cdot \vec{g} \cdot \vec{g}^T \cdot \vec{B}]^{1/2}}{g_e} \quad (3.44)$$

$$= \frac{\{[\vec{n}^T \cdot (\vec{g} \cdot \vec{g}^T) \cdot \vec{n}]^{1/2}\} \vec{B}}{g_e} \quad (3.45)$$

Burada $\vec{n}$

$$\vec{n} = \frac{\vec{B}}{B} = \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix} \quad (3.46)$$

manyetik alan doğrultusundaki birim vektördür. Denklem 3.46' daki $\vec{n}$ birim vektörünün büyüklüğü de kristal yöneliminin B ye göre bir fonksiyonudur. Denklem 3.46' daki c_x, c_y, c_z bileşenleri doğrultu kosinüsleri olarak isimlendirilir. Bu bileşenler Şekil 3.4' den görüleceği üzere $\vec{B}$ manyetik alanı ile X, Y ve Z eksenleri arasındaki açıların kosinüslerini temsil eden harflerdir.



Şekil 3.4 $\vec{B}$ manyetik alanı ve doğrultu kosinüsleri

$$\vec{n} = (\cos \theta_x \hat{i} + \cos \theta_y \hat{j} + \cos \theta_z \hat{k}) = (c_x \hat{i} + c_y \hat{j} + c_z \hat{k}) \quad (3.47)$$

Buna göre (3.42) denklemi ile (3.45) denklemi karşılaştırıldığında $\bar{g}$ ' nin;

$$\bar{g} = [\vec{n}^T \cdot (\bar{g} \cdot \bar{g}^T) \cdot \vec{n}]^{1/2} \quad (3.48)$$

olduğu görülür. $\bar{g}$ tensörünün karesi olan $\bar{g}^2$ tensörü ise;

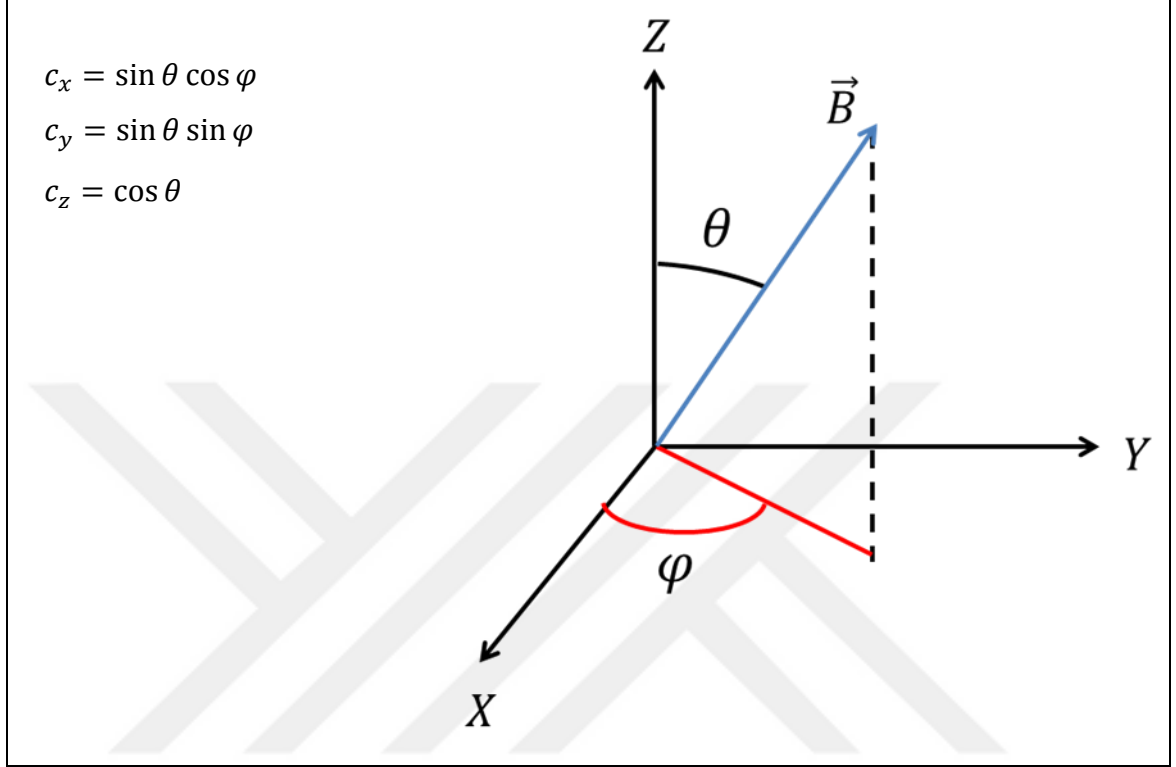
$$\bar{g}^2 = \vec{n}^T (\bar{g} \bar{g}^T) \vec{n} \quad (3.49)$$

olur. Bu $\bar{g}^2$ tensörü yönelime bağlıdır. Yani;

$$\bar{g}^2(\theta) = [c_x \quad c_y \quad c_z] \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix} \quad (3.50)$$

şeklinde bulunur. Bu tensöre ait elemanlar manyetik alan üç farklı düzlem boyunca uygulanırken her bir düzlemde kristalin belirli açılarla döndürülmesi sonucunda

bulunur. Yön kosinüsleri olan c_x , c_y ve c_z nin küresel koordinatlardaki ifadeleri için Şekil 3.5’deki ifadeler yazılabilir.



Şekil 3.5 Küresel koordinat sisteminde B manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri

Kristal x eksenini etrafında döndürülürken manyetik alan yz düzleminde kalması durumunda $\varphi = 90^\circ$ olur ve θ açısında 0° - 180° arasında değişir buna bağlı olarak yön kosinüsleri;

$$c_x = 0$$

$$c_y = \sin\theta$$

$$c_z = \cos\theta$$

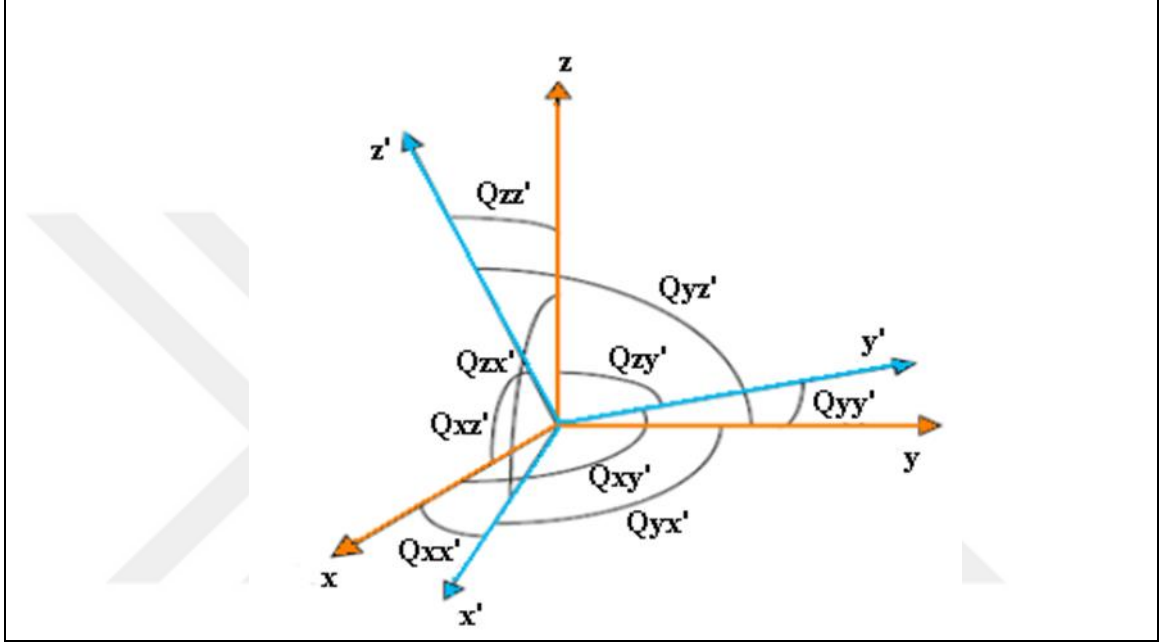
olur. Buna göre elde edilen bu ifadeler denklem 3.50’ de yerine yazılırsa;

$$\bar{g}^2(\theta) = \begin{bmatrix} 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ \sin\theta \\ \cos\theta \end{bmatrix} \quad (3.51)$$

elde edilir. Doğrultu kosinüsleri matrisi olan $\vec{n}$ kullanılarak;

$$\bar{g} = \vec{n} \bar{g}_{diag} \vec{n}^t \quad (3.52)$$

elde edilir. Böylece (x', y', z') esas eksen sisteminden (x, y, z) laboratuvar eksenleri sistemine bir $\vec{n}$ matrisi ile geçilebilir. $\vec{n}$ matrisi ortagonal ve reel bir matristir. Yani $n_{ij}^t = n_{ji}$ dir. Esas eksen sistemi (x', y', z') ile laboratuvar eksen sisteminin koordinatları arasındaki açılar Şekil 3.6' da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Esas eksenler ile laboratuvar eksenleri arasındaki açılar

$$\vec{n} = \begin{bmatrix} \cos\theta_{xx'} & \cos\theta_{yx'} & \cos\theta_{zx'} \\ \cos\theta_{xy'} & \cos\theta_{yy'} & \cos\theta_{zy'} \\ \cos\theta_{xz'} & \cos\theta_{yz'} & \cos\theta_{zz'} \end{bmatrix} \quad (3.53)$$

şeklindedir. (3.52) denklemine göre

$$\bar{g} = \begin{bmatrix} \cos\theta_{xx'} & \cos\theta_{yx'} & \cos\theta_{zx'} \\ \cos\theta_{xy'} & \cos\theta_{yy'} & \cos\theta_{zy'} \\ \cos\theta_{xz'} & \cos\theta_{yz'} & \cos\theta_{zz'} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\theta_{xx'} & \cos\theta_{yx'} & \cos\theta_{zx'} \\ \cos\theta_{xy'} & \cos\theta_{yy'} & \cos\theta_{zy'} \\ \cos\theta_{xz'} & \cos\theta_{yz'} & \cos\theta_{zz'} \end{bmatrix} \quad (3.54)$$

$$g_{ij} = g_1 \cos\theta_{ix'} \cos\theta_{jx'} + g_2 \cos\theta_{iy'} \cos\theta_{jy'} + g_3 \cos\theta_{iz'} \cos\theta_{jz'} \quad (3.55)$$

şeklinde yazılabilir. Bu matrise ait köşegen elemanları;

$$g_{ii} = g_1 \cos^2 \theta_{ix'} + g_2 \cos^2 \theta_{iy'} + g_3 \cos^2 \theta_{iz'} \quad (3.56)$$

şeklinde daha basit bir biçimde yazılır. Esas eksenler etrafında dönmeler yapıldıkça $\vec{n}$ matrisi daha da basit bir forma dönüşür. Mesela $x' = x$ doğrultusu etrafındaki bir dönme $\vec{n}_\theta^x$ şeklinde tanımlanırsa;

$$\vec{n}_\theta^x = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (3.57)$$

biçiminde ifade edilir. (3.52) ifadesi kullanıldığında

$\bar{g}(\theta) = \vec{n}_x^\theta \bar{g}_{diag} \vec{n}_x^{\theta^t}$ şeklinde gösterilebilir. Bu ifade;

$$\bar{g} = \begin{bmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 \cos^2 \theta + g_3 \sin^2 \theta & (g_3 - g_2) \sin \theta \cos \theta \\ 0 & (g_3 - g_2) \sin \theta \cos \theta & g_2 \cos^2 \theta + g_3 \sin^2 \theta \end{bmatrix} \quad (3.58)$$

şeklinde de yazılabilir. $\bar{g}$ tensörüne ait doğrultu kosinüsleri deneysel spektrumlardan bulunamamaktadır. Kristal eksenleri (a, b, c) laboratuvar eksenleri ile çakıştırılarak $\bar{g}$ tensörünün esas eksen doğrultusunda ölçülen değerleri olan g_1, g_2 ve g_3 bulunabilir.

$$\bar{g}_{a,b,c} = \begin{bmatrix} g_{aa} & g_{ab} & g_{ac} \\ g_{ab} & g_{bb} & g_{bc} \\ g_{ac} & g_{bc} & g_{cc} \end{bmatrix} \quad (3.59)$$

şeklinde ifade edilir. $x' = x$ etrafında döndürme $\vec{n}_x$ matrisi, $y' = y$ etrafında döndürme $\vec{n}_y$ matrisi ve $z' = z$ etrafında döndürme $\vec{n}_z$ matrisi;

$$\begin{aligned} \vec{n}_x &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta_1 & \sin \theta_1 \\ 0 & -\sin \theta_1 & \cos \theta_1 \end{bmatrix} & \vec{n}_y &= \begin{bmatrix} \cos \theta_2 & 0 & -\sin \theta_2 \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta_2 & 0 & \cos \theta_2 \end{bmatrix} \\ \vec{n}_z &= \begin{bmatrix} \cos \theta_3 & \sin \theta_3 & 0 \\ -\sin \theta_3 & \cos \theta_3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (3.60)$$

şeklinde ifade edilir. Manyetik alana yz düzleminde olacak şekilde dönme yapılıyorsa

$\bar{g}_{x,y,z}(\theta_1) = \vec{n}_x^t \bar{g}_{a,b,c} \vec{n}_x$ şeklinde olur $\bar{g}$ tensörü ise;

$$\begin{bmatrix} g_{aa} & (g_{ab}\cos\theta_1 + g_{ac}\sin\theta_1) & (g_{ac}\cos\theta_1 - g_{ab}\sin\theta_1) \\ (g_{ab}\cos\theta_1 + g_{ac}\sin\theta_1) & (g_{bb}\cos^2\theta_1 + g_{cc}\sin^2\theta_1 + 2g_{bc}\sin\theta_1\cos\theta_1) & ((g_{cc} - g_{bb})\sin\theta_1\cos\theta_1 + g_{bc}(\cos^2\theta_1 - \sin^2\theta_1)) \\ (g_{ac}\cos\theta_1 - g_{ab}\sin\theta_1) & ((g_{cc} - g_{bb})\sin\theta_1\cos\theta_1 + g_{bc}(\cos^2\theta_1 - \sin^2\theta_1)) & (g_{bb}\sin^2\theta_1 + g_{cc}\cos^2\theta_1 - 2g_{bc}\sin\theta_1\cos\theta_1) \end{bmatrix} \quad (3.61)$$

şeklinde ifade edilir. Burada;

$$\begin{aligned} g_{xx}(\theta_1) &= g_{aa} \\ g_{xy}(\theta_1) &= g_{ab}\cos\theta_1 + g_{ac}\sin\theta_1 \\ g_{yx}(\theta_1) &= g_{ab}\cos\theta_1 + g_{ac}\sin\theta_1 \\ g_{xz}(\theta_1) &= g_{ac}\cos\theta_1 - g_{ab}\sin\theta_1 \\ g_{zx}(\theta_1) &= g_{ac}\cos\theta_1 - g_{ab}\sin\theta_1 \\ g_{yy}(\theta_1) &= g_{bb}\cos^2\theta_1 + g_{cc}\sin^2\theta_1 + 2g_{bc}\sin\theta_1\cos\theta_1 \\ g_{yz}(\theta_1) &= (g_{cc} - g_{bb})\sin\theta_1\cos\theta_1 + g_{bc}(\cos^2\theta_1 - \sin^2\theta_1) \\ g_{zy}(\theta_1) &= (g_{cc} - g_{bb})\sin\theta_1\cos\theta_1 + g_{bc}(\cos^2\theta_1 - \sin^2\theta_1) \\ g_{zz}(\theta_1) &= g_{bb}\sin^2\theta_1 + g_{cc}\cos^2\theta_1 - 2g_{bc}\sin\theta_1\cos\theta_1 \end{aligned} \quad (3.62)$$

tensör elemanlarıdır. Manyetik alan z doğrultusunda iken $g^2 = g_{xz}^2 + g_{yz}^2 + g_{zz}^2$ dir.

Buna göre kristal x eksenini etrafında θ_1 kadar döndürülürse;

$$g^2(\theta_1) = P_1\cos^2\theta_1 + Q_1\sin^2\theta_1 - 2R_1\sin\theta_1\cos\theta_1 \quad (3.63)$$

elde edilir. Burada

$$\begin{aligned} P_1 &= g_{ac}^2 + g_{bc}^2 + g_{cc}^2 \\ Q_1 &= g_{ab}^2 + g_{bb}^2 + g_{bc}^2 \\ R_1 &= g_{ab}g_{ac} + g_{bb}g_{bc} + g_{bc}g_{cc} \end{aligned} \quad (3.64)$$

şeklinde dir. Diğer iki eksen etrafındaki dönmeler için benzer ifadeler türetilir. Manyetik alan sırasıyla zx ve xy düzlemlerinde kalırken y ve z eksenleri etrafında θ_2 ve θ_3 kadar dönüldüğünde $g^2(\theta_2)$ ve buna bağlı olarak P_2 , Q_2 ve R_2 değerleri, $g^2(\theta_3)$ ve buna bağlı olarak da P_3 , Q_3 ve R_3 değerleri aşağıdaki gibi belirlenir.

$$g^2(\theta_2) = P_2\cos^2\theta_2 + Q_2\sin^2\theta_2 - 2R_2\sin\theta_2\cos\theta_2$$

$$\begin{aligned}
P_2 &= g_{aa}^2 + g_{ab}^2 + g_{ac}^2 \\
Q_2 &= g_{ac}^2 + g_{bc}^2 + g_{cc}^2 \\
R_2 &= g_{aa}g_{ac} + g_{ab}g_{bc} + g_{ac}g_{cc}
\end{aligned} \tag{3.65}$$

$$\begin{aligned}
g^2(\theta_3) &= P_3 \cos^2 \theta_3 + Q_3 \sin^2 \theta_3 - 2R_3 \sin \theta_3 \cos \theta_3 \\
P_3 &= g_{ab}^2 + g_{bb}^2 + g_{bc}^2 \\
Q_3 &= g_{aa}^2 + g_{ab}^2 + g_{ac}^2 \\
R_3 &= g_{aa}g_{ab} + g_{ab}g_{bb} + g_{ac}g_{bc}
\end{aligned} \tag{3.66}$$

Buradan da görüldüğü gibi P_i ve Q_i ' ler birbirinden bağımsız değildir.

$$P_1 = Q_2, \quad P_2 = Q_3, \quad P_3 = Q_1 \tag{3.67}$$

şeklinde birbirlerine bağımlıdır. $\bar{g}^2$ matrisi tekrar yazılacak olursa;

$$\bar{g}^2 = \begin{bmatrix} g_{aa} & g_{ab} & g_{ac} \\ g_{ab} & g_{bb} & g_{bc} \\ g_{ac} & g_{bc} & g_{cc} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{aa} & g_{ab} & g_{ac} \\ g_{ab} & g_{bb} & g_{bc} \\ g_{ac} & g_{bc} & g_{cc} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} P_2 = Q_3 & R_3 & R_2 \\ R_3 & P_3 = Q_1 & R_1 \\ R_2 & R_1 & P_1 = Q_2 \end{bmatrix} \tag{3.68}$$

şeklinde olur. Yani $\bar{g}^2$ matrisi P_i , Q_i ve R_i parametrelerinin tanımlanması ile bulunur. Bu matris, doğrultu kosinüsleri matrisi kullanılarak köşegen hale getirilir.

$$\vec{n}^t \bar{g}^2 \vec{n} = \begin{bmatrix} g_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & g_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3^2 \end{bmatrix} \tag{3.69}$$

köşegen üstündeki elemanlar matrisin esas değerlerdir. $\bar{g}$ matrisini köşegen hale getiren aynı dönüşüm matrisidir. Yani;

$$\vec{n}^t \bar{g} \vec{n} = \begin{bmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3 \end{bmatrix} \tag{3.70}$$

şeklindedir. Buradaki $\vec{n}$ matrisi laboratuvar sistemi (x, y, z) ile kristalin esas eksenleri (x', y', z') arasındaki yön kosinüsleridir. Böylece esas eksen sistemindeki $\bar{g}$ tensörü ve laboratuvar eksenleri ile esas eksenler arasındaki açıları gösteren yön kosinüsleri matrisi olan $\vec{n}$ bulunmuş olur.

Diagonal hale gelmiş $\bar{g}^2$ tensöründe ki g_1, g_2 ve g_3 , $\bar{g}$ tensörünün esas eksen değerleridir. g_1, g_2 ve g_3 nin ortalaması izotropik g değerini verir.

$$g_{izo} = \frac{1}{3}(g_1 + g_2 + g_3) \quad (3.71)$$

Şayet $g_1 = g_2 = g_3$ ise $\bar{g}$ tensörü izotropiktir denir. Kristal eksenini ile manyetik alanın yönünün paralel olduğu durumda ki g değeri $g_{||}$ olarak, kristal eksenini ile manyetik alan yönünün dik olduğu durumda ki g değeri de $g_{\perp}$ olarak adlandırılırsa, $g_3 = g_{||}$ ve $g_1 = g_2 = g_{\perp}$ durumuna eksensel simetrik durum denir.

3.1.5. Aşırı ince yapı yarılması

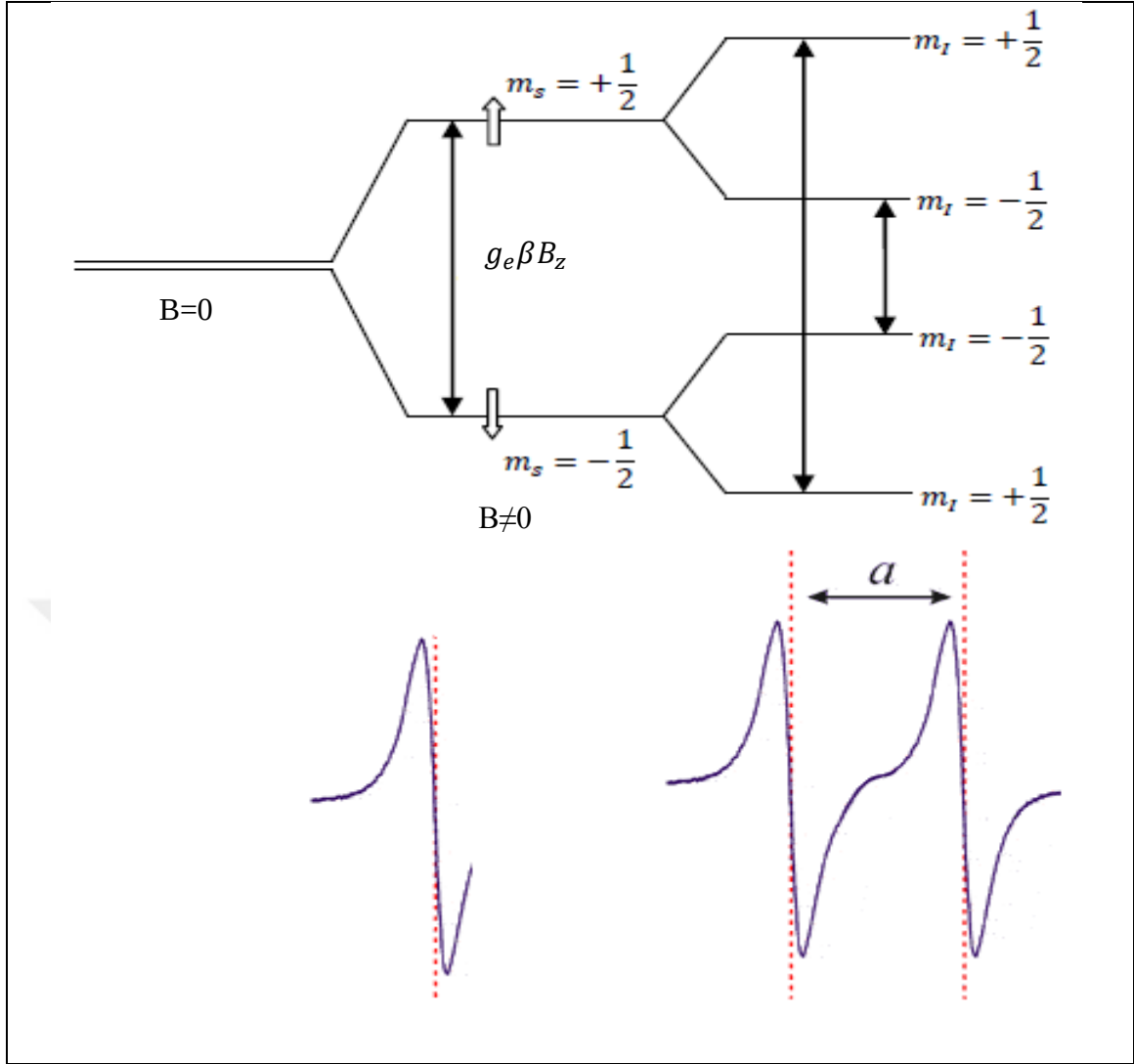
Aşırı ince yapı terimi eşleşmemiş elektron ile çekirdek spin kuantum sayısı sıfırdan farklı olan ($I \neq 0$) bir çekirdeğin etkileşimi hakkında bilgi vermektedir. Spin kuantum sayısı sıfırdan farklı olan çekirdek bir manyetik momente sahiptir dolayısıyla bu manyetik moment yakınında bulunan eşleşmemiş elektron üzerinde bir manyetik alan oluşturur. Böylece eşleşmemiş elektrona sadece dış manyetik alan etki etmez, aynı zamanda çekirdeğin oluşturduğu manyetik alan da etki eder. Bu manyetik alan serbest radikalın toplam elektronik yapısına, çekirdeğin manyetik momentine ve çekirdek spininin toplam alan içindeki yönüne bağlıdır. Eşleşmemiş bir elektron sadece dışarıdan uygulanan dış manyetik alan ile etkileşseydi EPR spektrumunda tek bir çizgi gözlenirdi ki bu spektrumdan da sadece paramanyetik yapının g değeri hakkında bilgi edinilirdi. Bir dış manyetik alan içinde bulunan paramanyetik merkezin çiftelenmemiş elektronuna etkiyen etkin (toplam) manyetik alan;

$$\vec{B}_{etkin} = \vec{B}_d + \vec{B}_c \quad (3.72)$$

şeklinde verilir. Burada B_d dışarıdan uygulanan manyetik alanı, B_c ise çekirdeğin oluşturduğu manyetik alanı göstermektedir. Çekirdek spini açısal momentumu $\vec{I}$ olan bir sistem için çekirdek manyetik momenti $\vec{\mu}_I = g_N \mu_N \vec{I}$ eşitliği ile verilir. Burada g_N çekirdek spektroskopik yarıma çarpanı, μ_N ise çekirdek Bohr manyetonu olarak adlandırılır. Çekirdek spin açısal momentumunun büyüklüğü olan I kuantumludur ve

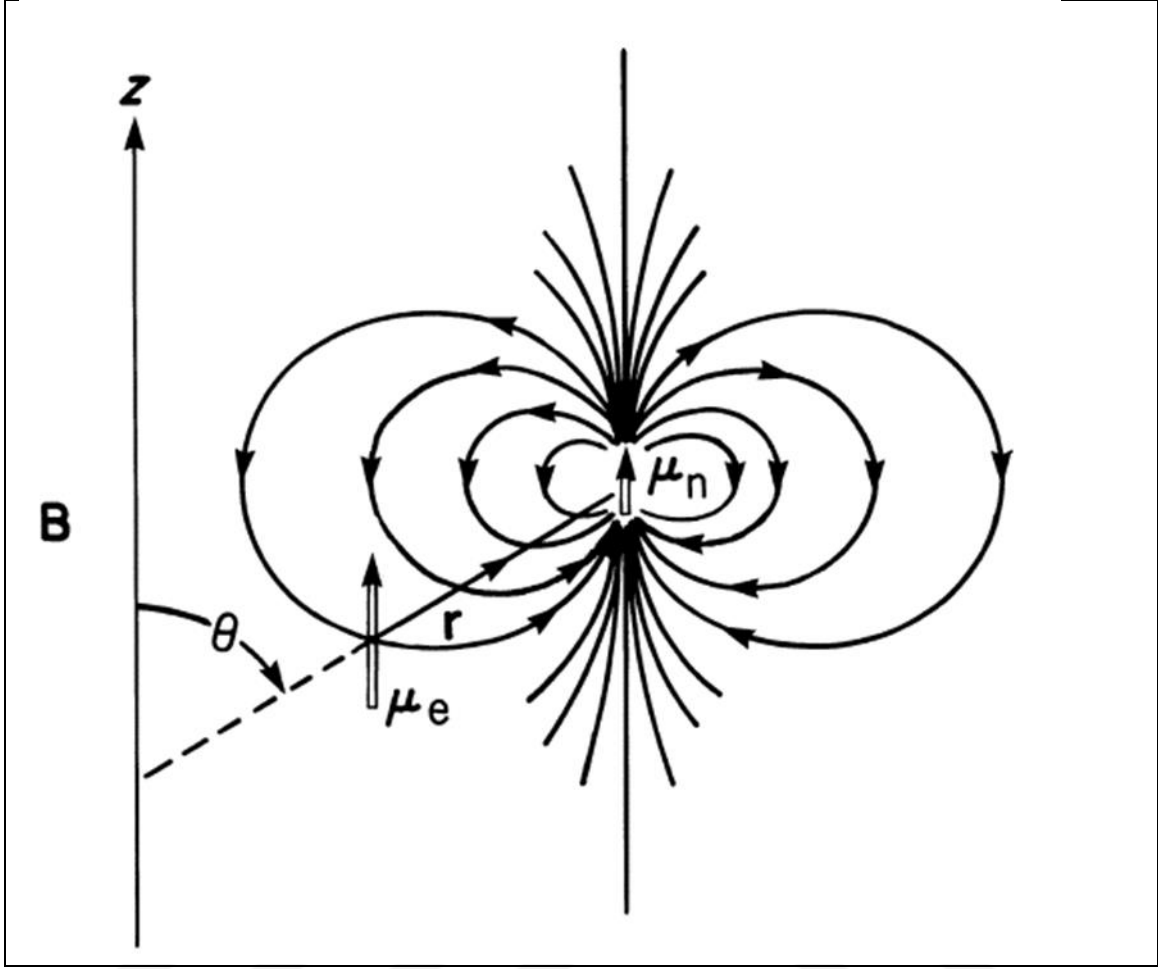
$$|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (3.73)$$

ile hesaplanır. Burada I çekirdek spin kuantum sayısıdır. Çekirdek spin açısal momentumunun düzgün bir manyetik alan içindeki yönelimlerinin sayısı uzay kuantumlanmasına göre sınırlıdır. Bu uzay kuantumlanmasın da çekirdek spin açısal momentumunun yönelimleri m_I çekirdek spin manyetik kuantum sayısı ile sınırlanır. Burada m_I ; $-I, \dots, 0, \dots, +I$ değerlerini alır ve alabileceği değer sayısı $(2I+1)$ tanedir. Buna bağlı olarak çekirdeğin oluşturduğu yerel manyetik alan (yani çekirdek manyetik momenti) da $(2I+1)$ tane değer alacaktır. Bunun sonucu olarak da EPR spektrumundaki rezonans çizgileri de $(2I+1)$ tane çizgiye yarılacaktır.



Şekil 3.7 Çekirdek spini $I = 1/2$ olan sisteme dışarıdan bir alan uygulandığında eşlenmemiş elektronun manyetik alan içindeki geçişine karşılık gelen EPR piki ve eşlenmemiş elektronun çekirdek spini $I=1/2$ çekirdek ile etkileşmesine karşılık gelen pikler

Aşırı ince yapı etkileşmesi izotropik ve anizotropik olmak üzere iki türdür. Manyetik sistemlerde aşırı ince yapı yarılmasının iki temel kaynağı vardır. Bunlardan bir tanesi elektronun çekirdek üzerinde bulunma olasılığının bir ölçüsüdür ki bu etkileşmeye Fermi-Kontakt etkileşmesi denir. Bu etkileşim yönetime bağlı değildir ve izotropik etkileşim olarak da adlandırılır. Diğeri de Şekil 3.8’ de şematik olarak tasvir edildiği gibi eşlenmemiş elektronun manyetik dipolü ile çekirdeğin manyetik dipolü arasındaki dipol-dipol etkileşmesidir ki buna da anizotropik etkileşim denir. Bu etkileşim yönetime bağlıdır.



Şekil 3.8 Bir çekirdek spini ve bir elektron spininden kaynaklanan $\vec{\mu}_n$, ve $\vec{\mu}_e$ manyetik dipol momentlerinin bir manyetik alan içindeki etkileşiminin şematik gösterimi

3.1.5.a. İzotropik aşırı ince yapı etkileşmesi

Çekirdek spini sıfırdan farklı bir çekirdek ile çiftlenmemiş bir elektron arasındaki yönelime bağlı olmayan etkileşmeye Fermi etkileşmesi ya da izotropik aşırı ince yapı etkileşmesi denir. Fermi etkileşmesinin oluşabilmesi için elektronun çekirdeğin üzerinde bulunma ihtimalinin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu şarta uyan orbital sadece s atomik orbitalidir. p, d ve f atomik orbitalleri bu şartı sağlamaz çünkü bu orbitaller çekirdekte düğümlere sahiptirler dolayısıyla bu orbitaller için elektronun çekirdeğin üzerinde bulunma olasılığı sıfırdır. p, d ve f moleküler orbitalleri için bu durum söz konusu değildir çünkü p, d ve f moleküler orbitalleri oluşurken s moleküler orbitali diğer orbitallere karışır.

Tek elektronlu bir sistem için Fermi etkileşme Hamiltoniyeni,

$$\mathcal{H}_f = -\frac{8\pi}{3} \vec{\mu}_N \vec{\mu}_e |\psi(0)|^2 \quad (3.74)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $|\psi(0)|^2$ elektronun çekirdek üzerinde bulunma olasılığıdır.

Elektron ve çekirdeğin manyetik dipol moment ifadeleri olan $\vec{\mu}_e = -g_e \beta_e \vec{S}$ ve $\vec{\mu}_N = g_N \beta_N \vec{I}$ bağıntılarını (3.74) ifadesinde yerine yazılırsa;

$$\mathcal{H}_f = \frac{8\pi}{3} g_e g_N \beta_e \beta_N |\psi(0)|^2 \vec{S} \vec{I} \quad (3.75)$$

şekline dönüşür. Şayet sabitler a , gibi bir ifade ile gösterilecek olursa;

$$\mathcal{H}_f = a \vec{S} \vec{I} \quad (3.76)$$

yazılır. Burada a : izotropik aşırı ince yapı etkileşme (Fermi etkileşme) sabitidir. $|\psi(0)|^2$ ise elektronun çekirdek üzerinde bulunma olasılığıdır.

3.1.5.b. Anizotropik aşırı ince yapı etkileşmesi

Dipolar etkileşmeden kaynaklanan aşırı ince yapı etkileşimini incelemek için iki spin sistemi olarak düşünülen çekirdek ve elektron arasındaki etkileşim göz önüne alınabilir. Çekirdek sahip olduğu manyetik momentten dolayı elektron üzerinde bir manyetik alan oluşturur. Oluşan bu manyetik alan;

$$B_d = \frac{3(\vec{\mu} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}}{r^3} = \frac{3g_N \beta_N (\vec{I} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{g_N \beta_N \vec{I}}{r^3} \quad (3.77)$$

şeklinde yazılır. Oluşan bu manyetik alan ile elektron etkileştiğinde sistemin enerjisi,

$$E = -\vec{B}_d \cdot \vec{\mu} = g g_N \beta \beta_N \left[\frac{3(\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{(\vec{I} \cdot \vec{S})}{r^3} \right] \quad (3.78)$$

şeklinde yazılır. Gerekli işlemler yapıldığında enerji ifadesi,

$$E = g g_N \beta \beta_N \hat{I} \cdot \bar{\bar{A}}^d \cdot \hat{S} \quad (3.79)$$

şekline dönüşür. Dipolar aşırı ince yapı tensörü $\bar{\bar{A}}^d$ ile gösterilir ve ;

$$\bar{\bar{A}}^d = \begin{bmatrix} 3x^2 - r^2 & 3xy & 3xz \\ 3xy & 3y^2 - r^2 & 3yz \\ 3xz & 3yz & 3z^2 - r^2 \end{bmatrix} \quad (3.80)$$

olarak verilir. Bu tensöre ait elemanlar ise,

$$\bar{\bar{A}}_{ii}^d = g g_N \beta \beta_N \left\langle \frac{3i^2 - r^2}{r^5} \right\rangle \quad (i = x, y, z) \quad (3.81)$$

$$\bar{\bar{A}}_{ij}^d = g g_N \beta \beta_N \left\langle \frac{3ij}{r^5} \right\rangle \quad (i, j = x, y, z) \quad (3.82)$$

şeklinde yazılabilir. $\bar{\bar{A}}^d$ tensörü simetrik ve gerçektir. Tensörün izi sıfırdır ve tensör köşegen hale getirildiğinde tensörün izi yine sıfır olur. Bu durum da dipolar etkileşimin ortalaması da sıfır olur. Sıvı ve gaz halinde alınacak EPR spektrumlarında dipolar kısım gözlemlenemez çünkü sıvı ve gaz halinde hızlı ve gelişigüzel hareketler olduğu için dipolar etkileşmenin ortalaması sıfır olur. Aşırı ince yapı etkileşmesi için Hamiltoniyen, Fermi Kontak etkileşme ifadesinin ve dipolar etkileşme ifadesinin toplamıdır. Yani;

$$\mathcal{H} = \vec{S} \cdot \bar{\bar{A}}^d \cdot \vec{I} + a \cdot \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (3.83)$$

şeklinde yazılır. Burada $\bar{\bar{A}} = a\bar{\bar{u}} + \bar{\bar{A}}^d$ ifadesi toplam aşırı ince yapı yarıllama etkileşme tensörüdür ve $\bar{\bar{u}}$ da birim tensördür. (3.83) deki ifade daha açık yazılırsa,

$$\mathcal{H} = \begin{bmatrix} S_x & S_y & S_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (AA)_{xx} & (AA)_{xy} & (AA)_{xz} \\ (AA)_{yx} & (AA)_{yy} & (AA)_{yz} \\ (AA)_{zx} & (AA)_{zy} & (AA)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \quad (3.84)$$

şekline dönüşür. Buna göre;

$$\bar{\bar{A}}^2 = (\bar{\bar{A}}^t \cdot \vec{n})^t \cdot (\bar{\bar{A}}^t \cdot \vec{n}) = \vec{n}^t \cdot (\bar{\bar{A}} \cdot \bar{\bar{A}}^t) \cdot \vec{n} \quad (3.85)$$

şeklinde yazılabilir. Matris formu ise;

$$A^2(\theta, \phi) = [C_x \quad C_y \quad C_z] \begin{bmatrix} (AA)_{xx} & (AA)_{xy} & (AA)_{xz} \\ (AA)_{yx} & (AA)_{yy} & (AA)_{yz} \\ (AA)_{zx} & (AA)_{zy} & (AA)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_x \\ C_y \\ C_z \end{bmatrix} \quad (3.86)$$

şeklindedir. Bu matrisin açık ifadesi;

$$\begin{aligned} A^2(\theta, \phi) = & (AA)_{xx} \sin^2 \theta \cos^2 \phi + 2(AA)_{xy} \sin^2 \theta \cos \phi \sin \phi \\ & + 2(AA)_{yy} \sin^2 \theta \sin^2 \phi + 2(AA)_{xz} \cos \theta \sin \theta \cos \phi \\ & + (AA)_{zz} \cos^2 \theta + 2(AA)_{yz} \cos \theta \sin \theta \sin \phi \end{aligned} \quad (3.87)$$

şeklindedir. $\bar{\bar{A}}^2$ tensörü uygun bir benzerlik dönüşümü kullanılarak diagonal hale getirilebilir. Diagonal $\bar{\bar{A}}^2$ tensörü $\bar{\bar{A}}^{2^{diag}}$ şeklinde gösterilirse ve benzerlik dönüşüm matrisi de R ile gösterilirse ;

$$(\bar{\bar{A}}^2)^{diag} = R \cdot (\bar{\bar{A}}^2) \cdot R^T \quad (3.88)$$

olur ve matris formu da;

$$(\bar{\bar{A}}^2)^{diag} = \begin{bmatrix} (AA)_x & 0 & 0 \\ 0 & (AA)_y & 0 \\ 0 & 0 & (AA)_z \end{bmatrix} \quad (3.89)$$

şeklinde verilir. Burada $(AA)_i = a\bar{\bar{u}} + \bar{\bar{A}}^d$ dir. Buna göre $\bar{\bar{A}}$ tensörünün izotropik ve dipolar bileşenleri bulunabilir.

$$\bar{A} = \begin{bmatrix} A_1 & 0 & 0 \\ 0 & A_2 & 0 \\ 0 & 0 & A_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 & 0 & 0 \\ 0 & a_2 & 0 \\ 0 & 0 & a_3 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} A_1^d & 0 & 0 \\ 0 & A_2^d & 0 \\ 0 & 0 & A_3^d \end{bmatrix} \quad (3.90)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitliğin sağındaki ilk matris *Fermi Kontak etkileşmesini* gösterirken ikinci matris ise *dipolar etkileşmeyi* göstermektedir.

Aşırı ince yapı yarılmasının esas eksen bileşenlerinin değerlerine göre oluşacak spektrumlar için üç farklı durum gözlenir.

- Birinci durum da $A_x = A_y = A_z$ dir. Bu durumda $\bar{A}$ tensörü izotropiktir.
- İkinci durumda ise $A_x = A_y \neq A_z$ dir. Bu durum eksensel simetrik olarak adlandırılır. $A_x = A_y = A_{\perp}$ ve $A_z = A_{\parallel}$ tir. Bu durumda izotropik A değeri;

$$A_{izo} = \frac{1}{3}(A_{\parallel} + 2A_{\perp}) \quad (3.91)$$

şeklinde hesaplanır.

- Üçüncü durumda ise $A_x \neq A_y \neq A_z$ dir. Bu durum anizotropik durumdur. Ortorombik yapılarda gözlenir.

3.1.6. Aşırı ince yapı yarılması ve EPR' de çizgi sayısı

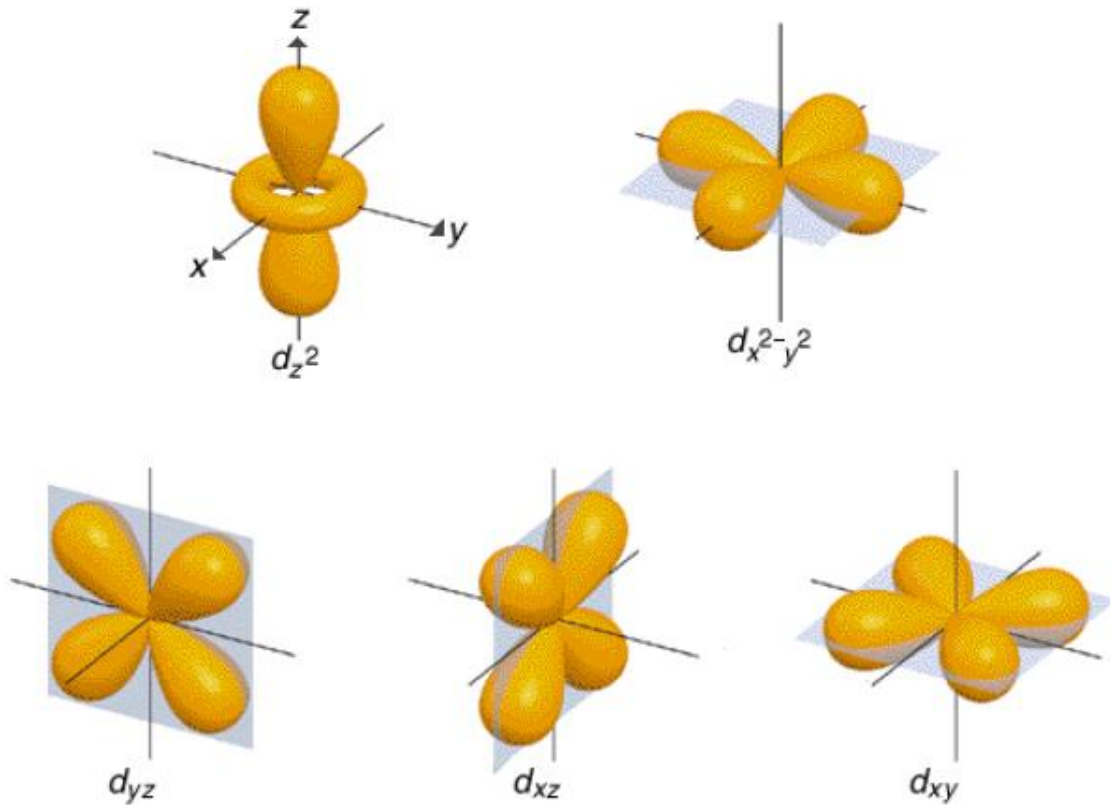
Çekirdek spin kuantum sayısı I olan bir çekirdek ile çiftlenmemiş elektronun etkileşimi sonucunda EPR spektrumunda $2I + 1$ tane pik gözlenir. Bu piklerin şiddet dağılımı da özdeşdir. Şayet elektron özdeş olan N tane çekirdek ile etkileşirse $2NI + 1$ tane pik gözlenir ki bu piklerin şiddetleri özdeş değildir. Çiftlenmemiş elektron, yapıda çekirdek spin kuantum sayısı sıfırdan farklı bir çekirdek grubu ile de etkileşiyorsa EPR spektrumunda görülecek çizgi sayısı $(2N_1I_1 + 1) \cdot (2N_2I_2 + 1)$ formülü ile verilir.

3.2. Geçiş Metal Kompleksleri ve Kristal Alan Teorisi

Kristal alan teorisi elektrostatik yaklaşımın birçok varsayımını dikkate alarak geçiş metal komplekslerine ait spektroskopik özelliklerin açıklanmasında kullanılır. Elektrostatik yaklaşımda metal atomu ile ligandlar arasındaki bağ tamamen iyonik varsayıldığı için metal komplekslerin kararlılığını açıklamak için elektrostatik yaklaşım

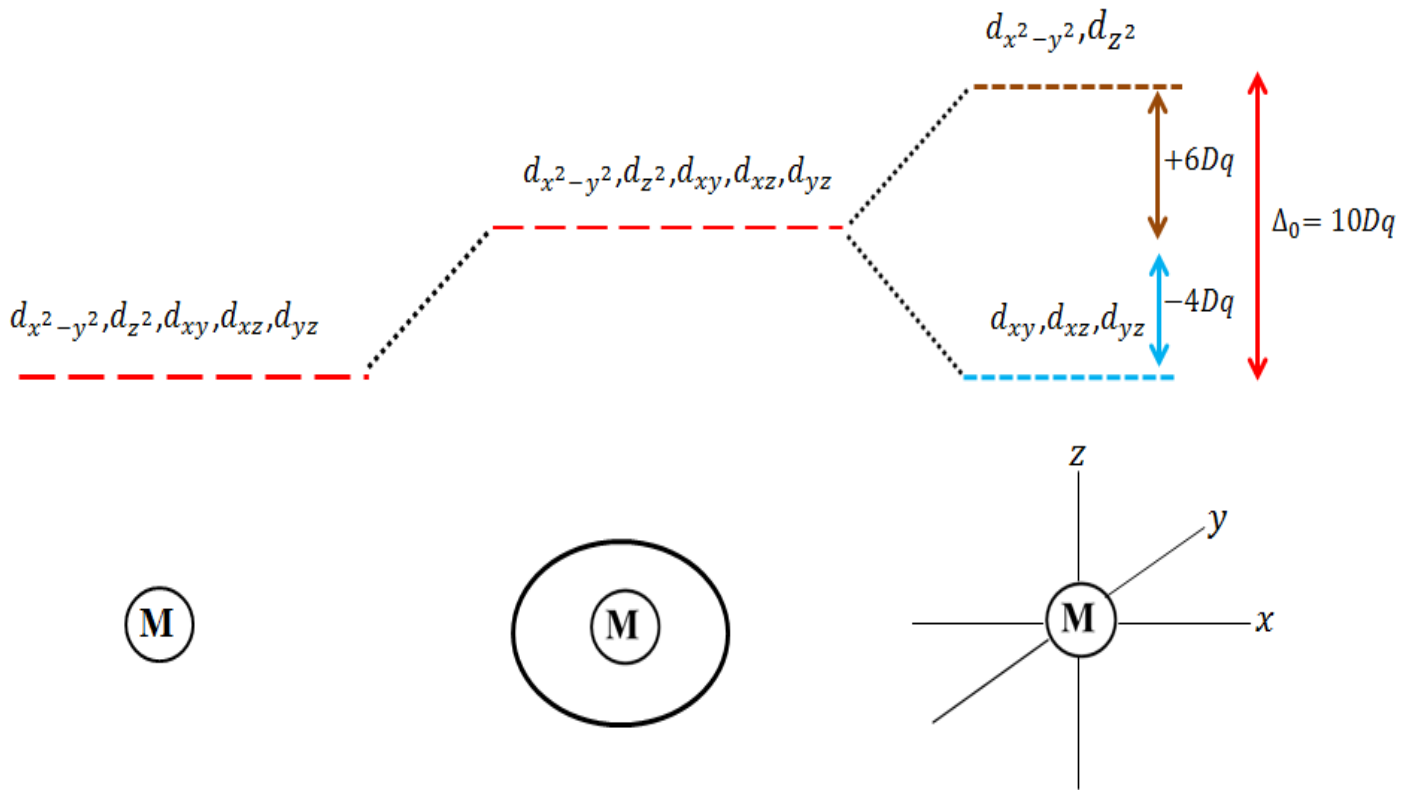
yeterli değildir. Kristal alan teorisinin elektrostatik yaklaşımdan farkı, d orbitallerinin farklı enerji seviyelerine yarıldığını önermesidir. H. Bethe' nin 1929 da (Bethe, 1929) kristal örgü içine konulan bir iyonun d orbitallerinin örgünün simetrisine bağlı olarak farklı enerji düzeylerine yarılabacağını söyleyerek kristal alan teorisini ortaya çıkarmıştır. Kristal alan teorisine göre merkezde bulunan iyon yani metal iyonu pozitif bir nokta yük olarak, çevresindeki ligandlar ise negatif nokta yükler olarak düşünülür. Metal ile ligandlar arasındaki etkileşme tamamen elektrostatik bir etkileşmedir. Böyle bir durumda merkez atom, ligandları çekerken ligandlar birbirlerini iterler. Kristal alan teorisi ile metal komplekslerin manyetik özellikleri, kararlılıkları, geometrik yapıları ve elektronik spektrumları izah edilebilir (Tunalı ve Özkar, 2007).

Kristal alan kuramında ligandlar noktasal yükler olarak düşünüldüğü için ligandların içyapılarının önemi yoktur. Merkez atomun yani metalin d orbitalinde bulunan elektronlar arasındaki itme ile eksi yüklü nokta yüklerin oluşturduğu elektrik alan, d orbitallerinin bağl enerjilerini açıklayan tek etkileşmedir. Bu etkileşmenin d orbitallerine nasıl etki edeceğini anlayabilmek için d orbitallerinin uzaydaki yönelimlerini bilmek gerekir. Şekil 3.9' da bu yönelimler gösterilmiştir.



Şekil 3.9 d orbitallerinin şematik gösterimi
(www.chem.ufl.edu/.../lectures/lec_10.html)

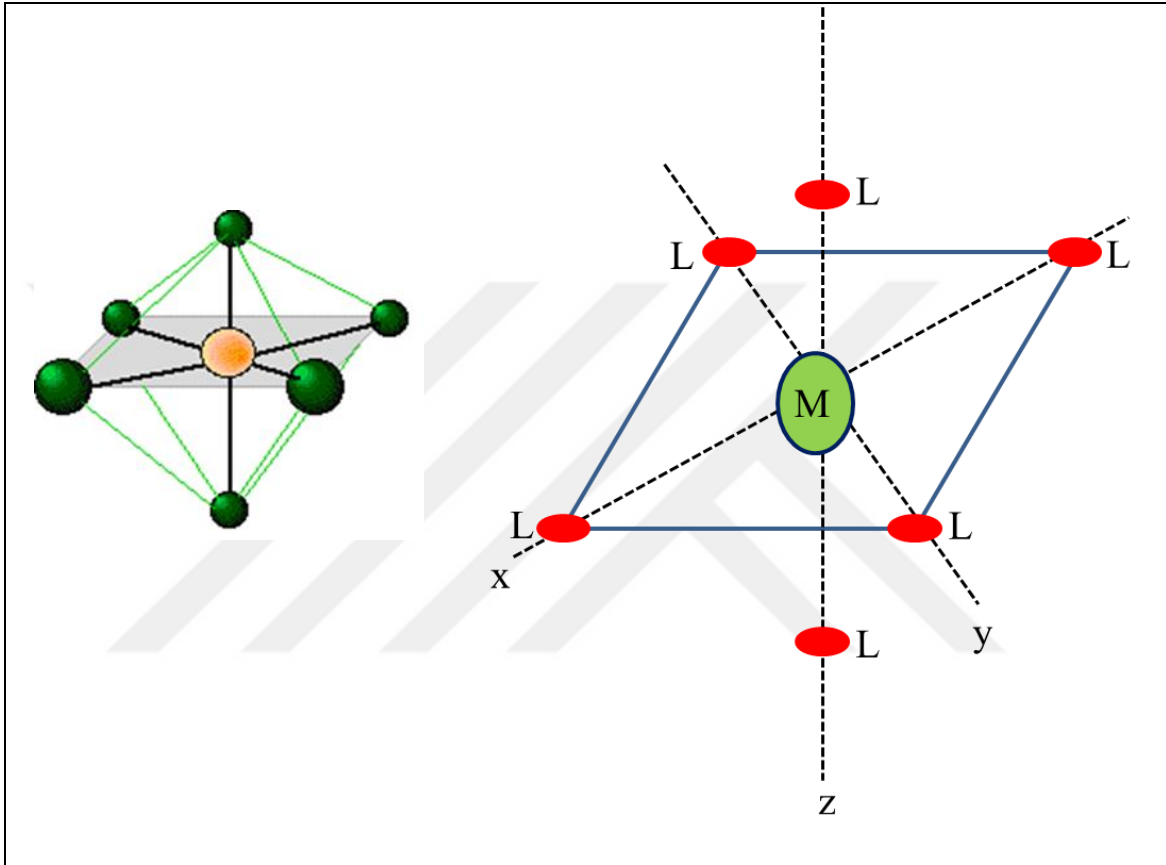
Şekil 3.9' a göre d_z^2 ve $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri koordinat eksenı boyunca yönelirken d_{yz} , d_{xz} ve d_{xy} orbitalleri eksenlerin açıortayları boyunca yönelmektedir. (Tunalı ve Özkar, 2007). Yalıtılmış bir geçiş metal iyonu için bu beş orbital aynı enerjilidir. Artı yüklü metal iyonu sonsuz sayıda eksi yükün oluşturduğu küresel bir elektrik alanının merkezine bulunduğunda, metal iyonundaki d orbitallerinde bulunan elektronlar küresel elektrik alanından etkilenirler. Bu elektrostatik etkileşmeye bağlı olarak d orbitallerinin enerjileri yükselir. Küresel elektrik alanına bağlı olarak beş adet d orbitalinde enerjileri eşit olarak yükselecektir. Ancak d orbitalleri küresel simetriden daha düşük simetrlili bir elektrik alanı ile etkileşirse d orbitallerinin enerjilerindeki yükselmeler farklı olacaktır. Bu üç durum Şekil 3.10' da gösterilmektedir. Geçiş metallerinin bir çoğu ligandlarla dört veya altı bağ yaptığı için genelde oluşacak komplekslerin yapıları; oktahedral kompleks, tetrahedral kompleks ve kare düzlem kompleksidir. Şimdi geçiş metallerinin ligandlar ile oluşturduğu altılı ve dörtlü kompleks yapıları inceleyelim.



Şekil 3.10 Merkez atomunun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi: a) hiçbir alanın bulunmadığı yalıtılmış atomda, b) küresel alanda, c) düzgün sekizyüzlü alanda (Tunalı ve Özkar, 2007)

3.2.1. Oktohedral kompleksler

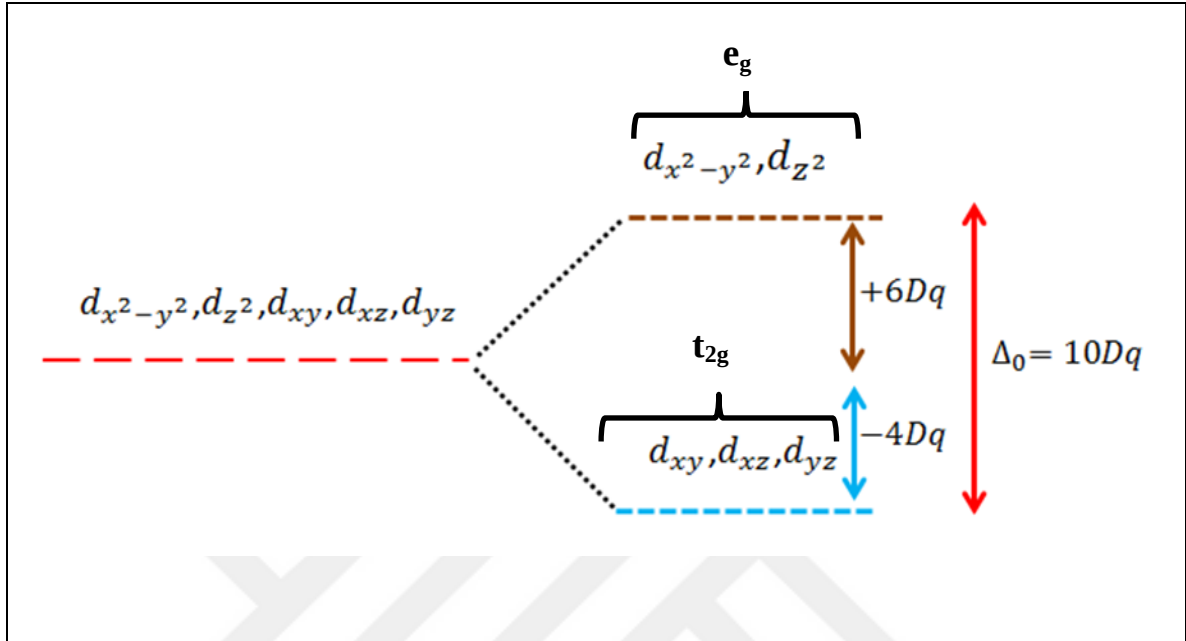
Oktohedral bir komplekste, pozitif nokta yük düzgün sekiz yüzlünün merkezinde bulunurken, altı adet negatif nokta yüklü ligand ise düzgün sekiz yüzlünün köşelerinde bulunurlar (Şekil 3.11).



Şekil 3.11 Oktohedral simetrisinin şematik gösterimi
<http://trilestarisman1kbn.blogspot.com.tr/2012/06/bentuk-molekul.html>,
<http://www.nafiun.com/2013/06/pengertian-gaya-antar-molekul-struktur.html>

Bir düzgün sekiz yüzlü, metal atomu koordinat sisteminin orijininde olacak şekilde yerleştirildiğinde ligandlar da x , y ve z eksenleri üzerine gelecek şekilde yerleştiklerinde bir oktehedral kristal alanı oluşur. Buna göre Şekil 3.9. göz önüne alındığında eksenler üzerinde dilimlere sahip olan $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitalleri ligandlar ile doğrudan etkileştikleri için enerjileri küresel simetrik duruma göre artacaktır. Eksenler üzerinde dilimleri olmayan d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri ligandlar ile doğrudan etkileşmediği için enerjileri küresel simetrik duruma göre azalacaktır. Sonuç olarak iki orbitale ait enerji aynı oranda artarken diğer üç orbitallerin enerjileri de aynı oranda azalmış olacaktır buna bağlı olarak eş enerjilik durumu bozulur. Orbitaller arasındaki

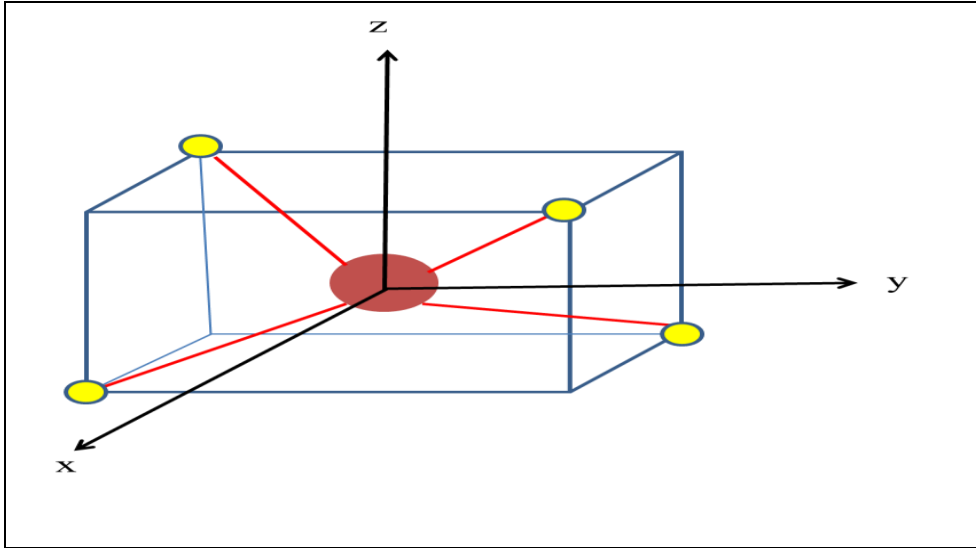
enerji farkı kristal alan yarılmaması olarak adlandırılır. $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitallerine e_g seti, d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} orbitallerine ise t_{2g} seti denir.



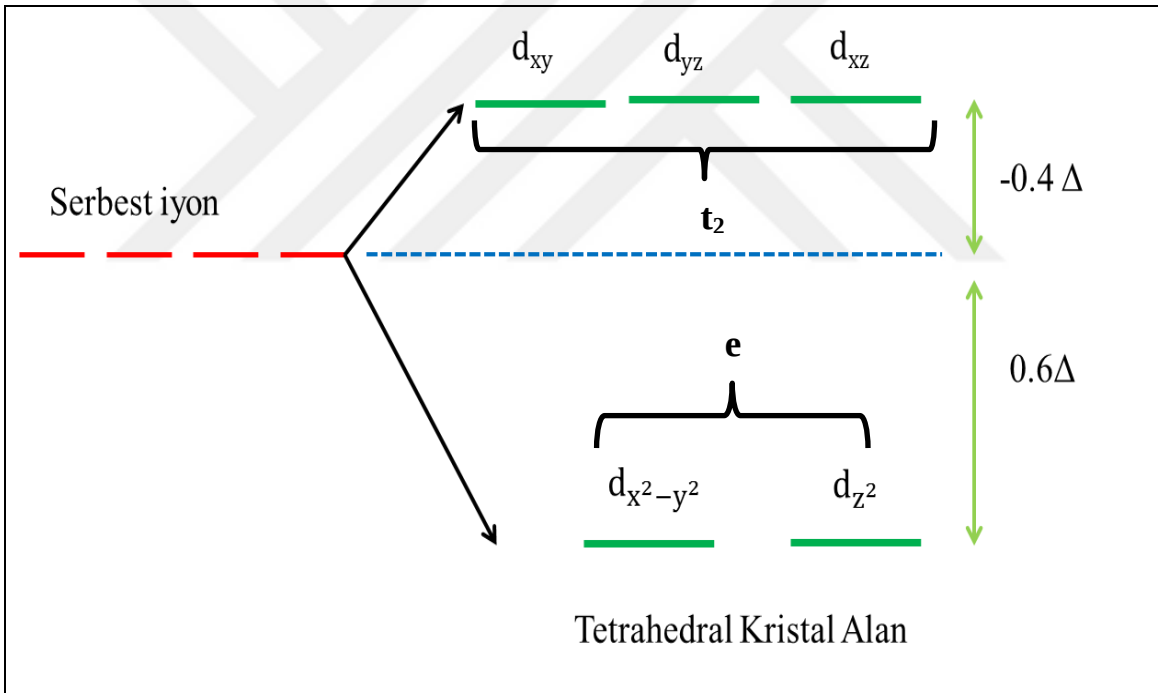
Şekil 3.12 Oktohedral alan içinde orbitallerin enerjilerinin ayrışması

3.2.2. Tetrahedral kompleksler

Tetrahedral komplekslerde merkez atom küpün merkezinde dört ligand ise küpün ardışık dört köşesinde yer alır. Ligandların bulunduğu bu dört köşe birbirleri ile birleştirilecek olursa düzgün dört yüzlü (tetrahedron) bir yapı elde edilir. Geçiş metal iyonunda d orbitallerinden $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitalleri eksenlere d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri ise eksenlerin açıortaylarına yerleştiğinden dolayı küpün dört köşesine yerleşen ligandlar ile hiçbirisi doğrudan etkileşmezler. Tetrahedral kristal alan yarılmaması sonucunda oluşan enerji seviyelerinin dizilimi, oktohedral kristal alan yarılmaması sonucu oluşan enerji seviyelerinin diziliminin tam tersidir. Tetrahedral komplekslerde altı yerine dört ligand bulunması tetrahedral kristal alan yarılmaması enerjisinin oktohedral kristal alan yarılmaması enerjisinden daha düşük olmasına neden olur.



Şekil 3.13. Tetrahedral simetrinin şematik gösterimi

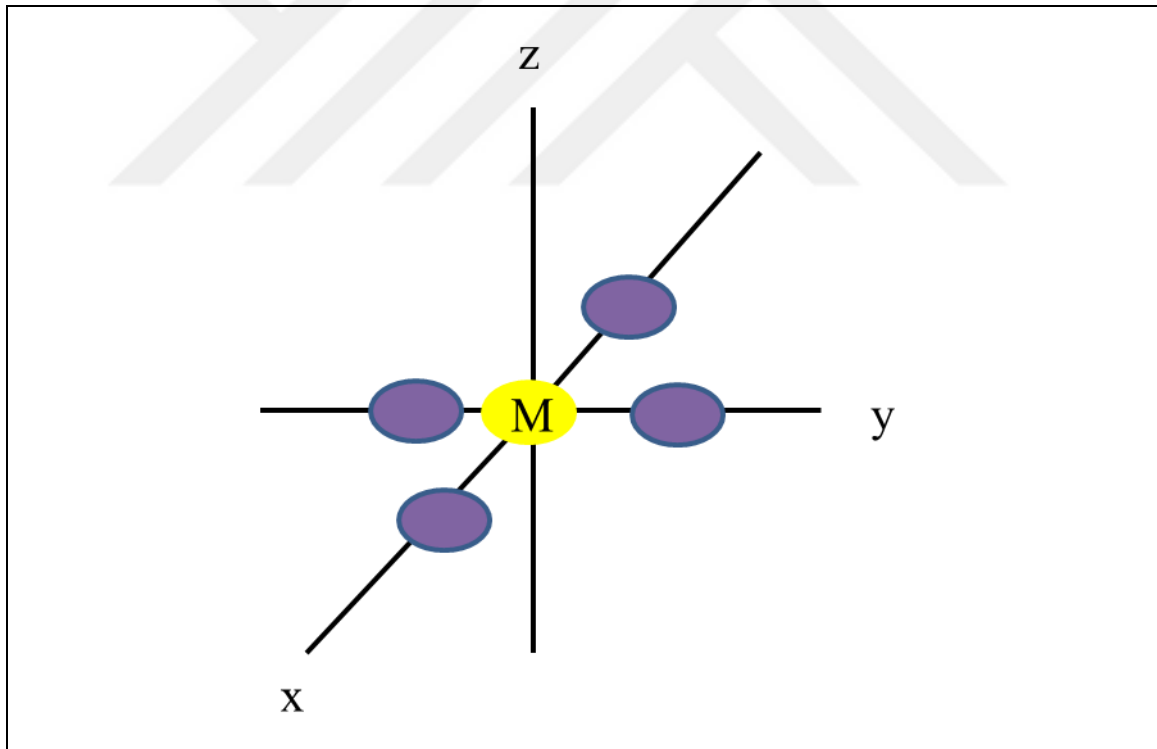


Şekil 3.14. Tetrahedral alanadaki d yörüngelerinin enerji seviyeleri

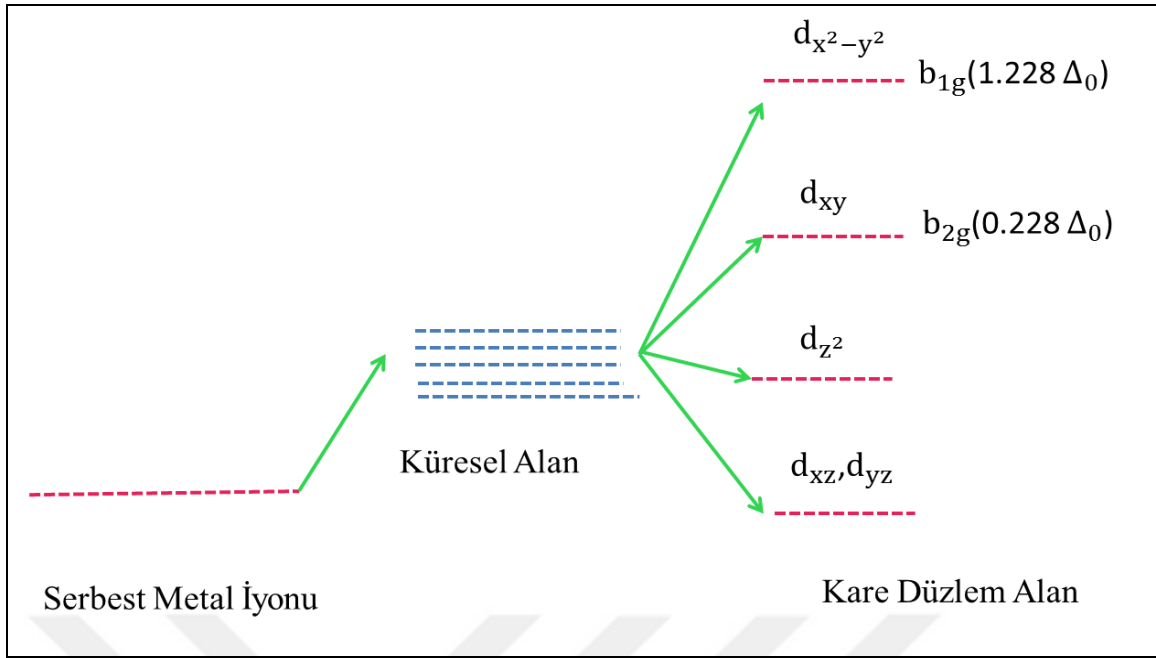
3.2.3. Kare düzlem kompleksler

Kare düzlem kompleks, oktahedral simetrinin d_{z^2} orbitalinin aşırı uzamasına bağlı olarak uzama doğrultusundaki ligandların sonsuza gitmesi ve merkez atomdan kopması ile oluşur. Oktahedral kompleksten kopan ligandlardan sonra geriye kalan yapı kare düzlem kompleksi oluşturur. Şekil 3.15.'ten görüleceği üzere kare düzlem

kompleksin merkezinde metal atomu bulunur ligandlar ise karenin köşelerine yerleşmişlerdir. Buna göre kare düzlem komplekste ligandlar ile en fazla etkileşme $d_{x^2-y^2}$ orbitali ile olacağı için bu orbitalin kristal alandaki enerjisi en yüksek olur. Kare düzlem komplekste Ligandlar x ve y eksenleri üzerinde bulunduğu için d_{xy} orbitalinin ligandlar ile etkileşimi d_{z^2} orbitaline göre daha fazla olacaktır buna bağlı olarak d_{xy} orbitalinin kristal alan yarıлма enerjisi d_{z^2} orbitalinin enerjisinden daha fazla olacaktır. d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri xy düzleminde olmadıkları için ligandlar ile etkileşimleri en az olan orbitaller olacaklardır. Buna bağlı olarak kristal alan yarıлма enerjileri en düşük olacak orbitaller d_{xz} ve d_{yz} orbitalleridir. $d_{x^2-y^2}$ ve d_{xy} orbitalleri arasındaki enerji farkına kare düzlem yarıлма enerjisi denir. Kare düzlem kristal alanı içinde bulunan d orbitallerine ait enerji seviyelerinin ve d orbitallerinin yarılmalarının şematik gösterimi Şekil 3.16.'da verilmektedir.



Şekil 3.15. Kare düzlem kompleksin yapısı



Şekil 3.16. Kare düzlem alanda d orbitallerinin yarılımları ve enerji seviyelerinin şematik gösterimi

3.2.4. Kristal alan simetrilerinde bozulma

Ligandlar geçiş metal iyonlarının atomik yörüngelerini etkileyerek bu atomik yörüngelerin bozulmasına neden olurlar. Bu bozulmaya bağlı olarak bazı orbitallerin dejenereliği ortadan kalkar. Kompleksler yukarıda anlatıldığı gibi oktahedral, tetrahedral ve kare düzlem gibi simetrilerde bulunurlar. Bu simetriler için tetragonal bozunma ya da trigonal bozunma örneklerini verebiliriz. Tetragonal bozunma tetrahedral komplekslerde gözlenir ve tetrahedronun yassılaşması ile oluşan bir bozunmadır. Trigonal bozunma ise oktahedralin birbirine zıt iki yüzünün birbirine yaklaşması ya da uzaklaşması ile oluşur. Oktahedral alanda tetragonal bozunma ise z eksenini boyunca uzama ve kısalma ile oluşur.

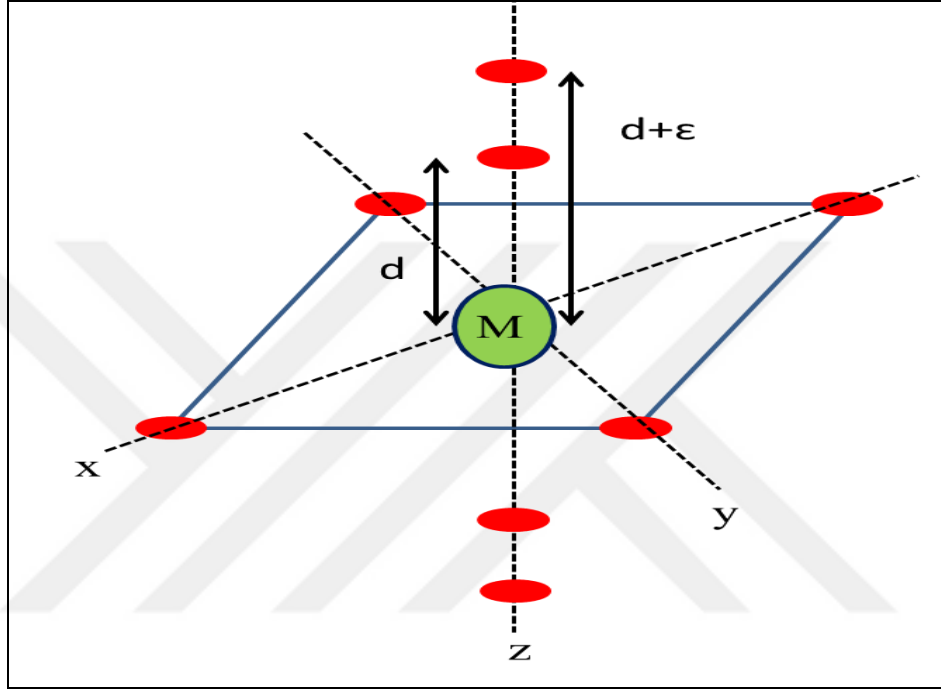
Oktahedral dizilişe sahip altı tane negatif iyonun merkezde bulunan pozitif yüklü metal iyonu ile etkileşme potansiyeli

$$V_{oct}(x, y, z) = \frac{6q}{d} + \frac{35q}{4d^2} \left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5}r^4 \right] \quad (3.92)$$

$$- \frac{21q}{2d^7} [(x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4}(x^2y^4 + x^2z^4 + y^2x^4 + y^2z^4 + z^2x^4 + z^2y^4) - \frac{15}{4}r^6]$$

şeklinde verilir. Tetragonal simetriye sahip bir iyon için Şekil 3.15. ile gösterilen bozulma için kristal alan potansiyeli;

$$V_{ttgl}(x, y, z) = A_t \left[(3z^2 - r^2) + \frac{1}{d^2} \left(\frac{35}{3} z^4 - 10r^2 z^2 + r^4 \right) \right] \quad (3.93)$$



Şekil 3.17 Oktahedral yerleşimde z ekseninde bulunan atomların metal atomundan z ekseni boyunca ϵ kadar uzaklaşması ile oluşan tetragonal bozunma şekli

Tetragonal simetrideki bir iyon için Şekil 3.17.'deki gibi bir bozunmaya uğramış yapının kristal alan potansiyeli;

$$V_{ttgl}(x, y, z) = A_t \left[(3z^2 - r^2) + \frac{1}{d^2} \left(\frac{35}{3} z^4 - 10r^2 z^2 + r^4 \right) \right] \quad (3.94)$$

$$+ B_c \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right)$$

şeklinde yazılır. (3.94) denkleminde $A_t = -3q\epsilon/4$ ve $B_c = 35q/4d^5$ şeklinde hesaplanır. $\epsilon \ll d$ olmak üzere $d + \epsilon$, z ekseni üzerindeki yüklerin metal iyonuna olan uzaklığıdır. Kristal alan potansiyelleri kullanılarak oktahedral ve tetrahedral alanlar için Hamiltoniyen ifadeleri;

$$\mathcal{H}_{oct} = \left\{ \frac{\beta_c}{20} [35l_z^4 - 30l(l+1)l_z^2 + 25l_z^2 - 6l(l+1) + 3l^2(l+1)^2] + \frac{\beta_c}{8} (l_+^4 + l_-^4) \right\} \quad (3.95)$$

$$\mathcal{H}_{ttgl} = \mathcal{H}_{oct} + a_t \{3l_z^2 - l(l+1)\} \quad (3.96)$$

şeklinde yazılabilir. $l=1$ durumuna sahip oktahedral kristal alan içinde bulunan bir iyon için enerji düzeyleri açısal momentum matris elemanlarından rahatlıkla bulunur. Denklem 3.95 göz önüne alındığında ve $l=1$ için oktahedral kristal alan Hamiltoniyeni için matris elemanları hesaplanırsa sonuç sıfır çıkar. Sonuç olarak p durumundaki iyon için oktahedral kristal alan yörüngesel dejeneriliği kaldıramaz. Denklem 3.96 ile verilen tetragonal bozunma Hamiltoniyeni aynı iyon üzerine uygulandığında matris elemanları $\psi = |l, m_l\rangle$ ile gösterimi;

$$\mathcal{H}_{ttgl} = \begin{matrix} & \begin{matrix} |1,1\rangle & |1,0\rangle & |1,-1\rangle \end{matrix} \\ \begin{matrix} \langle 1,1| \\ \langle 1,0| \\ \langle 1,-1| \end{matrix} & \begin{bmatrix} a_t & 0 & 0 \\ 0 & -2a_t & 0 \\ 0 & 0 & a_t \end{bmatrix} \end{matrix}$$

biçimindedir. Yukarıdaki matrise göre enerji özdeğerleri $E_{1,2} = a_t$ ve $E_3 = -2a_t$ dir. sayet $a_t > 0$ ise $\psi = |1, \pm 1\rangle$ durumlarına karşılık gelen enerji değeri a_t kadar yükselmiş olur. $|0\rangle$ durumuna karşılık gelen enerji ise $2a_t$ kadar alçalmış olur. Bu durum z eksenı boyunca oktahedrona ait bir bozunmaya karşılık gelir. Oktahedral bir alanda D durumu için $l=2$ alınır ve (3.95) denklemini kullanılırsa denklemin çözümü $\psi = |l, m_l\rangle$ gösterimi

$$\mathcal{H}_{oct} = \begin{matrix} & \begin{matrix} |2\rangle & |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle & |-2\rangle \end{matrix} \\ \begin{matrix} \langle 2| \\ \langle 1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \\ \langle -2| \end{matrix} & \begin{bmatrix} \frac{1}{10}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\Delta \\ 0 & -\frac{2}{5}\Delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{5}\Delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{2}{5}\Delta & 0 \\ \frac{1}{2}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{10}\Delta \end{bmatrix} \end{matrix}$$

şeklinde olur. Burada $\Delta = 6\beta_c$ dir. Bu matrisin özdeğerleri $E_{t_{2g}} = -\frac{2}{5}\Delta$ üçlü dejenere ve $E_{e_g} = \frac{3}{5}\Delta$ ikili dejenere olarak bulunur. Buna göre oktahedral alanda dejenereliğin ortadan kalkmadığı söylenebilir. Tetragonal bozunma Hamiltoniyeni olan denklem (3.96) kullanılırsa D durumundaki iyonlar için dejenerelik ortadan kalkar ve Hamiltoniyenin çözümü;

$$\mathcal{H}_{ttgl} = \begin{array}{c} |2\rangle \\ |1\rangle \\ |0\rangle \\ |-1\rangle \\ |-2\rangle \end{array} \begin{bmatrix} \frac{1}{10}\Delta + 6a_t & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\Delta \\ 0 & -\frac{2}{5}\Delta - 3a_t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{5}\Delta - 6a_t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{2}{5}\Delta - 3a_t & 0 \\ \frac{1}{2}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{10}\Delta + 6a_t \end{bmatrix}$$

şeklinde dir. Bu matrsten ikisi dejenere olmak üzere toplam dört tane özdeğer;

$E_1 = \frac{3}{5}\Delta + \frac{2}{3}\delta$, $E_2 = \frac{3}{5}\Delta - \frac{2}{3}\delta$, $E_3 = -\frac{2}{5}\Delta + \frac{2}{3}\delta$ ve $E_{4,5} = -\frac{2}{5}\Delta - \frac{2}{3}\delta$ elde edilir. Burada $\delta = 9a_t$ dir.

3.3. UV Spektroskopisi

Bir atoma ait elektronlar yüksek enerjili düzeylere uyarıldığında atoma ait elektronların temel düzeye dönüşü sırasında yayılan elektromanyetik dalga enerjileri, görünür ya da ultraviyole bölge sınırları içindedir (Kalfaoğlu, 2012). Elektronik düzeyler arasındaki geçişlerin yanında dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde dahil edildiğinde moleküler spektrum ortaya çıkar. Buna göre bu geçişler sırasında bir molekülün toplam enerjisi;

$$E_{toplam} = E_{elektronik} + E_{titreşim} + E_{dönme} \quad (3.97)$$

şeklinde verilir. Bu nedenle moleküllere ait spektrumlar atomlara ait spektrumlara göre daha karmaşıktır (Gündüz, 2005). Işığın soğurulması komplekste veya molekülde elektronik geçişe neden olduğundan dolayı UV spektroskopisine elektronik spektroskopi de denir. Kristallerin optik soğurma spektroskopisi ile incelenmesi moleküler yörünge katsayılarını belirlemeyi sağlar. Soğurma spektrumlarından geçiş

enerjileri (d-d geçişleri) tespit edilebilir. Komplekslerdeki elektronik geçişler üç gruba ayrılır bunlar;

1. σ, π ve n elektronlarının geçişi
2. d ve f elektronlarının geçişi
3. yük aktarma kompleksleri elektronları geçiştir.

σ, π ve n geçişleri daha çok organik bileşiklerde görülür. Bir kompleksin UV-Vis spektrumuna ait soğurma dalga boyu ve soğurma katsayıları biliniyorsa, bu soğurmaların hangi geçişlere ait olduğu belirlenebilir. Soğurma yapan elektronlar ya iki tarafında da atom bulunan bağ elektronlarıdır ya da bir tarafında atom bulunan bağ yapmayan elektronlar veya ortaklanmamış dış elektron çiftleridir. Ortaklanmamış dış elektron çiftleri genellikle oksijen, azot, kükürt ve halojenlerde lokalize olmuşlardır (Gündüz, 2005).

3.4. Teorik Hesaplama Metotları

Schrödinger denkleminin tam çözümü sadece tek elektronlu bir sistem olan Hidrojen atomu ve benzeri iyonlar için mevcuttur. Sistemdeki elektron sayısı arttıkça Schrödinger denklemi zor ve karmaşık bir hal alır ve tam çözümü yapılamaz. Schrödinger denkleminin çözümü için bazı yaklaşımlardan yararlanılır. Örneğin iki elektronlu bir atomun enerji seviyeleri ve dalga fonksiyonları varyasyon ilkesi denilen yaklaşık yöntemle hesaplanabilir. Yani çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümü için farklı yaklaşık metotların kullanılması gerekir.

Çok elektronlu sistemlerin (atomların ve moleküllerin) özelliklerini hesapsal olarak tahmin etmek için geliştirilmiş çok farklı yaklaşık yöntemler vardır. Bu yaklaşık yöntemler iki başlık altında toplanabilir. Bunlar;

- Moleküler Mekanik Metotlar
- Kuantum Mekaniksel Metotlar

dır. Kuantum Mekaniksel yöntemler, Ab-initio yöntemleri, yarı deneysel yöntemler ve yoğunluk fonksiyonelleri teorisi yöntemleri olmak üzere üçe ayrılır.

3.4.1. Moleküler mekanik yöntemler

Moleküler mekanik yöntemlerde, atomlar arasındaki etkileşimler klasik fizik yasalarından faydalanılarak tanımlanır. Bu yöntemler ile yapılan hesaplamalarda

çekirdekler arasındaki etkileşimler göz önüne alınırken sistemdeki elektronlarla ilgilenilmez. Dolayısıyla bu yöntemler ile elektronik yapı ile ilişkili özellikler hesaplanamaz (Foresman ve ark., 1992) . Bu yöntemi kullanan programlar hızlı ve ucuz hesaplamayı sağlar ve temel durumdaki bir sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilirler. Enzim, protein, polimer gibi büyük organik ve organometalik bileşiklerin temel durum hesaplarının yapılabilmesi bu yöntemin avantajlarından (Güneş, 2012; Şahin, 2012; Karabulut, 2015). Moleküler mekanik yöntemler kuantum mekaniksel bir metot olmadığı için bu metotta Hamiltoniyen ya da dalga fonksiyonu gibi ifadelerden söz edilemez. Bu yöntemlerdeki enerji ifadeleri klasik fizikteki karşılıkları ile tanımlanır ve toplam enerji ifadesi *kuvvet alanı* olarak adlandırılır. Bu enerji ifadesi şu şekilde yazılabilir;

$$E = \sum E_S + \sum E_B + \sum E_{OOP} + \sum E_{SB} + \sum E_{BB} + \sum E_T + \sum E_{TS} + \sum E_V + \sum E_\mu + \sum E_Q + \sum E_{Q\mu} \quad (3.98)$$

Burada:

E_S : Bağ esneme enerjisidir.

E_B : Bağ açısı değişim enerjisidir.

E_{OOP} : Atomik düzlem değişimi enerjisidir.

E_{SB} : Açıl değişim-bağ esneme etkileşimi enerjisidir.

E_{BB} : İki açıl değişimi arasındaki etkileşim enerjisidir.

E_T : Bağ bükülme enerjisidir.

E_{TS} : Bağ değişimi ve bağ bükülme etkileşimi enerjisidir.

E_V : van der Waals etkileşim enerjisidir.

E_μ : μ . molekül için polar-polar etkileşim enerjisidir.

E_Q : İyonlar arası elektrostatik etkileşim enerjisidir

$E_{Q\mu}$: İyon-dipol etkileşim enerjisidir.

Yukarıdaki enerji ifadelerinde fiziksel parametreler değiştirilerek molekülün en düşük enerjili durumuna ulaşılmaya çalışılır.

3.4.2. Kuantum mekaniksel yöntemler

Kuantum mekaniksel metotlar klasik fizik kanunları yerine kuantum mekaniğinin kanunlarını kullanır. Kuantum mekaniksel metotlar kuantum mekaniğinin ilkeleri ile, bazı matematiksel dönüşüm ve yaklaşım tekniklerini kullanarak çok elektronlu sistemlerin Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümünü yapar. Bu çözümden elde edilen dalga fonksiyonları veya fonksiyoneller ile sisteme ait fiziksel gözlenebilirlerin beklenen değerleri bulunabilir ayrıca sistemin minimum enerjili durumuna karşılık gelen geometrisi ve enerji seviyeleri hakkında önemli bilgiler elde edilir. Kuantum mekaniksel metotlar

- *Ab-initio* yöntemler
- Yarı deneysel yöntemler (Semi-empirical methods)
- Yoğunluk Fonksiyoneli teorisi (DFT)

olmak üzere üçe ayrılır.

Kuantum mekaniğine göre bir sistemin enerjisi ve diğer özellikleri sisteme ait Schrödinger denkleminin çözülmesi ile belirlenir. Buna göre bir sisteme ait Schrödinger denkleminin kapalı hali

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (3.99)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\mathcal{H}$ işlemcisine Hamiltoniyen işlemcisi denir ve sistemin toplam enerjisini gösteren işlemcidir. Ψ dalga fonksiyonunu, E de enerji öz değerini göstermektedir.

N çekirdekli ve n elektronlu bir sistem için Hamiltoniyen ifadesi;(Hartree birim sisteminde)

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{\nabla_j^2}{M_j} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} \quad (3.100)$$

şeklinde yazılır. Bu ifadede birinci terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim çekirdeklerin kinetik enerjisini, üçüncü terim ise çekirdekler ile elektronlar arasındaki Coulomb etkileşmesini, dördüncü terim elektron-elektron arasındaki Coulomb etkileşmesini ve son terim ise çekirdek-çekirdek arasındaki Coulomb etkileşmesini

göstermektedir. (3.100) denklemi ile verilen Hamiltoniyen ifadesi sadece Hidrojen ve hidrojen benzeri atomlar için tam olarak çözülür fakat ikiden fazla elektrona sahip sistemler için Coulomb etkileşme terimlerinin, tek elektronun koordinatlarına bağlı olarak ifade edilememesinden dolayı analitik bir çözümü yoktur. Bundan dolayı Born-Oppenheimer yaklaşımı, Hartree-Fock yöntemi, Hartree-Fock-Roothan yöntemi gibi yöntemler kullanılarak Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümü elde edilmeye çalışılır.

3.4.2.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Bu yaklaşım çekirdek ve elektron hareketini birbirinden ayrı düşünerek Schrödinger denklemini çözümünü kolaylaştırır. Bu yaklaşıma göre çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesine göre çok büyüktür ve çekirdeğin hareketi elektron hareketine göre daha yavaştır. Dolayısıyla elektronlar çekirdeklerin konumlarındaki değişimlerine göre çok çabuk kendi konumlarını ayarlarlar yani sistem içindeki elektron dağılımı çekirdeklerin hızlarına göre değil pozisyonlarına göre değişim gösterir. Buna göre elektronun hareketi çekirdeğin hareketinden bağımsız kabul edilir ve bu durumlara karşılık gelen enerjilerde birbirinden bağımsız kabul edilir. Çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilip çekirdek-çekirdek arasındaki Coulomb etkileşmesi de sabit kabul edilirse Hamiltoniyen ifadesinde kalan diğer terimlere elektronik Hamiltoniyen denir ki bu Hamiltoniyen Hartree atomik birimlerde;

$$\mathcal{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.101)$$

şeklindedir. Bu yaklaşıma göre elektronlar etkin bir çekirdek potansiyeli altında hareket ediyormuş gibi düşünüldüğü için (3.101) denkleminde verilen Hamiltoniyen ifadesi kullanılarak;

$$\mathcal{H}_{el} \Psi_{el}(\vec{R}, \vec{r}) = E_{etkin}(\vec{R}) \Psi_{el}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (3.102)$$

Schrödinger denklemi yazılabilir. Bu Schrödinger denklemi çözüldüğünde E_{etkin} enerji öz değeri bulunur. Bu enerji öz değeri bir sayı değildir. Bu enerji öz değeri çekirdekler

arası etkileşimin $(\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{z_i z_j}{R_{ij}})$ bir fonksiyonudur bu fonksiyon çekirdek koordinatlarına bağlıdır. Çekirdek için Hamiltoniyen ifadesi;

$$\mathcal{H}_{\text{çekirdek}} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{\nabla_j^2}{M_j} + E_{\text{etkin}}(\vec{R}) \quad (3.103)$$

şeklinde yazılır. Çekirdek Hamiltoniyen ifadesi Schrödinger denkleminde yazılıp çözüldüğünde çekirdeğe ait titreşim, dönme ve öteleme durumları tespit edilir. Moleküle ait tam dalga fonksiyonu çekirdek ve elektronik dalga fonksiyonlarının çarpımı ile bulunur.

$$\Psi = \Psi_{\text{el}} \Psi_{\text{çekirdek}} \quad (3.104)$$

3.4.2.2. Hartree – Fock Yöntemi

1928 de D. R. Hartree tarafından ortaya atılan Öz uyumlu alan olarak da bilinen varyasyonel yöntem daha sonra V. Fock ve J.C. Slater tarafından geliştirilmiştir (Atkins ve Friedman, 1997). Bu yönteme göre her elektron etkin bir potansiyelde hareket eder ki bu etkin potansiyel elektronlar arası itme etkileşmesinden ve çekirdeğin çekim alanlarının ortalama bir değerinden oluşmaktadır. Bu yaklaşıma göre her elektron kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır ve atom içindeki bir elektronu tanımlayan dalga fonksiyonuna **atomik orbital**, molekül içindeki bir elektronu tanımlayan dalga fonksiyonuna **moleküler orbital**, elektronun sadece uzaysal kısmını tanımlayan fonksiyonlara **uzaysal orbitaller**, bir elektronun hem uzaysal hem de spin kısımlarını tanımlayan fonksiyona **spin orbitali** denir. Hartree-Fock metodunda çok elektronlu sistemlerde atomik ve moleküler orbitallerin kullanılması bir temel teşkil eder. Çok elektronlu bir atomda elektron-elektron arasındaki Coulomb etkileşim terimine $(\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}})$ bağlı olarak Schrödinger denklemi değişkenlerine ayıramaz. Helyum atomunun pertürbasyon metodu ile incelenmesinde elektron-elektron arası Coulomb etkileşim terimi ihmal edilerek, elektronlar bağımsız parçacıklar olarak düşünülmüştür. Her biri için hidrojenimsi Schrödinger denklemi ayrı ayrı yazılarak çözülmüş ve sıfırıncı-derece dalga fonksiyonu bu hidrojenimsi Schrödinger dalga denkleminin

çözümünden elde edilen hidrojenimsi (bir elektron) orbitallerin çarpımından elde edilmiştir. Yani;

$$\psi_{1s}^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1s}(r_1) \psi_{1s}(r_2) = f_1(r_1, \theta_1, \phi_1) f_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \quad (3.105)$$

O halde pertürbasyon metoduna göre n elektronlu bir atom için sıfırıncı dereceden dalga fonksiyonu, n tane hidrojenimsi (bir elektron) orbitallerin çarpımından elde edilir ve;

$$\psi^0 = f_1(r_1, \theta_1, \phi_1) f_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \dots f_n(r_n, \theta_n, \phi_n) \quad (3.106)$$

şeklinde yazılır. Burada hidrojenimsi orbitaller;

$$f = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.107)$$

şeklinde dir. (3.106) denklemi ile verilen dalga fonksiyonu nitel olarak kullanışlı olsa da nicel olarak eksiklikleri bulunmaktadır. Bu eksikliklerden bir tanesi bütün orbitallerin tamamen çekirdek yüküne (atom numarasına) göre yazılmasıdır. Helyum atomuna ait varyasyon metodu ile yapılan hesaplamalarda elektronların perdelemesi dikkate alınarak etkin çekirdek yükü (z_{etkin}) kullanılmıştır. Ancak bu metottan elde edilen dalga fonksiyonları hala hassas dalga fonksiyonlarından uzaktır. Buna göre hidrojenimsi ya da bir başka özel biçimli orbital sınırlaması yapmadan 3.106 ifadesinin varyasyon formu yazılırsa;

$$\psi = g_1(r_1, \theta_1, \phi_1) g_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \dots g_n(r_n, \theta_n, \phi_n) \quad (3.108)$$

şeklinde genel bir varyasyon fonksiyonu ele alınabilir. Böylece $\int \psi^* \hat{H} \psi dV / \int \psi^* \psi dV$ varyasyon integralini minimize eden $g_1, g_2, \dots, g_n$ fonksiyonları bulunabilir. 3.108.'deki g_i fonksiyonlarını bulmak önemlidir. Bu işlemi basitleştirmek için atomik orbital bir radyal kısım ile bir küresel harmoniğin çarpımı olarak yazılabilir. Yani;

$$g_i = h_i(r_i) Y_{l_i}^{m_i}(\theta_i, \phi_i) \quad (3.109)$$

Bu yaklaşım genellikle atomik hesaplamalarda yapılır. İşte bu g_i lerin hesaplanması işlemi 1928 yılında Hartree tarafından geliştirilmiştir ve Hartree-öz uyumlu alan (SCF) metodu olarak adlandırılmıştır.

Hartree ilk olarak tahmini bir dalga fonksiyonu;

$$\psi_0 = S_1(r_1, \theta_1, \phi_1) S_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \dots S_n(r_n, \theta_n, \phi_n) \quad (3.110)$$

şeklinde belirtmiştir. Burada S_i , r nin normalize edilmiş bir fonksiyonu ile bir küresel harmoniğin çarpımıdır. 3.110 denkleminde i . elektronun ihtimal yoğunluğu $|S_i|^2$ dir. Böylece yukarıda bir çarpım dalga fonksiyonunun (ψ_0) Hartree öz uyumlu alan metodunda nasıl olması gerektiği gösterildi. Şimdi de elektron 1 diye numaralandırılan elektronun diğer elektronlar ($n-1$ tane) ile etkileşim potansiyel enerjisini ve yine elektron1 in diğer elektronlar ve çekirdek ile etkileşim potansiyel enerjisi elde edilmelidir. Daha sonra merkezi alan yaklaşımı ile önce elektron 1 için (sonra da diğer elektronlar için) ortalama potansiyel enerji belirlenecektir. Daha sonra elektron1 için bu ortalama enerji kullanarak yazılan Schrödinger denkleminin çözümünden elektron 1 e ait geliştirilmiş orbital yani $t_1(1)$ elde edilecektir. Ardından aynı işlemler elektron 2 için ve sırasıyla diğer bütün elektronlara da yapıp öz uyumlu alan başlatılacaktır. Öz uyumlu alanın sonunda Hartree öz uyumlu alan dalga fonksiyonları elde edilecek ve sonuçta Hartree öz uyumlu alan yaklaşımında atomun enerjisi belirlenmiş olacaktır. Buna göre noktasal yüklü Q_1 ve Q_2 parçacıklarının etkileşim potansiyel enerjisi;

$$V_{12} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r_{12}} \quad (3.111)$$

ile verilir. Elektron1 in elektron2, elektron3, ..., elektron n ile etkileşim potansiyel enerjilerini belirlemek gerekmektedir. Bunun için elektron1 in elektron2 ile etkileşim potansiyel enerjisi yük yoğunluğu cinsinden ifade edilmeli ki; Q_2 yükü sürekli yük dağılımı olarak alındığında ρ_2 de bu yük dağılımının birim hacim başına düşen yükü yani, yük yoğunluğu olsun. Bu sürekli yük dağılımı ile Q_1 yükü arasındaki etkileşim (elektrostatik) potansiyel enerjisi;

$$V_{12} = \frac{Q_1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_2}{r_{12}} dV_2 \quad (3.112)$$

şeklinde ifade edilebilir. Elektron2 için yük yoğunluğu $\rho_2 = -e|S_2|^2$ ve elektron1 içinde $Q_1 = -e$ olduğundan elektron1'in elektron2 nin yük yoğunluğu ile etkileşim potansiyel enerjisi;

$$V_{12} = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{-e|S_2|^2}{r_{12}} dV_2 \quad (3.113)$$

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = e'^2 \quad \text{olarak alınırsa;}$$

$$V_{12} = e'^2 \int \frac{|S_2|^2}{r_{12}} dV_2 \quad (3.114)$$

şeklinde yazılır. Benzer şekilde elektron2 gibi diğer elektronların da elektron1 ile etkileşim potansiyel enerjileri bulunursa elektron1 in diğer tüm elektronlar ile toplam etkileşim potansiyel enerjisi;

$$V_{12} + V_{13} + V_{14} + \dots + V_{1n} = \sum_{j=2}^n e'^2 \int \frac{|S_j|^2}{r_{1j}} dV_j \quad (3.115)$$

şeklinde olur. Ardından elektron1 in diğer elektronlar ve çekirdekle etkileşim potansiyel enerjisi;

$$V_1(r_1, \theta_1, \phi_1) = \sum_{j=2}^n e'^2 \int \frac{|S_j|^2}{r_{1j}} dV_j - \frac{Ze'^2}{r_1} \quad (3.116)$$

şeklinde yazılır. Yukarıda yapılan ψ_0 bir elektron orbitalinin çarpım dalga fonksiyonu yaklaşımının ötesinde yeni bir yaklaşım yapacağız. Farz edelim ki atom içindeki bir elektronun etkin potansiyel enerjisi sadece $\vec{r}$ nin bir fonksiyonu olsun. Buna merkezi alan yaklaşımı denir. Merkezi alan yaklaşımı genellikle doğru ve hassas bir yaklaşımdır. (3.116) denkleminde ki $V_1(r_1, \theta_1, \phi_1)$ ifadesinin açılar üzerinden ortalaması alınırsa elektron1 için sadece r_1 in fonksiyonu olan $V_1(r_1)$ potansiyeli bulunmuş olunur. Buna göre açılar üzerinden integral

$$V_1(r_1) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi V_1(r_1, \theta_1, \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\phi} \quad (3.117)$$

şeklinde olur. Elektron1 için yazılan $V_1(r_1)$ potansiyel enerjisi kullanılarak elektron1'e ait bir elektron Schrödinger denklemi;

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_1(r_1) \right] t_1(1) = \varepsilon_1 t_1(1) \quad (3.118)$$

şeklinde yazılır. Bu denklemden çözülecek $t_1(1)$ orbitali elektron1 için geliştirilmiş bir orbitaldir. (3.118) denklemindeki ε_1 , yaklaşımın bu adımı için elektron1 in orbital enerjisidir. (3.118) denklemindeki potansiyel enerji küresel simetrik buna bağlı olarak $t_1(1)$ içindeki açılal kısım l_1 ve m_{l_1} kuantum sayılarını içeren bir küresel harmoniktir. Elektron 2 düşünülecek olunursa; elektron 2

$$\{-e|t_1(1)|^2\} + \{-e|S_3(3)|^2\} + \{-e|S_4(4)|^2\} + \dots + \{-e|S_n(n)|^2\} \quad \text{Yani;}$$

$$-e[|t_1(1)|^2 + |S_3(3)|^2 + |S_4(4)|^2 + \dots + |S_n(n)|^2] \quad (3.119)$$

(3.119) denklemi ile verilen diğer elektronların oluşturduğu yük yoğunluklarının toplamından oluşan yük bulutu içinde hareket eder. O halde bu yük yoğunlukları kullanılarak elektron1 için yapılanlar elektron2 içinde yapıldığında $V_2(r_2)$;

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 + V_2(r_2) \right] t_2(2) = \varepsilon_2 t_2(2) \quad (3.120)$$

şeklinde olur. (3.120) Schrödinger denkleminin çözümünden elektron2 için geliştirilmiş orbital $t_2(2)$ elde edilir. Bu sürece sistemin bütün elektronları için geliştirilmiş orbitaller elde edilene kadar devam edilir. Ardından tekrar elektron 1 e geri dönülür ve süreç tekrar edilir. Geliştirilmiş orbitalleri hesaplamaya bir iterasyondan diğerine değişim olmayıncaya kadar devam edilir. En sonunda elde edilen orbitallerin çarpımından oluşturulan dalga fonksiyonuna Hartree öz uyumlu alan dalga fonksiyonu denir. Buna göre atomun toplam enerjisi elektronların orbital enerjilerinin toplamından oluşur (yani $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_n$) demek yanlış olur. Çünkü ε_1 orbital enerjisi hesaplanırken (3.118) de verilen Schrödinger denklemi iteratif bir şekilde çözüldü.

(3.118) denklemindeki potansiyel enerji elektron1'in 2, 3, ...,n elektronları ile etkileşim potansiyel enerjilerini içerir. ε_2 orbital enerjisi de elde edilirken Schrödinger denklemi iteratif bir şekilde çözüldü ve yine bu Schrödinger denkleminde bulunan potansiyel enerji elektron2'nin elektron1 ile elektron3 ile ve n tane elektron ile etkileşim potansiyel enerjilerini içerir. Buna göre atomun toplam enerjisi hesaplanırken $\sum_i \varepsilon_i$ şeklinde hesaplanırsa elektron-elektron etkileşim potansiyel enerjileri iki kez hesabın içine katılmış olur. O halde atomun toplam enerjisi;

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \iint \frac{e'^2 |g_i(i)|^2 |g_j(j)|^2}{r_{ij}} dV_i dV_j \quad (3.121)$$

olur. (3.121) denklemi;

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \sum_j \sum_{j>i} J_{ij} \quad (3.122)$$

şeklinde de yazılabilir. Burada (3.107) Hartree orbitallerinin ait olduğu elektronların ortalama potansiyel enerjisi orbital enerjilerinin toplamından çıkarılmış olundu. Burada ki J_{ij} Coulomb integrali olarak tanımlanır. Coulomb integrali şöyle tanımlanabilir; örneğin ihtimal yoğunluk fonksiyonu $|1s|^2$ olan bir elektronla ihtimal yoğunluk fonksiyonu $|2s|^2$ olan bir elektron arasındaki elektrostatik potansiyel enerji;

$$J_{1s2s} = \iint |1s(1)|^2 |2s(2)|^2 \frac{e'^2}{r_{12}} dR_1 dR_2 \quad (3.123)$$

şeklinde verilir ve bu integrale Coulomb integrali denir.

Denklem (3.108) ile verilen Hartree çarpım dalga fonksiyonunda bazı temel yanlışlıklar bulunmaktadır. Her ne kadar Hartree öz uyumlu alan metodu için her uzaysal orbitale ikiden fazla elektron konmayacağı ve bu iki elektronun spininin zıt spinli olması gerektiği düşünülse de, aslında doğru dalga fonksiyonu yaklaşımında spin açık bir şekilde dikkate alınmalı ve elektronlar arası değişime göre dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır. Bu nedenle uzaysal-orbital yerine spin-orbitallerini kullanılmalı

ve spin orbitallerinin çarpımları antisimetrik olmalıdır. Spin orbitallerin çarpımlarının antisimetrik olması gerektiğine Fock (ve Slater) işaret etmiştir. Böylece antisimetrikleştirilmiş spin orbitallerini kullanan, öz uyumlu alan hesaplaması Hartree-Fock hesaplaması olarak isimlendirildi. Spin orbitallerinden oluşturulan Slater determinantı antisimetriklik şartını sağlar. Örneğin lityum atomu için;

$$1s = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{b_1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-b_1 r/a_0} \quad (3.124)$$

$$2s = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{b_2}{a_0} \right) \left(2 - \frac{b_2 r}{a_0} \right) e^{-b_2 r/2a_0} \quad (3.125)$$

şeklinde yazılır. Hidrojenimsi 1s ve 2s dalga fonksiyonlarında ($Z=3$) yerine b_1 ve b_2 varyasyon parametreleri yazılırsa Slater determinantı

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} g_a(1) & g_a(2) & g_a(3) \\ g_b(1) & g_b(2) & g_b(3) \\ g_c(1) & g_c(2) & g_c(3) \end{vmatrix} \quad (3.126)$$

şeklinde veya

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} g_a(1) & g_b(1) & g_c(1) \\ g_a(2) & g_b(2) & g_c(2) \\ g_a(3) & g_b(3) & g_c(3) \end{vmatrix} \quad (3.127)$$

şeklinde gösterilebilir. f ve g uzaysal orbitalleri α ve β spin dalga fonksiyonları ile çarpılırsa spin orbitalleri

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} f(1)\alpha(1) & f(1)\beta(1) & g(1)\alpha(1) \\ f(2)\alpha(2) & f(2)\beta(2) & f(2)\alpha(2) \\ f(3)\alpha(3) & f(3)\beta(3) & f(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \quad (3.128)$$

şeklinde verilir. Buna göre yukarıda bahsedilen iteratif öz uyumlu alan işlemini geliştirilmiş f ve g' ler değişmeyinceye kadar uygulanırsa lityum atomu için temel seviye Hartree-Fock dalga fonksiyonu elde edilmiş olur.

Fock, Slater determinant dalga fonksiyonlarını kullanarak Hartree-Fock diye bilinen denklemi;

$$\hat{F}(r_i) \chi_i(x_i) = \varepsilon_i \chi_i(x_i) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.129)$$

şeklinde yazmıştır. Burada $\chi_i(x_i)$ i. spin orbitalini gösterir. $\hat{F}$ işlemcisine ise Fock işlemcisi ya da Hartree-Fock işlemcisi denir. ε_i ' ise i. spin orbitalinin orbital enerjisidir. N elektron ve N_N çekirdek içeren bir sistem için atomik birimlerde Fock işlemcisi;

$$\hat{F}(r_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_j \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{b \neq a} [J_b(r_i) - K_b(r_i)] \quad (3.130)$$

şeklinde yazılır. 3.130 denklemindeki birinci terim elektronların kinetik enerjisini ikinci terim ise elektron-çekirdek etkileşmesine karşılık gelmektedir. $J_b(r_i)$ ifadesi ise elektronların spin durumuna bağlı olmayan ve yük bulutları arasındaki Coulomb etkileşmesine karşılık gelen enerji terimidir ki;

$$J_b(r_i) \chi_a(r_i) = \left[\int \chi_a^*(x_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b(x_j) dx_j \right] \chi_a(r_i) \quad (3.131)$$

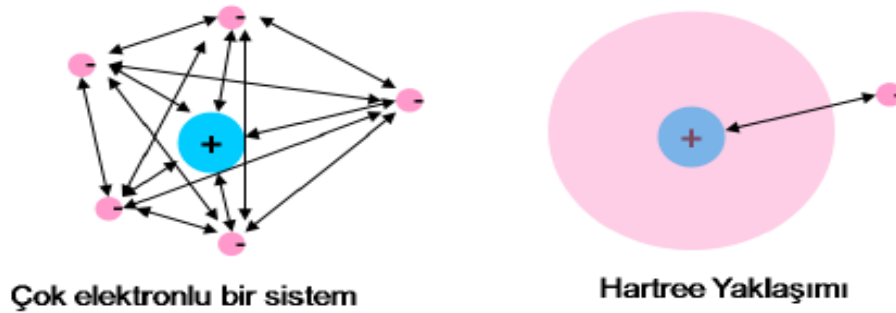
şeklinde yazılır. $K_b(r_i)$ terimi ise değiş-tokuş etkileşme terimidir ve spin korelasyon etkisini içerir ve;

$$K_b(r_i) \chi_a(r_i) = \left[\int \chi_a^*(x_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b(x_j) dx_j \right] \chi_b(r_i) \quad (3.132)$$

şeklinde ifade edilir.

Hartree-Fock denklemleri nümerik olarak çözülebilir. Bu metotta **merkezi alan yaklaşımı** olarak adlandırılan bir durum kabul edilir ki merkezi alan yaklaşımında bir elektronun kendisi dışındaki elektronların çekirdek üzerinde oluşturduğu negatif yük yoğunluğu ile etkileştiği kabul edilir. Bu durum Şekil 3.18.'de gösterilmektedir. Her elektron için elektronların çekirdek üzerinde oluşturduğu bu negatif yük yoğunluğu dikkate alınarak Schrödinger dalga denklemi çözülür. Bu çözümde kürenin içindeki

toplam elektrik yükü elektronun yerine bağlıdır. Hesaplamaya, başlangıç bir dalga fonksiyonu ile başlanır. Hesaplama sonucunda yeni dalga fonksiyonları ve ortalama bir potansiyel enerji hesaplanır. Hesaplama sonucunda bulunan yeni dalga fonksiyonları değişmeyene kadar hesap devam ettirilir (Şahin, 2012)



Şekil 3.18. Hartree-Fock yaklaşımının şematik gösterimi (Şahin, 2012)

Hartree-Fock denklemini daha pratik hale getirmek için Roothaan ve Hall moleküler orbitalleri atomik orbitallerin lineer kombinasyonu şeklinde yazılabileceğini belirtmişlerdir. Yani Hartree-Fock denklemleri matris denklem çözümüne dönüşmüş olur. ψ_i herhangi bir moleküler orbitali, ϕ_i de atomik orbitali göstermek üzere;

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \phi_i \quad (3.133)$$

şeklinde yazılır. Burada N atomik orbital sayısıdır. Gerekli işlemlerden sonra;

$$\sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad (3.134)$$

elde edilir. Burada $S_{\mu\nu}$ overlap integralidir. $F_{\mu\nu}$ ise Fock matrisinin elemanlarıdır ve kapalı kabuklu bir sistem için;

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \quad (3.135)$$

şeklinde ifade edilir. Kapalı kabuklu ifadesi, eşlenmemiş elektronun bulunmadığı sistemler demektir. 3.135 denklemindeki $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ ifadesi elektron-elektron etkileşme terimidir, $P_{\lambda\sigma}$ ifadesi ise yoğunluk matrisi olarak bilinir ve her iki terimde;

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1} C_{\lambda i} C_{\sigma i} \quad (3.136)$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \left\langle \phi_{\mu}(1)\phi_{\nu}(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_{\mu}(2)\phi_{\nu}(2) \right\rangle \quad (3.137)$$

şeklinde gösterilirler. Bu denklemler sadece kapalı kabuk sistemlerde yani α spinli ve β spinli elektronların sayılarının eşit olduğu durumlar için geçerlidir.

Hartree-Fock yönteminde öncelikle Slater determinant dalga fonksiyonu kurulur ve başlangıç dalga fonksiyonları olarak kullanılır. Öz uyumlu alan yaklaşımı kullanılarak denklem 3.134' teki $C_{\mu i}$ katsayıları bulunur. Denklem 3.134' e göre enerjiyi minimum yapan $C_{\mu i}$ katsayıları hesaplanınca, ϕ_i atomik orbitalleri ve bu atomik orbitallere bağlı olarak da ψ_i moleküler orbitalleri bulunur. Dolayısıyla sistemin toplam dalga fonksiyonu belirlenmiş olur.

3.4.3. Yarı deneysel yöntemler

Sisteme ait Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümünü elde etmek için deneysel parametreler ya da benzer sistemlere ait parametreler kullanılır. Yarı deneysel yöntemler de Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisini ve moleküler orbital teorisini kullanır. Bu metodun kullanılmasının nedeni büyük moleküller dikkate alındığında *ab-initio* yöntemlerle hesap yapmanın çok zor olmasıdır. Ayrıca *ab-initio* yöntemlere göre hesaplama süresi oldukça kısadır. Bu yöntemin dezavantajı ise hesaplama yapılacak sistem ile deneysel parametrelerin elde edildiği sistemin birbirine benzememesi durumunda yanlış sonuçlar elde edilebilir. Parametreler birbirine bağlı olabilir ve bir parametre hesaplanırken diğer parametre de bu hesaplamaya bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Çekirdeğe yakın bölgede bulunan elektronlar yarı deneysel yöntemlerde ihmal edilir, bu ihmal hatalara neden olabilir.

3.4.4. Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi (Density Functional Theory: DFT)

Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi, bir sistemi temsil eden dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluk fonksiyonu $\rho(\vec{r})$ yi kullanır. $\rho(\vec{r})$ skaler bir fonksiyondur ve konuma yani x, y, z değişkenlerine bağlıdır. Elektron sayısı arttıkça dalga fonksiyonunun karmaşıklığı da artar ancak elektron yoğunluğu sistemin büyüklüğüne bağlı değildir. Burada fonksiyonel ifadesinin ne olduğunu kısaca anlatmak gerekirse bağımsız bir x değişkenine bağlı olan değişkene fonksiyon denir ve $f(x)$ ile gösterilir. Şayet bir F fonksiyonu $f(x)$ fonksiyonuna bağlı ise F' ye fonksiyonel denir ve $F[f(x)]$ şeklinde gösterilir (Güntepe, 2011; Şahin, 2012).

3.4.4.1. Hohenberg ve Kohn teoremi

Hohenberg ve Kohn' un 1964 yılında yapmış oldukları çalışmalar ile Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisinin temellerini atmışlardır (Hohenberg ve Kohn, 1964). Bu teorem iki varsayımdan oluşmaktadır. Bunlar

1. Kuantum mekaniksel bir sistemde moleküle ait taban durum özellikleri aynı molekülün taban durumundaki elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneliidir. Buna göre sistemin enerjisi;

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{dış}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.138)$$

şeklinde yazılır. Burada $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ elektronların kinetik enerjisini ve elektron-elektron etkileşme enerjilerini içeren Hohenberg-Khon fonksiyoneli olarak adlandırılır. $V_{dış}(\vec{r})$ ise çekirdeklerin oluşturduğu dış potansiyel alanı göstermektedir.

2. Herhangi bir durumun elektron yoğunluğuna karşılık gelen enerji değeri gerçek taban durumu enerji değerinden daha yüksektir. Yani herhangi bir duruma karşılık gelen enerji durumu $E[\rho(\vec{r}')] \geq E[\rho(\vec{r})]$ dir.

3.4.4.2. Kohn-Sham metodu

Eğer temel durum elektron yoğunluğu $\rho_0(\vec{r})$ biliniyorsa, Hohenberg-Kohn teoremine göre; moleküler dalga fonksiyonu olmadan temel duruma ait bütün moleküler özellikler $\rho_0(\vec{r})$ den hesaplanabilir. Kuantum mekaniksel yaklaşıma göre, ilk olarak dalga fonksiyonu bulunur ve ardından $\rho(\vec{r})$ aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\rho(\vec{r}) = n \sum \int \dots \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n m_{s1}, \dots m_{sn})|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \quad (3.139)$$

Hohenberg-Kohn teoremi $\rho_0(\vec{r})$ den E_0 in nasıl bulunacağını söylemez çünkü 3.138 denklemindeki $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ fonksiyoneli bilinmeyendir. Aynı zamanda bu teorem önce dalga fonksiyonunu bulmadan $\rho_0(\vec{r})$ nin nasıl hesaplanacağını da söylemez. Kohn ve Sham 1965 de $\rho_0(\vec{r})$ ' nin bulunuşu ve $\rho_0(\vec{r})$ ifadesine bağlı olarak E_0 ifadesinin bulunuşu için pratik bir metot geliştirmişlerdir. Kohn-Sham metodu teorikte tam sonuçları elde edebilir fakat Kohn-Sham metodunun denklemleri bir bilinmeyen fonksiyonel içerdiğinden bu metot yaklaşık bir metot olmak zorundadır. Kohn-Sham n tane etkileşmeyen elektronlardan oluşan hayali bir referans sistemi göz önüne alır(bu referans sistemi 's' alt indisi ile etiketlenecek ve etkileşmeyen sistem olarak adlandırılacak). Bu n tane etkileşmeyen elektronun her biri aynı dış potansiyelin $V_s(\vec{r}_i)$ etkisindedir. Burada $V_s(\vec{r}_i)$ referans sisteminin temel durum elektron olasılık yoğunluğunu yani $\rho_s(\vec{r})$ yi ilgilenilen molekülün gerçek temel elektron olasılık yoğunluğuna eşit yapabilecek ($\rho_s(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$) niteliktedir. Buna göre referans sisteminin Hamiltoniyeni

$$\hat{\mathcal{H}}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_s(\vec{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{ks} \quad (3.140)$$

şeklinde ifade edilir. $\hat{h}_i^{ks}$ bir elektron Kohn-Sham hamiltoniyenidir. S referans sistemi etkileşmeyen parçacıkları içerdiği için, referans sisteminin temel durum dalga fonksiyonu olan $\psi_{s,0}$: sistemin en düşük enerjili Kohn-Sham spin orbitallerinin (U_i^{ks}) antisimetrikleştirilmiş çarpımıdır (Slater determinanı). Burada her spin orbitalinin $\theta_i^{ks}(\vec{r}_i)$ uzaysal kısmı, $\hat{h}_i^{ks}$ bir elektron işlemcisinin bir öz fonksiyonudur. Yani;

$$U_i = \theta_i^{ks}(\vec{r}_i)\sigma_i \quad \text{ve} \quad \psi_{s,0} = |U_1 U_2 \dots U_n| \quad (3.141)$$

$$\hat{h}_i^{ks} \theta_i^{ks} = \varepsilon_i^{ks} \theta_i^{ks} \quad (3.142)$$

dir. Burada σ_i bir spin fonksiyonudur (ya α ya da β) ve ε_i^{ks} ler de Kohn-Sham orbital enerjileridir. Kohn-Sham (3.138) ile verilen denklemi;

$$\Delta \bar{T}[\rho] = \bar{T}|\rho| - \bar{T}_s|\rho| \quad (3.143)$$

şeklinde yazmışlardır. Burada ρ 'nun alt indisi olan '0' kullanılmamıştır ve bundan sonra gelecek olan denklemlerde kullanılmayacaktır. $\Delta \bar{T}$ molekülün temel durum elektronik kinetik enerjisi ile molekülün elektron yoğunluğunun eşit olduğu ve elektronların etkileşmediği referans sisteminin temel durum elektronik kinetik enerji ortalamaları arasındaki farktır. $\Delta \bar{V}_{ee}[\rho]$ de gerçek sistemdeki elektronlar arasındaki etkileşme enerjisinin, klasik yük bulutu Coulomb (Hartree enerjisi) etkileşmelerinde farkıdır ve;

$$\Delta \bar{V}_{ee} = \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.144)$$

şeklinde ifade edilir. Burada r_{12} ; x_1, y_1, z_1 ve x_2, y_2, z_2 noktalarının arasındaki mesafedir. $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ ifadesi elektronlar arası elektrostatik etkileşim enerjisinin (atomik birimlerde) klasik ifadesidir (şayet elektronlar ρ elektron yoğunluklu sürekli bir yük dağılımı içinde yayılmışlar ise). Böyle bir dağılımın küçük bir $d\vec{r}_1$ hacmi içindeki dQ_1 yükü $dQ_1 = -e\rho(\vec{r}_1)d\vec{r}_1$ ile verilir. r_2 konumundaki $d\vec{r}_2$ hacim elemanı içindeki yük ve dQ_1 arasındaki etkileşim potansiyel enerjisi $e^2 \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ dir. $d\vec{r}_2$ üzerinden integrasyon dQ_1 ve diğer yük dağılımı arasındaki etkileşim potansiyel enerjisini, $d\vec{r}_1$ üzerinden integrasyon ve bu integrasyonun 1/2 çarpılması toplam etkileşim potansiyel enerjisini verir. Buradaki 1/2 katsayısı dQ_1 ve dQ_2 arasındaki etkileşmenin dQ_2 ile dQ_1 arasındaki etkileşmeyle aynı olmasına bağlı olarak iki kez tekrarı önlemek içindir.(3.139) denklemi, (3.143) denklemi ve (3.144) denklemleri beraber düşünüldüğünde;

$$E_v[\rho] = \int \rho(\vec{r})V(\vec{r})d\vec{r} + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta \bar{T}[\rho] + \Delta \bar{V}_{ee}[\rho] \quad (3.145)$$

elde edilir. $\Delta\bar{T}[\rho]$ ve $\Delta\bar{V}_{ee}[\rho]$ fonksiyonları bilinmeyenlerdir. Burada değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyoneli;

$$E_{xc}[\rho] = \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (3.146)$$

şeklinde tanımlanabilir. Buna göre ;

$$E_0=E_v[\rho] = \int \rho(\vec{r})V(\vec{r})d\vec{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (3.147)$$

denklemini elde edilir. Burada $E_0=E_v[\rho]$ ifadesi Kohn-Sham yaklaşımı taban durum enerjisidir. Bundan sonraki işlem (3.147) denklemindeki ilk üç terimi ifade etmek olacaktır. Bu terimler ρ yu kullanarak kolayca belirlenebilir. Bu terimlerin değerlerinin toplamı temel durum enerjisine ana katkıyı oluşturur. $E_{xc}[\rho]$ ile verilen dördüncü terim (her ne kadar hassas bir şekilde belirlenmesi kolay olmasa da) diğer terimler ile kıyaslandığında küçük bir terimdir. Moleküler özelliklerin Kohn-Sham DFT hesaplamaları ile hassas olarak yapılabilmesinin yolu $E_{xc}[\rho]$ terimi için iyi bir yaklaşım yapmak gerekir. (3.147) denklemindeki terimleri belirleyebilmek için temel durum elektron yoğunluğunun (ρ_0) bilinmesi gerekir. Etkileşmeyen elektronlardan oluşan hayali sistem molekülün temel durumu ile aynı elektron yoğunluğuna sahip olacak şekilde tanımlanmıştır ($\rho_s = \rho_0$ n parçacıklı dalga fonksiyonu denklem (3.140) e göre) $U_i^{ks} = \theta_i^{ks} \sigma_i$ spin orbitallerinden oluşan Slater determinantıdır. n parçacıklı sistemin elektron olasılık yoğunluğu;

$$\rho_0 = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{ks}|^2 \quad (3.148)$$

ile verilir. (3.145) denklemindeki $\int \rho(\vec{r})V(\vec{r})d\vec{r}$ ifadesi

$$\int \rho(\vec{r})V(\vec{r})d\vec{r} = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{r_{1\alpha}} d\vec{r}_1 \quad (3.149)$$

şeklinde tanımlanabilir. $\rho(\vec{r})$ biliniirse bu terimin değeri kolayca belirlenir. (3.147) denklemindeki $\bar{T}_s[\rho]$ terimi etkileşmeyen elektronlar sisteminin (referans sistemi)

kinetik enerjisidir. Bu terim ortonormal Kohn-Sham spin orbitallerinden oluşan ψ_s Slater determinant dalga fonksiyonu ile;

$$\bar{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2} \langle \psi_s \left| \sum_i \nabla_i^2 \right| \psi_s \rangle \quad (3.150)$$

şeklinde tanımlanabilir veya Slater-Condon kuralları yardımıyla;

$$\bar{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2} \langle \theta_i^{ks}(1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{ks}(1) \rangle \quad (3.151)$$

şeklinde hesaplanır. Böylece (3.147) denklemi;

$$E_0 = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{r_{1\alpha}} d\vec{r}_1 - \frac{1}{2} \langle \theta_i^{ks}(1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{ks}(1) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (3.152)$$

şekline dönüşür. Eğer E_{xc} enerji fonksiyoneli ve θ_i^{ks} Kohn-Sham orbitalleri bilinirse ρ bulunur ve ρ ya bağlı olarak da E_0 bulunabilir. Çekirdek etkileşmelerini içeren elektronik enerji, denklem (3.152) ye V_{NN} çekirdekler arası etkileşmenin ilave edilmesi ile bulunur.

Kohn-Sham orbitalleri şu şekilde bulunabilir; Hohenberg-Kohn varyasyonel metoduna göre $E_v(\rho)$ fonksiyoneli minimize etmek için ρ değiştirilir ve böylece temel durum enerjisi bulunur. Bu işleme eş değer olarak ρ yu değiştirmek yerine θ_i^{ks} Kohn-Sham orbitalleride değiştirilabilir ve bu orbitallerden ρ (3.148) denklemi ile belirlenir (burada θ_i^{ks} orbitalleri ortonormal orbitaller olmak zorundadır). Temel durum moleküler enerji için (3.152) ifadesini minimize eden Kohn-Sham orbitallerinin aşağıdaki denklemi sağladığı görülebilir.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}(1) \right] \theta_i^{ks}(1) = \varepsilon_i^{ks} \theta_i^{ks} \quad (3.153)$$

Burada $V_{xc}(1)$ fonksiyonu, E_{xc} değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyonelinin fonksiyonel türevi alınarak

$$V_{xc}(1) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.154)$$

şeklinde tanımlanır. (3.141) ve (3.142) denklemleri düşünüldüğünde (3.153) denklemi

$$\hat{h}^{ks}(1)\theta_i^{ks}(1) = \varepsilon_i^{ks}\theta_i^{ks}(1) \quad (3.155)$$

şeklinde de ifade edilebilir. $E_{xc}[\rho]$ bilinirse $E_{xc}[\rho]$ nun fonksiyonel türevi alınarak V_{xc} elde edilir. $E_{xc}[\rho]$ enerji fonksiyoneli bir sayıdır. $E_{xc}[\rho]$ nun fonksiyonel türevi ρ nun bir fonksiyonudur ve ρ da $\vec{r}$ nin bir fonksiyonu olduğu için V_{xc} de $\vec{r}$ nin yani x, y, z nin bir fonksiyonudur. Kohn-Sham metodu kullanılarak ρ ve E_0 ' ı bulabilmek için sadece bir tane problem vardır. O da uygun $E_{xc}[\rho]$ fonksiyonelinin belirlenmesidir.

θ_i^{ks} Kohn-Sham orbitalleri etkileşmeyen orbitallerden oluşan hayali referans sistemi için orbitallerdir. Böylece bu orbitallerin (3.148) denklemindeki tam moleküler temel durum ρ yoğunluğunun hesaplanmasına olanak sağlamaktan başka hiçbir fiziksel anlamı yoktur. *Density Functional* (DF) moleküler dalga fonksiyonu spin orbitallerinin Slater determinantı değildir. Aslında DF moleküler dalga fonksiyonu yoktur. Gerçek *Density Functional* teoride sadece elektron yoğunluğuyla yani ρ (üç değişkenli bir fonksiyon) ile ilgilenilir ve $E_v[\rho]$ yu minimize eden elektron yoğunluğu araştırılır. Kohn-Sham metodunda her elektron için bir orbital hesaplanır. Böylece KS metodu bu yönüyle DFT nin orijinal hesaplarından farklılık gösterir. (3.146) denklemindeki değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi E_{xc} ;

*Kinetik korelasyon enerjisi olan $\Delta\bar{T}$ yi (gerçek molekül enerjisi ile birbiriyle etkileşmeyen elektronlardan oluşan referans sistemi arasındaki farktır)

*Değiş-tokuş enerjisini (antisimetrik gerekliliğinden ortaya çıkar)

*Coulomb korelasyon enerjisini (elektronlar arasındaki itişmeyle ilişkilidir)

*Self-Interaction correction etkisini $(\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2)$ içermektedir.

Lokal yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Hohenberg ve Kohn ρ elektron yoğunluğunun konumla değişiminin çok yavaş olması durumunda $E_{xc}[\rho]$ nun;

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (3.156)$$

denklemleri ile verileceğini ifade ettiler. Burada integral bütün uzay üzerindedir, yani $d\vec{r} = dx dy dz$ dir. $\epsilon_{xc}(\rho)$ ifadesi ρ elektron yoğunluklu homojen bir elektron gazı içindeki elektron başına korelasyon ve değiş-tokuş enerjisidir. *Jellium* içindeki elektronlar homojen elektron gazı olarak düşünülür. *Jellium*; elektriksel olarak nötr, sonsuz bir hacim içinde sonsuz sayıda elektronun hareket ettiği sürekli ve düzgün pozitif yük dağılımını temsil etmektedir. Bu yaklaşımda $\epsilon_c(\rho)$;

$$\epsilon_c(\rho) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} \quad (3.157)$$

ile hesaplanır. Kohn ve Sham E_{xc} ve V_{xc} nin (3.156) ve (3.157) denklemlerini kullanarak hesaplanması için bir yöntem önerdiler. Bu yöntem ‘lokal yoğunluk yaklaşımı’ olarak adlandırılmaktadır. Bu yaklaşım;

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (3.158)$$

$$\epsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (\rho(\vec{r}))^{1/3} \quad (3.159)$$

$$\epsilon_c(\rho) = \epsilon_c^{VWN}(\rho) \quad (3.160)$$

$$\begin{aligned} V_{xc}^{LDA} &= V_x^{LDA} + V_c^{LDA} \\ V_x^{LDA} &= - \left[\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{1/3} \\ V_c^{LDA} &= V_c^{VWN} \end{aligned} \quad (3.161)$$

$$E_x^{LDA} = \int \rho \epsilon_x d\vec{r} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int (\rho(\vec{r}))^{4/3} d\vec{r} \quad (3.162)$$

denklemleri ile ifade edilir. Burada hem E_x hem de E_c negatiftir ve $|E_x|$ değeri $|E_c|$ değerinden çok büyüktür. Örneğin N_2 molekülü için R_e uzaklığında $E_x = -13,114$ Hartree iken $E_c = -0,475$ Hartree dir.

X α Metodu

E_{xc} yi hesaplayan bir metotta X α metodudur. Bu metotta E_{xc} ' ye korelasyon katkısı (E_c) ihmal edilir. Şu da unutulmamalıdır ki korelasyon katkısının büyüklüğü değiş-tokuş katkısının büyüklüğünden önemli ölçüde küçüktür. Değiş-tokuş katkısı bu metotta;

$$E_{xc}^{\alpha} = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{4}\right)^{1/3} \alpha \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} d\vec{r} \quad (3.163)$$

dir. Burada α ayarlanabilir bir parametredir. X α metodu eksikliğinden dolayı moleküler hesaplamalarda istikrarsız sonuçlar verir.

Kohn-Sham DFT hesaplamalarının uygulanışı

E_{xc}^{LDA} (veya daha başka bir fonksiyonel) ile moleküler DFT hesaplamaları nasıl yapılır? Bir başlangıç g ile başlanır. Bu başlangıç g genellikle seçilen moleküler geometride bireysel atomların hesaplanmış elektron yoğunluklarının üst üste bindirilmesiyle (superposing) bulunur. Başlangıç tahmini olan $\rho(\vec{r})$ den başlangıç tahmini $V_{xc}(\vec{r})$ (3.154) eşitliğine uygun olarak;

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (3.164)$$

şeklinde verilebilir. Daha sonra bu başlangıç $V_{xc}(\vec{r})$ denklemi (3.153) Kohn Sham (KS) denklemleri içinde kullanılır. Bu denklemler KS orbitallerinin başlangıç değerlerini elde etmek için çözülür. (3.153) denkleminin çözümünde θ_i^{ks} ler genellikle ϕ_r baz fonksiyonları cinsinden;

$$\theta_i^{KS} = \sum_{r=1}^m c_{ri} \phi_r \quad i = 1,2,3, \dots, m \quad (3.165)$$

şeklinde ifade edilir. Böylece KS denklemleri (3.133) denklemi ile verilen Hartree-Fock-Roothan denklemlerine benzemiş olur. (3.133) ve (3.135) denklemleri dikkate alınarak (3.134) denklemine benzer biçimde KS orbitalleri;

$$\sum_{s=1}^b c_{si}(h_{rs}^{ks} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \quad r = 1, 2, \dots, b \quad (3.166)$$

şeklinde yazılır ve bu denklem Kohn-Sham DFT baz fonksiyonu olarak adlandırılır. Kohn-Sham DFT moleküler hesaplamalarda kullanılan en yaygın baz fonksiyonları daraltılmış gaussiyenlerdir (contracted gaussian). KS denklemleri nümerik olarak da çözülebilir (yani orbitallerin baz fonksiyonu açılımı yapılmaksızın). Fakat bu çözümler fazla tercih edilmez. Başlangıç olarak bulunan θ_i^{KS} , ler denklem (3.148) de kullanılarak elektron yoğunluğu geliştirilir. Geliştirilen elektron yoğunluğu V_{xc} yi geliştirmek için kullanılır. Ardından geliştirilen bu V_{xc} denklemi (3.153) eşitliğindeki KS orbitallerini bulmak için kullanılır ve böylece devam edilir. KS DFT hesaplamalarının içerdiği iterasyonlar değiş ve tokuş-korelasyon potansiyeli (V_{xc}) ile θ_i^{KS} (KS) orbitalleri arasındaki öz uyumluluk sağlanıncaya kadar devam eder. Hesaplama yakınsadığında E_0 temel durum enerjisi yakınsayan ρ ve E_{xc}^{LDA} kullanılarak bulunur. Elektronu ait başka bir özellik ise;

$$\int \Psi^* \sum_{i=1}^n B(\vec{r}_i) \Psi dr = \int \rho(\vec{r}) B(\vec{r}) dr \quad (3.167)$$

şeklinde hesaplanır. Burada $\sum_{i=1}^n B(\vec{r}_i)$ herhangi bir elektron için hesaplanmak istenen özelliğin işlemcisidir. KS DFT enerjisinin analitik ikinci türevleri mevcuttur ve DFT titreşim frekansları buradan kolayca hesaplanır.

Eşlenmemiş elektrona sahip yani açık kabuklu sistemler için spin polarizasyonunu da elektron yoğunluğu durumuna dâhil eden yaklaşım Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımıdır (LSDA). LDA yaklaşımı moleküler sistemleri tanımlamada yetersizdir. Bu yetersizliği ortadan kaldıran Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) ortaya atılmıştır. GGA yaklaşımına göre elektron yoğunluğunun yanı sıra yoğunluk gradiyentinin büyüklüğü $|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|$ de hesaplamanın içine dâhil edilir. Becke

(B88) GGA yaklaşımını kullanarak LDA değiş-tokuş fonksiyoneline düzeltme yapmıştır ve bu düzeltmeyi;

$$\epsilon_X^{Becke88} = \epsilon_X^{LDA} - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{1 + 6\gamma x \sinh^{-1} x} d\vec{r} \quad (3.168)$$

şeklinde ifade etmiştir (Becke, 1988). Becke, buradaki x fonksiyonu $x = \rho^{-4/3} |\vec{\nabla} \rho(r)|$ şeklinde ifade etmiştir. Becke γ katsayısını ise 0.0042 Hartree olarak almıştır. Perdew ve Wang (PW91), Gill (G96) ve B88; GGA yaklaşımı kullanan değiş-tokuş fonksiyonellerine örnektir. Perdew (P86), Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE), Lee, Yang ve Parr (LYP) korelasyon fonksiyonelleri GGA yaklaşımı kullanan korelasyon fonksiyonellerine örnektir.

Bir sisteme ait enerji ifadesini hesaplamada HF yöntemi kinetik enerjiyi hesaplamak için uygun olmasına rağmen değiş-tokuş enerjisi ve korelasyon enerjisini hesaplamak için uygun değildir. Bundan dolayı bir sisteme ait enerji hesaplanırken sadece HF ya da sadece DFT yöntemlerinden birini kullanmaktansa toplam elektronik enerji ifadesinde hem HF hem de DFT yöntemlerinin her ikisinin de kullanılması toplam enerji, bağ uzunluğu gibi birçok büyüklüğün daha doğru hesaplanmasını sağlamaktadır. Bu yöneme karma model ya da hibrit fonksiyonel denir. Günümüzde genelde kullanılan hibrit fonksiyoneller HF düzeltmesini de içerirler. En yaygın kullanılan hibrit fonksiyonel 1993 de Becke tarafından önerilen B3 değiş-tokuş enerji fonksiyoneli ve LYP korelasyon enerji fonksiyoneli olan B3LYP hibrit fonksiyoneli. B3LYP modeline göre değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi ifadesi;

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_X^{LSDA} + a_0 E_X^{HF} + a_x E_X^{B88} + (1 - a_c) E_C^{VWN} + a_c E_C^{LYP} \quad (3.169)$$

şeklindedir. Bu ifadede birinci terim değiş-tokuş fonksiyoneli ancak gradyent düzeltmesi içermez, ikinci terim HF tipi değiş-tokuş fonksiyoneli ve Kohn-Sham orbitallerini temel alır, üçüncü terim Becke88 değiş-tokuş fonksiyoneli ve gradyent düzeltmesi içerir, dördüncü terim gradyent düzeltmesi içermez ve Vosko-Wilk-Nusair korelasyon fonksiyoneli olarak isimlendirilir, son terim ise Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyoneli ve gradyent düzeltmesi içerir. Enerji değerlerinin önündeki katsayılar deneysel değerlerden bulunmuşlardır. Hibrit fonksiyonelleri LDA, LSDA ve GGA fonksiyonellerine göre genelde daha iyi sonuçlar verir. Yoğunluk Fonksiyonelleri

Teorisinde (DFT) $E_{XC}[\rho(r)]$ fonksiyoneli çok önemlidir. $E_{XC}[\rho(r)]$ fonksiyoneli ne kadar iyiye yani sistemi ne kadar iyi tanımlayabilirse hesaplama sonuçları da o kadar iyidir.

3.4.5. Baz setleri

Atomik orbitallerin matematiksel olarak ifade edilmesine baz setleri denir. Baz setleri Schrödinger denkleminin çözümünden bulunan dalga fonksiyonlarının bir setidir. Bir moleküler orbital farklı veya aynı cins atomlara ait atomik orbitallerin lineer toplamı (LCAO yaklaşımı) ile yazılabilir. N tane atomik orbitalin lineer toplamından N tane moleküler orbital oluşur. Denklem 3.165 deki Kohn-Sham moleküler orbitalleri;

$$\psi_i^{KS} = \sum_{s=1}^m c_{si} \phi_s \quad i = 1, 2, 3, \dots, m \quad (3.170)$$

şeklinde yazılır. Bu ifade de c_{si} moleküler orbital katsayılarını, ϕ_s ise atomik orbitalleri gösteren fonksiyonlardır. Bu fonksiyonlara baz fonksiyonları denir ve bunlardan elde edilecek ve atomun bütün orbitallerini temsil edecek şekilde moleküldeki elektron dağılımını veren baz fonksiyonları kümesine de baz seti denir. Baz fonksiyonları iki gruba ayrılabilirler. Bunlardan bir tanesi Üstel Tipte Orbitaller (ETO), diğeri de Gaussian Tipi Orbitallerdir (GTO).

ETO' larda üç grupta incelenir. Birincisi Hidrojenik Dalga Fonksiyonu, ikincisi B fonksiyonları, üçüncüsü ise Slater Tipi Orbitallerdir (STO). Bu üç ETO arasında moleküler hesaplamalarda en çok kullanılan STO' lardır. Amerikalı fizikçi J.C. Slater tarafından önerilen çekirdek etrafında ki elektron dağılımını gösteren matematiksel bir ifade olan STO;

$$\psi_{nlm}(r, \zeta) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (3.171)$$

şeklinde yazılır. Bu ifadede N normalizasyon sabiti, n orbitalin baş kuantum sayısı, ζ orbital üssünü, $Y_l^m(\theta, \varphi)$ ise küresel harmonikleri göstermektedir. Slater, ζ ifadesini;

$$\zeta = \frac{Z - s}{n} \quad (3.172)$$

şeklinde belirtmiştir. Burada Z atom numarası, s ise perdeleme (ekranlaşma) sabitidir. Atomik dalga fonksiyonlarının kullanıldığı *Ab-Initio* hesaplamalarında STO' lar çok iyi sonuçlar vermesine rağmen moleküler hesaplamalarda karşılaşılan çok merkezli integrallerin hesaplamalarında ortaya çıkan problemlerden dolayı (merkez taşıma problemi gibi) moleküler hesaplamalarda STO' ların kullanımını kısıtlanmıştır. S.F. Boys 1950 yılında moleküler hesaplamalarda Gaussian Tipi Orbitaler (GTO) kullanarak atomik orbitallerin doğrusal bileşimi (LCAO) metodu ile STO' lar yerine kullanılabileceklerini göstermiştir (Boys, 1950). GTO' ların moleküler hesaplamalarda kullanılması, *Ab-Initio* hesaplamalarının günümüzde yaygın şekilde kullanılmasını sağlamıştır.

3.4.6. Gaussian tipi orbitaller

Gaussian tipi orbitaller basit fonksiyonlardır ve gerçek orbital değildirler. Gaussian dağılımı olarak bilinen Gaussian tipi orbital;

$$g(a, r) = N e^{-ar^2} x^n y^m z^l \quad (3.173)$$

şeklinde gösterilir. Gaussian tipi orbitaller bu fonksiyonların doğrusal toplamı (lineer kombinasyonu) şeklinde de ifade edilirler. Bu ifadedeki N normalizasyon sabiti, a fonksiyonun genişliğini (yayılımını) belirleyen bir sabittir. x, y, z ise kartezyen koordinatlarıdır. l, m, n ise pozitif tam sayılardır (kuantum sayıları ile karıştırılmamalıdır) ve bu sayıların toplamı tanımlanan atomik orbitalin açısal momentum kuantum sayısına eşittir. Şayet $L = l + m + n = 0$ ise bu orbitale s tipi gaussian orbitali, $L = l + m + n = 1$ ise bu orbitale p tipi gaussian orbitali, $L = l + m + n = 2$ ise bu orbitale de d tipi gaussian orbitali denir. Bu şekildeki gaussian orbitallerine Gaussian ilkel fonksiyonları denir. İki gaussian fonksiyonun çarpımı yine bir gaussian fonksiyonudur ki bu da kuantum mekaniğinde gaussian fonksiyonlarının yaygın bir şekilde kullanılmasını sağlar. Farklı üst ve katsayılar içeren birçok Gaussian tipi ilkel fonksiyonun toplanması (lineer kombinasyonu) ile STO' lere benzer fonksiyonlar elde edilebilir. Yani bir STO birden fazla gaussian ilkel fonksiyonunun

toplamı olarak gösterilebilir. Gaussian ilkel fonksiyonları aslında gerçek orbitalleri temsil etmezler. Bu ilkel fonksiyonların toplamı ile oluşturulan ve STO' lere benzetilen fonksiyonlarla oluşturulan grup gerçek bir orbital olabilir. Gaussian ilkel fonksiyonları ile STO karşılaştırıldığında, gaussian ilkel fonksiyonlarında r^{n-1} terimi yoktur ve bundan dolayı gaussian ilkel fonksiyonları ile sadece 1s, 2p, 3d, 4f tipi orbitaller yazılabilir. Bu ilkel fonksiyonlar kullanılarak diğer orbitaller bu ilkel fonksiyonların toplamı (lineer kombinasyonu) şeklinde ifade edilebilir. Örneğin 2s gaussain ilkel fonksiyonu 1s gaussian ilkel fonksiyonlarının toplamı (lineer kombinasyonu) şeklinde yazılır.

Gaussian ilkel fonksiyonlarının toplanması (lineer kombinasyonu) ile oluşturulan fonksiyonlar kümesine (CGF) daraltılmış yada sınırlandırılmış gaussian baz fonksiyonları denir ve;

$$\Phi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (3.174)$$

şeklinde gösterilirler. Bu ifadede g_p gaussian ilkel fonksiyonlarını, $d_{\mu p}$ ler ise açılım katsayılarını göstermektedir. Sonuç olarak bir moleküler orbital gaussian fonksiyonlarının toplamından (lineer kombinasyon) oluşurken, gaussian fonksiyonları gaussian ilkel fonksiyonlarının toplamından (lineer kombinasyon) oluşmaktadır. Daraltılmış Gaussian Fonksiyonlarının (CGF) düzeltme katsayıları uygun seçilirse CGF ler atomik orbitallere benzetilebilir. CGF' lere ait katsayılar moleküler hesaplamalar için hesaplama boyunca değişmezler. CGF' ler ya SCF hesaplamalarından ya da STO' lara uydurma yönteminden elde edilirler. CGF ler atomik SCF hesaplamalarının sonuçlarından oluşturulurken çok sayıda gaussian ilkel fonksiyonu kullanılır ve bu gaussian ilkel fonksiyonlarına ait katsayılar SCF hesaplamaları ile bulunur. Bulunan bu katsayılar ile moleküler hesaplama için kullanılan CGF ler oluşturulur. Sonuç olarak bir moleküler orbital;

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \Phi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (3.175)$$

şeklinde ifade edilir.

Literatürde daraltmadan önceki baz fonksiyonları normal parantez () ile gösterilirken daraltmadan sonraki baz fonksiyonları köşeli parantez ile []

gösterilmektedir. (as, bp, cd) şeklinde verilen bir baz seti için a tane s tipi, b tane p tipi ve c tane d tipi gaussian ilkel fonksiyonu kullanıldığı ve SCF hesaplamaları sonucunda s, p, d orbitallerinin elde edildiği anlaşılmaktadır, burada a, b, c katsayıları tam sayılardır. Moleküler hesaplamalar için de (as, bp, cd) / [xs, yp, zd] veya (a, b, c)/[x, y, z] şeklinde bir gösterim kullanılır. Burada a tane s tipi ilkel fonksiyonla x tane s tipi CGF elde edilmiştir, aynı şekilde b tane p tipi ilkel fonksiyonla y tane p tipi CGF elde edilmiştir ve c tane d tipi ilkel fonksiyonla z tane d tipi CGF oluşturulmuştur.

Baz setleri küçük ölçekli baz setleri ve genişletilmiş baz setleri olarak ikiye ayrılırlar. Şayet bir atomik orbital bir fonksiyon ile temsil ediliyorsa küçük ölçekli baz setidir, birden fazla fonksiyon ile temsil ediliyorsa genişletilmiş baz fonksiyonudur.

3.4.6.1 Küçük ölçekli baz setleri (Minimal baz setleri)

STO-nG olarak bilinen küçük ölçekli baz setlerinde her bir atomik orbital için bir tane baz fonksiyonu vardır. Her bir orbitali bir tane baz fonksiyonu temsil ettiği için baz fonksiyonlarının sayısı ile orbitallerin toplam sayısı birbirine eşittir. STO-nG ifadesindeki n: STO yu oluşturmak için kullanılacak Gaussian ilkel sayısını göstermektedir. Örneğin STO-3G baz fonksiyonu için her bir STO 3 tane Gaussian ilkel fonksiyonunun doğrusal toplamından (LCAO) elde ediliyordur. STO-3G baz fonksiyonu Gaussian tipi fonksiyonlarla;

$$STO - 3G = c_1 e^{-a_1 r^2} + c_2 e^{-a_2 r^2} + c_3 e^{-a_3 r^2} \quad (3.176)$$

şeklinde ifade edilir. Burada **a** ve **c** ler sabitlerdir. Bu tip baz fonksiyonlarına tek zetalı baz fonksiyonu da denir. Küresel simetriye sahip atomik orbitaller için bu tür baz fonksiyonları deneysel değerlere yakın sonuçlar verirken çekirdekler arasında farklı elektron dağılımı olan durumlarda deneysel değerlere yakın sonuçlar vermemektedir. Ayrıca molekülde bir atomun diğer atoma ait atomik orbitaline olan etkisini dikkate almaz (Foresman ve Frisch, 1996).

3.4.6.2. Genişletilmiş baz setleri

Genişletilmiş baz setleri de üç başlık altında toplanabilir ki bunlar :Bölünmüş valans baz setleri (*Split valans* baz setleri), Kutuplu baz setleri (*Polarize* baz setleri), Dağınık baz setleri (*Diffuse* baz setleri).

Bölünmüş valans baz setleri (*Split valans* baz setleri)

Moleküler orbitaller oluşturulurken atomların iç kabuk orbitalleri değerlik orbitallerine göre çok fazla kullanılmazlar bundan dolayı değerlik orbitallerini temsil edecek baz fonksiyonları iç kabuk orbitallerini temsil edecek baz fonksiyonlarına göre daha esnek olmalıdır. Bölünmüş valans baz setleri için iç kabuk orbitalleri tek zetalı gaussian fonksiyonları ile temsil edilirken, değerlik orbitalleri çok zetalı gaussian fonksiyonları ile temsil edilirler. Bu baz seti Pople tipi baz seti olarak da bilinir. $k-nlG$ ya da $k-nlmG$ notasyonu ile gösterilir. Burada k iç kabuk orbitallerini temsil edecek baz fonksiyonundaki gaussian ilkel fonksiyonu sayısını göstermektedir. nl ve nlm ler ise değerlik orbitallerini temsil eden CGF lerdeki gaussian ilkel fonksiyonu sayısını göstermektedir. nl değerlik orbitallerinin iki zetalı, nlm ise değerlik orbitallerinin üç zetalı olduğu anlamına gelir (Foresman ve Frisch, 1996). Mesela 6-311G baz setinde iç orbitalleri temsil etmek için 6 tane daraltılmış ilkel Gaussian kullanılmışken, değerlik orbitallerinin her biri için 3 tane 1 ve 1 tane ilkel fonksiyonunun daraltılması ile oluşan üç tane baz fonksiyonu kullanılmıştır.

Kutuplu baz setleri (*Polarize* baz setleri)

Bölünmüş valans baz setleri orbitallerin şeklini dikkate almaz ancak molekül içinde bulunan bir atoma ait yük dağılımı molekülün içindeki başka bir atomun yük dağılımını etkiler yani diğer atomu kutuplar (polarize eder) böylece orbitalin şekli bozulmuş olur. Yani molekül içerisinde atomik orbitaller s, p, d ve f şeklinde birbirinden tamamen bağımsız olarak düşünülemezler. Bu da orbitallerin birbirlerine bir miktar karışması anlamına gelir ki bu durum hibrit orbitallerin oluşması gibi de düşünülebilir. Mesela izole durumdaki hidrojen atomuna ait elektron bulutu küresel simetrik iken molekül içinde bulunan hidrojen atomunun elektron bulutu diğer atomlar tarafından kutuplanacağı için küresel simetriden sapma olabilir buna bağlı olarak

hidrojen atomuna ait 1s orbitaline biraz p orbitali karakteri taşıyacağı söylenebilir. Bu durum göz önüne alınarak hafif atomlar için baz setlerine d ilkel fonksiyonları ilave edilirken, hidrojen atomuna ise p tipi ilkel fonksiyon ilave edilir. $k-nlG^*$ yada $[k-nlG(d)]$ notasyonu ile gösterilen durum için hafif atomlara d tipi polarizasyon fonksiyonunun ilave edildiği söylenir. $k-nlG^{**}$ ya da $[k-nlG(d,p)]$ notasyonu ile verilen durum için ise hafif atomlara d tipi polarizasyon fonksiyonu eklenirken hidrojen atomuna ise p tipi polarizasyon fonksiyonu eklenir (Foresman ve Frisch, 1996).

Yaygın baz setleri (Difüzyon baz setleri)

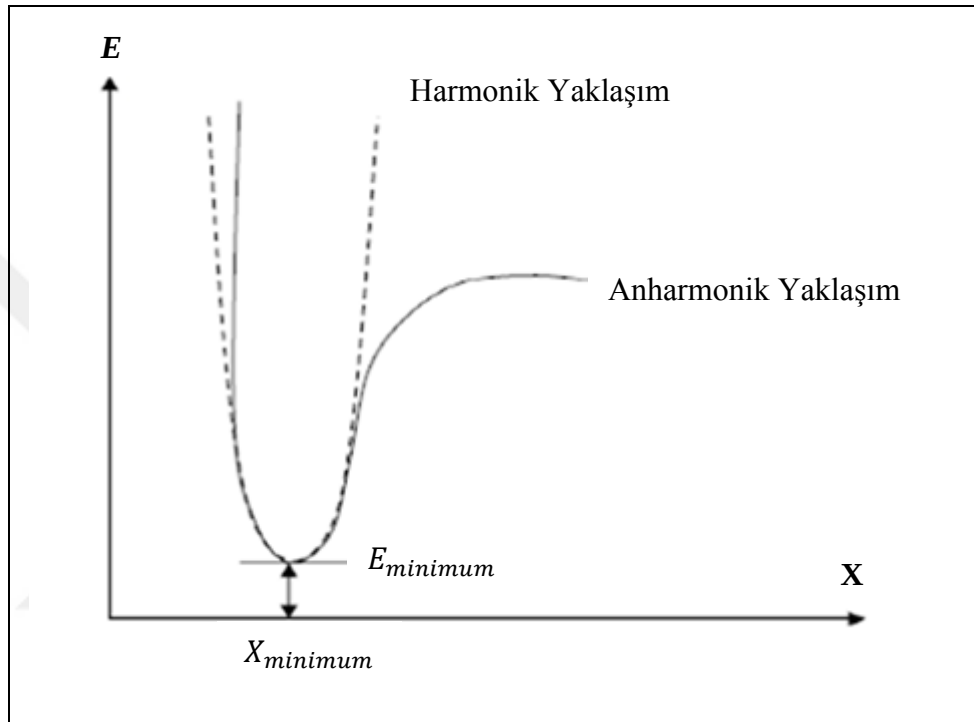
s ve p tipi orbitalleri daha geniş bir hale getiren baz setleridir. Anyonları tanımlamak için, uyarılmış durumları tanımlamak için ya da zayıf bağların doğru bir şekilde tanımlanması için çekirdekten uzak bölgelerdeki orbitallerin de hassas bir şekilde tanımlanması gerekir. Böyle durumlarda s ve p orbitallerini daha geniş bir hale getiren yaygın baz setleri ilave edilir. Bu fonksiyonların dalga fonksiyonuna karşılık gelen enerji değerleri çekirdekten uzaklaştıkça azalır. Yaygın fonksiyonlar ‘ + ’ sembolü ile gösterilir. $k-nl+G$ notasyonunda hafif atomlar için baz setine aynı üslü bir tane s ve bir tane p tipi gaussian ilkel fonksiyonu ilave edildiğini $k-nlm++G$ notasyonunda ise hafif atomlara aynı üslü bir tane s ve bir tane p tipi gaussian ilkel fonksiyonu ilave edilirken hidrojen atomuna da s tipi gaussian ilkel fonksiyonu ilave edildiğini göstermektedir.

Farklı baz setleri ile yapılan enerji hesaplamalarında enerji değerlerinin birbirinden farklı olacağı aşıkardır. Enerji değerleri baz setleri büyütülerek daha iyi hale getirilebilir. Ardışık iki farklı baz seti için hesaplanan enerji değerleri birbirinin aynısı ise yani baz setinin değişmesi ile enerji değeri değişmiyorsa geline bu noktaya Hartree-Fock sınırı denir (Foresman ve Frisch, 1996).

3.4.7. Geometri Optimizasyonu

Geometri optimizasyonu molekülün denge durumundaki geometrisine karşılık gelen enerjinin hesaplanmasıdır. Geometri optimizasyonu ile molekülün denge durumundaki geometrisi bulunur yani molekülün en kararlı yapısı ve buna karşılık gelen enerji değeri hesaplanır. Molekülün geometrisindeki değişiklik molekülün enerjisini etkiler. Molekülün hesaplanacak enerjisi molekülün geometrisine bağlıdır, molekül

geometrisi de molekülü oluşturan atomların dizilişlerine bağlıdır. Atom dizilişleri de molekül içindeki elektronların koordinatlarına bağlıdır. Molekülün yapısına bağlı olarak değişen enerjinin koordinatlara bağımlılığı ‘ potansiyel enerji yüzeyi’ olarak tanımlanır. İki atomlu bir molekül için bağ gerilmesine bağlı elektronik enerji Şekil 3.19.’ da gösterilmektedir.



Şekil 3.19. İki atomlu molekül için bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı (<http://www.offconvex.org/2016/03/22/saddlepoints/>)

Bu şekle göre X_m minimum enerjili noktaya karşılık gelmektedir. Potansiyelin harmonik kısmı için *Hooke* yasası uygulanırsa;

$$E = E_m + \frac{1}{2} G(x - x_m)^2 \quad (3.177)$$

şeklinde yazılabilir. Burada ki G kuvvet sabiti olarak adlandırılır ve enerjinin ikinci türevi alınarak bulunur. Yani;

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = G \quad (3.178)$$

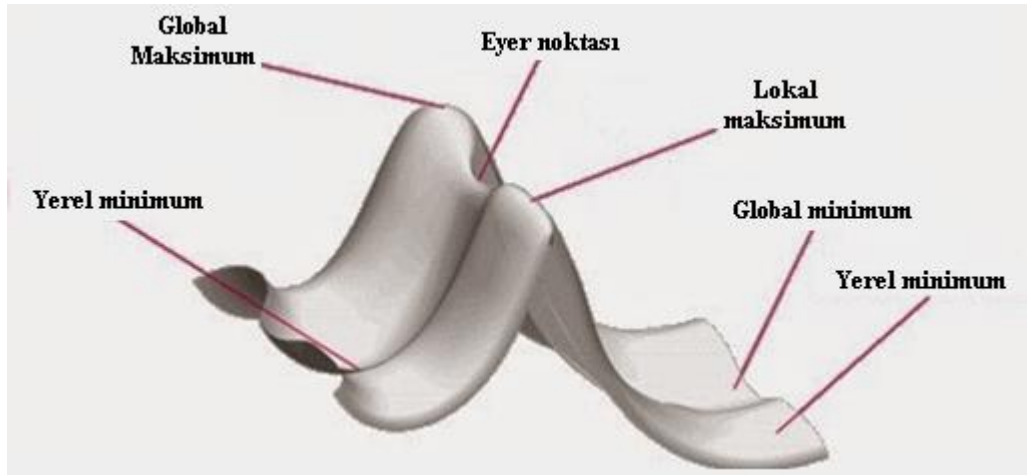
şeklinde hesaplanır. Çok boyutlu durumlar için *Hooke* yasası;

$$E = E_m + \frac{1}{2}([x_1 - x_1^m], [x_2 - x_2^m], \dots) \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots & G_{1m} \\ G_{21} & G_{22} & \dots & G_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{m1} & \dots & \dots & G_{mm} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \vdots \\ x_m - x_m^m \end{bmatrix} \quad (3.179)$$

şeklinde yazılabilir. Burada G Hessian matrisidir ve $[x_1 - x_1^m]$ yer değiştirme vektörüdür.

$$G = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_m} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_m \partial x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_m \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_m^2} \end{bmatrix} \quad (3.180)$$

Aslında geometri optimizasyonu $x_1^m, x_2^m, \dots$ konumlarına karşılık gelen minimum enerjileri bulmaktır. İlk aşamada enerjinin gradyent vektörü bulunur, ikinci aşamada ise gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar bulunur. Gradyent vektörünün sıfır olması demek minimum enerjili durum demektir yani molekülün bu durumda ki denge konumudur. Yani potansiyel enerji yüzeyi üstündeki minimumlar sistemin dengede olduğu durumdur. Bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimum noktaların bulunduğu Şekil 3.20' den görülmektedir. Bir moleküle ait farklı minimum noktaları molekülün farklı konformasyonları veya farklı izomerlerine karşılık gelir. Aslında potansiyel enerji yüzeyi molekülün geometrisi ile enerjisini birbirine matematiksel olarak bağlar.



Şekil 3.20. Lokal maksimum, lokal minimum ve eyer noktası gösterimleri (Taşdemir, 2010)

Şekil 3.20.' ye göre :

lokal minimum: potansiyel enerji yüzeyindeki belli bir bölgenin en düşük noktasıdır.

global minimum: potansiyel enerji yüzeyinin en düşük noktasına karşılık gelir.

lokal maksimum: potansiyel enerji yüzeyindeki belli bir bölgenin en yüksek noktasıdır.

global maksimum: potansiyel enerji yüzeyinin en yüksek noktasına karşılık gelir.

eyer noktası : potansiyel enerji yüzeyinde bir yönde maksimum iken diğer yönde minimum noktaya karşılık gelir.

Geometri optimizasyonu ile potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar belirlenir. Öncelikle başlangıç için bir geometri belirlenir ve bu geometriye karşılık gelen enerji hesaplanır. Enerjinin gradyenti hesaplanır ve böylece potansiyel enerji yüzeyinde gidilecek yönelim belirlenir. Enerji gradyentinin büyüklüğüne bağlı olarak geometri değiştirilir. Enerji gradyenti sıfır oluncaya ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometri değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değere gelinceye kadar bu işleme devam edilir. Gradyentin sıfır olduğu nokta bir minimuma karşılık gelir. Bu minimum molekülün kararlı durumu olabileceği gibi ara ürünlere karşılık gelen saddle point noktası da olabilir. Bu iki durumu tespit edebilmek için harmonik titreşim frekansları hesaplanır. Saddle point noktalarında harmonik titreşim frekanslarından bir tanesi imajinerken (sanal) kararlı durumlara karşılık gelen minimum noktaların harmonik titreşim frekanslarının hepsi gerçektir yani hiç imajiner frekansı yoktur. Minimum enerjili durumu hesaplamaya yani molekülün denge yapısını bulmaya minimizasyon denir.

3.5. Işınlama

Işınlama yüksek enerjili ışınların ya da parçacıkların bir numune üzerine uygulanmasıdır. Işınlama sonucunda örgü içindeki molekülün atomları arasındaki bağlar kopabilir bu da atomların yerlerinin kaymasına ya da atomlara ait elektronların örgü içinde başka bir yere tuzaklanarak yapıda çiftlenimsiz elektronlar yani serbest radikaller oluşturabilir. Böylece ışınlama sonucunda yapı içinde paramanyetik merkezler oluşabilir.

Madde yüzeyine gelen parçacıklar maddenin hemen yüzeyinde ince bir tabakada durduruldukları için hasarlar madde yüzeyinde oluşur. Ancak enerjisi yüksek olan X-ışını ve gama ışını gibi ışınlamalar madde içine girip geçebilirler. Böylece madde içinde paramanyetik bir merkez oluşturulabilir. En yaygın kullanılan gama ışını kaynaklarından biri ^{60}Co elementidir. Bu element 5,27 yıllık bir yarı ömre ve yaklaşık 2,5 MeV radyasyon enerjisine sahiptir.

3.6. Kristallendirme

Kristallendirme katılarda saflaştırma için ya da ayırma için kullanılan bir metottur. Kristallendirme işlemi aşağıda verilen üç yolla yapılabilir;

1. Aşırı doymuş çözeltinin yavaş buharlaştırılması
2. Süblimleşme
3. Erimiş katının soğutulması

Aşırı doymuş çözeltinin yavaş buharlaşmaya bırakılması yoluyla gerçekleştirilen kristallendirme işlemi en sık kullanılan kristallendirme yöntemlerinden biridir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

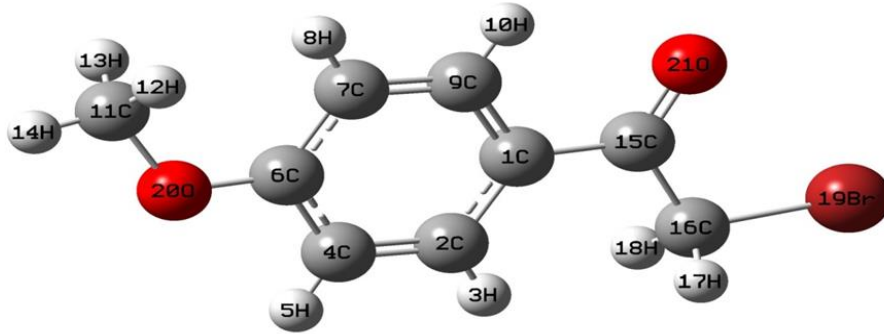
Bu çalışmada tıbbi ve biyolojik açıdan önemli altı farklı bileşik incelenmiştir. Bunlardan, **2-Brom-4'-metoksi asetofenon** ve **Guaifenesin** bileşiklerinin tozları Sigma Aldrich şirketinden satın alınmış ve Selçuk Üniversitesi Fizik Bölümü Numune Hazırlama Laboratuvarında tek kristal haline getirilmişlerdir. **2-Kloro-3',4'-dihidroksi asetofenon** bileşiği de Sigma Aldrich şirketinden toz halinde satın alınmış fakat tek kristali oluşturulamamıştır. 2-hidroksi-5-metoksiasetofenon tiyosemikarbazonun N(4) üzerinden türevlenen bakır kompleksli bileşikleri (**CuC₁₀H₁₂N₃SO₂Cl**, **CuC₁₁H₁₄N₃SO₂Cl**, **CuC₁₆H₁₆N₃SO₂Cl**) ise Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Laboratuvarlarında sentezlenmişlerdir. 2-Brom-4'-metoksi asetofenon, Guaifenesin ve 2-Kloro-3',4'-dihidroksi asetofenon bileşikleri Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK) Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi (SANAEM) Gıda Işınlama ve Sterilizasyon Bölümünde yer alan ⁶⁰Co-γ Cell Px-γ -30 "ISSLODOVATEL gama kaynağı vasıtasıyla ışınlanarak paramanyetik hale getirilmişlerdir. 2-Brom-4'-metoksi asetofenon, Guaifenesin ve 2-Kloro-3',4'-dihidroksi asetofenon bileşiklerinin ışınlanması sonucunda oluşan paramanyetik merkezlerin ve CuC₁₀H₁₂N₃SO₂Cl, CuC₁₁H₁₄N₃SO₂Cl, CuC₁₆H₁₆N₃SO₂Cl metal komplekslerinin paramanyetik özelliklerinin tespiti ve EPR parametrelerinin belirlenmesi için bileşiklere ait EPR spektrumları Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan JEOL X-band JES-Fa300 spektrometresi ile kaydedilmiştir. Farklı sıcaklıklarda EPR spektrumlarının kaydı için JEOL ES-DVT4 sıcaklık kontrol ünitesi kullanılmıştır. **2-Brom-4'-metoksi asetofenon** ve **Guaifenesin** tek kristallerinin ışınlanması ile oluşan paramanyetik merkezlerin manyetik alanın yönelimlerinin bağıllığının tespiti için kristallerin birbirlerine dik üç eksen için de 10° lik açılarla manyetik alanda döndürülerek EPR spektrumları kaydedilmiştir. Toz halinde ki **2-Kloro-3',4'-dihidroksi asetofenon** bileşiğinin ışınlanması ile oluşan paramanyetik merkezlerin tespiti için farklı sıcaklıklarda ve farklı mikro dalga güçlerinde EPR spektrumları kaydedilmiştir. Böylece yapılarda birden fazla radikal olup olmadığı araştırılmıştır. Bakır kompleksli bileşiklerin (**CuC₁₀H₁₂N₃SO₂Cl**, **CuC₁₁H₁₄N₃SO₂Cl**, **CuC₁₆H₁₆N₃SO₂Cl**) EPR spektrumları da farklı sıcaklık ve farklı mikrodalga güçlerinde kaydedilmiştir. Her bir bileşik için modülasyon genliği, tarama aralığı ve tarama hızı spektrumlarda gözlenen piklerin en iyi çözünürlükte ve en net olacağı şekilde seçilmiştir.

Yukarıda anlatılan altı madde içinde paramanyetik merkezin moleküler yapısı ve paramanyetik merkezin EPR parametreleri DFT metodunda çeşitli baz setleri kombinasyonları kullanılarak teorik olarak hesaplanmıştır. Teorik hesaplamaların sonuçları 2-Brom-4'-metoksi asetofenon, Guaifenesin ve 2-Kloro-3',4'-dihidroksi asetofenon bileşikleri için oluşturulacak simülasyon spektrumlarına başlangıç değerleri olarak kullanılmıştır. Simülasyon ile oluşturulan spektrumlar ile deneysel spektrumlar birbirleri ile karşılaştırılarak ışınlama sonucunda 2-Brom-4'-metoksi asetofenon, Guaifenesin ve 2-Kloro-3',4'-dihidroksi asetofenon bileşiklerinde oluşan radikaller tespit edilmiştir. Bakır kompleksli bileşiklerin ($\text{CuC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, $\text{CuC}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, $\text{CuC}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{SO}_2\text{Cl}$) teorik hesaplamalar ile bulunan EPR parametreleri ile bakır komplekslerin deneysel olarak tespit edilen EPR parametreleri birbirleriyle karşılaştırılarak paramanyetik merkezlerin moleküler yapısı ve özellikleri açığa çıkarılmıştır. Teorik hesaplamalar Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesinde bulunan Moleküler Modelleme ve Teorik Hesaplama Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Teorik hesaplamalar için Spartan08 programı ve Gaussian 03 programları kullanılmıştır (Frisch ve ark., 2003; Spartan08, 2008).

4.1. 2-Brom-4'-metoksiasetofenon ($\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}$)

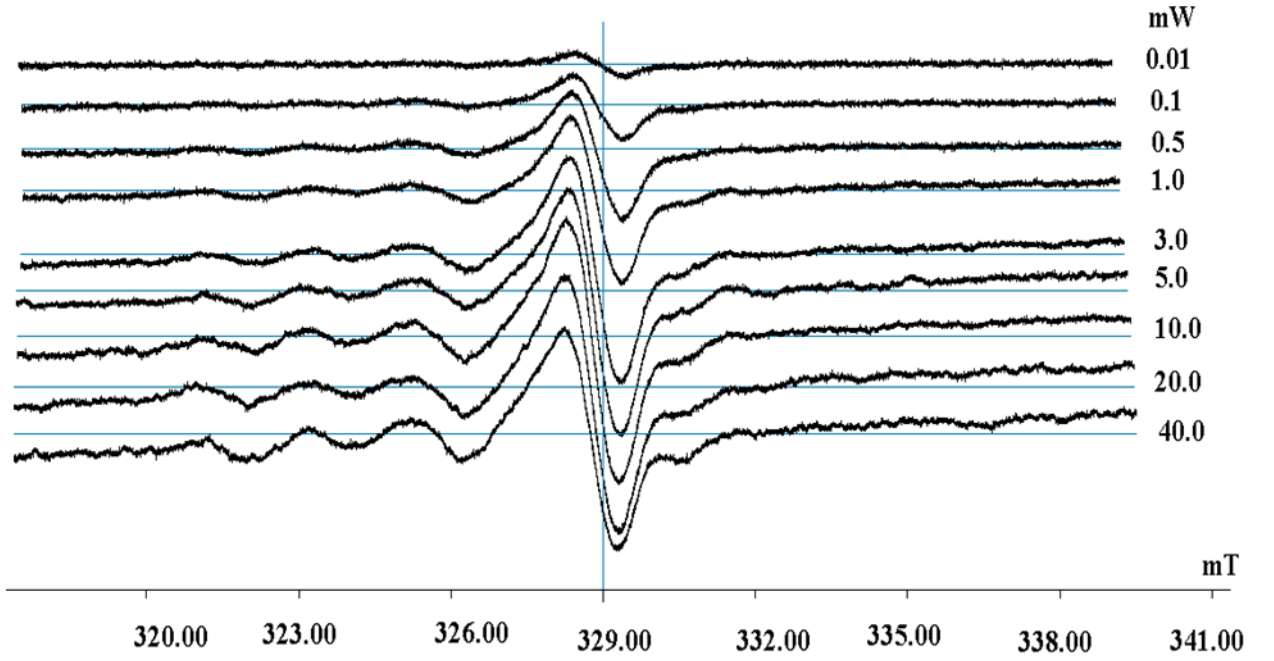
Asetofenonlar ilaç hammaddesi olarak kullanılan önemli bileşiklerdir. Asetofenonların hipnotize edici ve vücudun istem dışı kasılmasını önleyici özellikleri vardır (Tasdemir ve ark., 2016b). 2-hidroksi-4'-metoksi asetofenon bileşiği ateş düşürücü, ağrı kesici ve antibakteriyel özelliklere sahiptir ve ADP veya kollajene bağlı insan kanındaki trombosit toplanmasını önleyici karaktere sahiptir (Wu ve ark., 2003).

2-Brom-4'-metoksiasetofenon (2B4MA) bileşiğinin yapısı (Zhang ve ark., 2009) tarafından x-ray spektrometresi çalışmaları ile belirlenmiştir. Bu çalışmaya göre, 2B4MA bileşiği monoklinik yapıdadır ve P21/c uzay grubundadır. 2B4MA bileşiğinin tek kristaline ait birim hücre parametreleri $a = 7,7360 \text{ Å}$, $b = 12,441 \text{ Å}$, $c = 10,048 \text{ Å}$ ve $\beta = 11,142^\circ$ dir. 2-Brom-4'-metoksiasetofenon (2B4MA) molekülünün şematik gösterimi Şekil 4.1' de verilmiştir.

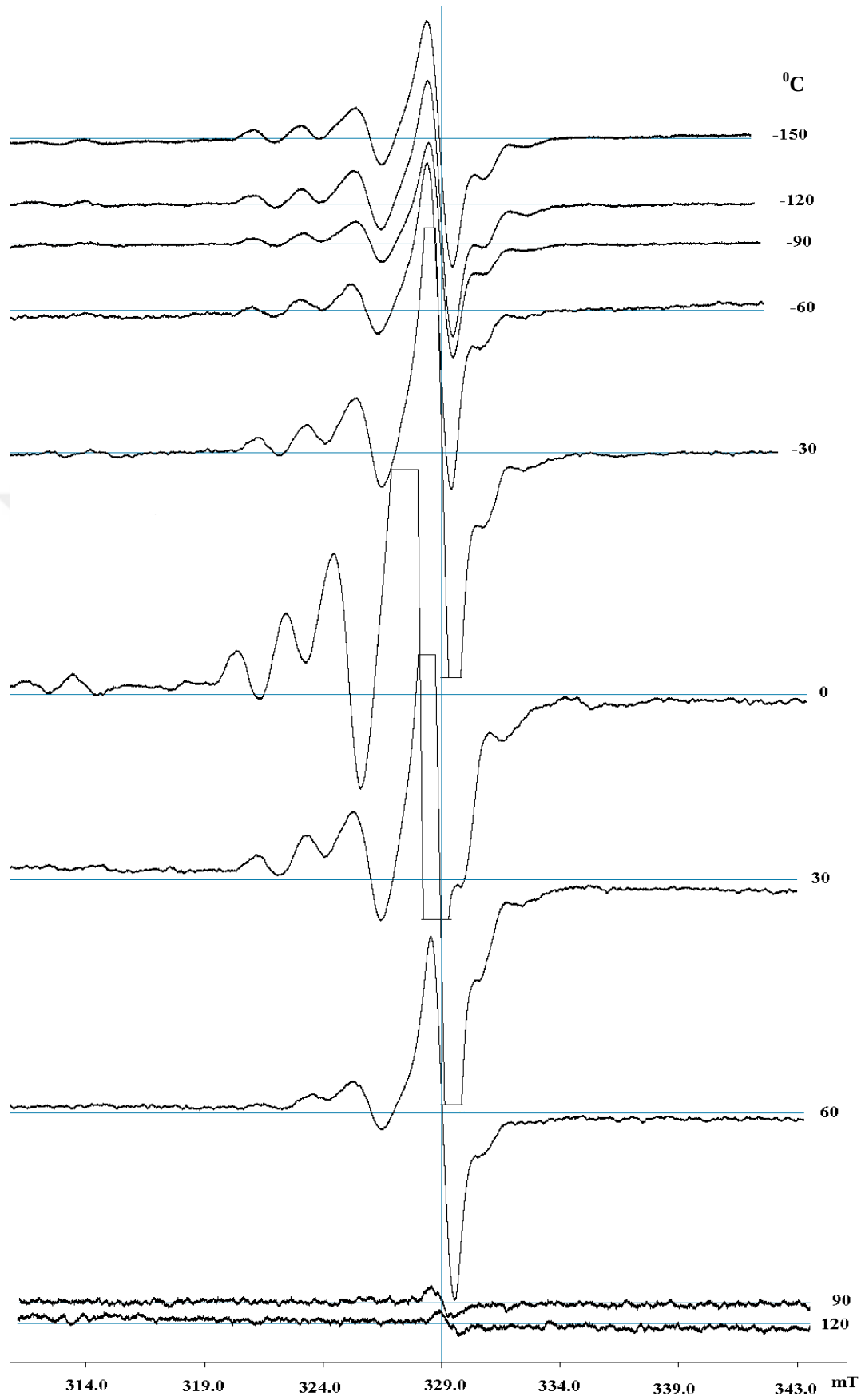


Şekil 4.1 2B4MA molekülünün şematik gösterimi

2B4MA bileşiği toz halinde Sigma Aldrich firmasından satın alındıktan sonra oda sıcaklığında etanol çözeltisi içinde çözülerek yavaş buharlaşmaya bırakılmıştır. 2B4MA bileşiğine ait tek kristaller bu şekilde elde edilmiştir. Kristallendirme işlemi sonucunda oluşan tek kristallerden en iyi ve düzgün yapılı olanlar EPR çalışmaları için seçilmiştir. Seçilen bu tek kristaller ve bileşiğin toz hali 0.91kGy/saat doz hızına sahip ^{60}Co - γ kaynağı ile yaklaşık 110 saat TAEK SANAEM Gıda Işınlama ve Sterilizasyon Bölümünde ışınlanmıştır. Işınlanan tek kristallerin ve toz numunenin EPR spektrumları JEOL X-bant JES-Fa300 spektrometresi ile alınmıştır. Işınlanmış toz numune için farklı sıcaklık ve mikrodalga güçlerinde kaydedilen EPR spektrumlarından elde edilen veriler, tek kristallerin çalışılacağı uygun sıcaklık ve mikrodalga güçlerini tespit etmek için kullanılmıştır. Bunun için ışınlanan 2B4MA bileşiğine ait toz numunenin 0.01 mW ile 40 mW mikrodalga güç aralığında ve -150°C ile 120°C sıcaklık aralığında 30°C aralıklarla EPR spektrumları kaydedilmiştir. Böylece ışınlanan tek kristaller için EPR spektrum çalışmalarının yapılacağı en uygun mikrodalga güç değeri ve sıcaklık değeri tespit edilmiştir. Işınlanan toz numunenin bazı mikrodalga güçlerinde kaydedilen EPR spektrumları Şekil 4.2’ de görülmektedir. Farklı sıcaklıklar için kaydedilen EPR spektrumları ise Şekil 4.3’ te görülmektedir.



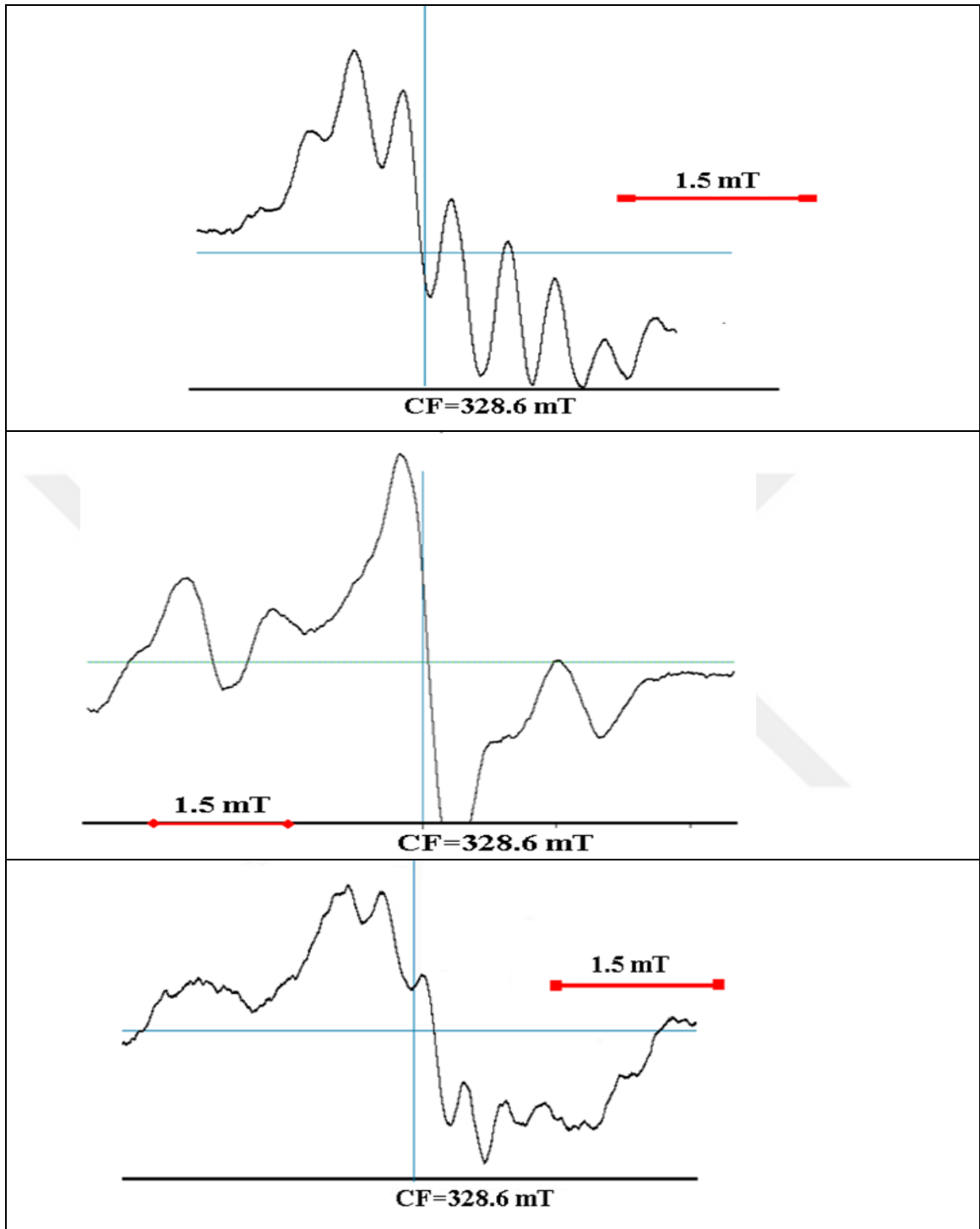
Şekil 4.2 2B4MA tozunun 30°C sıcaklığında, farklı mikrodalga güçlerinde kaydedilen EPR spektrumları



Şekil 4.3 2B4MA tozunun 3mW mikrodalga gücünde farklı sıcaklıklarda kaydedilen EPR spektrumları

2B4MA bileşigine ait ışınlanan tek kristaller eksenlerine uygun şekilde tek kristal tutucuya yerleştirilmiştir. Her bir eksen için 10° aralıklarla EPR spektrumları kaydedilmiştir. Toplamda 57 tane spektrum kaydedilmiştir. 2B4MA bileşiginin tek kristali için manyetik alanın, kristalin x eksenine ile 90° lik açı, y eksenine ile 60° lik açı ve z eksenine ile 100° lik açı yaptığı durumlarda kaydedilen EPR spektrumları Şekil 4.4' de görölmektedir.





Şekil 4.4 2B4MA tek kristalinde 3mW mikrodalga gücünde ve 30°C sıcaklığında manyetik alanın a) x eksenine 90° lik açı b) y eksenine 60° lik açı c) z eksenine 100° lik açı yaptığı anlardaki EPR spektrumları

Şekil 4.4'den de görüldüğü gibi deneysel spektrumlar manyetik alan içindeki kristalin yönelimine bağlıdır. Ayrıca Şekil 4.4'den de görüldüğü üzere spektrumlar merkezi alana göre asimetriktir. Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 beraber

düşünüldüğünde ışınlanmış olan 2B4MA numunesinde iki ya da daha fazla radikal olabileceği öngörülmüştür. Spektrumlar incelendiğinde eşlenmemiş elektronun *delokalize* olduğu ve radikallere ait EPR parametrelerin de anizotropik olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca spektrumların analizi sonucunda ışınlanmış numunede iki farklı radikalin olduğu öngörülmüştür. Bu radikaller R^* ve R^{**} şeklinde etiketlenmişlerdir. Spektrumlarda 1:2:1 şiddetinde ve birçok yönelimde rahatça gözlenebilen üçlü bir pik grubu vardır. Bu üçlü pik grubunun, bileşikteki metilen grubuna ait (CH_2) özdeş iki hidrojen ile eşleşmemiş elektronun aşırı ince yapı etkileşiminden kaynaklandığı öngörülmektedir. Bu öngörülen radikal R^* olarak etiketlenmiştir. Bunun dışında spektrumlar incelendiğinde, eşlenmemiş elektronun fenil halkasındaki orto ve meta hidrojenleri ile küçük aşırı ince yapı etkileşimleri yaptığı öngörülmektedir. Bu öngörülen ikinci radikal ise R^{**} olarak etiketlenmiştir. Bu radikaldeki aşırı ince yapı etkileşmelerine ait pikler, kaydedilen spektrumlarda bazı yönelimlerde merkezi alan çevresinde gözlenebilmektedir. Bazı yönelimlerde ise üst üste binmelerden dolayı bu piklerin bir zarf oluşturduğu gözlenmiştir. Öngörülen R^* radikali için aşırı ince yapı sabiti ve g değeri deneysel olarak ölçülebilmıştır. R^* radikali için deneysel olarak ölçülen aşırı ince yapı sabiti değerleri, g değeri ve bunlara ait yön kosinüsleri Çizelge 4.1' de verilmiştir. Öngörülen R^{**} radikaline ait aşırı ince yapı sabiti değerleri deneysel olarak ölçülememiştir. Bu radikal için deneysel olarak ölçülen g değeri ve yön kosinüsleri Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1 2B4MA bileşiğinde ışınlama sonucunda oluşan R^* ve R^{**} radikallerine ait deneysel aşırı ince yapı sabiti değerleri ve g değerleri

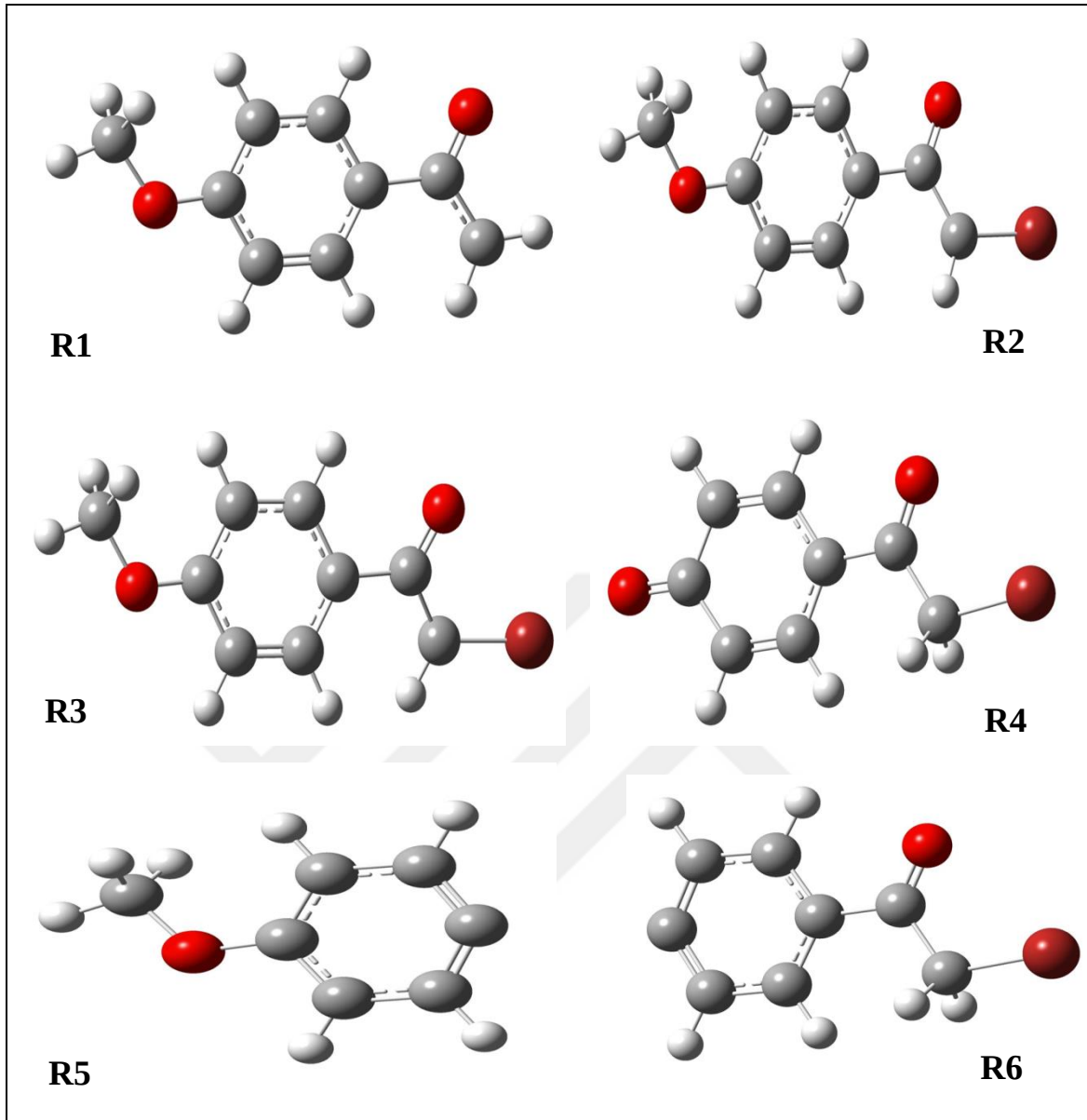
R* radikal		R** radikal						
A (Gauss)	Doğrultu kosinüsleri							
A (CH ₂)	A _{xx} =13.2	0.325	0.934	0.147				
	A _{yy} =15.1	-0.732	0.150	0.665				
	A _{zz} =17.2	0.599	-0.324	0.732				
	A _{iso} =15.2							
	g-değeri	Doğrultu kosinüsleri			g-değeri	Doğrultu kosinüsleri		
	g _{xx} =2.0053	0.747	-0.288	-0.599	g _{xx} =2.0082	0.706	0.340	0.621
	g _{yy} =2.0051	0.591	-0.124	0.797	g _{yy} =2.0073	0.438	0.479	-0.761
	g _{zz} =2.0046	-0.303	-0.950	0.077	g _{zz} =2.0050	-0.556	0.809	0.189
	g _{iso} =2.0050				g _{iso} =2.0068			

Çoğu zaman deneysel EPR spektrumları karmaşıktır ve çözülmesi zordur. Böyle durumlarda teorik hesaplama yöntemlerinden ve simülasyon programlarından yararlanılarak karmaşık olan EPR spektrumu çözümlenebilir. Bunun için, teorik olarak hesaplanan g ve aşırı ince yapı sabiti değerleri simülasyonlarda başlangıç değeri olarak kullanılır. Bu başlangıç değerlerini kullanarak bir simülasyon spektrumu elde edilir. Bu simülasyon spektrumu ile deneysel spektrumlar karşılaştırılır. Uyum yoksa teorik hesaplamalardan elde edilen başlangıç değerleri değiştirilir. Yani, g ve aşırı ince yapı sabiti değerleri değiştirilir. Yeni bir simülasyon spektrumu elde edilir. Bu yeni simülasyon spektrumu yeniden deneysel spektrumlarla karşılaştırılır. Bu çalışmaya simülasyon spektrumu ile deneysel spektrum çakışmaya kadar devam edilir. Simülasyon spektrumu deneysel spektrumla çakıştığında, simülasyon da kullanılan g ve aşırı ince yapı sabiti değerleri deneysel değerler olarak kabul edilir. Bu simülasyon çalışması her üç eksen için ayrı ayrı yapılır.

Teorik hesaplamalar deney ile tespit edilen sonuçları doğrulamanın yanı sıra deney ile tespit edilmesi mümkün olmayan durumlar için de kullanılır. Örneğin ışınlama sonucunda 2B4MA numunesinde oluştuğunu öngördüğümüz R^{**} radikalinin

aşırı ince yapı sabiti değerleri deneysel spektrumdan elde edilememesine rağmen, simülasyon yardımı ile belirlenebilir. R** radikalının aşırı ince yapı sabiti değerlerinin belirlenebilmesi için gerekli olan başlangıç değerlerine ihtiyaç vardır. Başlangıç değerlerini elde edebilmek için aşağıda detayları verilen teorik hesaplamalar ve modellemeler yapılmıştır.

2B4MA bileşiğinin X-ray spektrometresinden elde edilen yapısı, teorik hesaplamalar için başlangıç geometrisi olarak alınmıştır. Şekil 4.1’ de görüldüğü gibi bileşikteki atomlar sayılarla etiketlenmiştir. 2B4MA bileşiğinin ışınlaması ile oluşabilecek radikaller, bileşiğin yapısından atom veya atom grupları kopartılarak modellenmiştir. Bu çalışmada, teorik olarak altı farklı olası radikal modellenmiştir. Modellenen altı farklı olası radikal R1, R2, R3, R4, R5 ve R6 şeklinde etiketlenmiştir. Oluşturulan model radikaller Şekil 4.5’te gösterilmektedir. R1 olası radikali modellenirken, 2B4MA bileşiğinden 19 numaralı Brom atomu koparılmıştır. R2 olası radikali, modellenirken 17 numaralı Hidrojen atomu 2B4MA bileşiğinden koparılmıştır. R3 olası radikali modellenirken, 2B4MA bileşiğinden 18 numaralı Hidrojen atomu koparılmıştır. R4 olası radikali modellenirken, 11 numaralı karbon atomu, 12, 13 ve 14 numaralı hidrojen atomlarından oluşan metil grubu 2B4MA bileşiğinden koparılmıştır. R5 olası radikali, 2B4MA bileşiğinden O-C-CH₂-Br grubu kopartılarak modellenmiştir. R6 olası radikali, 2B4MA bileşiğinden O-CH₃ grubu kopartılarak modellenmiştir. Modellenen olası radikaller Şekil 4.5’ te verilmiştir



Şekil 4.5. 2B4MA bileşiği için teorik hesaplamalar ile oluşturulan model radikaller (Beyaz renkli olanlar H, gri renkli olanlar C, açık kırmızı renkli olanlar O ve koyu kırmızı renkli olan ise Br atomlarıdır.

Olası radikaller modellendikten sonra her bir olası radikalin kararlı yapısını elde etmek için, geometri optimizasyonu ve frekans hesaplamaları yapılmıştır. Bu hesaplamalar, DFT de B3LYP metodu ve 6-311+G(d) baz seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Lee ve ark., 1988; Becke, 1993; Stephens ve ark., 1994). Harmonik frekans hesaplamalarının sonuçlarına göre imajiner frekansa rastlanmamıştır. Buna göre, geometri optimizasyonu hesaplamaları sonucunda elde edilen yapıların kararlı yapılar olduğu anlaşılmıştır. Model radikallere ait izotropik aşırı ince yapı sabiti (a_{iso}) ve izotropik g değeri (g_{iso}), B3LYP metodu 6-311+G(d) baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Model radikaller için teorik olarak B3LYP/6-311+G(d) seviyesinde

hesaplanan izotropik aşırı ince yapı sabiti (a_{iso}) değerleri ve izotropik g değerleri (g_{iso}), Çizelge 4.2’ de verilmiştir. Bu aşamadaki bütün hesaplamalar GAUSSIAN 03 programı ile yapılmıştır (Frisch ve ark., 2003)

Çizelge 4.2 Model radikaller için teorik olarak B3LYP/6-311+G(d) hesaplanan izotropik aşırı ince yapı sabiti (a_{iso}) değerleri ve izotropik g değerleri (g_{iso})

	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Atom(Gauss)						
a_{iso}						
H3	-	-	-	2.9	16.5	4.7
H5	-	-	-	6.4	4.6	17.7
H8	-	-	-	7.0	4	17.2
H10	-	-	-	2.9	17.2	5.7
H17	18.8	-	17.6	-	-	-
H18	18.8	17.6	-	-	-	-
Br19	-	2.9	2.9	-	-	-
g_{iso}	2.0049	2.0183	2.0171	2.0075	2.0022	2.0023

Teorik olarak hesaplanan izotropik g değeri ile deneysel olarak ölçülen izotropik g değeri arasındaki fark 1000 ppm ise, teorik hesaplama sonucunun deneysel ölçüm sonucu ile uyumlu olduğu söylenir (Neese, 2001). Bunun yanında, teorik olarak hesaplanan izotropik aşırı ince yapı sabiti değeri ile deneysel olarak ölçülen izotropik aşırı ince yapı sabiti değeri arasındaki farkın deneysel değerinin en fazla %20 sine karşılık gelmesi durumunda, teorik hesaplama sonucunun deneysel ölçüm sonucu ile uyumlu olduğu söylenir (Chipman, 1995).

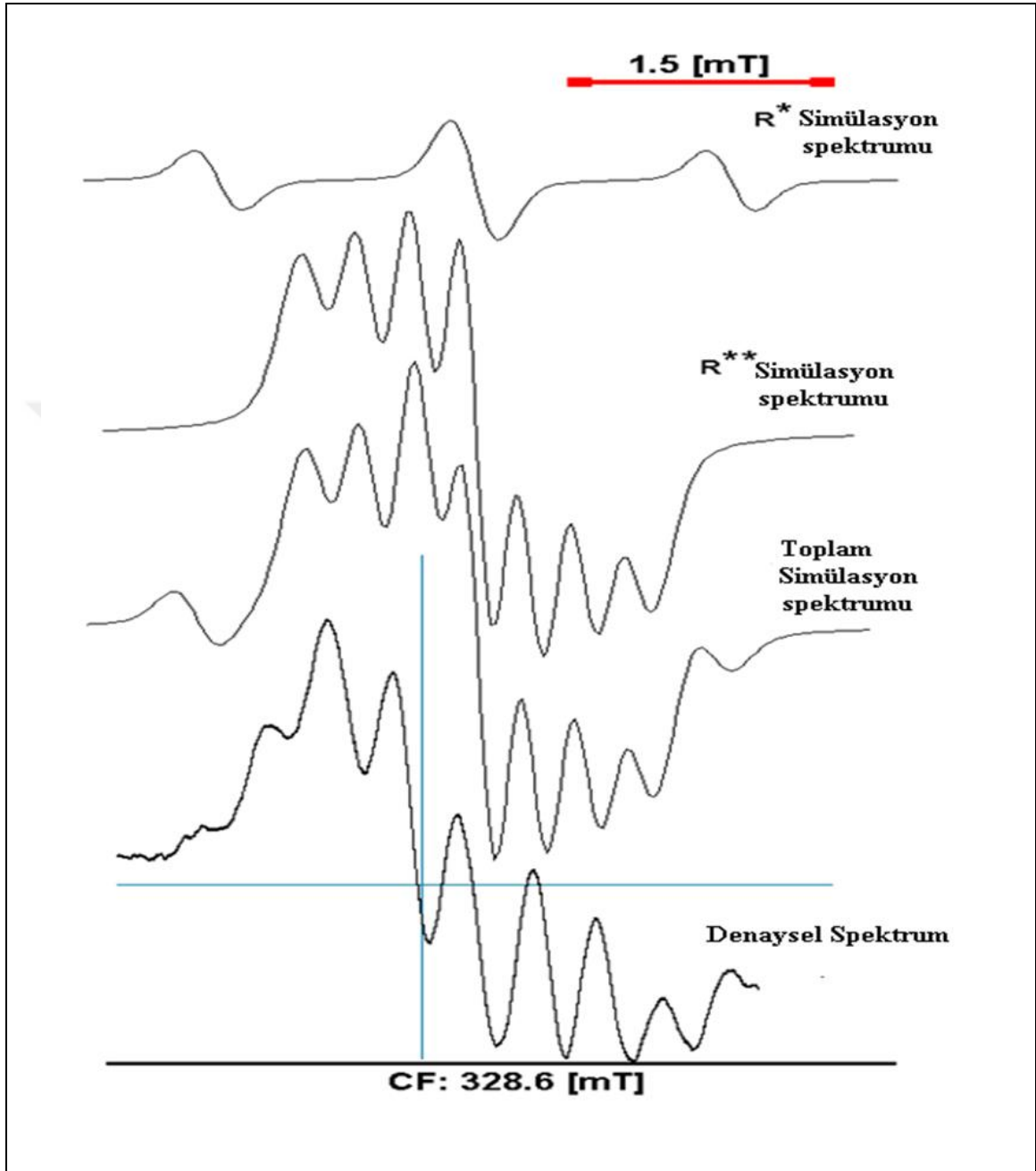
Deneysel olarak öngörülen R^* ve R^{**} radikalleri için ölçülen ve Çizelge 4.1.’ de verilen izotropik g değerleri ile olası model radikaller için hesaplanan ve Çizelge 4.2.’ de verilen izotropik g değerleri karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda R1 model radikalın teorik olarak hesaplanan izotropik g değeri (2.0049) ile deneysel olarak öngörülen R^* radikalının ölçülen g değeri (2.0050) uyumludur. Bunun yanında R4 model radikalın teorik olarak hesaplanan izotropik g değeri (2.0075) ile deneysel olarak öngörülen R^{**} radikalının ölçülen g değeri (2.0068) uyumludur.

Deneysel olarak öngörülen R^* ve R^{**} radikalleri için ölçülen ve Çizelge 4.1.’ de verilen izotropik aşırı ince yapı sabiti değerleri ile olası model radikaller için hesaplanan ve Çizelge 4.2.’ de verilen izotropik aşırı ince yapı sabiti değerleri karşılaştırılmıştır. Deneysel olarak öngörülen R^* radikali için ölçülen izotropik aşırı ince yapı sabiti değeri 15.2 G dur. Bu aşırı ince yapı etkileşiminin eşleşmemiş elektron ile çekirdek spini $I = \frac{1}{2}$ olan özdeş iki çekirdeğin manyetik momentinin etkileşiminden kaynaklandığı

öngörülmüştür. Bu çekirdeklerin bileşikteki metilen (CH₂) hidrojenlerine ait çekirdekler olduğu öngörülmektedir. R₂, R₃, R₄, R₅ ve R₆ olarak modellenen olası radikaller için teorik olarak hesaplanan izotropik aşırı ince yapı sabiti değerleri, R* radikali için deneysel olarak ölçülen izotropik aşırı ince yapı sabiti değeri ile uyumlu değildir. R₁ olası radikal modelinin teorik olarak hesaplanan aşırı ince yapı sabiti değeri (18.8 G) ile R* radikali için ölçülen izotropik aşırı ince yapı sabitleri değeri (15.2 G) arasındaki fark deneysel değerin yaklaşık %19 dur. Buna göre, R₁ model radikalın teorik olarak hesaplanan izotropik aşırı ince yapı sabiti değeri ile deneysel olarak öngörülen R* radikalının ölçülen aşırı ince yapı sabiti değeri uyumludur.

Bu karşılaştırmalar sonucunda, deneysel olarak öngörülen R* radikalının R₁ olarak etiketlenen olası model radikal olabileceği öngörülmüştür. Spektrumun orta bölgesinde ki üst üste gelmelerden dolayı R** radikalının aşırı ince yapı sabiti değerleri her ekseninde gözlenememektedir. Bundan dolayı R** radikaline ait aşırı ince yapı sabiti değerleri deneysel olarak tespit edilememiştir. R** radikalının g değeri ile R₄ olarak modellenen radikalın g değeri arasındaki fark 700 ppm dir. R** radikalının deneysel olarak ölçülen g değeri ile diğer modellenen radikallerin g değeri ile arasındaki fark 1000 ppm den fazla olduğu için R** radikalının R₄ olarak modellenen radikal olduğu tahmin edilmektedir. R** radikaline ait aşırı ince yapı sabitleri deneysel olarak değil teorik hesaplama ile tespit edilmiştir.

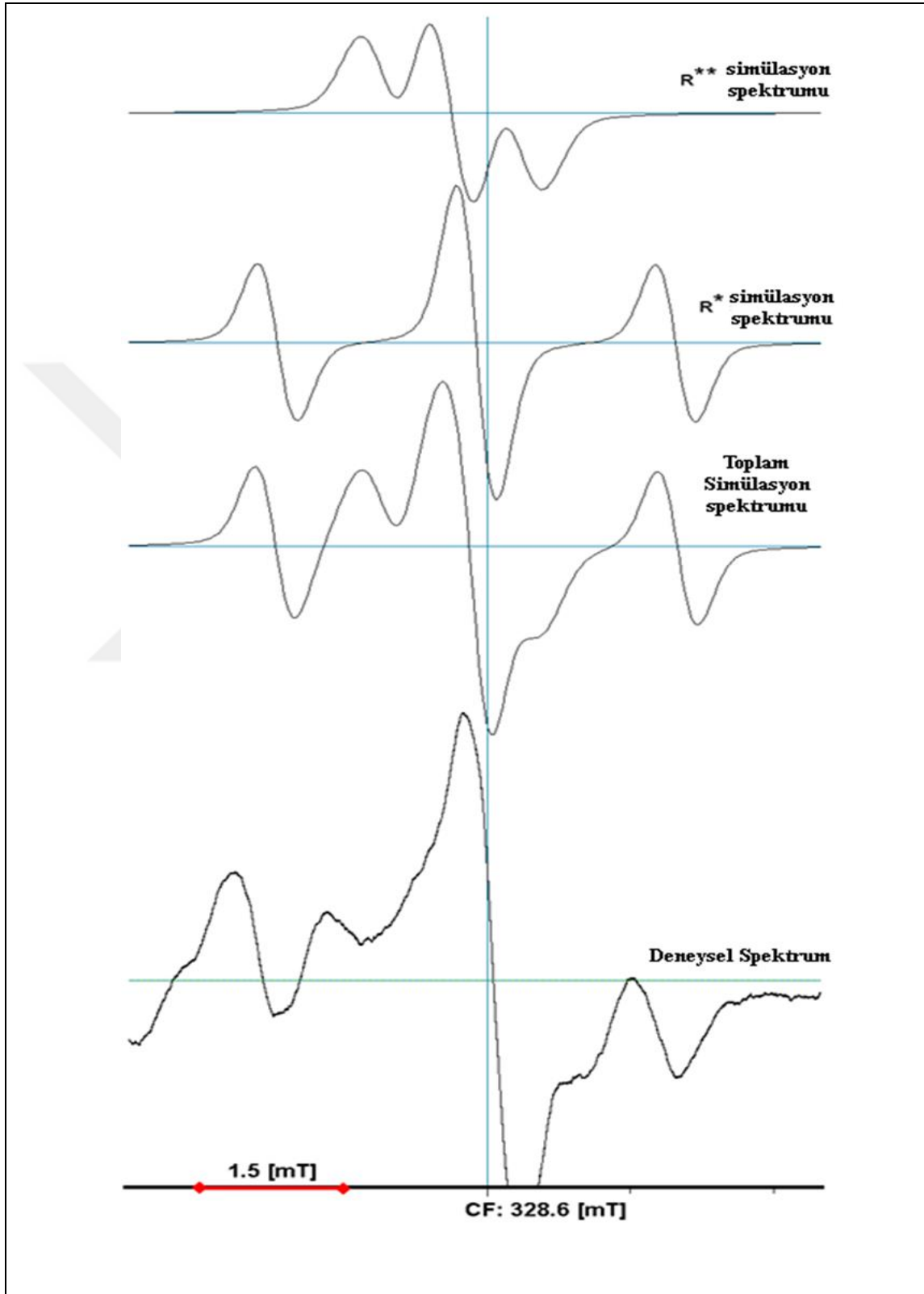
Modellenen radikallerden R₁ radikali ile R₄ radikaline ait g değerleri ve aşırı ince yapı sabiti değerleri *Jeol Simulation programme* programına girilmiş ve bir simülasyon spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen simülasyon spektrumları ve deneysel EPR spektrumları Şekil 4.6., Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.' de görülmektedir.



Şekil 4.6 2B4MA tek kristalinde manyetik alan x eksenine ile 90° lik açı yaparken alınan EPR spektrumu (altta) ve spektruma ait simülasyonlar (üstte)

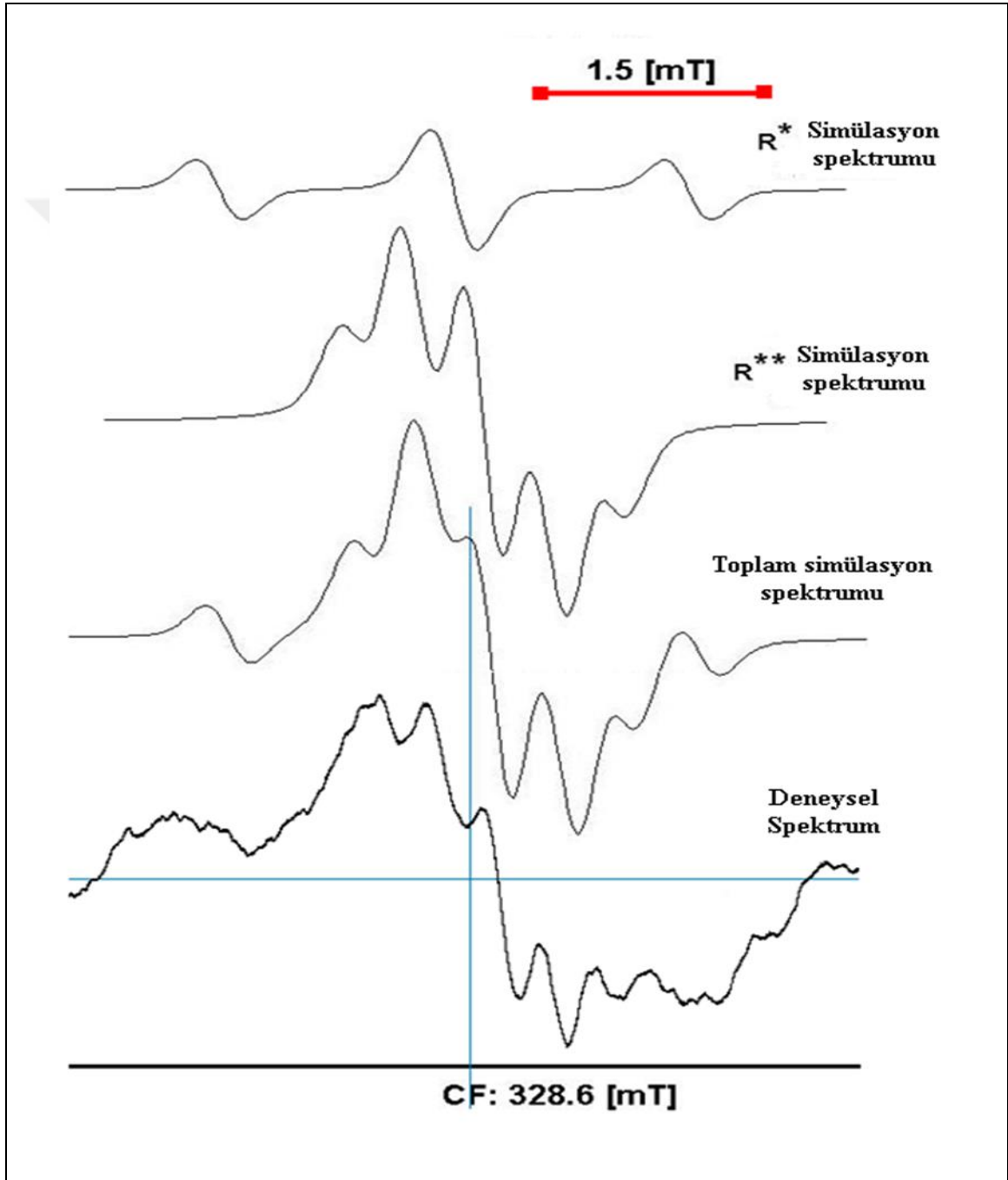
Şekil 4.6'da verilen simülasyon spektrumlarında R* ve R**radikalleri için simülasyon parametreleri; H17-H18 atomları için aşırı ince yapı sabiti değerleri simülasyonda 16 Gauss, H8-H10 atomları için 6.5 Gauss ve H3-H5 atomları için 3.2 Gauss'tur. Simülasyonda çizgi genişliği 3 Gauss ve spektrum desen genişliği 45

Gausstur. Deneysel spektrumun çizgi genişliği 2.5 Gauss ve deneysel spektrumun desen genişliğide 43 Gausstur.



Şekil 4.7 2B4MA tek kristalinde manyetik alan y eksenine 60° açı yaparken alınan EPR spektrumu (altta) ve spektruma ait simülasyonlar (üstte)

Şekil 4.7’de verilen simülasyon spektrumlarında ise R^* ve R^{**} radikalleri için simülasyon parametreleri; H17-H18 atomları için aşırı ince yapı sabiti değerleri simülasyonda 20 Gauss, H8-H10 atomları için 6.5 Gauss ve H3-H5 atomları için 2 Gauss’tur. Simülasyonda çizgi genişliği 4 Gauss ve spektrum desen genişliği 60 Gauss’tur. Deneysel spektrumun çizgi genişliği 4.1 Gauss ve deneysel spektrumun desen genişliğide 62 Gauss’tur.



Şekil 4.8 2B4MA tek kristalinde manyetik alan z eksenine ile 100° lik açı yaparken alınan EPR spektrumu (altta) ve spektruma ait simülasyonlar (üstte)

Şekil 4.8’de verilen simülasyon spektrumlarında ise R^* ve R^{**} radikalleri için simülasyon parametreleri; H17-H18 atomları için aşırı ince yapı sabiti değerleri simülasyonda 16 Gauss, H8-H10 atomları için 5 Gauss ve H3-H5 atomları için 3.4 Gauss’tur. Simülasyonda çizgi genişliği 3.2 Gauss ve spektrum desen genişliği 48 Gauss’tur. Deneysel spektrumun çizgi genişliği 2.8 Gauss ve deneysel spektrumun desen genişliğide 50 Gauss’tur

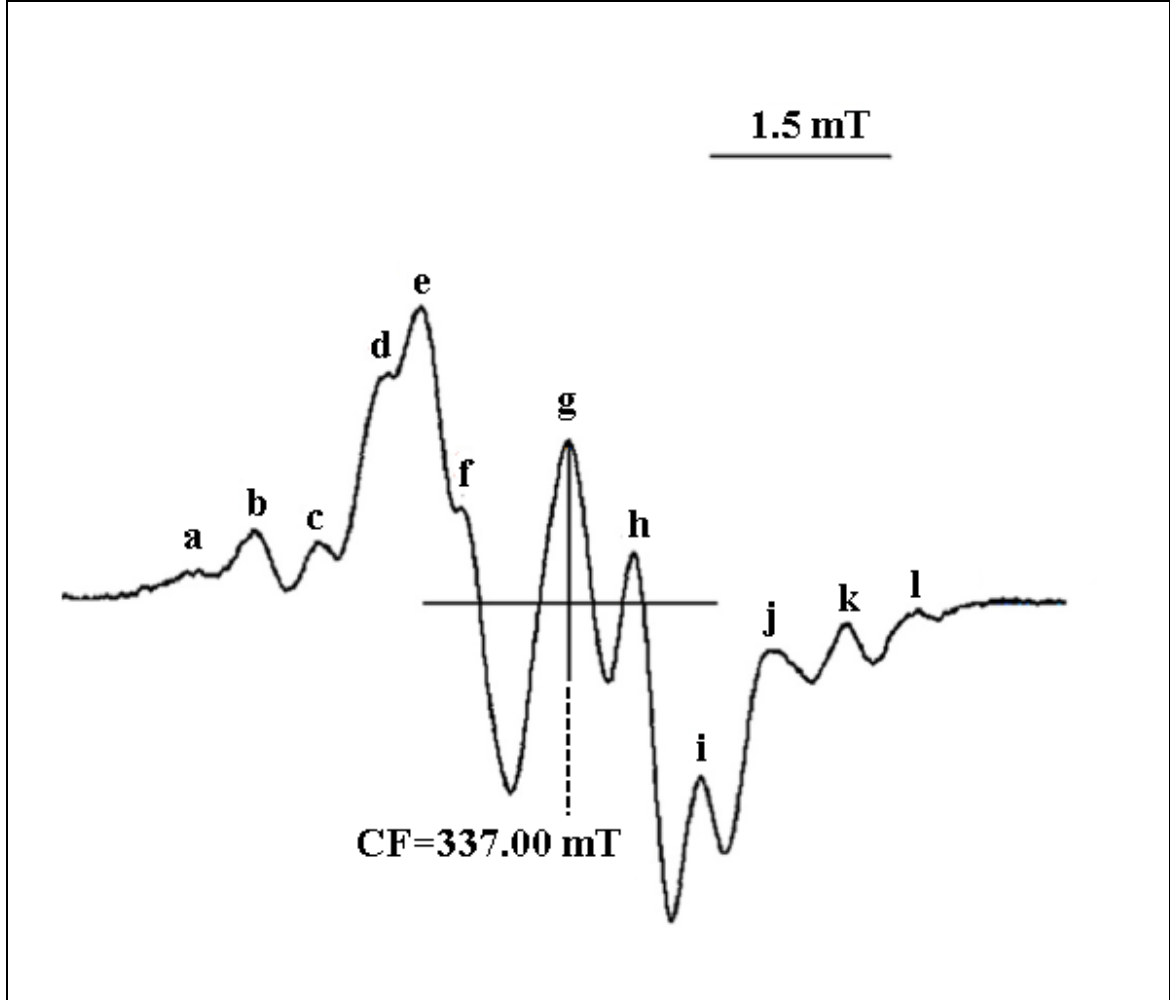
Bu sonuçlara göre ışınlanan 2B4MA bileşiğinde en az iki radikal oluşmuştur. Oluşan iki radikale ait EPR parametreleri hem deneysel hem de teorik hesaplama yöntemleri ile tespit edilmiştir.

4.2. Guaifenesin ($C_{10}H_{14}O_4$)

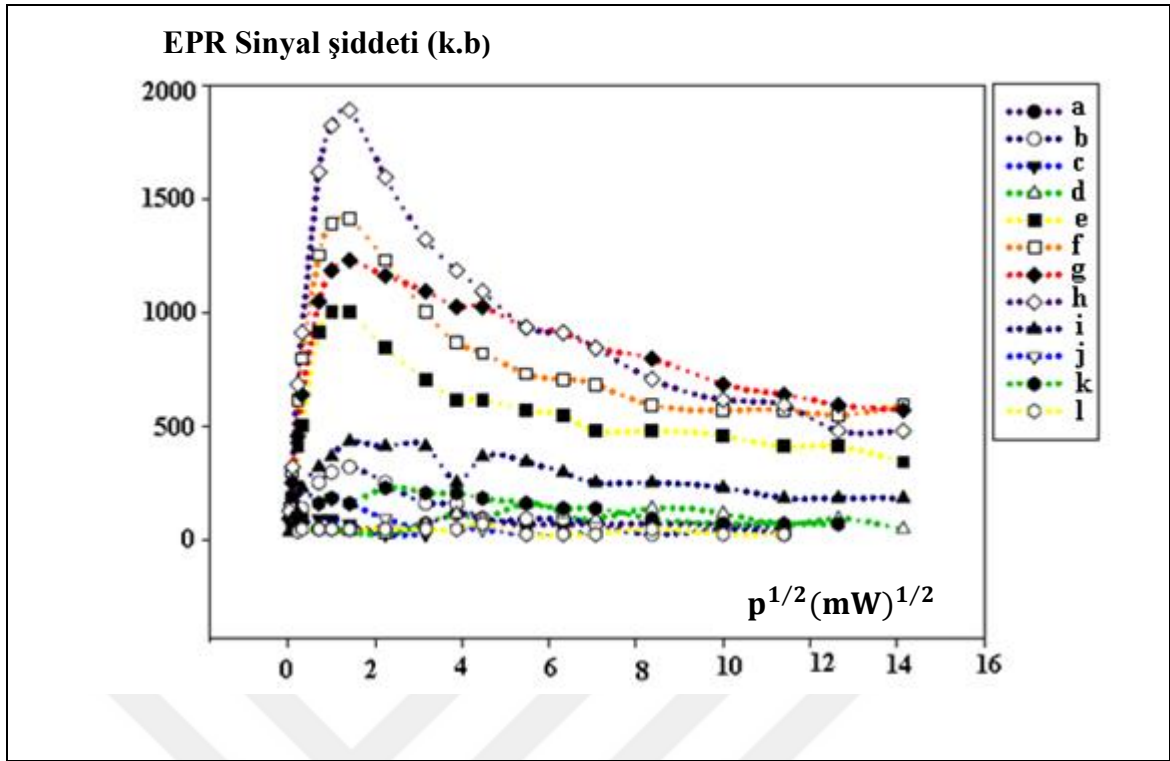
Guaifenesin bileşiği guaikol maddesinin gliseril eteri olarak bilinir. Bu bileşik balgam söktürücü özelliğinden dolayı birçok öksürük şurubunda kullanılmaktadır (Hirsch ve ark., 1973; Robinson ve ark., 1977; Kuhn ve ark., 1982; Cohen, 1983; Ayres, 1997). Guaifenesin bileşiğinin atlar üzerindeki anestezi etkisi ile ilgili çalışmalar Lin ve arkadaşları tarafından 1994 te yapılmıştır (Lin 1994). Guaifenesin bileşiğinin biyolojik öneminden dolayı literatürde birçok çalışma mevcuttur (Hopkins ve ark., 1991; Houtmeyers ve ark., 1999; Spadavecchia ve ark., 2002; Check, 2006).

Guaifenesin bileşiğinin toz hali Sigma Aldrich firmasından satın alınmış ve asetonitril çözeltisinde ısıtılarak çözdürülmüştür. Daha sonra yavaş buharlaşmaya bırakılmış ve tek kristalleri elde edilmiştir. Guaifenesin bileşiğinin yapısı ile ilgili X-ray çalışması Kaduk (Kaduk, 2004) tarafından yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda, Guaifenesin bileşiğinin birim hücre parametreleri $a = 7.6571(1) \text{ Å}$, $b = 25.6695(5) \text{ Å}$, $c = 4.9797(1) \text{ Å}$ olarak belirlenmiştir. Guaifenesin bileşiğinin birim hücresi ortorombik yapıdadır ve uzay grubu $P2_12_12_1$ dir. Oluşan tek kristallerden düzgün olanları EPR çalışmalarında kullanılmak üzere seçilmiştir. Seçilen bu tek kristaller 0.83 kGy/saat ışıma hızına sahip $^{60}\text{Co-}\gamma$ kaynağı ile 96 saat süre ile oda sıcaklığında ışınlanmıştır. Işınlanan tek kristallerin EPR ölçümleri JEOL X-bant JES-Fa300 spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. EPR sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne bağlılığının incelenmesi için ve tek kristalin çalışılacağı uygun mikrodalga gücünün tespiti için tek kristalin oda sıcaklığında 0.01 mW ile 200 mW mikrodalga güçleri arasında spektrumları kaydedilmiştir. Spektrumlardaki piklerin şiddetlerinin mikrodalga gücüne bağlılığını incelemek için Şekil 4.9’ da gösterildiği gibi pikler etiketlenmiştir.

Mikrodalga gücü-pik şiddeti grafiği Şekil 4.10' da verilmiştir. Bu grafiğe göre çözünürlüğün en iyi olduğu ve EPR sinyal şiddetinin en uygun olduğu gücün 1 mW olduğu tespit edilmiştir.

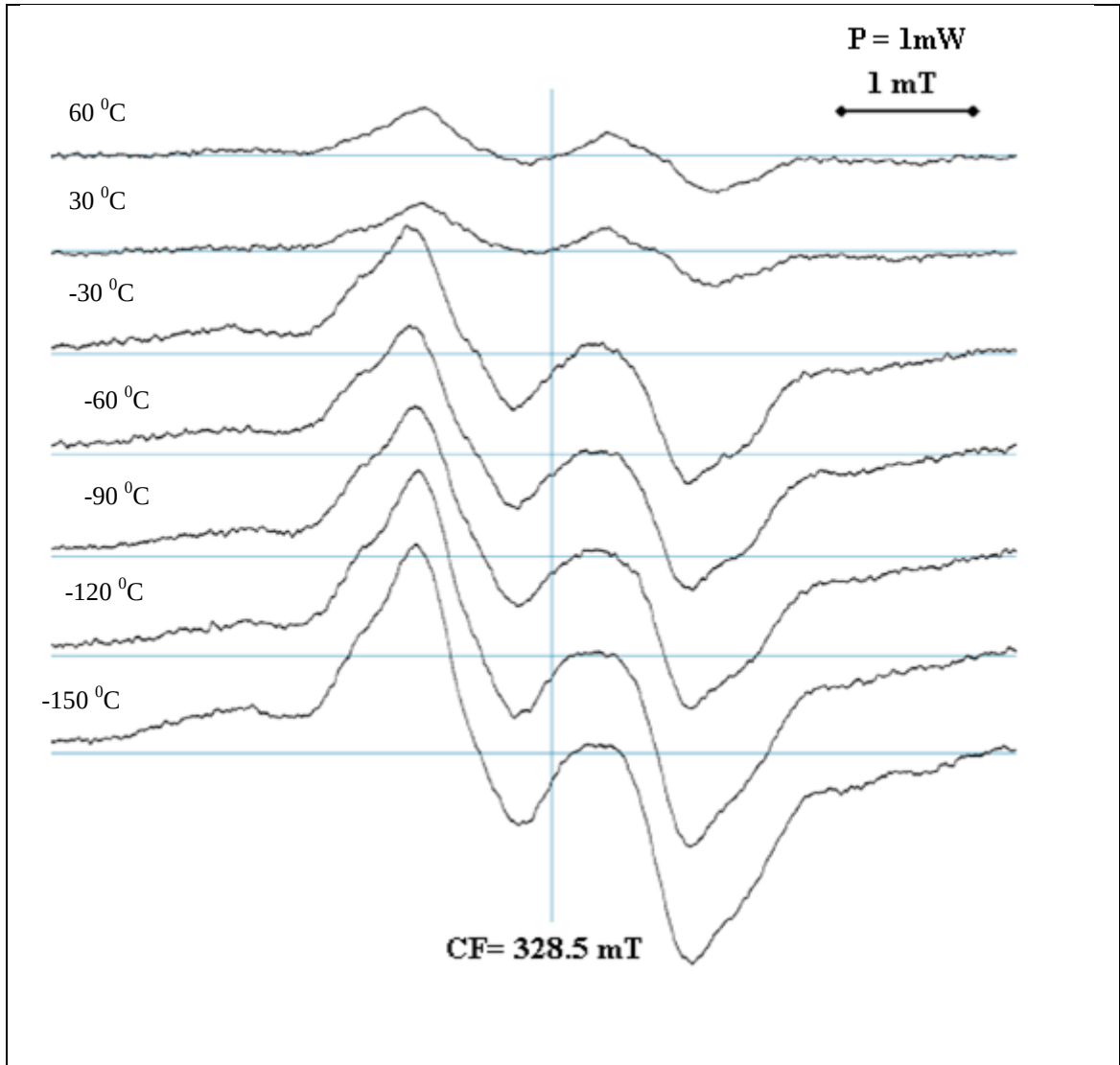


Şekil 4.9 Guaifenesin tek kristalinin oda sıcaklığında 1mW gücünde kaydedilen EPR spektrumu



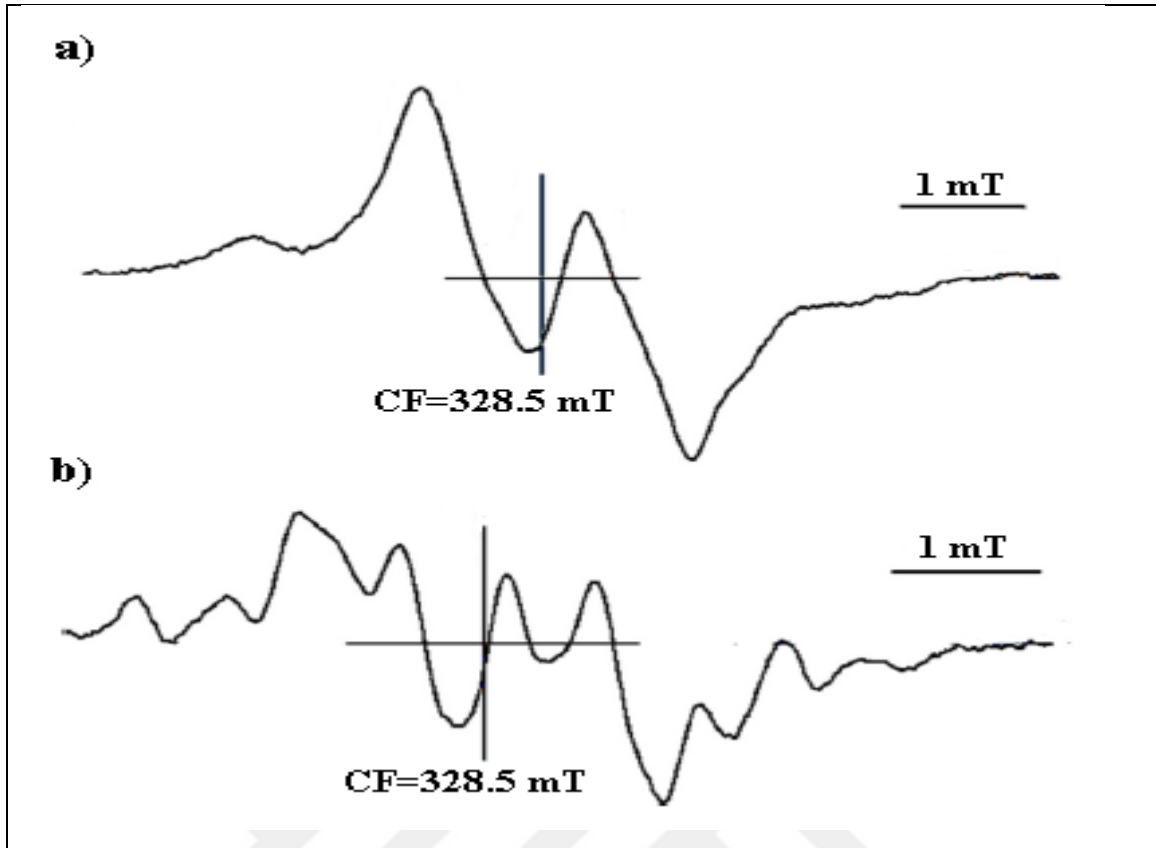
Şekil 4.10 Guaifenesin tek kristalinin EPR spektrumundaki pik şiddetlerinin mikrodalga gücüne bağlılığı

EPR sinyal şiddetinin sıcaklığa bağlılığını incelemek için JEOL ES-DVT4 sıcaklık kontrol ünitesi kullanılarak Guaifenesin tek kristalinin $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında EPR spektrumları kaydedilmiştir. Guaifenesin tek kristali için farklı sıcaklıklarda kaydedilen EPR spektrumları Şekil 4.11.' de verilmiştir.



Şekil 4.11 Guaifenesin tek kristalinin farklı sıcaklık değerinde kaydedilen EPR spektrumları

Şekil 4.11. incelendiğinde, -150 °C sıcaklığının Guaifenesin tek kristalinin EPR spektrumlarının kaydedileceği en uygun çalışma sıcaklığı olduğu tespit edilmiştir. Işınlanan guaifenesin tek kristalleri, eksenlerine uygun bir şekilde tek kristal tutucuya yerleştirilmiştir. Kristalin her üç ekseninde manyetik alan ile kristal eksenleri arasındaki açılar 10^0 değiştirilerek spektrumlar kaydedilmiştir. Böylece toplamda 57 tane spektrum kaydedilmiştir. Şekil 4.12' den görüldüğü üzere EPR spektrumları anizotropiktir ve manyetik alanın yönelimine bağlıdır.



Şekil 4.12 Guaifenesin tek kristalinin x ekseninin ve z ekseninin manyetik alanla farklı açılar yaparken alınmış EPR spektrumları (a) x eksenini 30° (b) z eksenini 120°

Işınlanma sonucu oluşan kararsız radikallerin sönmesi için ışınlanan guaifenesin tek kristallerinin EPR spektrumları, ışınlamadan birkaç gün sonra kaydedilmiştir. Mikrodalga gücüne göre sinyal şiddetindeki değişimler (Şekil 4.10) ve sıcaklık değişimine bağlı olarak sinyal şiddetindeki değişimler (Şekil 4.11) analiz edildiğinde, ışınlama sonucu tek kristalde bir tek paramanyetik merkez bulunduğu öngörülmüştür.

Manyetik alan içindeki kristalin birçok yöneliminde 1:3:3:1 şiddet dağılımına sahip bir pik grubu görülmektedir. Bazı yönelimlerde de 1:1:2:2:1:1 ve 1:2:1:1:2:1:2:4:2:2:4:2:1:2:1:1:2:1 şiddet dağılımına sahip pikler gözlenmektedir. 1:3:3:1 şiddet dağılımı eşlenmemiş elektronun manyetik olarak özdeş üç tane hidrojen atomu ile etkileşiminden kaynaklandığını düşündürmektedir. Bu üç hidrojen atomunun her birinin eşlenmemiş elektron ile etkileşimi anizotropiktir. 1:1:2:2:1:1 şiddet dağılımına sahip pik grubu ise bazı yönelimlerde gözlenmektedir. Bu dağılımın, eşleşmemiş elektronun manyetik olarak özdeş iki hidrojen ve bunlardan farklı tek bir hidrojen ile etkileşiminden kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca üç hidrojen atomu ile etkileşime ek olarak eşleşmemiş elektron bir hidrojen ile daha etkileşir ki bu etkileşimden kaynaklanan aşırı ince yapı yarılmaları küçüktür. Böylece 1:1:2:2:1:1 şiddet

dağılım tekrar üçe yarılr ve sonuçta 1:2:1:1:2:1:2:4:2:2:4:2:1:2:1:1:2:1 şiddet dağılımı oluşur. Bu aşırı ince yapı etkileşimlerinden dolayı bazı yönelimlerde üst üste binmeler olmaktadır. Spektrumlardaki piklerin şiddet dağılımına göre ve yukarıda bahsettiğimiz eşleşmemiş elektronun özdeş iki hidrojen, bundan farklı özdeş iki hidrojen ve bu özdeş hidrojenlere yakın bir hidrojen ile etkileştiği belirlemelerine göre, ışınlanan Guaifenesin tek kristalinde alkoksi tipi bir radikalın oluştuğu öngörülmüştür. Alkoksi tipi radikaller oksijen merkezli radikallerdir ve genel yapısı $\text{R}\dot{\text{O}}$ şeklindedir. Işınlanmış Guaifenesin tek kristalinde oluştuğunu öngördüğümüz alkoksi tipi radikal $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\dot{\text{O}}_4$ formundadır.

Işınlanmış Guaifenesin tek kristalinin EPR spektrumlarından deneysel olarak ölçülen g değerleri ve aşırı ince yapı sabiti değerleri Çizelge 4.3' te verilmiştir.

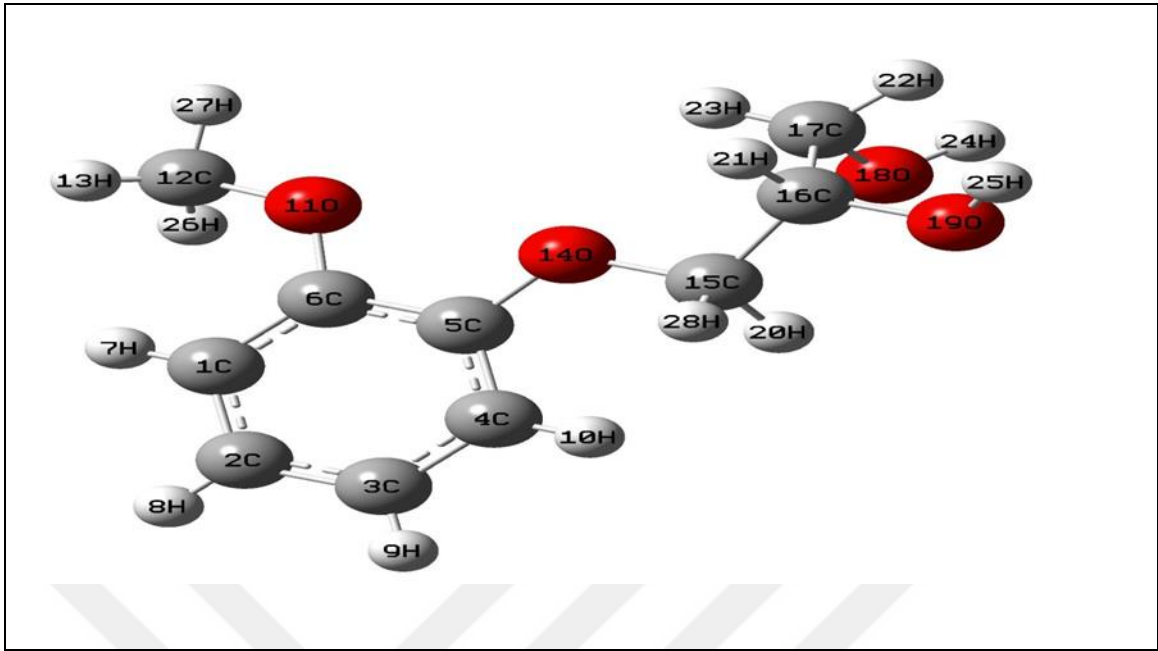


Çizelge 4.3. Guaifenesin bileşiğinin deneysel olarak ölçülen EPR parametreleri

EPR parametreleri	Esas değerler	Yön Kosinüsleri
$A_{H_{22}-H_{23}}^{H_{2a}}$ (mT)	$A_{xx} = 1.82$	$\begin{bmatrix} 0.8403 & 0.5382 & 0.0660 \\ -0.4878 & 0.6972 & 0.5254 \\ 0.2367 & -0.4736 & 0.8483 \end{bmatrix}$
	$A_{yy} = 1.64$	
	$A_{zz} = 1.22$	
	$A_{izo} = 1.56$	
$A_{H_{21}}^{H_{\beta}}$ (mT)	$A_{xx} = 1.45$	$\begin{bmatrix} 0.2933 & -0.4840 & 0.8245 \\ 0.6093 & 0.7592 & 0.2289 \\ -0.7367 & 0.4352 & 0.5175 \end{bmatrix}$
	$A_{yy} = 1.37$	
	$A_{zz} = 1.19$	
	$A_{izo} = 1.34$	
$A_{H_{20}-H_{28}}^{H_{2\gamma}}$ (mT)	$A_{xx} = 0.51$	$\begin{bmatrix} 0.8510 & 0.4926 & 0.1823 \\ -0.5089 & 0.6875 & 0.5181 \\ 0.1298 & -0.5336 & 0.8357 \end{bmatrix}$
	$A_{yy} = 0.35$	
	$A_{zz} = 0.04$	
	$A_{izo} = 0.30$	
g	$g_{xx} = 2.0040$	$\begin{bmatrix} 0.8526 & 0.4913 & 0.1781 \\ -0.5015 & 0.6736 & 0.5428 \\ 0.1467 & -0.5521 & 0.8207 \end{bmatrix}$
	$g_{yy} = 2.0029$	
	$g_{zz} = 2.0016$	
	$g_{izo} = 2.0028$	

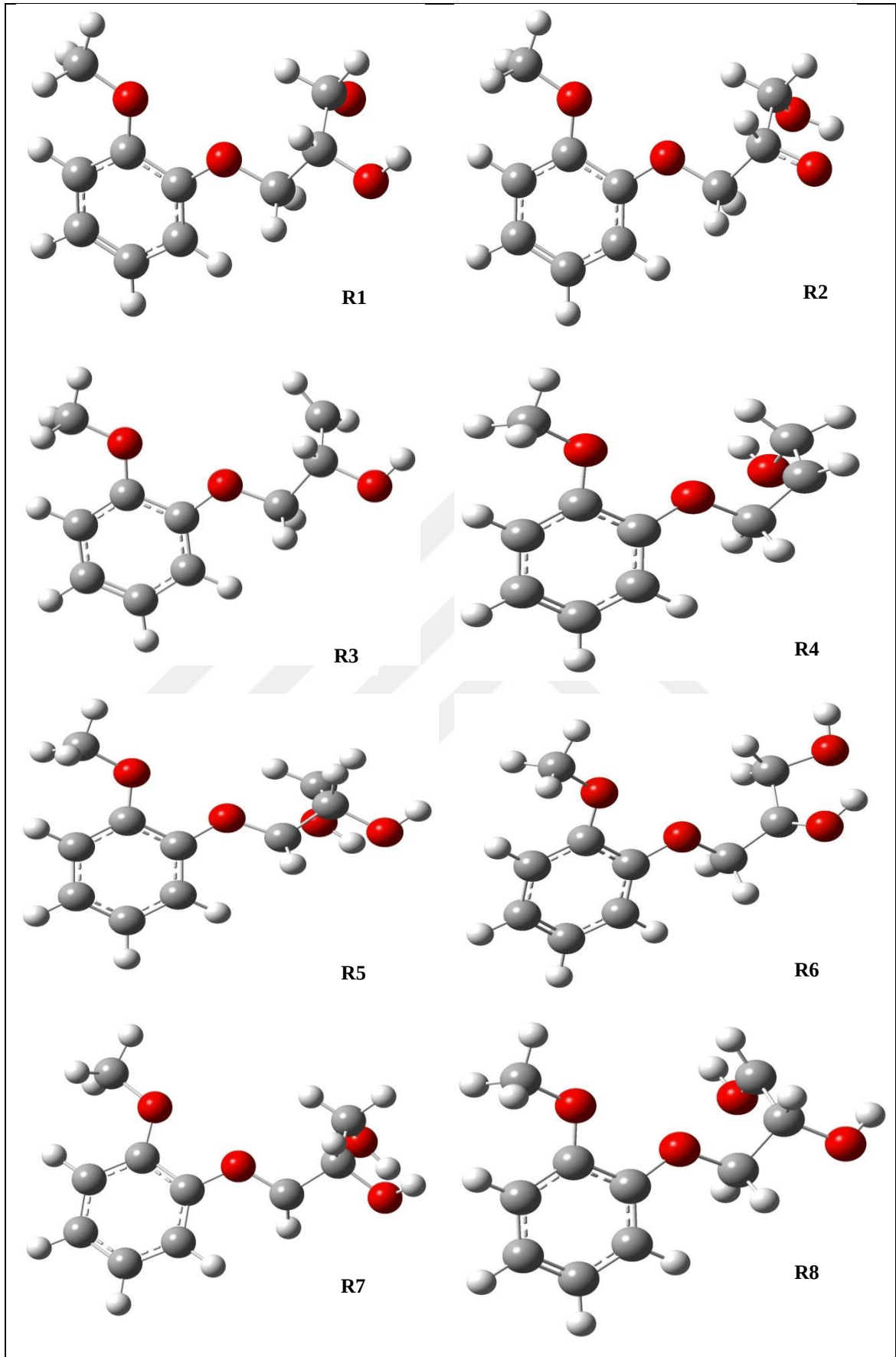
Öngörülen radikal her ne kadar alkoksi tipi bir radikal olsa da Çizelge 4.3. ile verilen deneysel değerler alkil tipi bir radikale de ait olabilir. Alkil tipi radikal karbon merkezli radikaldir. Işınlamış guaifenesin tek kristalinde **alkoksi** (*alkoxy*) tipi mi, yoksa **alkil** (*alkyl*) tipi mi radikal oluştuğunu tespit edilebilmek için teorik hesaplama yöntemleri kullanılmıştır. Yani oluşabilecek radikaller ve bu radikallere ait EPR parametreleri teorik olarak DFT metodu kullanılarak hesaplanmış ve deneysel değerleri ile mukayese edilmiştir.

Guaifenesin bileşiğinin X-ray spektrometresinden elde edilen moleküler yapısı (Kaduk, 2004), teorik hesaplamalar için başlangıç geometrisi olarak alınmıştır. Bileşiğin X ışını analizi ile elde edilen şematik gösterimi Şekil 4.13.' te görülmektedir.



Şekil 4.13. Guaifenesin molekülünün şematik gösterimi

Guaifenesin tek kristalinin EPR spektrumu ve guaifenesin bileşiğinin kimyasal yapısı göz önüne alındığında ışınlama sonucu alkil ve alkoksi tipi radikaller oluşabileceği teorik olarak öngörülmektedir. Bu çalışmada sekiz farklı olası radikal modellenmiştir. Modellenen sekiz olası radikal R1-R8 şeklinde etiketlenmiştir. Modellenen olası sekiz radikal Şekil 4.14’ te gösterilmektedir. R1 olası radikali modellenirken, Guaifenesin bileşiğinden 24 numaralı hidrojen atomu koparılmıştır. R2 olası radikali modellenirken 25 numaralı hidrojen atomu koparılmıştır. R1 ve R2 olası model radikaller, **alkoksi** tipi radikallerdir. R3 olası radikali modellenirken, 18 numaralı oksijen atomu ve 24 numaralı hidrojen atomu koparılmıştır. R4 olası radikali modellenirken, 19 numaralı oksijen atomu ve 25 numaralı hidrojen atomu koparılmıştır. R5 olası radikali modellenirken, Guaifenesin molekülünden 20 numaralı hidrojen atomu koparılmıştır. R6 olası radikali modellenirken, 21 numaralı hidrojen atomu koparılmıştır. R7 olası radikali modellenirken, 28 numaralı hidrojen atomu koparılmıştır. R8 olası radikali modellenirken, 23 numaralı hidrojen atomu koparılmıştır. R3, R4, R5, R6, R7 ve R8 olası model radikaller de **alkil** tipi radikallerdir.



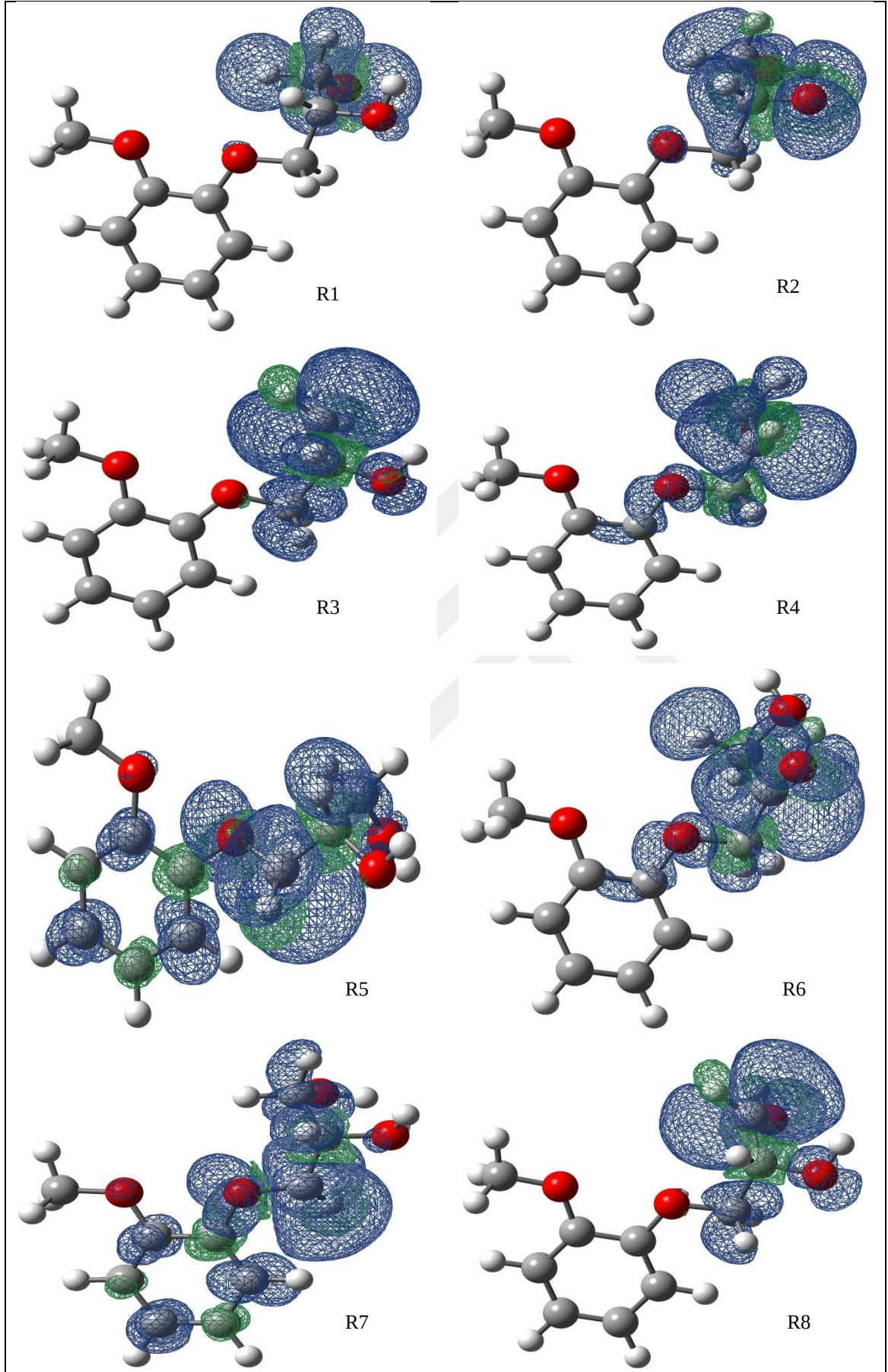
Şekil 4.14. Guaifenesin bileşiğine ait modellenen radikaller (Beyaz küreler H atomu, gri küreler C atomu, kırmızı küreler ise O atomlarını temsil eder)

Olası radikaller modellendikten sonra her bir olası radikalın kararlı yapısını elde etmek için, geometri optimizasyonu ve frekans hesaplamaları DFT metodunda B3LYP/6-311+G(d, p) seviyesinde gerçekleştirilmiştir. Frekans hesaplamalarının sonuçlarına göre imajiner frekansa rastlanmamıştır. Buna göre, geometri optimizasyonu hesaplamaları sonucunda elde edilen yapıların hepsinin kararlı yapılar olduğu anlaşılmıştır. Model radikallere ait izotropik aşırı ince yapı sabiti (a_{iso}) ve izotropik g değeri (g_{iso}), B3LYP metodu EPR III baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Model radikaller için teorik olarak hesaplanan izotropik aşırı ince yapı sabiti (a_{iso}) değerleri ve izotropik g değerleri (g_{iso}), Çizelge 4.4’ te verilmiştir. Bu aşamadaki bütün hesaplamalar GAUSSIAN 03 programı ile yapılmıştır (Frisch ve ark., 2003)

Çizelge 4.4. Işınlanan Guaifenesin bileşiğinden oluşabilecek olası model radikallerin B3LYP/EPR III seviyesinde hesaplanan EPR parametreleri

	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
Atom								
H20			0.13	0.76		0.82	0.85	0.11
H21		2.80	1.11	2.14	3.13		1.70	
H22	2.53	0.29	1.84	1.22		3.24	0.19	1.39
A_{izo}								
H23	9.01	0.97	1.92	4.37		0.81	0.11	
(mT)								
H24								0.42
H25			0.11			0.31		0.15
H26								
H28			0.42	0.36	1.01	0.21		0.20
g_{izo}	2.0200	2.0190	2.0025	2.0025	2.0032	2.0031	2.0032	2.0031

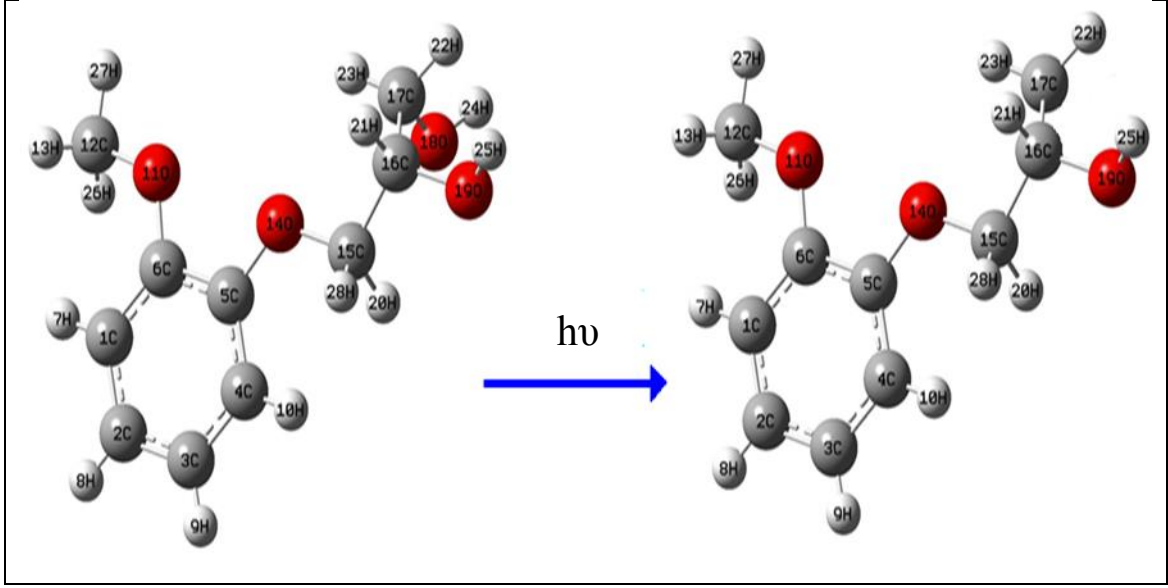
Olası model radikaller için spin yoğunlukları hesaplanmıştır. Bu spin yoğunluklarına karşılık gelen spin yoğunluk haritaları çizilmiştir. Olası model radikallere ait spin yoğunluğu haritaları Şekil 4.15.’ te verilmiştir. Spin yoğunluğu haritaları, eşlenmemiş elektronun moleküldeki hangi atomlarla etkileştiğini ve ne ölçüde etkileştiğini nitel olarak gösteren haritalardır.



Şekil 4.15. Guaifenesin bileşiğine ait modellenen radikallerin spin yoğunluk haritaları

İzole edilmiş moleküller için teorik hesaplamalarla bulunan izotropik aşırı ince yapı değerleri ile deneysel olarak ölçülen aşırı ince yapı değerleri arasındaki farkın %20 olması teori ve deneyin uyumu açısından kabul edilebilir bir sonuçtur (Chipman, 1995). Ayrıca g değeri içinde deneysel olarak ölçülen değer ile teorik olarak hesaplanan değer arasındaki farkın 500 ppm ve daha az olması hata sınırları arasında kabul edilebilir, 500 ppm ile 1000 ppm arasındaki farklarda teori ve deney uyumu açısından kabul edilebilir sonuçlardır (Neese, 2001).

Deneysel olarak öngörülen radikal için Çizelge 4.3.' te verilen izotropik g değeri (2.0028) ve aşırı ince yapı sabiti değerleri (1.56 mT, 1.34 mT ve 0.30 mT) ile olası model radikaller için hesaplanan ve Çizelge 4.4. ile verilen izotropik g değerleri ve aşırı ince yapı sabiti değerleri karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda R3 olası model radikalinin izotropik g değeri (2.0025) ve aşırı ince yapı sabiti değerleri (1.88 mT, 1.11 mT ve 0.42 mT) deneysel olarak öngörülen radikalın değerleri ile uyumludur. Deneysel olarak ölçülen aşırı ince yapı sabiti değerleri ve g değerleri ile teorik olarak hesaplanan aşırı ince yapı sabiti değerleri ve g değerleri, R3 olası model radikali haricindeki model radikaller için uyumlu değildir. R3 olası model radikali için yapılan teorik hesaplama sonucunda, 0.13 mT (eşleşmemiş elektronun CH₂ hidrojenleri ile etkileşmesi sonucu) ve 0.11 mT (eşleşmemiş elektronun OH hidrojeni ile etkileşmesi sonucu) değerlerinde iki tane daha aşırı ince yapı sabiti değeri bulunmuştur. Bu iki aşırı ince yapı sabiti değerlerinin deneysel olarak ölçülememesinin nedeni bu değerlerin çok küçük olmasıdır. R3 model radikali için aşırı ince yapı sabitlerinin deneysel değerleri ile teorik olarak hesaplanan değerleri arasındaki fark %20 lik hata payı içerisinde olduğu görülmektedir. Deneysel olarak ölçülen izotropik g değeri ile teorik olarak hesaplanan izotropik g değeri arasındaki fark ise 300 ppm dir. Tek kristaldeki bütün yönelimler için EPR spektrumunun toplam genişliği 7 mT civarındadır. Ayrıca tek kristalin EPR spektrumunda 2 mT' dan büyük aşırı ince yapı sabiti değeri ve 2.0065 ten büyük g değeri bulunmamaktadır. R3 olası model radikali **alkil** tipi bir radikaldir oysa deneysel olarak **alkoksi** tipi radikal öngörülmekteydi. Teorik olarak model radikallerin oluşturulması ve teorik hesaplamaların yapılması sonucunda ışınlanmış Guaifenesin tek kristalinde **alkoksi** tipi değil **alkil** tipi bir radikalın oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır. Işınlanan Guaifenesin tek kristalinde, alkil tipi radikalın oluşum mekanizmasının Şekil 4.16.' da gösterildiği gibi olduğu düşünülmektedir.

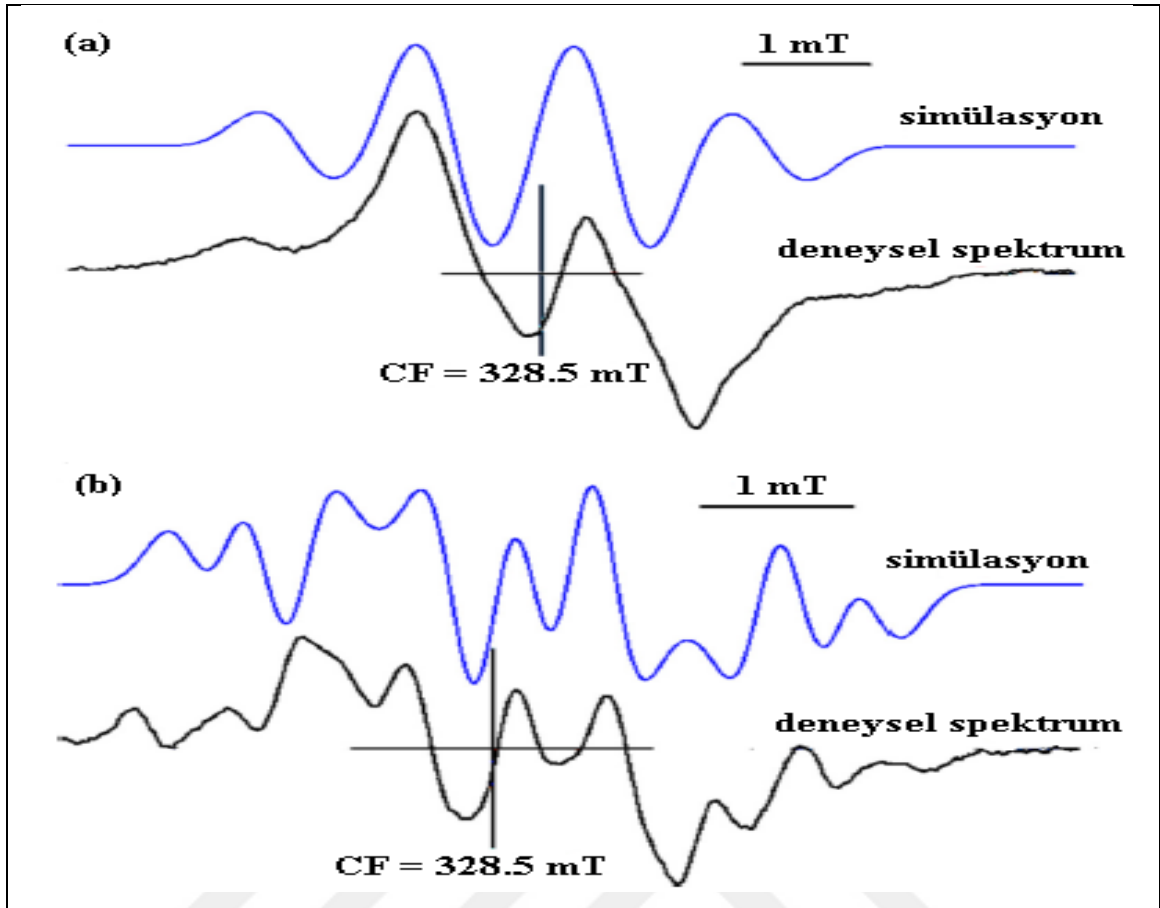


Şekil 4.16 Guaifenesin tek kristalinde oluşan radikalin oluşum mekanizması

Alkoksi tipi radikallerin kendilerine özgü özellikleri vardır. Öncelikle bu tip radikallerde orbital dejenerasyonundan dolayı g değeri büyük oranda anizotropiktir ve $g_{\max} > 2.05$ tir. Ayrıca bu tip radikallerde protonun aşırı ince yapı sabiti değerleri büyüktür (yaklaşık 5- 9 mT). Alkoksi tipi radikaller karbon merkezli radikallere göre termodinamik açıdan daha elverişli oldukları için kararsız radikallerdir ve genelde düşük sıcaklıklarda gözlenebilirler (Bernhard ve ark., 1977). Bu nedenlerden dolayı ışınlanmış Guaifenesin tek kristalinde oluşan radikalin alkoksi tipi bir radikal olamayacağı söylenebilir.

İki ay sonra ışınlanmış guaifenesin tek kristalinin EPR spektrumu alındığında pik şiddetlerinde değişme olmadığı gözlenmiştir. Buna bağlı olarak ışınlama ile oluşan radikal kararlıdır ve oda sıcaklığında gözlenebilmektedir.

Modellenen radikallerden R3 model radikaline ait izotropik g değeri ve aşırı ince yapı sabiti değerleri *Jeol Simulation programme* programında simülasyona başlangıç değerleri olarak girilmiş ve bir simülasyon spektrumu elde edilmiştir. Elde edilen simülasyon spektrumları ve deneysel EPR spektrumları Şekil 4.17.' de verilmiştir.



Şekil 4.17. Guaifenesin bileşiğinin tek kristali için manyetik alan yöneliminin kristal eksenleri ile yaptığı açılara bağlı olarak kaydedilen EPR spektrumları (a) x eksenine ile 30° lik açı (b) z eksenine ile 120° lik açı hali siyah çizgi kaydedilen spektrum, mavi çizgi simülasyon ile elde edilen spektrum

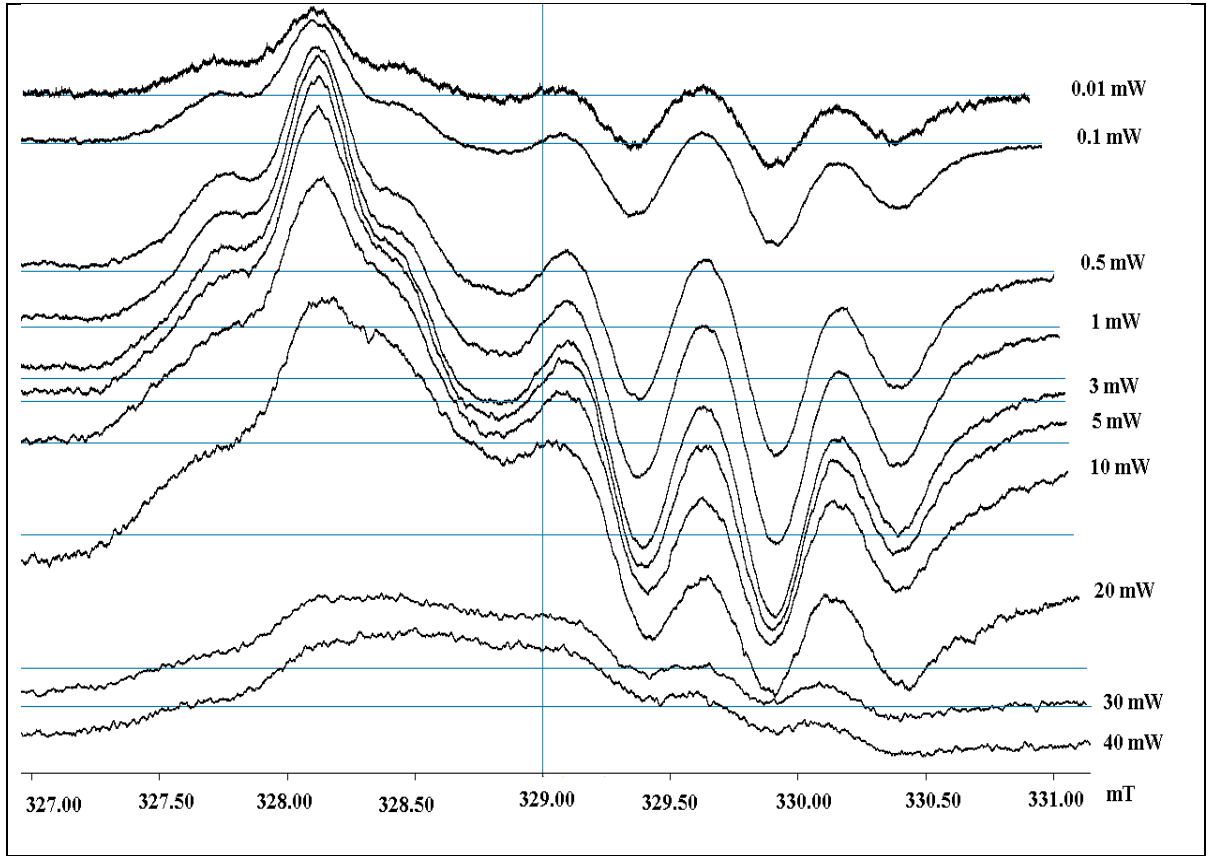
Teorik hesaplamalardan bulunan EPR parametrelerinin kullanılması ile oluşturulan simülasyon spektrumları ile deneysel spektrumlar birbiriyle uyum içindedir.

Sonuç olarak ışınlanan Guaifenesin tek kristalinde R3 olarak etiketlenen alkil tipi kararlı bir radikalin olduğu söylenebilir. Bu kararlı radikal $(C_{10}H_{13}O_3)^{\bullet}$ kimyasal formülü ile gösterilebilir. Bu radikal için tanımlanan EPR parametreleri literatürde benzer radikaller için tanımlanan parametrelerle uyum içindedir (Fessenden ve Schuler, 1963; Skelly ve ark., 1965; Griller ve ark., 1975; Köseoğlu ve ark., 2003).

4.3. 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon ($C_8H_7O_3Cl$)

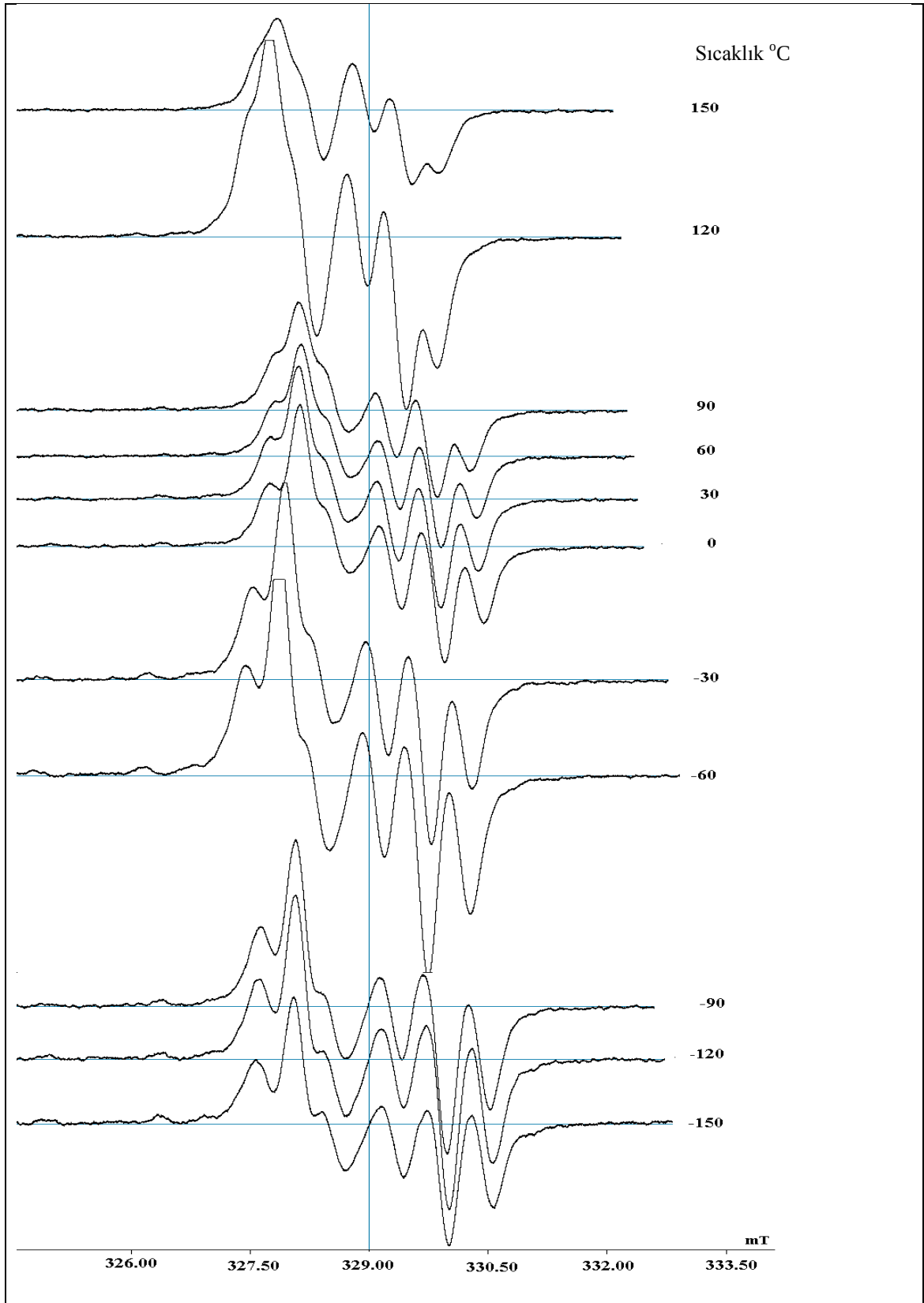
2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiği Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Laboratuvar ortamında yavaş buharlaşma tekniği kullanıldığında 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiğinin tek kristali elde edilememiştir. 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiğinin toz numunesi 0.91kGy/saat doz hızına sahip $^{60}Co-\gamma$

kaynağı ile 110 saat süre ile *TAEK SANAEM* Gıda Işınlama ve Sterilizasyon bölümünde ışınlanmıştır. Işınlanan 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiğinin toz numunesine ait EPR ölçümleri JEOL X- band JES-Fa300 spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. EPR sinyal şiddetlerinin mikrodalga gücü ile nasıl değiştiğini incelemek ve çalışılacak en uygun mikrodalga gücünü tespit etmek için 0.01 mW ile 40 mW mikrodalga güç aralığında EPR spektrumları kaydedilmiştir. Farklı mikrodalga güçlerinde kaydedilen EPR spektrumları Şekil 4.17.' de verilmiştir.



Şekil 4.18. 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon toz numunesinin 30°C sıcaklığında değişik mikrodalga güçlerinde kaydedilen EPR spektrumları

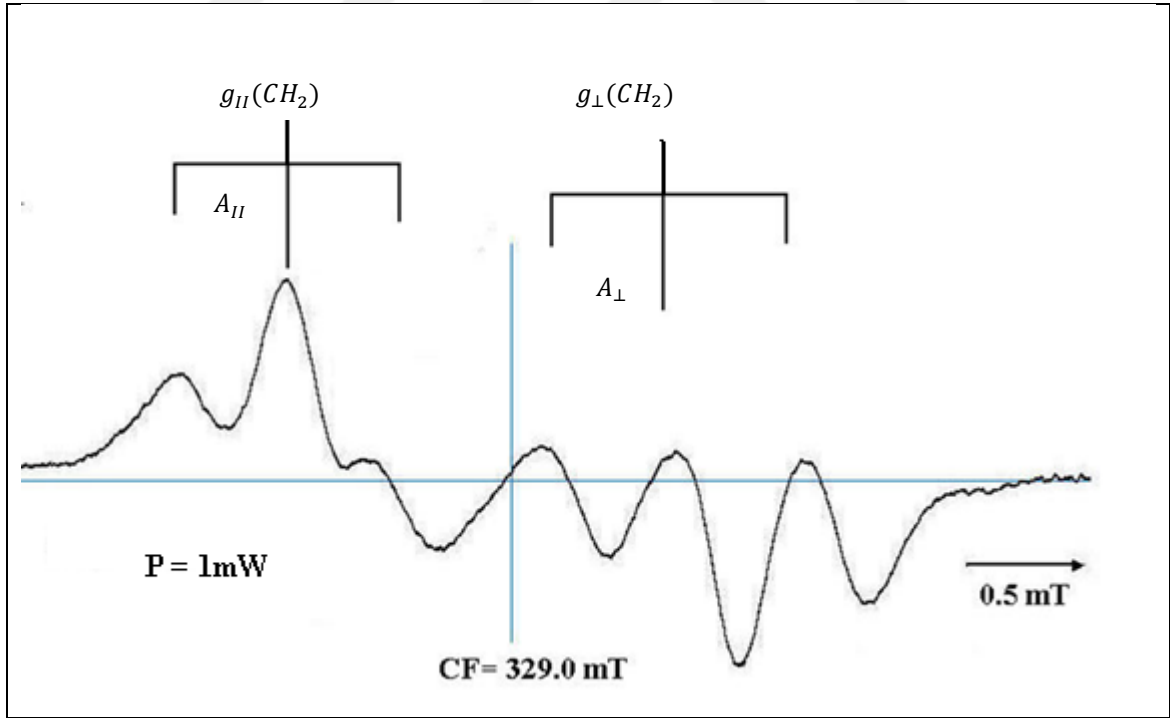
Şekil 4.18.' den görüleceği üzere 1 mW lık mikrodalga gücü, EPR sinyal şiddetinin ve spektroskopik çözünürlüğün uygun olduğu bir mikrodalga gücüdür. EPR sinyal şiddetinin sıcaklıkla değişimini incelemek için 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon toz numunesinin EPR spektrumları, 1 mW mikrodalga gücünde; 150 °C ile -150 °C sıcaklık aralığında 30°C aralıklarla JEOL ES-DVT4 sıcaklık kontrol ünitesi kullanılarak kaydedilmiştir. Farklı sıcaklıklarda kaydedilen EPR spektrumları Şekil 4.19.' da görülmektedir.



Şekil 4.19. 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon toz numunenin farklı sıcaklıklarda kaydedilen EPR spektrumları

Şekil 4.19. incelendiğinde, 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiğinin EPR çalışmaları için en uygun sıcaklık değerinin $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ olduğuna karar verilmiştir. Şekil 4.19. incelendiğinde sinyal şiddetinin en yüksek olduğu sıcaklık değeri $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ de kaydedilen EPR spektrumudur. Ancak piklerin en iyi ayırt edilebildiği yani spektroskopik çözünürlüğün en iyi olduğu EPR spektrumu $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumudur. Mikrodalga gücüne bağlı olarak sinyal şiddetindeki değişimler ve sıcaklık değişimine bağlı olarak sinyal şiddetindeki değişimler incelendiğinde, 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiğinin ısıtılması sonucunda yapıda tek bir paramanyetik mekez olduğu öngörülmüştür.

Isıtılmış 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiğinin $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ de kaydedilen EPR spektrumu Şekil 4.20.' de verilmiştir. Isıtılmış 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiğinin $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ de kaydedilen EPR spektrumu incelendiğinde, ısıtılmış numune içinde, eksensel simetriye sahip 1:2:1 şiddet dağılımı gösteren bir paramanyetik merkezin bulunduğu öngörülmüştür. Bu şiddet dağılımının özdeş veya özdeş gibi davranan iki hidrojen atomunun eşlenmemiş elektron ile etkileşiminden kaynaklanabileceği tahmin edilmiştir.

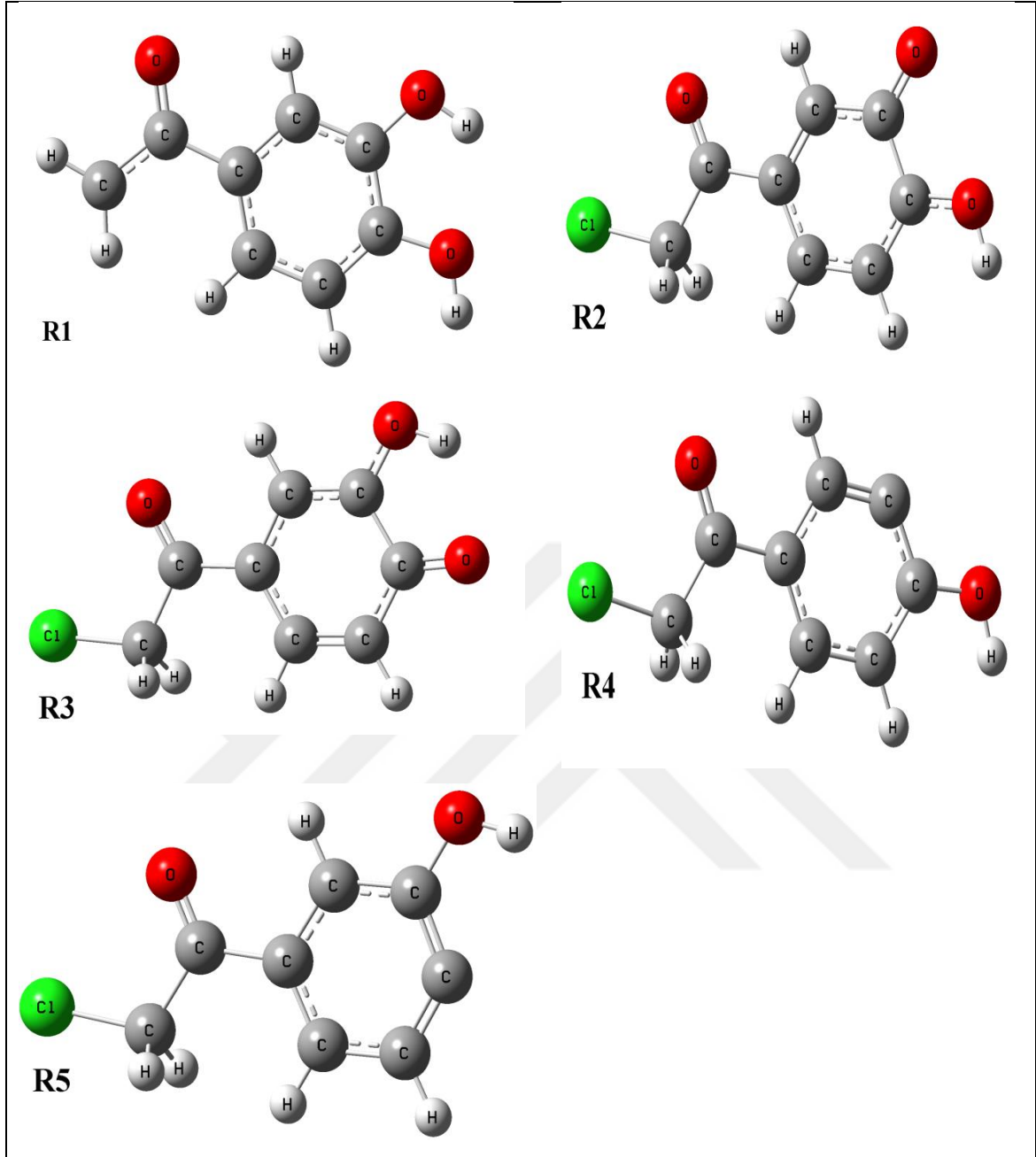


Şekil 4.20. 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiğinin toz numunesinin $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ de kaydedilen EPR spektrumu

Paramanyetik merkez ile ilgili bu öngörüler dikkate alınarak toz numuneye ait EPR spektrumundan aşırı ince yapı sabitinin dik ve paralel bileşenleri ile g değerinin

merkezlerdeki fenil halkasındaki hidrojenlere ait aşırı ince yapı sabiti değerlerinin küçük ölçüldüğü çalışmalar literatürde mevcuttur. (Sayin ve ark., 2010; Sayin ve ark., 2011). Çizelge 4.5.' te verilen deneysel EPR parametreleri farklı tipteki radikallerden de kaynaklanabilir. Bu durumu aydınlatmak için yani radikali tespit etmek için teorik DFT metodunu kullanarak olası radikaller modellenmiştir. Modellenen olası radikallere ait EPR parametreleri hesaplanarak deneysel EPR parametreleri ile karşılaştırılmış ve ışınlama sonucunda 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiğinden, oluşan radikalin yapısı belirlenmeye çalışılmıştır.

2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiğinin X- ışını spektrometresinden elde edilen moleküler yapısı, teorik hesaplamalar için başlangıç geometrisi olarak alınmıştır. Bu çalışmada, doğru radikali tespit etmek için teorik olarak beş farklı olası radikal modellenmiştir ve R1-R5 şeklinde etiketlenmiştir. Oluşturulan model radikaller Şekil 4.22.' de gösterilmektedir.



Şekil 4.22. 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiğine ait olası model radikaller

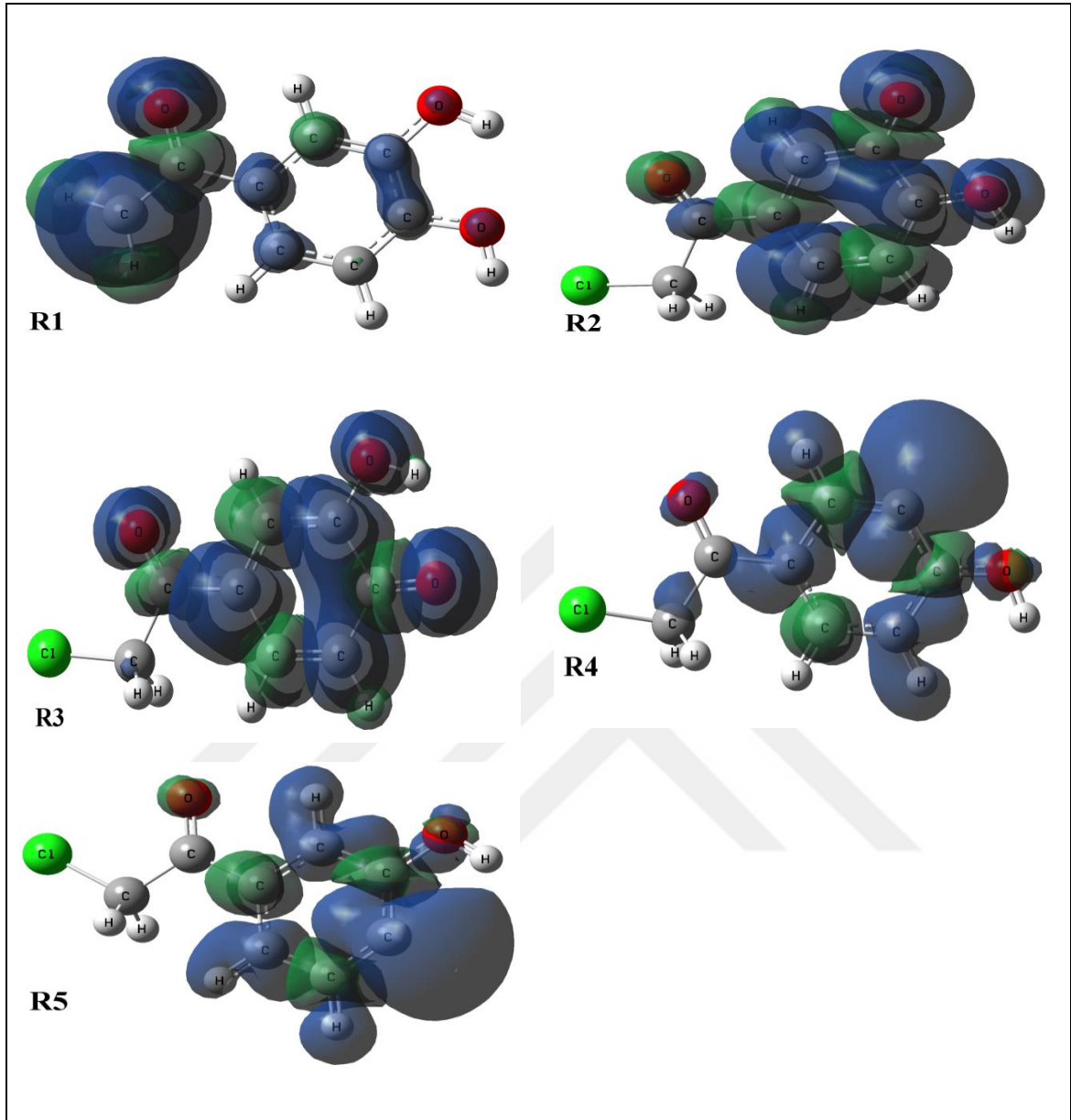
R1 olası radikali modellenirken, 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiğinden 17 numaralı klor atomu koparılmıştır. R2 olası radikali modellenirken, 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiğinden 18 numaralı hidrojen atomu koparılmıştır. R3 olası radikali modellenirken, 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiğinden 19 numaralı hidrojen atomu koparılmıştır. R4 olası radikali modellenirken, 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiğinden 14 numaralı oksijen atomu ve 18 numaralı hidrojen atomu koparılmıştır. R5 olası radikali modellenirken, 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiğinden 15 numaralı oksijen atomu ve 19 numaralı hidrojen atomu koparılmıştır.

Olası radikaller modellendikten sonra her bir olası radikalın kararlı yapısını elde etmek için, geometri optimizasyonu ve harmonik frekans hesaplamaları DFT metodunda B3LYP/6-311+G(d, p) ve B3LYP /6-31+G(d) kombinasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Harmonik frekans hesaplamalarının sonuçları incelendiğinde sanal bir frekansa rastlanmamıştır. Buna göre, model radikallere ait geometri optimizasyonu hesaplamaları sonucunda elde edilen yapıların kararlı yapılar olduğu anlaşılmıştır. Model radikallere ait izotropik aşırı ince yapı sabiti değerleri (a_{iso}) ve izotropik g değerleri (g_{iso}), DFT metodunda B3LYP/6-311+G(d,p) ve B3LYP /6-31+G(d) kombinasyonlarında hesaplanmıştır. Model radikaller için teorik olarak hesaplanan izotropik aşırı ince yapı sabiti (a_{iso}) değerleri ve izotropik g değerleri (g_{iso}), Çizelge 4.6'da verilmiştir. Bu aşamada ki bütün hesaplamalar GAUSSIAN 03 programı ile yapılmıştır (Frisch ve ark., 2003)

Çizelge 4.6. Işınlanan 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiğinden oluşabilecek olası model radikallerin B3LYP/6-311+G(d,p) ve B3LYP /6-31+G(d) seviyelerinde hesaplanan EPR parametreleri

B3LYP/6-31+G(d)						
	Atom	R1	R2	R3	R4	R5
A_{izo} (mT)	H2	-	0.74	0.20	2.24	1.02
	H6	-	0.25	0.46	0.90	1.93
	H8	-	0.79	0.12	0.12	0.40
	H12	2.03	-	-	-	-
	H13	2.01	-	-	-	-
	H18	-	-	0.27	-	-
	H19	-	0.19	-	-	-
g_{izo}		2.0047	2.0061	2.0055	2.0023	2.0022
B3LYP/6-311++G(d,p)						
A_{izo} (mT)	H2	-	0.66	0.18	2.26	1.02
	H6	-	0.22	0.41	0.89	1.94
	H8	-	0.73	0.10	0.12	-0.16
	H12	1.83	-	-	-	-
	H13	1.83	-	-	-	-
	H18	-	-	0.25	-	-
	H19	-	0.19	-	-	-
g_{izo}		2.0049	2.0062	2.0057	2.0023	2.0022

Modellenen olası radikallere ait spin yoğunluğu haritaları Şekil 4.23.' de gösterilmektedir.

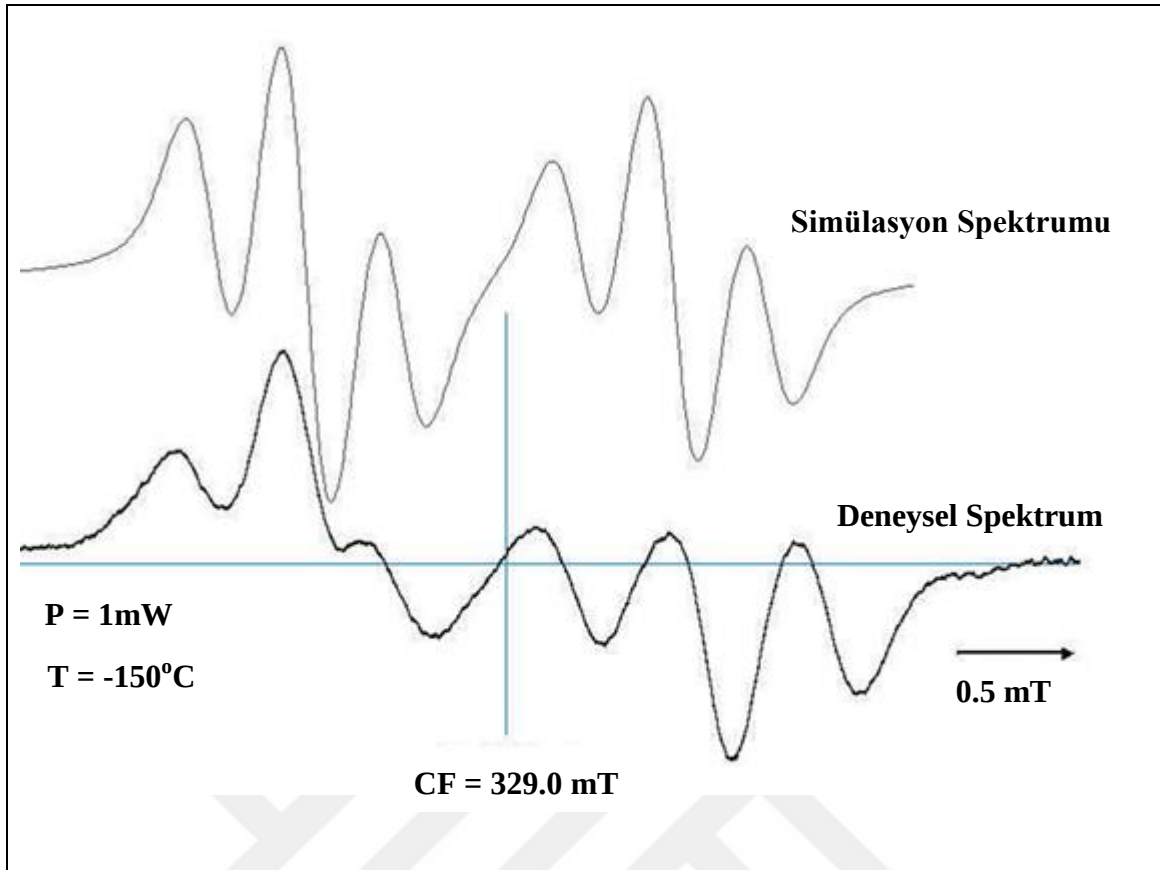


Şekil 4.23. Modellenen olası radikallere ait spin yoğunluğu haritaları

Deneysel olarak öngörülen radikal için Çizelge 4.5.' de verilen izotropik g değeri (2.0068) ve aşırı ince yapı sabiti değeri (0.49 mT) ile olası model radikaller için hesaplanan ve çizelge 4.6.' da verilen izotropik g değerleri ve aşırı ince yapı sabiti değerleri karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda, deneysel olarak öngörülen radikalın EPR parametre değerleri ile R2 olası model radikaline ait izotropik g değeri ve izotropik aşırı ince yapı sabiti değerlerinin uyumlu olduğu görülmüştür. R2 olası model radikali haricindeki diğer olası model radikallerin EPR parametreleri, 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiğinin deneysel olarak ölçülen EPR parametreleri ile uyumlu değildir. Çizelge 4.6.'daki değerler incelendiğinde, R2 olası model radikali için teorik

olarak hesaplanan 2 numaralı hidrojen ait aşırı ince yapı sabiti değeri 0.66 mT, 8 numaralı hidrojene ait aşırı ince yapı sabiti değeri 0.73 mT dır. Şekil 4.22.' deki incelenen bileşiğin moleküler yapısı göz önüne alındığında, R2 olası model radikalindeki fenil halkasında bulunan 2 numaralı hidrojen ile 8 numaralı hidrojenin hemen hemen özdeş olduğu kabul edilebilir. Böyle bir kabul yapıldığında, hemen hemen özdeş iki hidrojen ile eşleşmemiş elektronun aşırı ince yapı etkileşmesi sonucunda EPR spektrumunda 1:2:1 şiddet dağılımının oluşması beklenir. Şekil 4.20.' de verilen EPR spektrumu incelendiğinde 1:2:1 şiddet dağılımına sahip bir EPR spektrumu olduğu görülmektedir. O halde 1:2:1 şiddet dağılımına sahip bu spektrumu veren radikal, R2 model radikali olmalı ve bu şiddet dağılımını veren hemen hemen özdeş hidrojenlerde R2 model radikalindeki H2 ve H8 hidrojenleri olmalıdır. Bu durumda hemen hemen özdeş iki hidrojene ait teorik olarak hesaplanan aşırı ince yapı sabitinin değeri; 2 numaralı ve 8 numaralı hidrojenler için bulunan aşırı ince yapı sabiti değerlerinin ortalaması olarak alınabilir. Çizelge 4.6.' dan görüldüğü üzere R2 model radikalın 6 numaralı (0.22 mT) ve 19 numaralı (0.19 mT) hidrojenlerine ait aşırı ince yapı sabiti değerleri deneysel ölçümlerde tespit edilememiştir. Bu iki aşırı ince yapı sabiti değerlerinin deneysel olarak tespit edilememesinin nedeni bu değerlerin deney aletinin modülasyon genliğine (0.15 mT) yakın değerler olmasındandır. Deneysel olarak ölçülen izotropik g değeri ile R2 model radikali için teorik olarak hesaplanan izotropik g değeri arasındaki farkın 600 ppm olması teorik olarak hesaplanan değer deneysel değerle uyumlu olduğunu gösterir.

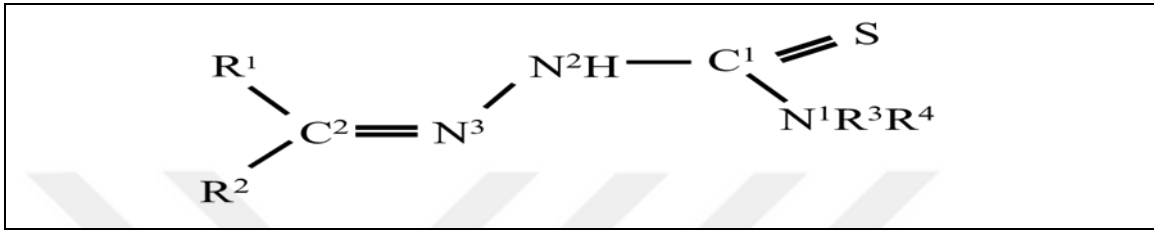
R2 olası model radikaline ait olan izotropik g değeri ve izotropik aşırı ince yapı sabiti değeri *Jeol Simulation programme* programında simülasyon hesaplamalarına başlangıç değerleri olarak girilmiş ve bir simülasyon spektrumu elde edilmiştir. Elde edilen simülasyon spektrumları ve deneysel EPR spektrumları Şekil 4.24'te verilmiştir.



Şekil 4.24. 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiğinin simülasyon (üstte) ve deney (altta) ile elde edilen spektrumları

4.4. 2-hidroksi-5-metoksiasetofenon tiyosemikarbazon bakır kompleksi ($\text{CuC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{SO}_2\text{Cl}$)

Tiyosemikarbazonların genel yapısı $(\text{R}^1\text{R}^2\text{C}^2=\text{N}^3-\text{N}^2(\text{H})-\text{C}^1(=\text{S})\text{N}^1\text{R}^3\text{R}^4)$ şeklindedir. Tiyosemikarbazonlar bir tiyosemikarbazidin keton veya aldehid ile uygun ortam koşullarında yoğunlaştırılması ile sentezlenirler. Tiyosemikarbazonlar bir tiyöüre türevidirler. Tiyosemikarbazonlar mono-tiyosemikarbazon ve bis-tiyosemikarbazon olarak sınıflandırılırlar. Mono-tiyosemikarbazonun genel yapısı

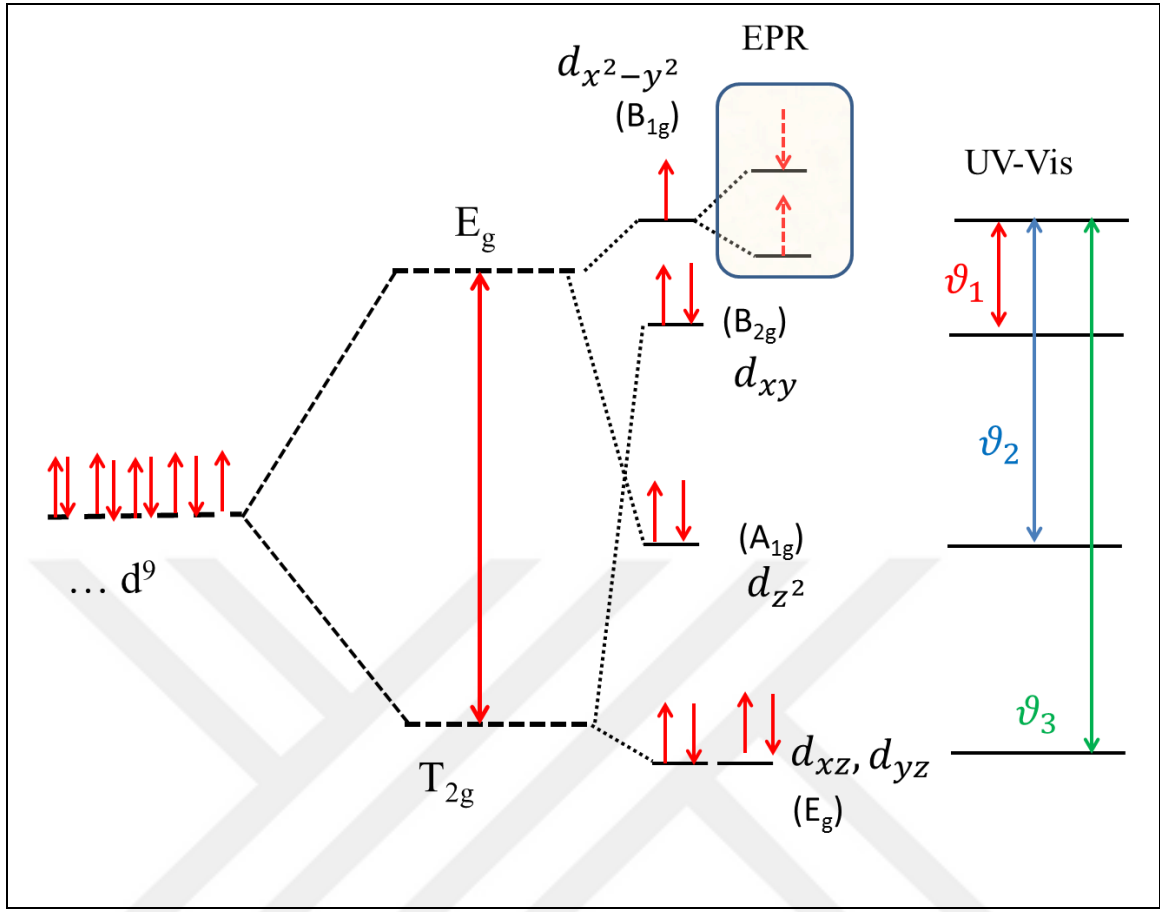


Şekil 4.25. Tiyosemikarbazonların genel yapılarının şematik gösterimi

şeklindedir. Tiyosemikarbazonlar ve onların metal kompleksleri antiviral, antibakteriyel, antitümör özelliklerinden dolayı tıp, nükleer tıp, kimya, ve farmakoloji alanlarının yanı sıra, tarım alanında böcek ve mantar ilacı olarakda kullanılmaktadır (Tarasconi ve ark., 2000; de Lima ve ark., 2002; da S. Maia ve ark., 2009; Lobana ve ark., 2009).

Bu çalışmada incelenen 2-hidroksi-5-metoksiasetofenon tiyosemikarbazon (Hmat) bileşiğinin bakır Cu(II) kompleksi (Cu(Hmat)Cl) Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Araştırma Laboratuvarında aşamaları aşağıda verildiği gibi sentezlenmiştir.

1.5 mmol ligand (Hmat), 30 ml lik Etanol çözücüsü içinde hafifçe ısıtılarak çözdürülmüştür. Daha sonra Etanol çözücüsü içinde ligand ile eşit molaritede $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu çözülmüş ve bu çözelti ligandın çözüldüğü çözelti içerisine damla damla ilave edilmiştir. Bu yeni çözelti yaklaşık 2 saat karıştırılmış ve daha sonra katı form oluşana kadar 35°C de yavaş yavaş buharlaştırılmıştır. Oluşan katılar filtrelenmiş ve eter ile yıkanmıştır. Böylece 2-hidroksi-5-metoksiasetofenon tiyosemikarbazon bileşiğinin bakır Cu(II) ($... 3d^9$) kompleksi (Cu(Hmat)Cl) sentezlenmiştir.



Şekil 4.26 Kare düzlem kompleks için Cu^{2+} iyonunun d orbitallerinin kristal alan teorisine göre dejeneriliğinin kısmen ortadan kalktığını ve bu elektronik enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişlerin şematik gösterimi

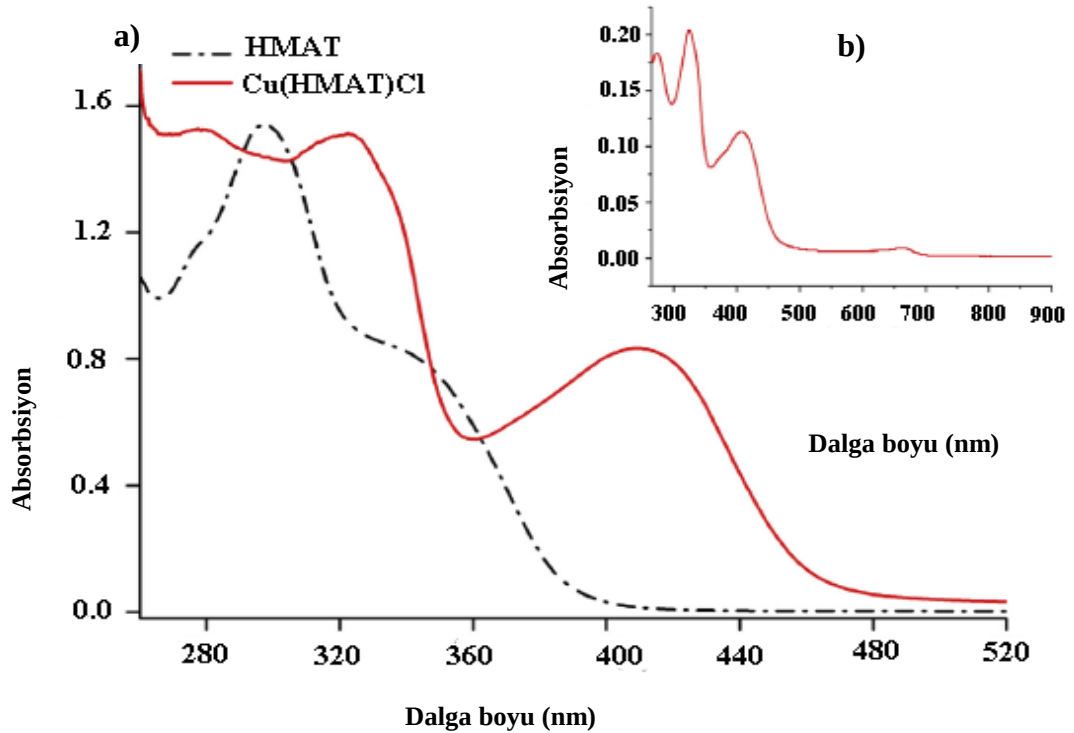
Şekil 4.26 Cu^{2+} iyonunun kare düzlem kompleks oluştururken metal atomunun etrafına ligandları toplamasına bağlı olarak dejenere olan d orbitallerindeki dejenerasyonun kısmen kalkmasını göstermektedir. Buna göre dejenarasyonun kalkmasına bağlı olarak d orbitalleri arasında elektronik geçişler gözlenmeye başlar. Şekil 4.26 dan görüleceği üzere d orbitalleri arasında üç tane geçiş gerçekleşebilir. Bunlardan ilki ${}^2B_{1g}(d_{x^2-y^2}) \rightarrow {}^2B_{2g}(d_{xy})$ orbitalleri arasındaki geçiştir. İkinci geçiş ${}^2B_{1g}(d_{x^2-y^2}) \rightarrow {}^1A_g(d_{z^2})$ orbitalleri arasındaki geçiştir. Üçüncü geçiş ise ${}^2B_{1g}(d_{x^2-y^2}) \rightarrow E_g(d_{xz}, d_{yz})$ geçişidir. Bu geçişler UV-Vis spektroskopik yöntemi ile araştırılan geçişlerdir. UV-Vis spektrumlarından elde edilen bilgiler EPR spektroskopik yöntemi ile hesaplanan bazı yapı ve bağ parametrelerinin hesaplanmasında kullanılmaktadır.

Bu metal kompleksin elektronik yapısı, moleküler yapısı ve paramanyetik özellikleri UV-Vis, EPR spektroskopik tekniklerini kullanarak ve teorik DFT hesaplamaları yapılarak incelenmiştir.

Metal kompleksi oluştuğunda geçiş metali iyonunun çevresine ligandlar yerleşir. Metal ile çevresindeki ligandların oluşturduğu geometrik yapı ve metal atomu ile ligandlar arasındaki bağların karakterleri; EPR parametreleri ve elektronik geçişlere karşılık gelen enerji değişimleri yardımı ile belirlenebilir.

Bu çalışmada incelenen metal kompleksin moleküler yapısını DFT hesaplamalarıyla belirleyebilmek için; bir ön bilgi olarak metal ile çevresindeki ligandların oluşturduğu geometrik yapının bilinmesine ihtiyaç vardır. Bu ön bilgi DFT ile yapılacak moleküler modelleme hesaplamalarında, başlangıç moleküler geometrisinin oluşturulmasında kullanılacaktır.

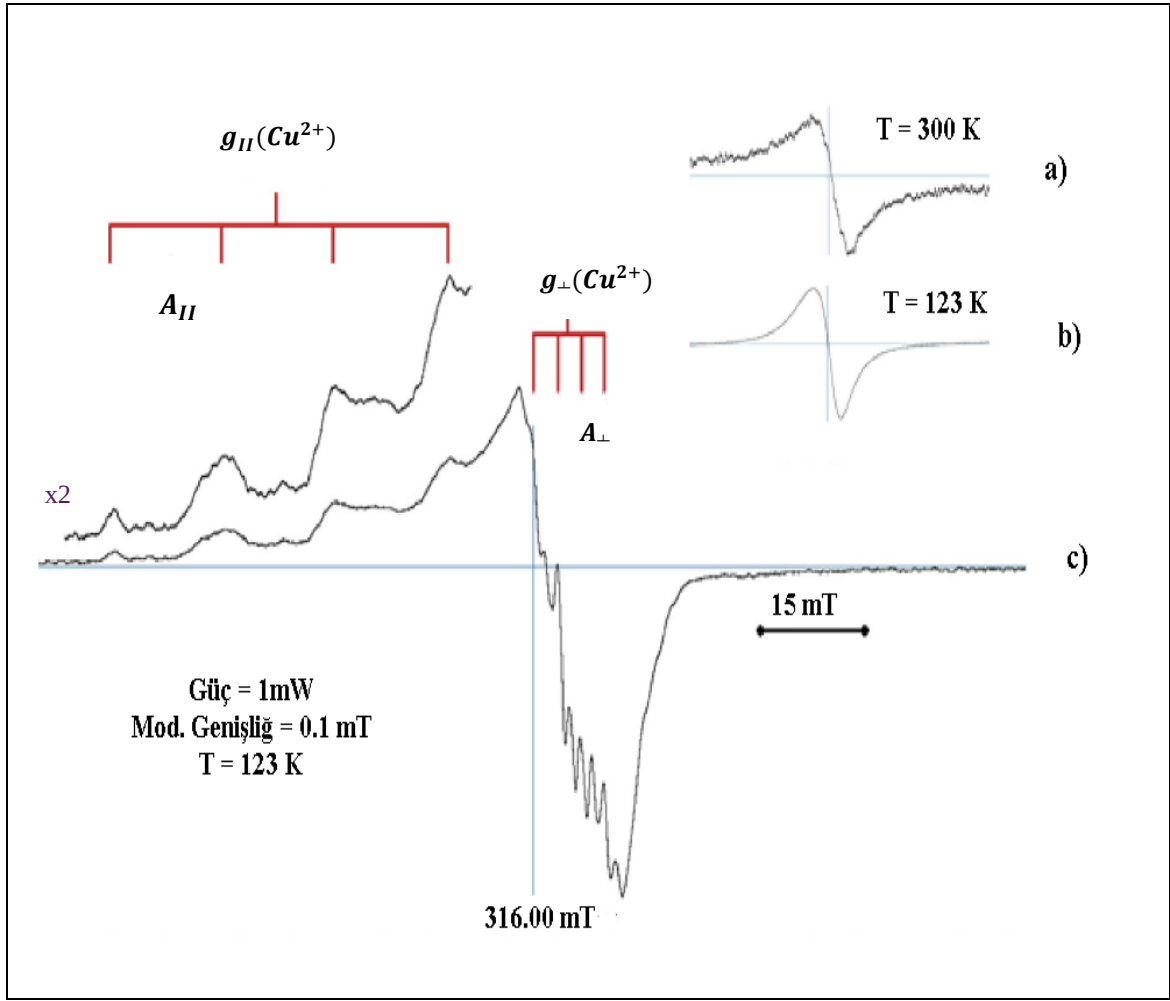
Bu amaç doğrultusunda birinci adımda Cu(Hmat)Cl kompleksinin ve ligandının UV-Vis spektrumları alınmıştır. Cu(Hmat)Cl kompleksinin ve ligandının 5×10^{-5} M'lık DMSO (Dimetil Sülfoksit) çözeltisindeki UV-Vis spektrumu ve Cu(Hmat)Cl kompleksinin 1×10^{-5} M'lık DMF (Dimetilformamid) çözeltisindeki UV-Vis spektrumları Şekil 4.27' de verilmiştir.



Şekil 4.27. a) Cu(Hmat)Cl nin ve Hmat ligandının 5×10^{-5} M DMSO çözeltisi içerisinde ki UV-Vis spektrumu b) Cu(Hmat)Cl bileşiğinin 1×10^{-5} M DMF çözeltisindeki UV-Vis spektrumu

Bu spektrumdaki yaklaşık 400 nm ve daha düşük dalga boylarına karşılık gelen geçişler ligand atomlarına ait moleküler elektronik enerji seviyelerindeki optik geçişlerdir. Kristal alan yarılması sonucu dejenereliği kısmen ortadan kalkan Cu^{2+} metal iyonunun d orbitalleri arasındaki geçişler ${}^2\text{B}_{1g}(d_{x^2-y^2}) \rightarrow {}^2\text{B}_{2g}(d_{xy})$ ve ${}^2\text{B}_{1g}(d_{x^2-y^2}) \rightarrow E_g(d_{xz}, d_{yz})$ geçişleridir. Bu geçişlere ait dalga boyları spektrumdan 580 nm ve 409 nm olarak ölçülmüştür. Ölçülen bu dalga boyu değerleri $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$ bağıntısında yerine yazılarak, bu geçişlere karşılık gelen enerji değişimleri (ΔE) değerleri sırasıyla $\Delta E_{II} ({}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{2g}) = 17241 \text{ cm}^{-1}$ ve $\Delta E_{\perp} ({}^2\text{B}_{1g} \rightarrow E_g) = 24450 \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Metal ile çevresindeki ligandların oluşturduğu geometrik yapı ve metal atomu ile ligandlar arasındaki bağların karakterlerini belirleyebilmek için ikinci adımda $\text{Cu}(\text{Hmat})\text{Cl}$ bileşiğinin EPR spektroskopik çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda öncelikle $\text{Cu}(\text{Hmat})\text{Cl}$ bileşiğinin polikristallerinin 123 K ve 300 K sıcaklıklarında EPR spektrumları kaydedilmiştir. Kaydedilen bu EPR spektrumları Şekil 4.28.a ve Şekil 4.28.b görülmektedir. $\text{Cu}(\text{Hmat})\text{Cl}$ bileşiğinin polikristallerinin 123 K ve 300 K sıcaklıklarındaki EPR spektrumları bir zarf karakterine sahiptir. Spektrumlardaki bu zarflanmanın, dipolar etkileşmeden kaynaklanan spin-örgü relaksasyonu sonucu oluştuğu düşünülmektedir (Uma ve ark., 2005). Bu istenmeyen etkiyi yok etmek ve paramanyetik merkez hakkında daha fazla bilgi veren bir spektrum kaydedebilmek için; bileşik DMF çözücüsünde çözündürülmüş, 123 K sıcaklığında dondurulmuş ve yine aynı sıcaklıkta EPR spektrumu kaydedilmiştir. Bu şartlarda kaydedilen EPR spektrumu Şekil 4.28.c de görülmektedir.



Şekil 4.28 Cu(Hmat)Cl bileşiğinin polikristallerinin; a) 300 K sıcaklığında, b) 123 K sıcaklığında EPR spektrumları, c) DMF çözücüsü içinde çözülmüş, 123 K sıcaklığında dondurulmuş ve yine aynı sıcaklıkta kaydedilmiş EPR spektrumu

Cu(Hmat)Cl bileşiğinin polikristallerinin DMF çözücüsü içinde çözülmüş, 123 K sıcaklığında dondurulmuş ve yine aynı sıcaklıkta kaydedilmiş EPR spektrumu incelendiğinde eksensel simetrik yapıda olduğu görülmüştür. Bu spektrumun, incelenen bileşikteki Cu^{2+} iyonunun d orbitalindeki eşleşmemiş elektronun toplam manyetik momentinin dış manyetik alanla ve çekirdek manyetik momentiyile etkileşmesi sonucu olduğu öngörülmüştür. Spektrum daha dikkatli incelendiğinde bu eşleşmemiş elektronun aynı zamanda Cu^{2+} iyonu çevresindeki azot atomunun çekirdek manyetik momentiyile de etkileştiği öngörülmüştür. Bu öngörülerin ışığında eksensel simetrik yapıdaki spektrumdan, spektroskopik yarılama faktörü olan g-değerinin dik ve paralel bileşenleri ölçülmüştür. Ölçülen $g_{\parallel}$ bileşeninin değeri 2.3514, $g_{\perp}$ bileşeninin değeri ise 2.0467 dir.

İncelenen kompleksin spin dağılımının eksensel simetrik yapıda olması ve g' nin dik ve paralel bileşenlerinin değeri ile serbest elektronun g -değeri arasındaki ilişkinin; $g_{II} > g_{\perp} > 2.0023$ şeklinde olması, eşleşmemiş elektronun $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde olduğunu göstermektedir ve bu durumda bakır iyonunun (Cu^{2+}) çevresindeki ligandlarla oluşturduğu geometrinin kare düzlem yapıda olduğu söylenebilir (Bew ve ark., 1971; Chandra ve Sangeetika, 2004; Kriza ve ark., 2010). Eşleşmemiş elektronun, çekirdek spini $I = 3/2$ olan Cu^{2+} iyonunun çekirdeği ile etkileşmesi sonucunda spektrumda dört tane aşırı ince yapı etkileşimi çizgisi gözlenir. Cu^{2+} iyonunun bulunduğu çevredeki spin dağılımı eksensel simetride olduğu için bu çizgiler hem dik bileşen için hem de paralel bileşen için dörder çizgi şeklinde spektrumda gözlenmiştir (Şekil 4.28c). Ayrıca $\text{Cu}(\text{Hmat})\text{Cl}$ metal kompleksi için yaklaşık olarak $g = 4.0$ değerinde gerçekleşen yasak manyetik dipolar etkileşim geçişine ait herhangi bir sinyal gözlenmemiştir. Böyle bir sinyalin gözlenmemesi, herhangi iki Cu^{2+} iyonu arasında bir etkileşimin olmadığını gösterir. Bu durumda oluşan metal kompleksi için mononükleer yapıdadır denilebilir. Yani incelenen metal kompleksin yapısında bir adet bakır iyonu (Cu^{2+}) bulunmaktadır.

Şekil 4.28c'deki spektrumdan, incelenen bileşikteki bakır iyonunda bulunan eşleşmemiş elektron ile bakır atomunun çekirdeğinin spin manyetik momentinin etkileşmesi sonucu oluşan aşırı ince yapı parametresinin dik ve paralel bileşenleri sırasıyla $32.80 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ve $149.94 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. $A_{izo} = 1/3 (A_{II} + 2A_{\perp})$, $g_{izo} = 1/3 (g_{II} + 2g_{\perp})$ eşitlikleri kullanılarak deneysel A_{izo} ve g_{izo} değerleri hesaplanmıştır. Deneysel olarak hesaplanan EPR parametreleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. Yine, Şekil 4.28c' deki spektrumdan, incelenen bileşikteki bakır iyonunda bulunan eşleşmemiş elektronun bileşikteki kendisine en yakın azot atomunun (bu azot atomunun Şekil 4.25' te N^3 olarak etiketlenen azot atomu olduğu düşünülmektedir) çekirdeğinin spin manyetik momenti ile etkileşmesi sonucu oluşan aşırı ince yapı parametresinin dik ve paralel bileşenleri sırasıyla $16.04 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ve $20.32 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Ölçülen bu değerler Çizelge 4.7' de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Cu(Hmat)Cl bileşiğinin deneysel olarak ölçülen EPR parametreleri ve bunlara bağlı olarak hesaplanabilen bazı parametreler

Parametreler	Cu(Hmat)Cl
$\Delta E_{II} (^2B_{1g} \rightarrow ^2B_{2g}) (cm^{-1})$	17241
$\Delta E_{\perp} (^2B_{1g} \rightarrow E_g) (cm^{-1})$	24450
g_{izo}	2.1482
g_{II}	2.3514
$g_{\perp}$	2.0467
$A_{izo}^{Cu} (x 10^{-4} cm^{-1})$	71.85
$A_{II}^{Cu} (x 10^{-4} cm^{-1})$	149.94
$A_{\perp}^{Cu} (x 10^{-4} cm^{-1})$	32.80
$A_{izo}^N (x 10^{-4} cm^{-1})$	17.47
$A_{II}^N (x 10^{-4} cm^{-1})$	20.32
$A_{\perp}^N (x 10^{-4} cm^{-1})$	16.04
G	7.86
α^2	0.82
β^2	1.0
γ^2	0.80
K_{II}^2	0.91
$K_{\perp}^2$	0.66
$f (cm)$	157

Birçok deneysel çalışma sonucunda elde edilen ve deneysel bir parametre olan G parametresi, bakır iyonu içeren metal komplekslerde, kompleksin iki adet bakır iyonu içerip içermediği hakkında bilgi veren bir parametredir (Hathaway ve Billing, 1970). Eksensel simetrik spin dağılımına sahip yapılar için $G = (g_{II} - 2.0023)/(g_{\perp} - 2.0023)$ eşitliğiyle bulunur. Eğer $G > 4$ ise Cu^{2+} iyonları arasında bir etkileşme yoktur yani kompleksin yapısında bir adet bakır iyonu (mononükleer) vardır. Eğer $G < 4$ ise kompleksin yapısında birden fazla bakır iyonu (dinükleer, polinükleer vb) vardır (H. Montgomery ve Lingefetter, 1966; Hathaway ve Billing, 1970).

Cu(Hmat)Cl metal kompleksi için EPR spektrumundan ölçülen g değerinin paralel ve dik bileşen değerleri kullanılarak G parametresinin değeri 7.86 olarak

hesaplanmıştır. Hesaplanan G parametresinin değerinin $G > 4$ olmasından dolayı incelenen bileşiğin yapısında bir adet bakır iyonu olduğunu söylenebilir.

EPR parametrelerini kullanarak, kare düzlem yapıda bulunan Cu(II) komplekslerinin tetrahedral bozulma derecesi hakkında bilgiler elde edilebilir. Sakaguchi ve Addison (Sakaguchi ve Addison, 1979) tetrahedral bozulmanın derecesini gösteren deneysel bir f parametresi tanımlamışlardır. Bu parametre $f = g_{II}/A_{II}$ (cm) bağıntısıyla hesaplanır. Dolayısıyla bu deneysel parametre bakır iyonu içeren komplekslerin geometrisini tahmin etmekte kullanılabilir. Burada, f parametresinin değerinin; 110-120 cm arasında olması durumunda kompleksin kare düzlem yapıda olduğunu, 130-150 cm arasında olması durumunda ise kompleksin kare düzlem yapısının z-ekseni boyunca biraz bozulduğunu, 180-250 cm değerleri arasında olması durumunda ise kompleksin kare düzlem yapısının z-ekseni boyunca önemli derecede bozulduğunu rapor etmişlerdir (Sakaguchi ve Addison, 1979; Addison, 1983; Pavlishchuk, 1995; Chikate ve ark., 2005). Cu(Hmat)Cl bileşiği için f parametresinin değeri, ilgili EPR parametreleri kullanılarak hesaplandığında 157 cm bulunmuştur. Bu durumda incelenen kompleksin kare düzlem yapısının z-ekseni boyunca biraz bozulduğu söyleyebilir. Yani kare düzlemin merkezinde bulunan Cu^{2+} iyonunun, z-ekseni boyunca kare düzlemin biraz dışına çıktığı söylenebilir. Bu bozulma, yapının tetrahedrale bozulması şeklinde yorumlanabilir. Tetrahedral bozulmaya uğramış komplekslerin daha yüksek biyolojik aktiviteye sahip olduğu Diaz ve arkadaşlarının (Diaz ve ark., 1998) yapmış olduğu çalışmada rapor edilmiştir. Buna göre, incelenen Cu(Hmat)Cl bileşiğinin f parametresinin değeri, kompleksin biraz bozulmuş kare düzlem yapıda olduğunu ve buna bağlı olarak biyolojik aktivitesinin yüksek olduğunu gösterir.

Buraya kadar olan kısımda, UV-Vis ve EPR spektral analiz sonuçlarına göre Cu(Hmat)Cl bileşiğinin yapısında bir adet Cu^{2+} iyonunun bulunduğunu, Cu^{2+} iyonundaki eşleşmemiş elektronun $d_{x^2-y^2}$ orbitaline yerleştiğini ve bakır iyonunun (Cu^{2+}) çevresindeki ligandlarla oluşturduğu geometrinin kare düzlem yapıda olduğunu belirledik. Bunun yanında, incelenen bileşiğin f parametresinin değerine bağlı olarak kare düzlem yapısının z-ekseni boyunca biraz bozulduğunu belirledik. Bu bilgiler, incelediğimiz bileşiğin yapısını aydınlatmak için elde ettiğimiz önemli ön bilgilerdir. Bundan sonraki adımda, incelediğimiz bileşikteki bakır iyonunun (Cu^{2+}) çevresindeki ligandlarla yaptığı bağın karakterini belirlemeye çalışacağız.

Kivelson ve Nieman (Kivelson ve Neiman, 1961) g değerinin paralel bileşenin, bileşikteki metal-ligand (M-L) atomları arasındaki bağın kovalent ya da iyonik karaktere sahip olması ile ilgili bilgiler verdiğini söylemişlerdir. Kivelson ve Nieman, şayet $g_{II} < 2.3$ ise metal-ligand atomları arasındaki bağın kovalent karakterde, $g_{II} > 2.3$ ise iyonik karakterde olabileceğini belirtmişlerdir. İncelenen bileşiğin g -değerinin paralel bileşeninin (g_{II}) değeri $g_{II} = 2.35142$ olarak ölçülmüştür. Ölçtüğümüz bu değer 2.3 ten büyük ölçüldüğü için kompleksteki ligand atomları ile metal iyonu arasındaki bağın iyonik karakterde olduğu söylenebilir. Bu M-L bağlarının karakterleri ile ilgili ayrıntılı bir değerlendirme yapmak için; g_{II} , $g_{\perp}$, A_{II}^{Cu} ve $A_{\perp}^{Cu}$ EPR parametrelerinin yanı sıra, bileşiğin DMSO- d_6 çözeltisi içinde kaydedilen UV spektrumundan elde edilen elektronik geçişlere karşılık gelen enerji değişimleri (ΔE_{II} ($^2B_{1g} \rightarrow ^2B_{2g}$) ve $\Delta E_{\perp}$ ($^2B_{1g} \rightarrow E_g$)) değerlerini kullanarak α^2 , β^2 ve γ^2 bağ parametrelerini hesaplamak gerekir. Burada, α^2 parametresi; metal atomuna ait d orbitali ile ligand atomlarına ait orbitaller arasındaki düzlem içi σ bağının kovalentlik derecesini göstermektedir. Diğer taraftan, β^2 parametresi; metal atomuna ait d orbitali ile ligand atomlarına ait orbitaller arasındaki düzlem içi π bağının kovalentlik derecesini, γ^2 parametresi ise; düzlem dışı π bağının kovalentlik derecesini göstermektedir. α^2 parametresi;

$$\alpha^2 = \frac{A_{II}}{0.036} + (g_{II} - 2.0023) + \frac{3}{7}(g_{\perp} - 2.0023) + 0.04 \quad (4.1)$$

bağıntısı ile hesaplanır (Hathaway ve ark., 1987)

Bağın %100 iyonik karakterde olması durumunda α^2 'nin değerinin 1 olması gerekir ve kovalent bağ karakteri arttıkça bu değer 1 den sıfıra doğru azalır. Cu(Hmat)Cl kompleksinin α^2 değeri, ölçülen deneysel EPR parametrelerinin değerleri Denklem 4.1' de kullanılarak 0.82 olarak hesaplanmıştır. Bu değer Cu(Hmat)Cl bileşiğindeki düzlem içi M-L σ bağlarının biraz kovalent karakterde olduğunu gösterir. Bu hesapladığımız α^2 değeri, bileşikteki Cu^{2+} bakır metal iyonunun eşleşmemiş elektronunun elektron spin yoğunluğunun %82 sinin $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde olduğunun bir göstergesidir.

Orbital indirgeme faktörleri olan K_{II} ve $K_{\perp}$ parametreleri (Figgis, 1966; Hathaway ve ark., 1987)

$$K_{II}^2 = (g_{II} - 2.0023)\Delta E_{II}/8\lambda_0$$

$$K_{\perp}^2 = (g_{\perp} - 2.0023)\Delta E_{\perp}/2\lambda_0$$
(4.2)

eşitlikleri ile hesaplanabilir. Burada ΔE_{II} enerjisi, ${}^2B_{1g}(d_{x^2-y^2}) \rightarrow {}^2B_{2g}(d_{xy})$ optik geçişine karşılık gelir. $\Delta E_{\perp}$ enerjisi ise, ${}^2B_{1g}(d_{x^2-y^2}) \rightarrow E_g(d_{xz}, d_{yz})$ optik geçişine karşılık gelir. Bu denklemlerde $\lambda_0 = 828 \text{ cm}^{-1}$ değerindedir ve bu değer Cu^{2+} iyonu için spin-yörünge çiftlenim sabitidir. β^2 ve γ^2 bağ parametreleri ile orbital indirgenme faktörleri arasındaki ilişki $K_{II}^2 = \alpha^2\beta^2$ ve $K_{\perp}^2 = \alpha^2\gamma^2$ şeklindedir (Hathaway, 1973). Hathaway'e göre (Hathaway, 1973): $K_{II} \approx K_{\perp} \approx 0.77$ durumu, M-L atomları arasındaki bağların pür σ bağı karakterine sahip olduğu anlamına gelirken; $K_{\perp} > K_{II}$ durumu ise M-L atomları arasındaki bağların düzlem içi π bağı karakterine sahip olduğu, $K_{II} > K_{\perp}$ durumu da M-L atomları arasındaki bağların düzlem dışı π bağı karakterine sahip olduğu anlamına gelir. İncelediğimiz bileşiğe ait orbital indirgeme faktörleri olan K_{II} ve $K_{\perp}$ parametrelerinin değerleri hesaplanmış ve $K_{II}^2 = 0.91$, $K_{\perp}^2 = 0.66$ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar Çizelge 4.7' de verilmiştir. $\text{Cu}(\text{Hmat})\text{Cl}$ bileşiği için $K_{II} > K_{\perp}$ dir. Bu durum M-L atomları arasındaki bağların düzlem dışı π bağı karakterine sahip olduğunu gösterir. Orbital indirgeme faktörlerini veren $K_{II}^2 = \alpha^2\beta^2$ ve $K_{\perp}^2 = \alpha^2\gamma^2$ bağıntılarından faydalananarak, β^2 ve γ^2 bağ parametrelerinin değerleri hesaplanmıştır. İncelenen bileşik için bu bağ parametrelerinin değerleri $\beta^2 = 1$ ve $\gamma^2 = 0.8$ bulunmuştur. Hesaplanan bu değerler Çizelge 4.7' de verilmiştir. β^2 parametresi; metal atomuna ait d orbitali ile ligand atomlarına ait orbitaller arasındaki düzlem içi π bağının kovalentlik derecesini, γ^2 parametresi ise; düzlem dışı π bağının kovalentlik derecesini göstermektedir. Bu parametrelerin değerlerinin 1 den sıfıra doğru azalması, bu kovalentlik karakterlerinin ortaya çıkmasını ifade eder. Ancak, incelenen bileşik için bu parametrelerin değerleri $\beta^2 = 1$ ve $\gamma^2 = 0.8$ olduğu için bu değerler 1 ve 1' e yakın değerler olarak kabul edilebilir. Bu durumda incelenen bileşikteki metal-ligand (M-L) atomları arasındaki bağın çoğunlukla iyonik karakterde ve az miktarda da kovalent karakterde olduğu söylenebilir.

Yukarıda bahsettiğimiz spektroskopik analizler neticesinde $\text{Cu}(\text{Hmat})\text{Cl}$ bileşiğinin moleküler yapısı ile ilgili bir ön bilgi olarak; metal ile çevresindeki ligandların oluşturduğu geometrik yapının kare düzlem yapıda olduğunu ve hatta kare düzlem yapının da z-ekseni boyunca biraz bozulduğunu belirledik. Buna ilaveten,

Cu(Hmat)Cl bileşiğinin yapısında bir adet Cu^{2+} iyonunun bulunduğunu da belirledik. Bu aşamada, moleküler yapı ile ilgili bu önemli ön bilgileri kullanarak, DFT metodu ile yapılacak moleküler modelleme hesaplamaları için gerekli bir başlangıç moleküler geometrisini oluşturabilecek bilgilere sahip olduk.

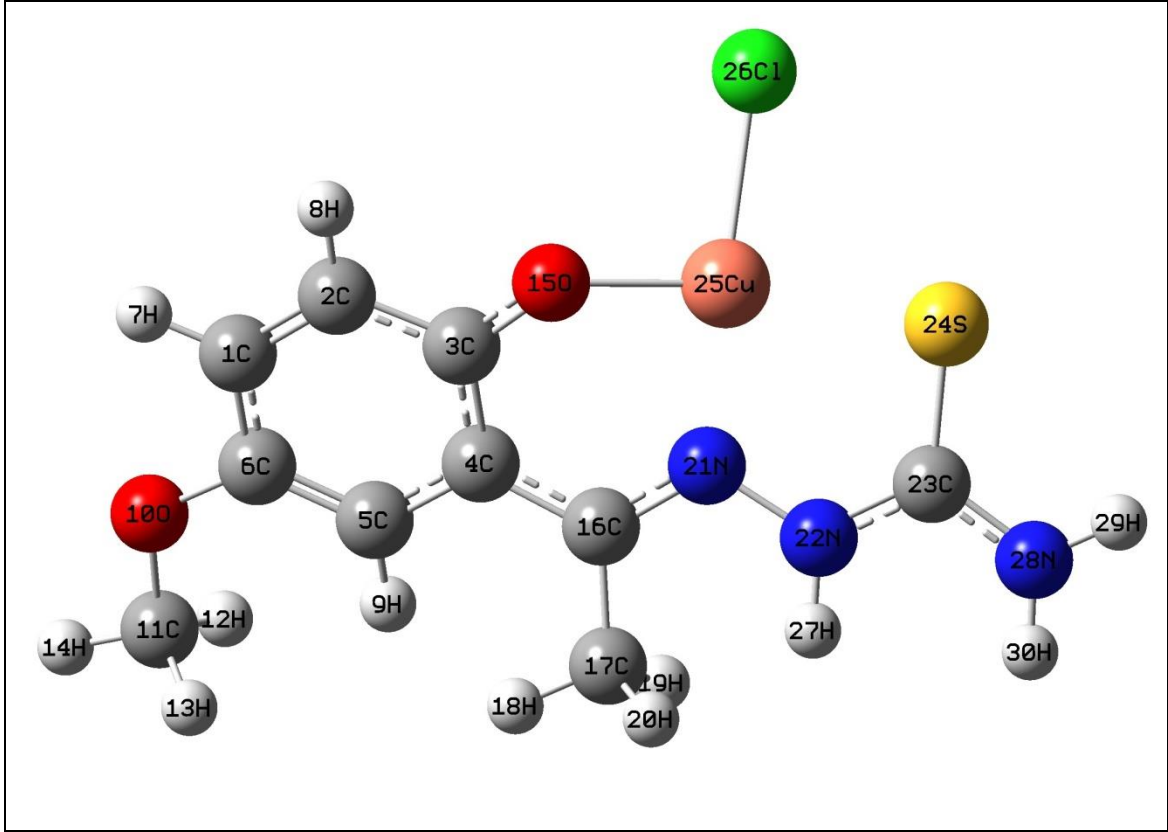
Bu ön bilgiler kullanılarak, DFT metodu ile moleküler yapıyı belirleme hesaplamaları aşağıda detayları verildiği gibi gerçekleştirilmiştir.

Teorik hesaplamalarda tekli molekül yaklaşımı kullanılmıştır. Tekli molekül yaklaşımında, incelenen molekülün çevresi ile hiçbir etkileşime girmediği varsayılmaktadır. Cu(Hmat)Cl kompleksinin başlangıç geometrisi, yukarıda elde edilen yapısal ön bilgiler ve VSEPR (valence shall electron pair repulsion) teorisi kullanılarak Gaussian View 03 moleküler modelleme programında modellenmiştir. Modellenen bu moleküler yapının kararlı geometrisini elde etmek için Cu(Hmat)Cl kompleksinin bu başlangıç geometrisi DFT/B3LYP/VTZ metot ve baz seti kullanılarak optimize edilmiştir. Böylece Cu(Hmat)Cl bileşiğinin kararlı yapısı elde edilmiştir. İncelenen bileşiğin, optimize olmuş kararlı yapısına ait seçilen bazı geometrik yapı parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları) Çizelge 4.8' de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Cu(Hmat)Cl bileşiğinin DFT/ B3LYP/VTZ kombinasyonunda optimize edilmiş kararlı yapısına ait seçilen bazı geometrik yapı parametreleri. Bağ uzunluğu (Å) ve bağ açıları (°)

	Cu(Hmat)Cl	Yapı parametreleri
Bağ Uzunlukları (Å)	Cu-N21	2.020
	Cu-S	2.387
	Cu-Cl	2.274
	Cu-O15	1.902
Bağ Açıları (°)	O15-Cu-N21	88.2
	N21-Cu-S	85.7
	S-Cu-Cl	92.6
	O15-Cu-Cl	96.9
	O15-Cu-S	161.9
	N21-Cu-Cl	165.4
	Cl-Cu-O15-N21	166.4
	Cl-Cu-S-N21	165.5

Bu optimizasyon hesaplaması sonucunda, Cu(Hmat)Cl bileşiğinin yapısına ait bağ açıları ve bağ uzunlukları literatürdeki benzer bileşiklerin bağ uzunlukları ve bağ açıları ile uyumludur (Ferrari ve ark., 1998; John ve ark., 2003; Kannappan ve ark., 2005; Mandal ve ark., 2015). Kompleksin optimize olmuş yapısının şematik gösterimi Şekil 4.29’ da verilmiştir.



Şekil 4.29 Cu(Hmat)Cl bileşiğinin optimize olmuş yapısının şematik gösterimi

Cu(Hmat)Cl bileşiğinin bu hesaplama sonucunda bulunan optimize olmuş yapısı incelendiğinde; Cu^{2+} iyonu ile çevresindeki ligandların oluşturduğu geometrik yapının z-ekseni boyunca biraz bozulmuş kare düzlem yapıda olduğu belirlenmiştir.

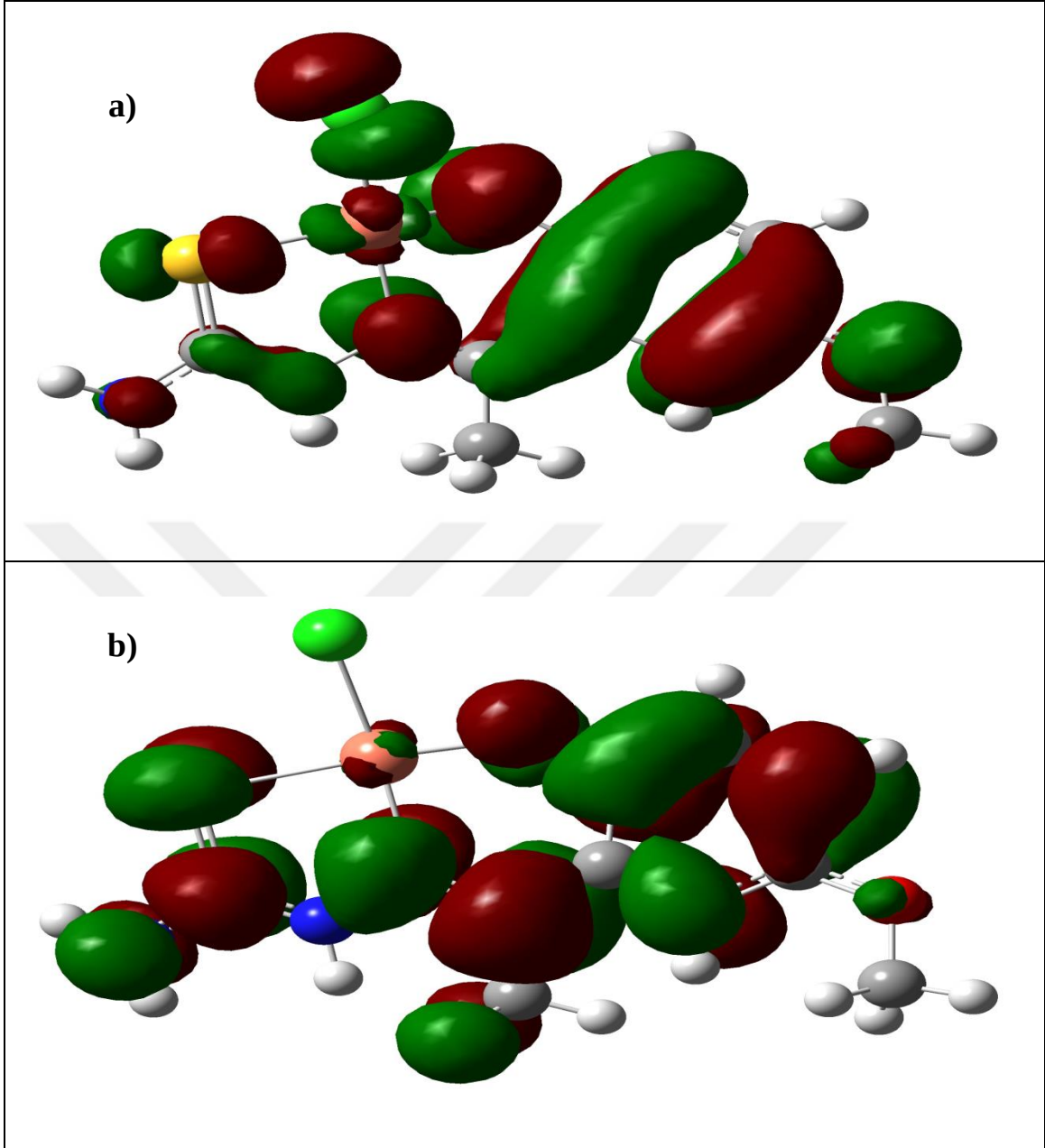
Bundan sonraki adımda teorik hesaplama metodu kullanılarak tespit edilen Cu(Hmat)Cl bileşiğinin optimize olmuş yapısı kullanılarak, Cu(Hmat)Cl bileşiğinin HOMO (işgal edilmiş en yüksek enerjili orbital) ve LUMO (işgal edilmemiş en düşük enerjili orbital) enerji seviyeleri ve elektriksel dipol moment büyüklüğünün değeri hesaplanmıştır. Yine Cu(Hmat)Cl bileşiğinin optimize olmuş en kararlı yapısını kullanılarak incelenen bileşiğin EPR parametreleri (A ve g değerleri) hesaplanmıştır.

Bir bileşiğinin genel olarak kimyasal reaktivliğini tanımlamak için E_{HOMO} ve E_{LUMO} enerjileri belirlenebilir. Teorik olarak E_{HOMO} ve E_{LUMO} enerjileri TD-DFT/B3LYP/VTZ metodu ile hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 4.9’ da verilmiştir. Çizelge 4.9 ile verilen teorik sonuçlar deneysel sonuçlar ile uyumludur (Türkkan ve ark., 2017).

Çizelge 4.9 Cu(Hmat)Cl bileşiğinin TD-DFT/B3LYP/VTZ metodunda hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} , $E_g = (E_{HOMO} - E_{LUMO})$ enerji değerleri ve dipol moment (μ) değeri

	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g (eV)	μ (D)
Cu(Hmat)Cl	-5.5217	-2.4474	3.0743	16.01

Cu(Hmat)Cl kompleksi için hesaplanan E_g değeri, ligandı için hesaplanan E_g değerinden daha düşüktür (Akgemci ve ark., 2015) ve bu durum Cu(Hmat)Cl kompleksindeki yük transferini (yani uyarılmayı) daha kolay hale getirir. Genel olarak, E_g değeri ne kadar düşükse biyolojik aktivitesi o kadar yüksek olur. Bu sonuca göre, incelenen kompleksin biyolojik aktivitesi liganda göre daha yüksektir. Cu(Hmat)Cl kompleksine ait birinci elektronik uyarılma enerjisi ve bu enerjiye karşılık gelen dalga boyu TD-DFT/B3LYP/VTZ metot ve baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Cu(Hmat)Cl bileşiği için hesaplanan birinci elektronik uyarılma enerjisi ve bu enerjiye karşılık gelen dalga boyu sırasıyla; 3.0743 eV ve 346 nm olarak bulunmuştur. Bu minimum enerjili elektronik absorpsiyon temel halden birinci uyarılma seviyesine geçişe karşılık gelir. Aslında bu durum elektron yoğunluğunun HOMO seviyesinden LUMO seviyesine uyarılması olarak tanımlanır. Kimyasal reaktivite ile ilgili olan HOMO ve LUMO orbitalleri B3LYP/6-311++G(d,p) metot baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Cu(Hmat)Cl bileşiğinin B3LYP/6-311++G(d,p) metot baz seti kombinasyonunda belirlenen HOMO ve LUMO orbitallerinin şematik gösterimi Şekil 4.30’ da verilmiştir.



Şekil 4.30 Cu(Hmat)Cl bileşiğinin B3LYP/6-311++G(d,p) metot baz seti kombinasyonunda belirlenen HOMO ve LUMO orbitallerinin şematik gösterimi; a) HOMO, b) LUMO orbitalleri

Cu(Hmat)Cl bileşiği için HOMO orbitali; benzen halkasında, O10, O15, N21, N28, S, Cl atomları ve N22C23 atom grupları üzerinde lokalize olmuştur. LUMO orbitali ise benzen halkasında O15, N21, N28, C16, H19, H20 ve S atomlarında lokalize olmuştur.

Cu(Hmat)Cl bileşiğinin DFT metodu ile optimize edilmiş kararlı yapısı, bileşiğe ait EPR parametrelerinin hesaplanması için kullanılmıştır. A_{izo} ve g_{izo} EPR parametrelerinin izotropik değerlerinin beklenen değerleri DFT/B3LYP/VTZ metot ve

baz seti kullanılarak teorik olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan EPR parametrelerinin değerleri Çizelge 4.10' da verilmektedir.

Çizelge 4.10. Cu(Hmat)Cl bileşiğinin hesaplanan EPR parametreleri

	$A_{izo}^{Cu} (cm^{-1})$	$A_{izo}^N (cm^{-1})$	g_{izo}
Cu(Hmat)Cl	-109.1	13.6	2.1045

Çizelge 4.10 ile verilen kompleksteki Cu atomunun ve N21 numaralı azot atomunun hesaplanan izotropik aşırı ince yapı sabiti değerleri ile Çizelge 4.8 ile verilen deneysel aşırı ince yapı sabiti değerleriyle uyumludur. Deneysel değer ile teori Hesaplamada kullanılan tekli molekül yaklaşımına göre deneysel olarak ölçülen aşırı ince yapı sabiti değerleri ile teorik olarak hesaplanan aşırı ince yapı sabiti değerleri arasındaki farkın % 20 ve daha aşağı olması kabul edilebilir bir sonuçtur (Chipman, 1995).

4.5. 2-hidroksi-5-metoksiasetofenon-N(4)-etil tiyosemikarbazon bakır kompleksi (CuC₁₁H₁₄N₃SO₂Cl)

Bu çalışmada incelenen 2-hidroksi-5-metoksiasetofenon-N(4)-etil tiyosemikarbazon bileşiğinin (Hmaet) bakır Cu(II) kompleksi (Cu(Hmaet)Cl) Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Araştırma Laboratuvarında aşamaları aşağıda anlatıldığı gibi sentezlenmiştir.

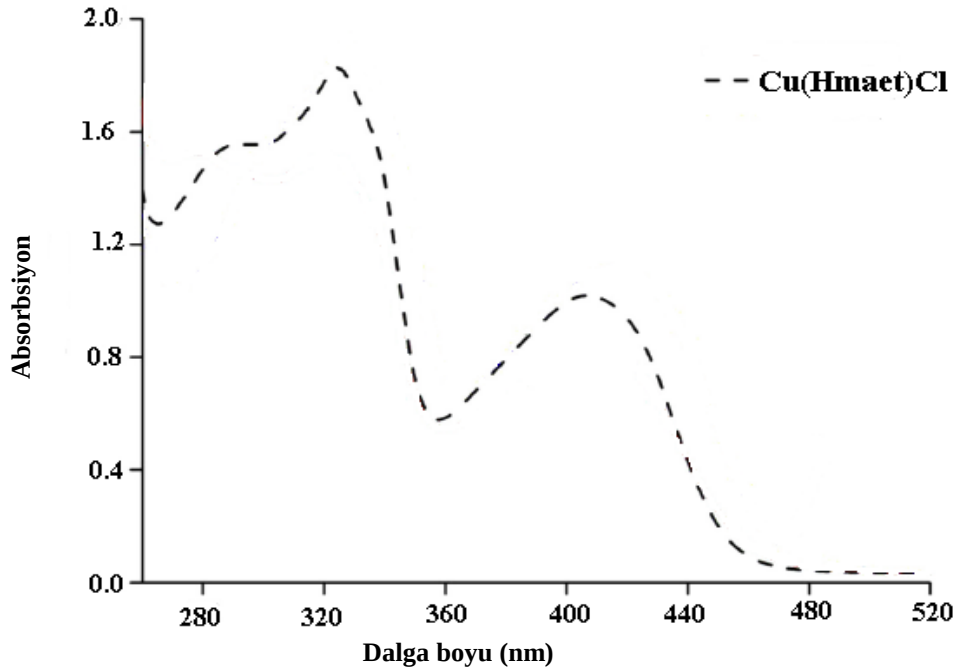
1.5 mmol ligand (Hmaet), 30 ml lik Etanol çözücüsü içinde hafifçe ısıtılarak çözdürülmüştür. Daha sonra Etanol çözücüsü içinde ligand ile eşit molaritede CuCl₂.2H₂O tuzu çözülmüş ve bu çözelti ligandın çözüldüğü çözelti içerisine damla damla ilave edilmiştir. Bu yeni çözelti yaklaşık 2 saat karıştırılmış ve daha sonra katı form oluşana kadar 35 °C de yavaş yavaş buharlaştırılmıştır. Oluşan katılar filtrelenmiş ve eter ile yıkanmıştır. Böylece 2-hidroksi-5-metoksiasetofenon-N(4)-etil tiyosemikarbazon bileşiğinin bakır Cu(II) (... 3d⁹) kompleksi (Cu(Hmaet)Cl) sentezlenmiştir.

Oluşan bu metal kompleksin elektronik yapısı, moleküler yapısı ve paramanyetik özellikleri UV-Vis, EPR spektroskopik tekniklerinin yanı sıra ve teorik DFT hesaplamaları yapılarak incelenmiştir.

Bu çalışmada Cu(Hmaet)Cl metal kompleksinin moleküler yapısını belirleyebilmek için deneysel verilerden ve DFT hesaplamalarından yararlanılmıştır.

DFT hesaplamaları ile $\text{Cu}(\text{Hmaet})\text{Cl}$ metal kompleksinin moleküler yapısının belirlenmesi için bir başlangıç geometrisine ihtiyaç vardır. DFT hesaplamaları için gerekli olan başlangıç geometrisi de deneysel veriler kullanılarak elde edilen ön bilgiler ile oluşturulmaktadır. Bir ön bilgi olarak metal ile çevresindeki ligandların oluşturduğu geometrik yapının bilinmesine ihtiyaç vardır. Deneysel verilerden elde edilen ön bilgiler DFT ile yapılacak moleküler modelleme hesaplamalarında, başlangıç moleküler geometrisinin oluşturulmasında kullanılacaktır.

Bu amaç doğrultusunda birinci adımda $\text{Cu}(\text{Hmaet})\text{Cl}$ kompleksinin ve ligandının UV-Vis spektrumları; 5×10^{-5} M'lık DMSO çözeltisinde ve 1×10^{-5} M'lık DMF çözeltisinde alınmıştır. Kaydedilen UV-Vis spektrumları Şekil 4.31' de verilmiştir.

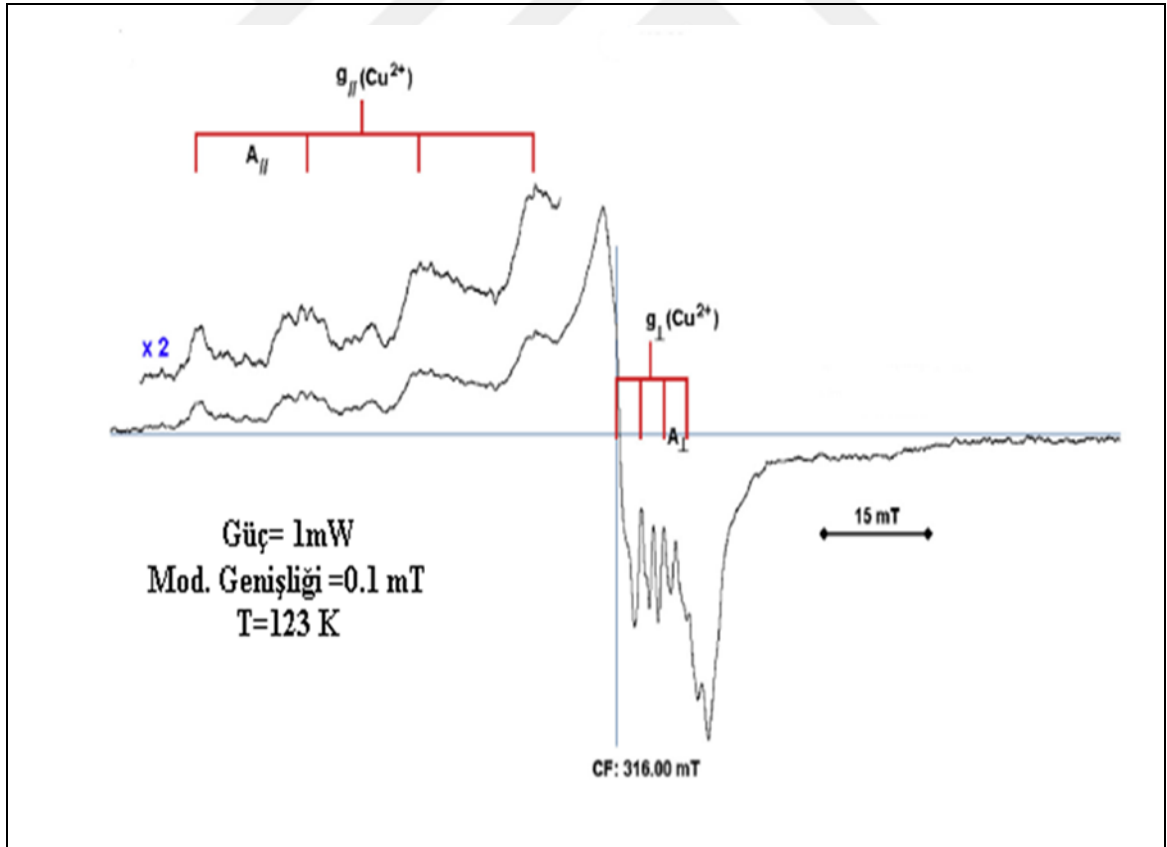


Şekil 4.31 $\text{Cu}(\text{Hmaet})\text{Cl}$ bileşiğinin 5×10^{-5} M DMSO çözeltisi içerisindeki UV-Vis spektrumu

Bu spektrumdaki yaklaşık 400 nm ve daha düşük dalga boylarında gözlenen geçişler ligand atomlarına ait moleküler elektronik enerji seviyelerindeki optik geçişlerdir. Cu^{2+} metal iyonunun d orbitalleri arasındaki dejenerelik kristal alan yarılması sonucu kısmen ortadan kalkar. d orbitalleri arasındaki dejenereliğin kalkması sonucunda bu orbitaller

arasında Şekil 4.26'da verilen ${}^2B_{1g}(d_{x^2-y^2}) \rightarrow {}^2B_{2g}(d_{xy})$ ve ${}^2B_{1g}(d_{x^2-y^2}) \rightarrow E_g(d_{xz}, d_{yz})$ geçişleri gözlenir. Spektrumdan bu geçişlere ait dalga boyları sırasıyla 577 nm ve 407 nm olarak ölçülmüştür. Ölçülen bu dalga boyu değerlerine karşılık gelen enerji değişimleri (ΔE) değerleri sırasıyla $E_{II}({}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}) = 17331 \text{ cm}^{-1}$ ve $\Delta E_{\perp}({}^2B_{1g} \rightarrow E_g) = 24570 \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Metal ile çevresindeki ligandların oluşturduğu geometrik yapı ve metal atomu ile ligandlar arasındaki bağların karakterlerini belirleyebilmek adına ikinci adımda Cu(Hmaet)Cl bileşiğinin EPR spektroskopik çalışmaları yapılmıştır. Bir önceki metal kompleksi olan Cu(Hmat)Cl bileşiğinin polikristallerinin 123 K ve 300 K sıcaklıklarında kaydedilen EPR spektrumlarında bir zarflanma gözleendiği için Cu(Hmaet)Cl bileşiğinin polikristallerinin EPR spektrumları 123 K ve 300 K sıcaklıklarında alınmamıştır onun yerine Cu(Hmaet)Cl bileşiği DMF çözütüsünde çözdürölmüş, 123 K sıcaklığında dondurulmuş ve yine aynı sıcaklıkta EPR spektrumu kaydedilmiştir. Bu şartlarda kaydedilen EPR spektrumu Şekil 4.32' de görölmektedir.



Şekil 4.32 Cu(Hmaet)Cl bileşiğinin 123 K sıcaklığında DMF çözütüsü içindeki spektrumu

Cu(Hmaet)Cl bileşiğinin polikristallerinin DMF çözücüsü içinde çözülmüş, 123 K sıcaklığında dondurulmuş ve yine aynı sıcaklıkta kaydedilmiş EPR spektrumu incelendiğinde eksensel simetrik yapıda olduğu görülmüştür. Cu(Hmaet)Cl bileşiğindeki Cu^{2+} iyonunun d orbitalinde bulunan eşleşmemiş elektronun toplam manyetik momentinin dış manyetik alanla ve çekirdeğin manyetik momentini ile etkileşmesi sonucunda Şekil 4.32’de verilen spektrumun oluştuğu öngörülmüştür. d orbitalinde bulunan eşleşmemiş bu elektronun aynı zamanda azot atomunun çekirdek manyetik momentini ile de etkileştiği Şekil 4.32’de verilen spektrumdan öngörülmektedir. Bu öngörülere bağlı olarak eksensel simetrik yapıdaki spektrumdan, spektroskopik yarıılma faktörü olan g-değerinin dik ve paralel bileşenleri ölçülmüştür. Ölçülen g_{II} bileşeninin değeri 2.3496, $g_{\perp}$ bileşeninin değeri ise 2.0479 dır.

g nin dik ve paralel bileşenlerinin değeri ile serbest elektronun g-değeri arasındaki ilişkinin; $g_{II} > g_{\perp} > 2.0023$ şeklinde olması ayrıca incelenen kompleksin spin dağılımının eksensel simetrik yapıda olması eşleşmemiş elektronun Cu^{2+} iyonunun $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde olduğunu göstermektedir. Bu durumda bakır iyonunun (Cu^{2+}) çevresindeki ligandlarla oluşturduğu geometrinin kare düzlem yapıda olduğu söylenebilir (Bew ve ark., 1971; Chandra ve Sangeetika, 2004; Kriza ve ark., 2010). Eşleşmemiş elektronun, çekirdek spini $I = 3/2$ olan Cu^{2+} iyonunun çekirdeği ile etkileşmesi sonucunda spektrumda dört tane aşırı ince yapı etkileşimi çizgisi gözlenir. Cu^{2+} iyonunun bulunduğu çevredeki spin dağılımı eksensel simetride olduğu için bu çizgiler hem dik bileşen için hem de paralel bileşen için dörder çizgi şeklinde spektrumda gözlenmiştir

Yaklaşık olarak $g = 4.0$ değerinde gerçekleşen yasak manyetik dipolar etkileşim geçişine ait herhangi bir sinyal Cu(Hmaet)Cl metal kompleksinin EPR spektrumunda gözlenememiştir. Böyle bir sinyalin gözlenmemesi, herhangi iki Cu^{2+} iyonu arasında bir etkileşimin olmadığını gösterir. Bu durumda oluşan metal kompleksi için mononükleer yapıdadır denilebilir. Yani incelenen metal kompleksin yapısında bir adet bakır iyonu (Cu^{2+}) bulunmaktadır.

Şekil 4.32’ deki spektrumdan, Cu(Hmaet)Cl bileşiğindeki bakır iyonu üzerinde bulunan eşleşmemiş elektron ile bakır atomunun çekirdeğinin spin manyetik momentinin etkileşmesi sonucu oluşan aşırı ince yapı sabiti değerinin dik ve paralel bileşenleri sırasıyla $33.38 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ve $152.284 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. $A_{izo} = 1/3 (A_{II} + 2A_{\perp})$, $g_{izo} = 1/3 (g_{II} + 2g_{\perp})$ eşitlikleri kullanılarak deneysel A_{izo}

ve g_{izo} değerleri hesaplanmıştır. Deneysel olarak hesaplanan EPR parametreleri Çizelge 4.11' de verilmiştir. Yine, Şekil 4.32' deki spektrumdan, incelenen bileşikteki bakır iyonunda bulunan eşleşmemiş elektron ile bileşikteki bakır atomuna en yakın azot atomunun (bu azot atomunun Şekil 4.25' te N^3 olarak etiketlenen azot atomu olduğu düşünülmektedir) çekirdeğinin spin manyetik momentinin etkileşmesi sonucu oluşan aşırı ince yapı parametresinin dik ve paralel bileşenleri sırasıyla $33.38 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ve $18.81 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Ölçülen bu değerler Çizelge 4.11' de verilmiştir.

Çizelge 4.11 Cu(Hmapt)Cl bileşiğinin deneysel olarak ölçülen EPR parametreleri ve bunlara bağlı olarak hesaplanabilen bazı parametreler

Parametreler	Cu(Hmaet)Cl
$\Delta_{II} (^2B_{1g} \rightarrow ^2B_{2g}) (\text{cm}^{-1})$	17331
$\Delta_{\perp} (^2B_{1g} \rightarrow E_g) (\text{cm}^{-1})$	24570
g_{izo}	2.1485
g_{II}	2.3496
$g_{\perp}$	2.0479
$A_{izo}^{Cu} (x 10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	73.01
$A_{II}^{Cu} (x 10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	152.28
$A_{\perp}^{Cu} (x 10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	33.38
$A_{izo}^N (x 10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	18.81
$A_{II}^N (x 10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	24.14
$A_{\perp}^N (x 10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	16.14
G	7.61
α^2	0.83
β^2	1.0
γ^2	0.82
K_{II}^2	0.91
$K_{\perp}^2$	0.68
$f (\text{cm})$	154

Cu(Hmaet)Cl metal kompleksi için EPR spektrumundan ölçülen g değerinin paralel ve dik bileşenlerine ait değerler kullanılarak G parametresinin değeri 7.61 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan G parametresinin değerinin $G > 4$ olmasından dolayı incelenen bileşiğin yapısında bir adet bakır iyonu olduğunu söylenebilir.

Cu(Hmat)Cl bileşiği için f parametresinin nasıl hesaplandığı yukarıda anlatılmıştır. Buna göre Cu(Hmaet)Cl bileşiği için f parametresinin değeri, ilgili EPR parametreleri kullanılarak hesaplandığında 154 cm bulunmuştur. Bu durumda incelenen kompleksin kare düzlem yapısının z-ekseni boyunca biraz bozulduğu söylenebilir. Yani kare düzlemin merkezinde bulunan Cu^{2+} iyonunun, z-ekseni boyunca kare düzlemin biraz dışına çıktığı söylenebilir. Bu bozulma, yapının tetrehedrale bozulması şeklinde yorumlanabilir.

Buna göre, f parametresinin değeri Cu(Hmaet)Cl bileşiği için kompleksin biraz bozulmuş kare düzlem yapıda olduğunu söyler. İncelenen Cu(Hmaet)Cl bileşiğinin f parametresinin değeri, kompleksin biraz bozulmuş kare düzlem yapıda olduğunu ve buna bağlı olarak ta biyolojik aktivitesinin yüksek olduğunu gösterir.

Buraya kadar olan kısım özetlenecek olursa, UV-Vis ve EPR spektrumlarının sonuçlarına göre Cu(Hmaet)Cl bileşiğinin yapısında bir adet Cu^{2+} iyonunun bulunduğu belirlenmiş, Cu^{2+} iyonundaki eşleşmemiş elektronun $d_{x^2-y^2}$ orbitaline yerleştiği ve bakır iyonunun (Cu^{2+}) çevresindeki ligandlarla oluşturduğu geometrinin kare düzlem yapıda olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, incelenen bileşiğin f parametresinin değerine bağlı olarak kare düzlem yapısının z-ekseni boyunca biraz bozulduğu belirlenmiştir. Bu bilgiler incelenen bileşiğin yapısını aydınlatmak için elde edilen önemli ön bilgilerdir. Bundan sonraki adımda, incelenen bileşikteki bakır iyonunun (Cu^{2+}) çevresindeki ligandlarla yaptığı bağların karakterleri belirlenmeye çalışılacaktır.

Cu(Hmaet)Cl bileşiğinin g değerinin paralel bileşeni $g_{II} = 2.3496$ olarak ölçülmüştür. Ölçülen bu değer 2.3 ten büyük ölçüldüğü için kompleksteki ligand atomları ile metal iyonu arasındaki bağın iyonik karakterde olduğu söylenebilir. Bu metal atomu ile ligand atomları arasındaki bağların karakterleri ile ilgili daha ayrıntılı bir değerlendirme yapmak için; g_{II} , $g_{\perp}$, A_{II}^{Cu} ve $A_{\perp}^{\text{Cu}}$ EPR parametreleri ve bileşiğin DMSO- d_6 çözeltisi içinde kaydedilen UV spektrumundan elde edilen elektronik geçişlere karşılık gelen enerji değişimleri (ΔE_{II} ($^2\text{B}_{1g} \rightarrow ^2\text{B}_{2g}$) ve $\Delta E_{\perp}$ ($^2\text{B}_{1g} \rightarrow E_g$)) değerlerine ihtiyaç vardır. Çünkü hesaplanan α^2 , β^2 ve γ^2 bağ parametreleri bu değerler kullanılarak hesaplanır.

α^2 'nin değerinin 1 olması bağın %100 iyonik karakterde olması demektir ve bu değer 1'den sıfıra doğru azalması kovalent bağ karakterinin artması anlamına gelir. Cu(Hmaet)Cl kompleksi için deneysel olarak ölçülen EPR parametrelerinin değerleri Denklem 4.1'de kullanıldığında α^2 değeri, 0.83 olarak hesaplanmıştır. Bu değer

Cu(Hmaet)Cl bileşiğindeki düzlem içi M-L σ bağlarının biraz kovalent karakterde olduğunu gösterir. Bu hesaplanan α^2 değeri, bileşikteki Cu^{2+} bakır metal iyonunun eşleşmemiş elektronunun elektron spin yoğunluğunun %83'ünün $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde olduğunu bir göstergesidir.

Cu(Hmaet)Cl bileşiğine ait orbital indirgeme faktörleri olan K_{II} ve $K_{\perp}$ parametrelerinin değerleri Cu(Hmat)Cl bileşiğinde bahsedilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmış ve $K_{II}^2 = 0.91$, $K_{\perp}^2 = 0.68$ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar Çizelge 4.11' de verilmiştir. Cu(Hmat)Cl bileşiği için $K_{II} > K_{\perp}$ dir. Bu durumda M-L atomları arasındaki bağların düzlem dışı π bağı karakterine sahip olduğu söylenebilir. Orbital indirgeme faktörlerini veren $K_{II}^2 = \alpha^2\beta^2$ ve $K_{\perp}^2 = \alpha^2\gamma^2$ bağıntılarından faydalanarak, Cu(Hmaet)Cl bileşiği için β^2 ve γ^2 bağ parametrelerinin değerleri hesaplanmıştır. Cu(Hmaet)Cl bileşiği için bu bağ parametrelerinin değerleri $\beta^2 = 1$ ve $\gamma^2 = 0.80$ olarak bulunmuştur. Hesaplanan bu değerler Çizelge 4.11' de verilmiştir. β^2 parametresi; metal atomuna ait d orbitali ile ligand atomlarına ait orbitaller arasındaki düzlem içi π bağının kovalentlik derecesini, γ^2 parametresi ise; düzlem dışı π bağının kovalentlik derecesini göstermektedir. Bu parametrelerin değerlerinin 1 den sıfıra doğru azalması, bu kovalentlik karakterlerinin ortaya çıkmasını ifade eder. Ancak, incelenen bileşik için bu parametrelerin değerleri $\beta^2 = 1$ ve $\gamma^2 = 0.82$ olduğu için bu değerler 1 ve 1' e yakın değerler olarak kabul edilebilir. Bu durumda incelenen bileşikteki metal-ligand (M-L) atomları arasındaki bağın çoğunlukla iyonik karakterde ve az miktarda da kovalent karakterde olduğu söylenebilir.

Yukarıda bahsedilen spektroskopik analizler neticesinde Cu(Hmaet)Cl bileşiğinin moleküler yapısı ile ilgili; metal ile çevresindeki ligandların oluşturduğu geometrik yapının kare düzlem yapıda olduğu ve hatta kare düzlem yapının da z-ekseni boyunca biraz bozulduğu, ön bilgileri belirlendi. Buna ilaveten, Cu(Hmaet)Cl bileşiğinin yapısında bir adet Cu^{2+} iyonunun bulunduğu da belirlendi. Bu aşamada, DFT metodu ile yapılacak moleküler modelleme hesaplamaları için gerekli olan başlangıç moleküler geometrisi, moleküler yapı ile ilgili bu önemli ön bilgiler kullanarak, oluşturulacaktır.

Bu ön bilgiler kullanılarak, DFT metodu ile moleküler yapıyı belirleme hesaplamaları aşağıda detayları verildiği gibi gerçekleştirilmiştir.

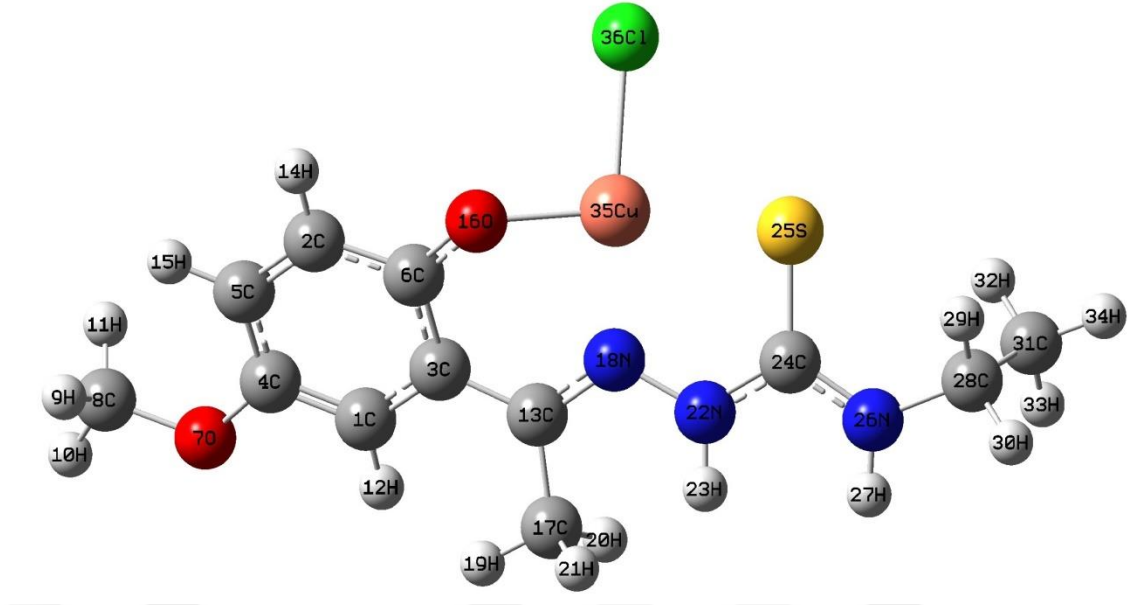
Teorik hesaplamalarda tekli molekül yaklaşımı kullanılmıştır. Tekli molekül yaklaşımında, incelenen molekülün çevresi ile hiçbir etkileşime girmedeği

varsayılmaktadır. Cu(Hmaet)Cl kompleksinin başlangıç geometrisi, yukarıda elde edilen yapısal ön bilgiler ve VSEPR (valence shell electron pair repulsion) teorisi kullanılarak Gaussian View 03 moleküler modelleme programında modellenmiştir. Modellenen bu moleküler yapının kararlı yapısını elde etmek için Cu(Hmaet)Cl kompleksinin bu başlangıç geometrisi DFT/B3LYP/VTZ metot baz seti kombinasyonu kullanılarak optimize edilmiştir. Böylece Cu(Hmaet)Cl bileşiğinin kararlı yapısı elde edilmiştir. İncelenen bileşiğin, optimize olmuş kararlı yapısına ait seçilen bazı geometrik yapı parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar) Çizelge 4.12’ de verilmiştir.

Çizelge 4.12 Cu(Hmaet)Cl bileşiğinde seçilen bazı bağ uzunluğu (Å) ve bağ açıları (°) değerleri

	Cu(Hmaet)Cl	Yapı parametreleri
Bağ Uzunlukları (Å)	Cu-N18	2.056
	Cu-S	2.342
	Cu-Cl	2.220
	Cu-O16	1.908
Bağ Açıları (°)	O16-Cu-N18	88.0
	N18-Cu-S	85.3
	S-Cu-Cl	95.5
	O16-Cu-Cl	99.1
	O16-Cu-S	155.7
	N18-Cu-Cl	158.3
	Cl-Cu-O16-N18	159.4
	Cl-Cu-S-N18	158.2
	C24-N25-C28-C31	91.5

Bu hesaplama sonucunda, Cu(Hmaet)Cl bileşiğinin en kararlı yapısına ait bağ açıları ve bağ uzunlukları literatürdeki benzer bileşiklerin bağ uzunlukları ve bağ açıları ile uyumludur (Ferrari ve ark., 1998; John ve ark., 2003; Kannappan ve ark., 2005; Mandal ve ark., 2015). Kompleksin optimize olmuş yapısının şematik gösterimi Şekil 4.33’ de verilmiştir. Cu(Hmaet)Cl bileşiğinin bu hesaplama sonucunda bulunan optimize kararlı incelendiğinde; Cu²⁺ iyonu ile çevresindeki ligandların oluşturduğu geometrik yapının z-ekseni boyunca biraz bozulmuş kare düzlem yapıda olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.33 Cu(Hmaet)Cl bileşiğinin teorik olarak hesaplanan kararlı yapısı

Cu(Hmaet)Cl bileşiği için hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürde daha önce çalışılmış benzer bileşiklerin bağ uzunluğu ve bağ açıları ile gayet uyumludur (Ferrari ve ark., 1998; John ve ark., 2003; Kannappan ve ark., 2005; Mandal ve ark., 2015). Cu(Hmaet)Cl bileşiğinin hesaplama sonucu bulunan optimize olmuş yapısı incelendiğinde, Cu(II) bozulmuş kare düzlem yapıdadır.

Bundan sonraki adımda teorik hesaplama metodu kullanılarak tespit edilen Cu(Hmaet)Cl bileşiğinin optimize olmuş yapısı kullanılarak, Cu(Hmaet)Cl bileşiğinin HOMO (işgal edilmiş en yüksek enerjili orbital) ve LUMO (işgal edilmemiş en düşük enerjili orbital) enerji seviyeleri ve elektriksel dipol moment büyüklüğünün değeri hesaplanmıştır. Cu(Hmaet)Cl bileşiğinin optimize olmuş kararlı yapısı kullanılarak incelenen bileşiğin EPR parametreleri (A ve g değerleri) hesaplanmıştır.

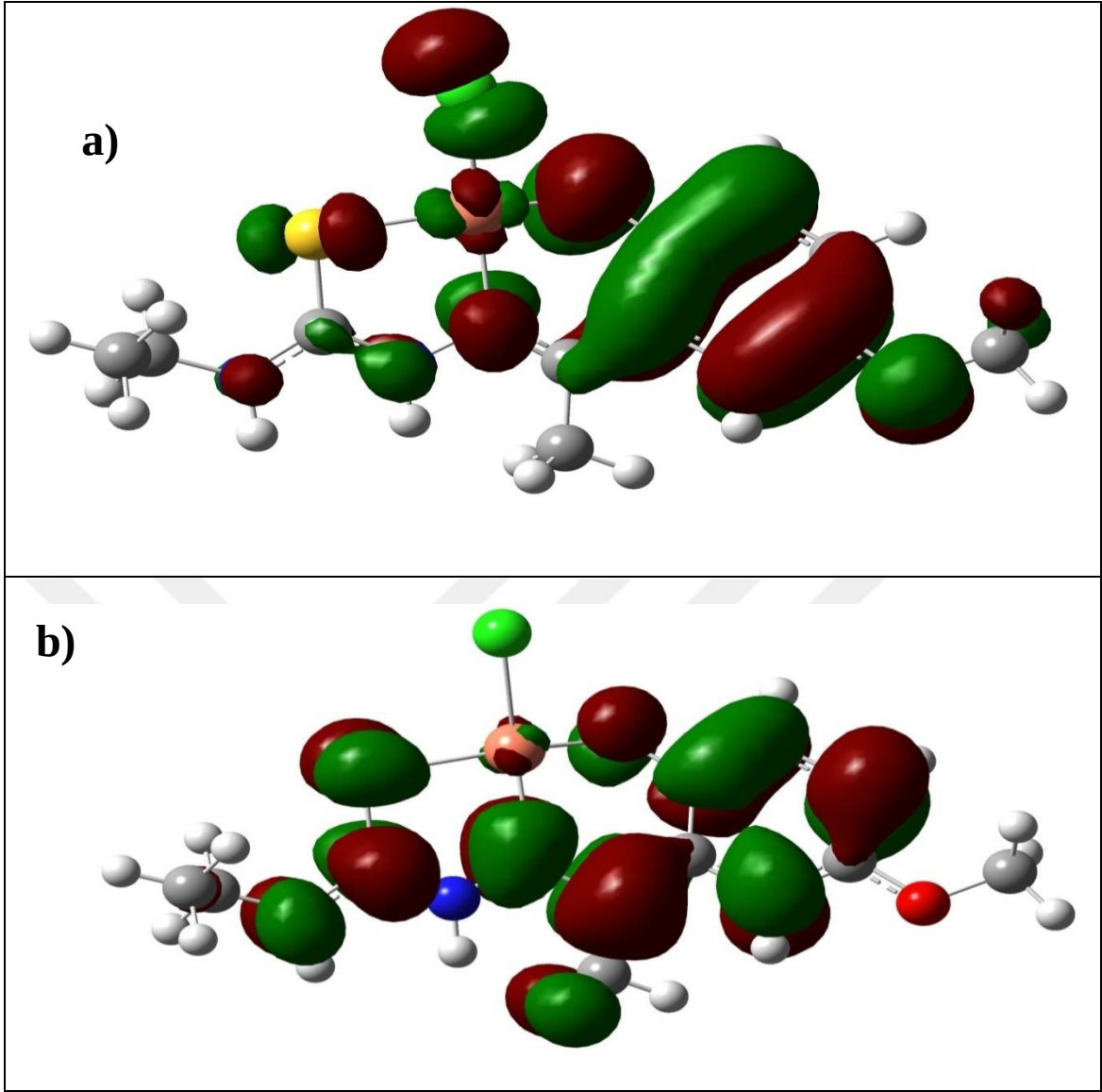
Bir bileşiğinin genel olarak kimyasal reaktifliğini tanımlamak için E_{HOMO} ve E_{LUMO} enerjileri belirlenebilir. Teorik olarak E_{HOMO} ve E_{LUMO} enerjileri TD-DFT/B3LYP/VTZ metodu ile hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 4.13’ de verilmiştir.

Çizelge 4.13 ile verilen teorik sonuçlar deneysel sonuçlar ile uyumludur (Türkkan ve ark., 2017)

Çizelge 4.13 Cu(Hmaet)Cl bileşiğinin hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_g ($E_{HOMO} - E_{LUMO}$) ve dipol moment (μ) değerleri

	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g (eV)	μ (D)
Cu(Hmaet)Cl	-5.3402	-2.3421	2.9981	13.77

Cu(Hmaet)Cl kompleksi için hesaplanan E_g değeri, Hmaet ligandı için hesaplanan E_g değerinden daha düşüktür (Akgemci ve ark., 2015) buna bağlı olarak Cu(Hmaet)Cl kompleksindeki yük transferi (yani uyarılmayı) ligandta ki yük transferine göre daha kolaydır. Genel olarak, E_g değerinin düşük olması biyolojik aktivitenin yüksek olması anlamına gelir. Bu sonuca göre, Cu(Hmaet)Cl kompleksinin biyolojik aktivitesi liganda göre daha yüksektir. Cu(Hmaet)Cl kompleksine ait birinci elektronik uyarılma enerjisi ve bu enerjiye karşılık gelen dalga boyu TD-DFT/B3LYP/VTZ metot ve baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Cu(Hmaet)Cl bileşiği için hesaplanan birinci elektronik uyarılma enerjisi ve bu enerjiye karşılık gelen dalga boyu sırasıyla; 2.9981 eV ve 348 nm olarak bulunmuştur. Bu minimum enerjili, elektronik absorpsiyon temel halden birinci uyarılma seviyesine geçişe karşılık gelir. Kimyasal reaktivite ile ilgili olan HOMO ve LUMO orbitalleri B3LYP/6-311++G(d,p) metot baz seti kombinasyonu ile hesaplanmıştır. Cu(Hmaet)Cl bileşiğinin B3LYP/6-311++G(d,p) metot baz seti kombinasyonu ile belirlenen HOMO ve LUMO orbitallerinin şematik gösterimi Şekil 4.34' te verilmiştir.



Şekil 4.34 Cu(Hmaet)Cl bileşiğinin teorik hesaplama ile bulunan a) HOMO b) LUMO enerji seviyelerinin şematik gösterimi

Cu(Hmaet)Cl bileşiği için HOMO; benzen halkasında, O7, O16, N18, N22, S, Cl atomları üzerinde lokalize olmuştur. LUMO orbitali ise benzen halkasında O16, N18, N26, C13, C24, H20, H21 ve S atomlarında lokalize olmuştur.

Cu(Hmaet)Cl bileşiğinin DFT metodu ile bulunan optimize olmuş yapısı bileşiğe ait EPR parametrelerinin hesaplanması için başlangıç yapısı olarak kullanılmıştır. A_{izo} ve g_{izo} EPR parametrelerinin izotropik değerlerinin beklenen değerleri DFT/B3LYP/VTZ metot ve baz seti kullanılarak teorik olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan EPR parametrelerinin değerleri Çizelge 4.14' de verilmektedir.

Çizelge 4.14 Cu(Hmaet)Cl bileşiğinin hesaplanan EPR parametreleri

	$A_{izo}^{Cu} (cm^{-1})$	$A_{izo}^N (cm^{-1})$	g_{izo}
Cu(Hmeat)Cl	-103.8	10.7	2.1021

Çizelge 4.14 ile verilen kompleksteki Cu atomunun ve N21 numaralı azot atomunun hesaplanan izotropik aşırı ince yapı sabiti değerleri ile çizelge 4.11 ile verilen deneysel aşırı ince yapı sabiti değerleriyle uyumludur.

4.6. 2-hidroksi-5-metoksiasetofenon-N(4)-fenil tiyosemikarbazon bakır kompleksi (CuC₁₆H₁₆N₃SO₂Cl)

Bu çalışmada incelenen 2-hidroksi-5-metoksiasetofenon-N(4)-fenil tiyosemikarbazon bileşiğinin (Hmapt) bakır Cu(II) kompleksi (Cu(Hmapt)Cl) Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Araştırma Laboratuvarında aşamaları aşağıda anlatıldığı gibi sentezlenmiştir.

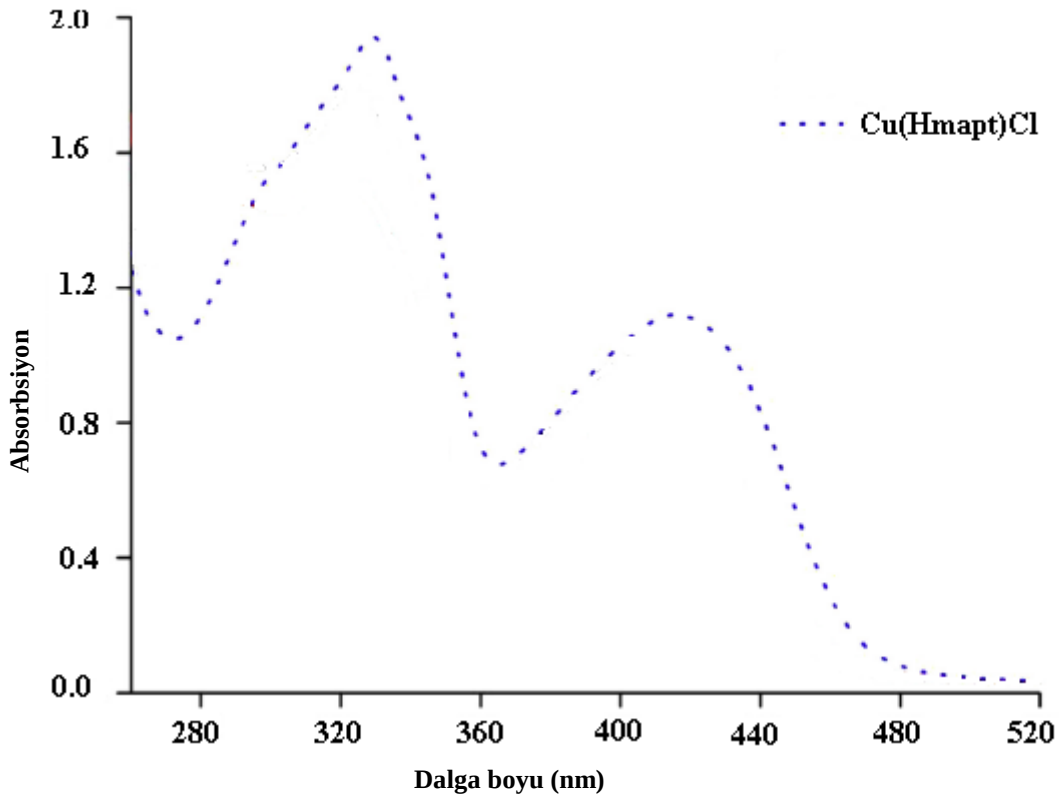
1.5 mmol ligand (Hmapt), 30 ml lik Etanol çözücüsü içinde hafifçe ısıtılarak çözdürülmüştür. Daha sonra Etanol çözücüsü içinde ligand ile eşit molaritede CuCl₂.2H₂O tuzu çözülmüş ve bu çözelti ligandın çözüldüğü çözelti içerisine damla damla ilave edilmiştir. Bu yeni çözelti yaklaşık 2 saat karıştırılmış ve daha sonra katı form oluşana kadar 35⁰C de yavaş yavaş buharlaştırılmıştır. Oluşan katılar filtrelenmiş ve eter ile yıkanmıştır. Böylece 2-hidroksi-5-metoksiasetofenon-N(4)-fenil tiyosemikarbazon bileşiğinin bakır kompleksi (Cu(II) (... 3d⁹)) (Cu(Hmapt)Cl) sentezlenmiştir.

Bu metal kompleksin moleküler yapısı, elektronik yapısı ve paramanyetik özellikleri diğer iki metal kompleksinde olduğu gibi UV-Vis, EPR spektroskopik tekniklerini kullanarak ve teorik DFT hesaplamaları yapılarak incelenmiştir.

Bu çalışmada Cu(Hmapt)Cl metal kompleksinin moleküler yapısını belirleyebilmek için deneysel verilerden ve DFT hesaplamalarından yararlanılmıştır. DFT hesaplamaları ile Cu(Hmapt)Cl metal kompleksinin moleküler yapısının belirlenmesi için bir başlangıç geometrisine ihtiyaç vardır. DFT hesaplamaları için gerekli olan başlangıç geometrisi UV-Vis ve EPR spektrumlarından elde edilen deneysel veriler kullanılarak oluşturulmaktadır. DFT hesaplamaları için gerekli olan

başlangıç geometrisini oluşturabilmek için, deneysel veriler ile ön bilgiler oluşturulur. Bir ön bilgi olarak metal ile çevresindeki ligandların oluşturduğu geometrik yapının bilinmesine ihtiyaç vardır. Deneysel verilerden elde edilen ön bilgiler DFT ile yapılacak moleküler modelleme hesaplamalarında, başlangıç moleküler geometrisinin oluşturulmasında kullanılacaktır.

Bunun için birinci adımda Cu(Hmapt)Cl kompleksinin ve ligandının UV-Vis spektrumları; 5×10^{-5} M'lık DMSO çözeltisinde ve 1×10^{-5} M'lık DMF çözeltisinde alınmıştır. Kaydedilen UV-Vis spektrumları Şekil 4.35' te verilmiştir.

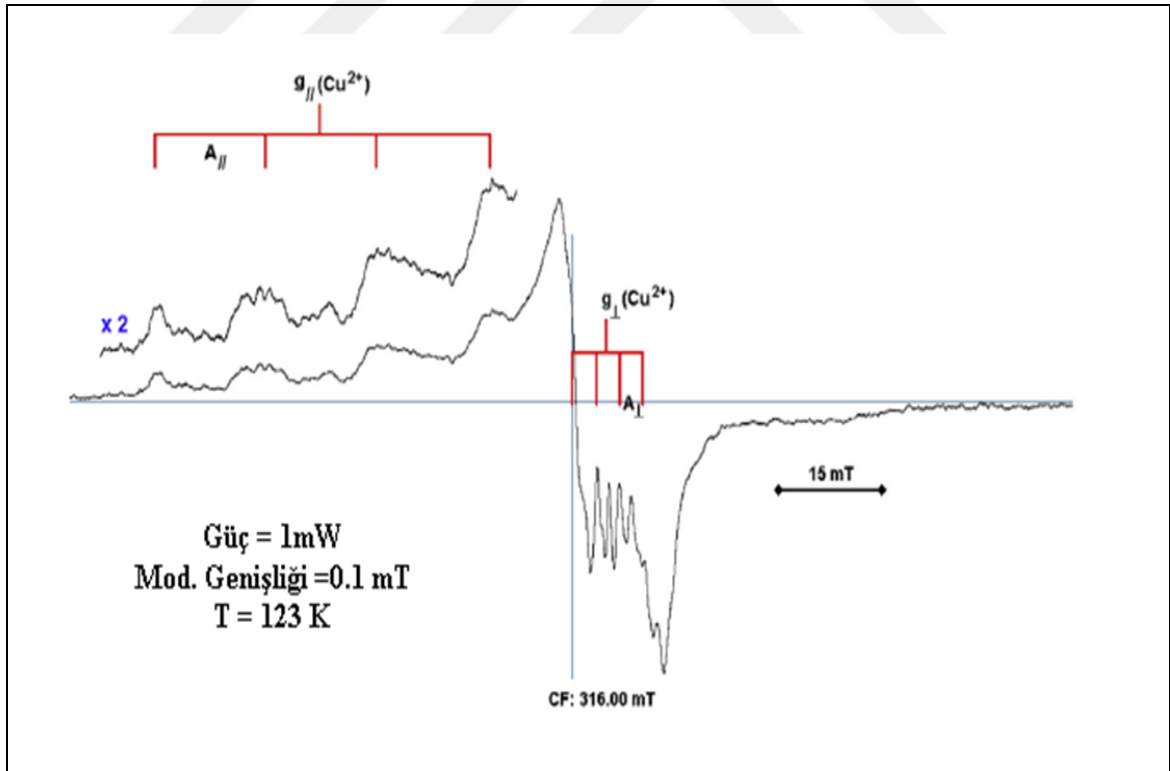


Şekil 4.35. Cu(Hmapt)Cl bileşiğinin 5×10^{-5} M DMSO çözeltisi içerisindeki UV-Vis spektrumu

Cu(Hmapt)Cl bileşiğini Şekil 4.35'de verilen UV-Vis spektrumundaki yaklaşık 400 nm ve daha düşük dalga boylarında gözlenen geçişler ligand atomlarına ait moleküler elektronik enerji seviyelerindeki optik geçişlerdir. Cu^{2+} metal iyonunun d orbitalleri arasındaki dejenerelik kristal alan yarılmaları sonucu kısmen ortadan kalkar. d orbitalleri arasındaki dejenereliğin kalkması sonucunda bu orbitaller arasında

${}^2B_{1g}(d_{x^2-y^2}) \rightarrow {}^2B_{2g}(d_{xy})$ ve ${}^2B_{1g}(d_{x^2-y^2}) \rightarrow E_g(d_{xz}, d_{yz})$ geçişleri gözlenir. Bu geçişler UV-Vis spektroskopik yöntemi ile belirlenir. Bu geçişlere ait dalga boyları sırasıyla 590 nm ve 413 nm olarak spektrumdan ölçülmüştür. Ölçülen bu dalga boyu değerlerine karşılık gelen enerji değişimleri (ΔE) değerleri sırasıyla $E_{II}({}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}) = 17331 \text{ cm}^{-1}$ ve $\Delta E_{\perp}({}^2B_{1g} \rightarrow E_g) = 24570 \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Metal ile çevresindeki ligandların oluşturduğu geometrik yapıyı ve metal atomu ile ligandlar arasındaki bağların karakterlerini belirleyebilmek için bundan sonraki adımda $\text{Cu}(\text{Hmapt})\text{Cl}$ bileşiğinin EPR spektroskopik çalışmaları yapılmıştır. $\text{Cu}(\text{Hmat})\text{Cl}$ bileşiğinin polikristallerinin 123 K ve 300 K sıcaklıklarında kaydedilen EPR spektrumlarında bir zarflanma gözlemlendiği için $\text{Cu}(\text{Hmapt})\text{Cl}$ bileşiğine ait polikristallerin EPR spektrumlarında da aynı problem yaşanabileceği göz önüne alınarak 123 K ve 300 K sıcaklıklarında $\text{Cu}(\text{Hmapt})\text{Cl}$ bileşiğinin EPR spektrumları alınmamıştır. $\text{Cu}(\text{Hmat})\text{Cl}$ bileşiğinde olduğu gibi $\text{Cu}(\text{Hmapt})\text{Cl}$ bileşiği de DMF çözücüsünde çözündürülmüş, 123 K sıcaklığında dondurulmuş ve yine aynı sıcaklıkta EPR spektrumu kaydedilmiştir. Bu şartlarda kaydedilen EPR spektrumu Şekil 4.36' da görülmektedir.



Şekil 4.36 $\text{Cu}(\text{Hmapt})\text{Cl}$ bileşiğinin 123 K sıcaklığında DMF içinde ki spektrumu

Cu(Hmapt)Cl bileşiğinin polikristallerinin DMF çözücüsü içinde çözülmüş, 123 K sıcaklığında dondurulmuş ve yine aynı sıcaklıkta kaydedilmiş EPR spektrumu incelendiğinde eksensel simetrik yapıda olduğu görülmüştür. Cu(Hmapt)Cl bileşiğindeki Cu^{2+} iyonunun d orbitalindeki eşleşmemiş elektronun toplam manyetik momentinin, dış manyetik alanla ve çekirdeklerin manyetik momenti ile etkileşmesi sonucunda Şekil 4.36'da verilen spektrumun oluştuğu öngörülmüştür. Bu öngörülere bağlı olarak eksensel simetrik yapıdaki spektrumdan, spektroskopik yarıлма faktörü olan g-değerinin dik ve paralel bileşenleri ölçülmüştür. Ölçülen $g_{\parallel}$ bileşeninin değeri 2.3357, $g_{\perp}$ bileşeninin değeri ise 2.0450 dir.

Cu(Hmapt)Cl bileşiği için $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2.0023$ şeklinde ki ilişkiden ve incelenen kompleksin spin dağılımının eksensel simetrik yapıda olmasından dolayı eşleşmemiş elektronun Cu^{2+} iyonunun $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde bulunduğu söylenebilir. Bu durumda bakır iyonunun (Cu^{2+}) çevresindeki ligandlarla oluşturduğu geometrinin kare düzlem yapıda olduğu söylenebilir (Bew ve ark., 1971; Chandra ve Sangeetika, 2004; Kriza ve ark., 2010). Eşleşmemiş elektronun, çekirdek spini $I = 3/2$ olan Cu^{2+} iyonunun çekirdeği ile etkileşmesi sonucunda spektrumda hem dik bileşen için hem de paralel bileşen için dörder tane aşırı ince yapı etkileşimi çizgisi gözlenir.

Cu(Hmapt)Cl metal kompleksinin EPR spektrumunda yaklaşık olarak $g = 4.0$ değerinde gerçekleşen yasak manyetik dipolar etkileşim geçişine ait herhangi bir sinyal gözlenmemiştir. Böyle bir sinyalin gözlenmemesi, herhangi iki Cu^{2+} iyonu arasında bir etkileşimin olmadığını gösterir. Bu durumda oluşan metal kompleksi için mononükleer yapıdadır denilebilir. Yani incelenen metal kompleksin yapısında bir adet bakır iyonu (Cu^{2+}) bulunmaktadır.

Şekil 4.36'daki spektrumdan, Cu(Hmapt)Cl bileşiğindeki bakır iyonu üzerinde bulunan eşleşmemiş elektronun spin manyetik momenti ile bakır atomunun çekirdeğinin spin manyetik momentinin etkileşmesi sonucu oluşan aşırı ince yapı sabiti değerinin dik ve paralel bileşenleri sırasıyla $36.03 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ve $161.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. $A_{izo} = 1/3 (A_{\parallel} + 2A_{\perp})$, $g_{izo} = 1/3 (g_{\parallel} + 2g_{\perp})$ eşitlikleri kullanılarak deneysel A_{izo} ve g_{izo} değerleri hesaplanmıştır. Deneysel olarak hesaplanan EPR parametreleri Çizelge 4.15' de verilmiştir. Yine, Şekil 4.36' daki spektrumdan, incelenen bileşikteki bakır iyonunda bulunan eşleşmemiş elektronun spin manyetik momenti ile bileşikteki bakır atomuna en yakın azot atomunun (bu azot atomunun Şekil 4.25' te N^3 olarak etiketlenen azot atomu olduğu düşünülmektedir) çekirdeğinin spin

manyetik momentinin etkileşmesi sonucu oluşan aşırı ince yapı parametresinin dik ve paralel bileşenleri sırasıyla $18.16 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ve $17.03 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Ölçülen bu değerler Çizelge 4.15’ de verilmiştir.

Çizelge 4.15 Cu(Hmapt)Cl bileşiğinin deneysel olarak ölçülen EPR parametreleri ve bunlara bağlı olarak hesaplanabilen bazı parametreler

Parametreler	Cu(Hmapt)Cl
$\Delta_{II} (^2B_{1g} \rightarrow ^2B_{2g}) (\text{cm}^{-1})$	16949
$\Delta_{\perp} (^2B_{1g} \rightarrow E_g) (\text{cm}^{-1})$	24155
g_{izo}	2.1419
g_{II}	2.3357
$g_{\perp}$	2.0450
$A_{izo}^{Cu} (x 10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	77.72
$A_{II}^{Cu} (x 10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	161.1
$A_{\perp}^{Cu} (x 10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	36.03
$A_{izo}^N (x 10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	17.78
$A_{II}^N (x 10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	17.03
$A_{\perp}^N (x 10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	18.16
G	7.81
α^2	0.84
β^2	1.0
γ^2	0.74
K_{II}^2	0.85
$K_{\perp}^2$	0.62
$f (\text{cm})$	145

Cu(Hmapt)Cl metal kompleksi için EPR spektrumundan ölçülen g değerinin paralel ve dik bileşenlerinin değerleri kullanılarak G parametresinin değeri 7.81 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan G parametresinin değerinin $G > 4$ olmasından dolayı incelenen bileşiğin yapısında bir adet bakır iyonu olduğunu söylenebilir.

Cu(Hmat)Cl bileşiği için f parametresinin nasıl hesaplandığı yukarıda anlatılmıştır. Buna göre Cu(Hmapt)Cl bileşiği için f parametresinin değeri, ilgili EPR parametreleri kullanılarak hesaplandığında 145 cm bulunmuştur. Bu durumda incelenen

kompleksin kare düzlem yapısının z-ekseni boyunca biraz bozulduğu söylenebilir. Bu bozulma, yapının tetrehedrale bozulması şeklinde yorumlanabilir.

Bulunan f parametresinin değeri Cu(Hmapt)Cl bileşiği için kompleksin biraz bozulmuş kare düzlem yapıda olduğunu söyler ve buna bağlı olarak da biyolojik aktivitesinin yüksek olduğunu gösterir.

Buraya kadar olan kısımda, UV-Vis ve EPR spektrumlarının sonuçlarına göre Cu(Hmapt)Cl bileşiğinin yapısında bir adet Cu^{2+} iyonunun bulunduğu belirlenmiştir. Cu^{2+} iyonundaki eşleşmemiş elektronun $d_{x^2-y^2}$ orbitaline yerleştiği ve bakır iyonunun (Cu^{2+}) çevresindeki ligandlarla oluşturduğu geometrinin kare düzlem yapıda olduğu tespit edilmiştir. Cu(Hmapt)Cl bileşiğinin f parametresinin değerine bağlı olarak kare düzlem yapısının z-ekseni boyunca biraz bozulduğu belirlenmiştir. İncelenen bileşiğin yapısını aydınlatmak için elde edilen bu ön bilgiler önemlidir. Bundan sonraki adımda, incelenen bileşikteki bakır iyonunun (Cu^{2+}) çevresindeki ligandlarla yaptığı bağların karakterleri araştırılacaktır.

Cu(Hmapt)Cl bileşiğinin paralel g bileşeninin (g_{II}) değeri $g_{II} = 2.3496$ olarak ölçülmüştür. Ölçülen bu değer 2.3'den büyük ölçüldüğü için kompleksteki ligand atomları ile metal iyonu arasındaki bağın iyonik karakterde olduğu söylenebilir. Bu M-L bağlarının karakterleri ile ilgili daha ayrıntılı bir değerlendirme yapmak için g_{II} , $g_{\perp}$, A_{II}^{Cu} ve $A_{\perp}^{\text{Cu}}$ EPR parametreleri ve bileşiğin DMSO- d_6 çözeltisi içinde kaydedilen UV spektrumundan elde edilen elektronik geçişlere karşılık gelen enerji değişimleri ($\Delta E_{II} (^2B_{1g} \rightarrow ^2B_{2g})$ ve $\Delta E_{\perp} (^2B_{1g} \rightarrow E_g)$) değerleri kullanılarak hesaplanan α^2 , β^2 ve γ^2 bağ parametrelerine ihtiyaç vardır.

α^2 'nin değerinin 1 olması bağın %100 iyonik karakterde olması demektir ve bu değer 1'den sıfıra doğru azalması kovalent bağ karakterinin artması anlamına gelir. Cu(Hmapt)Cl kompleksi için deneysel olarak ölçülen EPR parametrelerinin değerleri denklem 4.1'de kullanıldığında α^2 değeri, 0.84 olarak bulunmuştur. Bu değer Cu(Hmapt)Cl bileşiğindeki düzlem içi M-L σ bağlarının biraz kovalent karakterde olduğunu gösterir. Bu hesaplanan α^2 değeri, bileşikteki Cu^{2+} bakır metal iyonunda bulunan eşleşmemiş elektronunun elektron spin yoğunluğunun %83'ünün $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde olduğunu göstergesidir.

Orbital indirgeme faktörleri olan K_{II} ve $K_{\perp}$ parametrelerinin değerleri Cu(Hmat)Cl bileşiğinde bahsedilen eşitlikler kullanılarak Cu(Hmapt)Cl bileşiği için $K_{II}^2 = 0.91$, $K_{\perp}^2 = 0.68$ olarak hesaplanmıştır. Cu(Hmapt)Cl bileşiği için $K_{II} > K_{\perp}$ dir.

Bu durumda M-L atomları arasındaki bağların düzlem dışı π bağı karakterine sahip olduğu söylenebilir. Orbital indirgeme faktörlerini veren $K_{II}^2 = \alpha^2 \beta^2$ ve $K_{\perp}^2 = \alpha^2 \gamma^2$ bağıntılarından faydalananarak, Cu(Hmapt)Cl bileşiği için β^2 ve γ^2 bağ parametrelerinin değerleri hesaplanmıştır. Cu(Hmapt)Cl bileşiği için bu bağ parametrelerinin değerleri $\beta^2 = 1$ ve $\gamma^2 = 0.74$ olarak bulunmuştur. Hesaplanan bu değerler Çizelge 4.15’ de verilmiştir. β^2 parametresi; metal atomuna ait d orbitali ile ligand atomlarına ait orbitaller arasındaki düzlem içi π bağının kovalentlik derecesini, γ^2 parametresi ise; düzlem dışı π bağının kovalentlik derecesini göstermektedir. Bu parametrelerin değerlerinin 1 den sıfıra doğru azalması, bu kovalentlik karakterlerinin ortaya çıkmasını ifade eder. Ancak, incelenen bileşik için bu parametrelerin değerleri $\beta^2 = 1$ ve $\gamma^2 = 0.74$ olduğu için bu değerler 1 ve 1’ e yakın değerler olarak kabul edilebilir. Bu durumda Cu(Hmapt)Cl bileşiğinde metal-ligand (M-L) atomları arasındaki bağın çoğunlukla iyonik karakterde ve az miktarda da kovalent karakterde olduğu söylenebilir.

Yukarıda bahsedilen UV-Vis ve EPR spektrumlarının spektroskopik analizleri neticesinde Cu(Hmapt)Cl bileşiğinin moleküler yapısı ile ilgili; metal ile çevresindeki ligandların oluşturduğu geometrik yapının kare düzlem yapıda olduğu ve kare düzlem yapının da z-ekseni boyunca biraz bozulduğu, ön bilgileri belirlenmiştir. Ayrıca, Cu(Hmapt)Cl bileşiğinin yapısında bir adet Cu^{2+} iyonunun bulunduğu da belirlenmiştir. Bu aşamada, DFT metodu ile yapılacak moleküler modelleme hesaplamaları için gerekli olan başlangıç moleküler geometrisi, moleküler yapı ile ilgili bu önemli ön bilgiler kullanarak, oluşturulacaktır.

Bu ön bilgiler kullanılarak, DFT metodu ile moleküler yapıyı belirleme hesaplamaları aşağıda anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir.

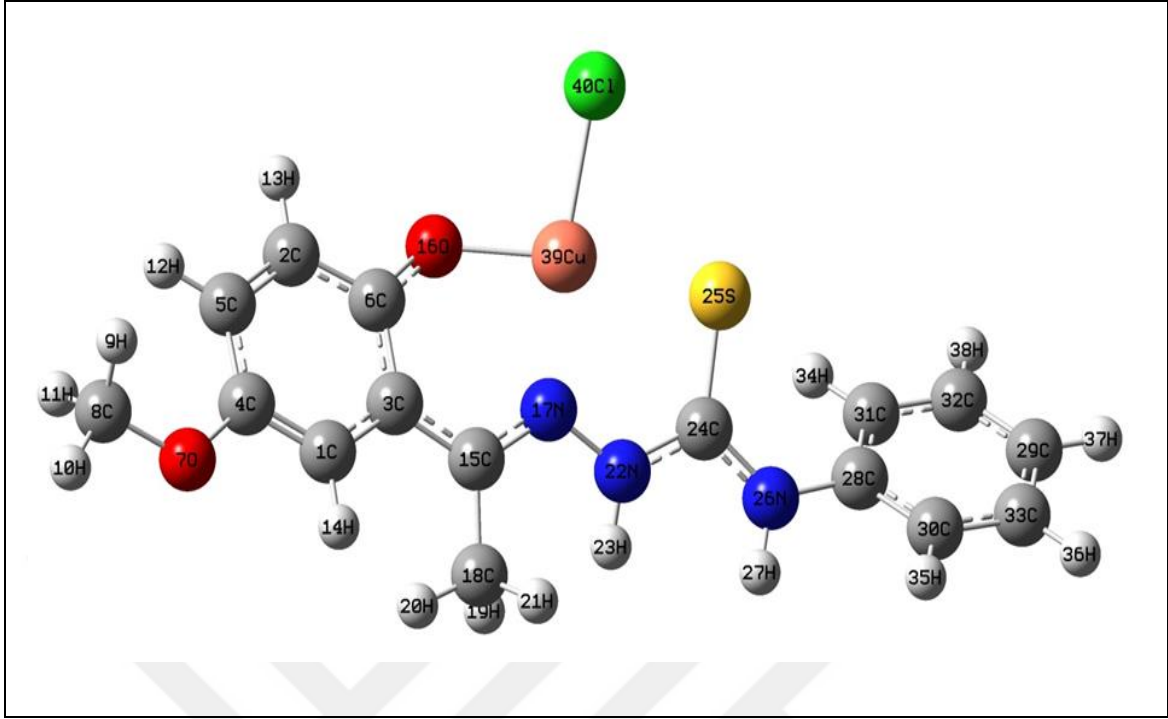
Teorik hesaplamalarda tekli molekül yaklaşımı kullanılmıştır. Tekli molekül yaklaşımında, incelenen molekülün çevresi ile hiçbir etkileşime girmediği varsayılmaktadır. Cu(Hmapt)Cl kompleksinin başlangıç geometrisi, yukarıda elde edilen yapısal ön bilgiler ve VSEPR (valence shell electron pair repulsion) teorisi kullanılarak Gaussian View 03 moleküler modelleme programında modellenmiştir. Modellenen bu moleküler yapının kararlı yapısını elde etmek için Cu(Hmapt)Cl kompleksinin başlangıç geometrisi DFT/B3LYP/VTZ metot baz seti kombinasyonu kullanılarak optimize edilmiştir. Böylece Cu(Hmapt)Cl bileşiğinin kararlı yapısı elde edilmiştir. İncelenen bileşiğin, optimize olmuş kararlı yapısına ait seçilen bazı

geometrik yapı parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar) Çizelge 4.16’ da verilmiştir.

Çizelge 4.16 Cu(Hmapt)Cl bileşiğinde seçilen bazı bağ uzunluğu (Å) ve bağ açıları ($^{\circ}$) değerleri

	Cu(Hmapt)Cl	Yapı parametreleri
Bağ Uzunlukları (Å)	Cu-N17	2.019
	Cu-S	2.390
	Cu-Cl	2.273
	Cu-O16	1.903
Bağ Açıları ($^{\circ}$)	O16-Cu-N17	87.8
	N17-Cu-S	85.6
	S-Cu-Cl	92.5
	O16-Cu-Cl	97.5
	O16-Cu-S	162.9
	N17-Cu-Cl	166.1
	Cl-Cu-O16-N17	167.1
	Cl-Cu-S-N17	166.2
	C24-N26-C28-C30	134.8

Optimizasyon hesaplaması sonucunda, Cu(Hmapt)Cl bileşiğinin en kararlı yapısına ait bağ açıları ve bağ uzunlukları literatürdeki benzer bileşiklerin bağ uzunlukları ve bağ açıları karşılaştırılmış ve literatürdeki benzer bileşiklerin bağ uzunluğu bağ açıları ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. (Ferrari ve ark., 1998; John ve ark., 2003; Kannappan ve ark., 2005; Mandal ve ark., 2015). Cu(Hmapt)Cl metal kompleksinin optimize olmuş yapısının şematik gösterimi Şekil 4.37’ de verilmiştir. Cu(Hmapt)Cl bileşiğinin bu hesaplama sonucunda bulunan optimize olmuş yapısı incelendiğinde; Cu²⁺ iyonu ile çevresindeki ligandların oluşturduğu geometrik yapının z-ekseni boyunca biraz bozulmuş kare düzlem yapıda olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.37 Cu(Hmapt)Cl bileşiğinin teorik olarak hesaplanan en kararlı yapısı

Bir sonraki adımda teorik hesaplama metodu kullanılarak tespit edilen Cu(Hmapt)Cl bileşiğinin optimize olmuş yapısı kullanılarak, Cu(Hmapt)Cl bileşiğinin HOMO (işgal edilmiş en yüksek enerjili orbital) ve LUMO (işgal edilmemiş en düşük enerjili orbital) enerji seviyelerinin değerleri ve elektriksel dipol moment büyüklüğünün değeri hesaplanmıştır. Yine Cu(Hmapt)Cl bileşiğinin optimize olmuş en kararlı yapısı kullanılarak incelenen bileşiğin EPR parametreleri (A ve g değerleri) hesaplanmıştır.

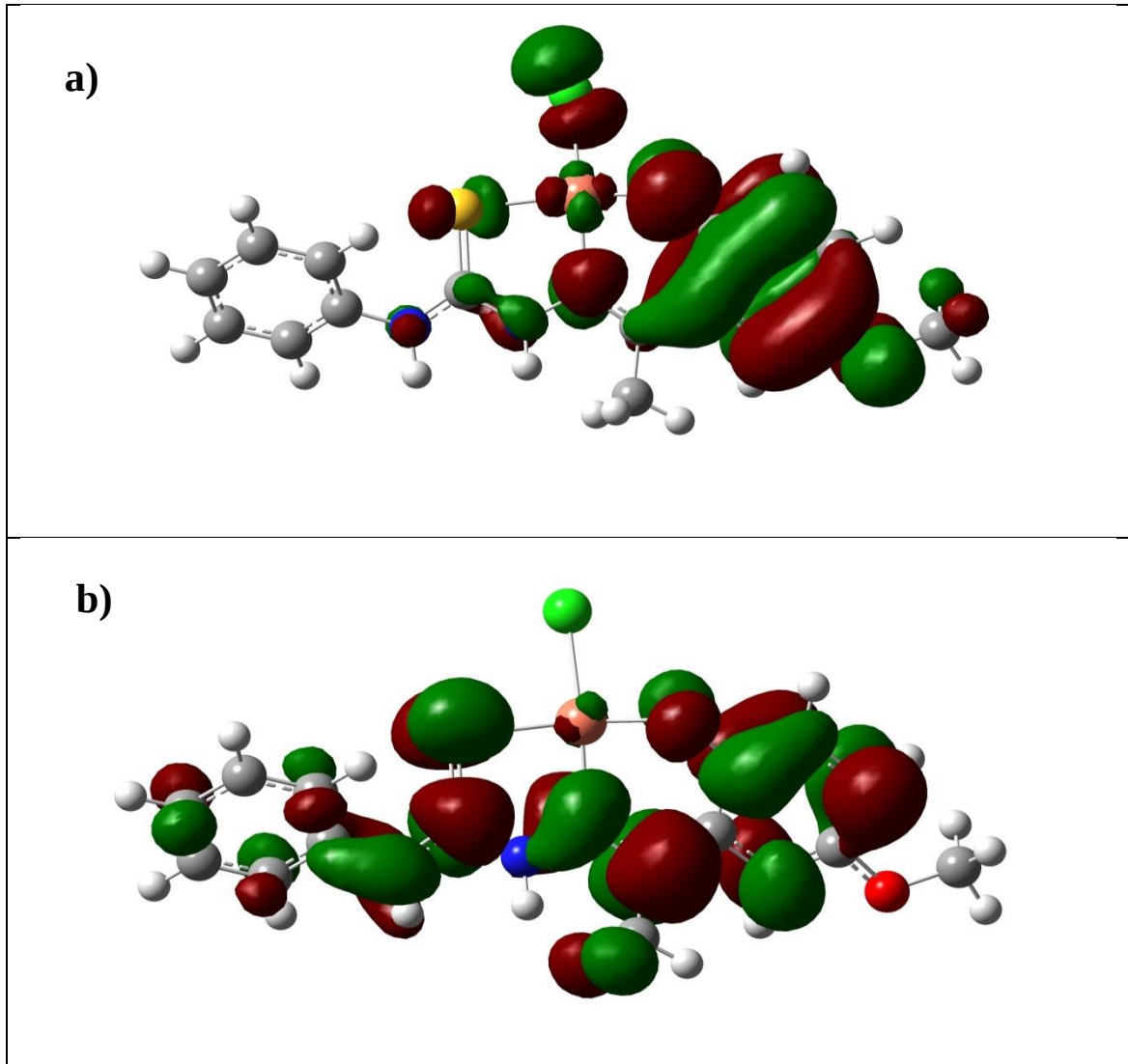
Bir bileşiğinin genel olarak kimyasal reaktifliğini tanımlamak için E_{HOMO} ve E_{LUMO} enerjileri belirlenebilir. Teorik olarak E_{HOMO} ve E_{LUMO} enerjileri TD-DFT/B3LYP/VTZ metodu ile hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 4.17’ de verilmiştir. Çizelge 4.17 de verilen teorik sonuçlar deneysel sonuçlar ile uyumludur (Türkkan ve ark., 2017).

Çizelge 4.17 Cu(Hmapt)Cl bileşiğinin hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_g ($E_{HOMO} - E_{LUMO}$) ve dipol moment (μ) değerleri

	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g (eV)	μ (D)
Cu(Hmapt)Cl	-5.3778	-2.4729	2.9049	13.33

Cu(Hmapt)Cl kompleksi için hesaplanan E_g değeri, Hmapt ligandı için hesaplanan E_g değerinden daha düşüktür (Akgemci ve ark., 2015), buna bağlı olarak

Cu(Hmapt)Cl kompleksindeki yük transferi (yani uyarılmayı) liganddaki yük transferine göre daha kolaydır. Genel olarak, E_g değerinin düşük olması biyolojik aktivitenin yüksek olması anlamına gelir. Bu sonuca göre, Cu(Hmapt)Cl kompleksinin biyolojik aktivitesi liganda göre daha yüksektir. Cu(Hmapt)Cl kompleksine ait birinci elektronik uyarılma enerjisi ve bu enerjiye karşılık gelen dalga boyu TD-DFT/B3LYP/VTZ metot ve baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Cu(Hmapt)Cl bileşiği için hesaplanan birinci elektronik uyarılma enerjisi ve bu enerjiye karşılık gelen dalga boyu sırasıyla; 2.9049 eV ve 360 nm olarak bulunmuştur. Bu minimum enerjili, elektronik absorpsiyon temel halden birinci uyarılma seviyesine geçişe karşılık gelir. Aslında bu durum elektron yoğunluğunun HOMO seviyesinden LUMO seviyesine uyarılması olarak tanımlanır. Kimyasal reaktivite ile ilgili olan HOMO ve LUMO orbitalleri B3LYP/6-311++G(d,p) metot baz seti kombinasyonu ile hesaplanmıştır. Cu(Hmapt)Cl bileşiğinin B3LYP/6-311++G(d,p) metot baz seti kombinasyonu ile belirlenen HOMO ve LUMO orbitallerinin şematik gösterimi Şekil 4.38’ de verilmiştir.



Şekil 4.38. Cu(Hmapt)Cl bileşiğinin teorik hesaplama ile bulunan a) HOMO b) LUMO enerji seviyeleri

Cu(Hmapt)Cl bileşiği için HOMO; benzen halkasında, O7, O16, N17, N22, S25, Cl atomları üzerinde lokalize olmuştur. LUMO orbitali ise süstitüent olmayan benzen halkasında O16, N17, N26, C15, C24, H19, H21 ve S25 atomlarında lokalize olmuştur.

Cu(Hmapt)Cl bileşiğinin DFT metodu ile bulunan optimize olmuş yapısı bileşiğe ait EPR parametrelerinin hesaplanması için başlangıç yapısı olarak kullanılmıştır. A_{izo} ve g_{izo} EPR parametrelerinin izotropik değerlerinin beklenen değerleri DFT/B3LYP/VTZ metot ve baz seti kullanılarak teorik olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan EPR parametrelerinin değerleri Çizelge 4.18' de verilmektedir

Çizelge 4.18. Cu(Hmapt)Cl bileşiğinin hesaplanan EPR parametreleri

	$A_{izo}^{Cu} (cm^{-1})$	$A_{izo}^N (cm^{-1})$	g_{izo}
Cu(Hmapt)Cl	-109.1	14.0	2.1038

Çizelge 4.18’de verilen Cu(Hmapt)Cl bileşiğinde ki Cu atomunun ve N21 numaralı azot atomunun hesaplanan izotropik aşırı ince yapı sabiti değerleri ile Çizelge 4.15 ile verilen deneysel aşırı ince yapı sabiti değerleriyle uyumludur. Hesaplama da kullanılan tekli molekül yaklaşımına göre deneysel olarak ölçülen aşırı ince yapı sabiti değerleri ile teorik olarak hesaplanan aşırı ince yapı sabiti değerleri arasındaki farkın % 20 ve daha aşağı olması kabul edilebilir bir sonuçtur (Chipman, 1995)

5. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada biyolojik olarak önemli altı bileşiğin EPR parametreleri araştırılmıştır. 2B4MA bileşiği, Guaifenesin bileşiği ve 2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşikler ışınlanarak radikal elde edilmiştir. Cu(Hmat)Cl, Cu(Hmaet)Cl ve Cu(Hmapt)Cl bileşikler ışınlama sonucu oluşan radikallerin ve metal komplekslerinin EPR parametreleri hem deneysel olarak tespit edilmiş, hem de teorik hesaplama metotları ile hesaplanmıştır.

2B4MA bileşiği için EPR spektrumundan iki radikal tespit edilmiştir. Radikallerden bir tanesinin g değeri $g_{iso} = 2.0068$ diğerinin ise $g_{iso} = 2.0050$ olarak ölçülmüştür. Ayrıca g değeri 2.0050 olarak ölçülen radikal için aşırı ince yapı sabiti değeri $a_{iso} = 1.52$ mT olarak ölçülmüştür. Diğer radikal bazı eksenlerde gözlenebilirken bazı eksenlerde gözlenememektedir. Bundan dolayı bu radikale ait aşırı ince yapı sabiti değerleri deneysel olarak tespit edilememiştir. Teorik hesaplamalar sonucunda modellenen radikallerden iki tanesinin g değerleri deneysel g değerleri ile uyumuştur. Teorik hesaplamalar ile bulunan EPR parametreleri kullanılarak simülasyon EPR spektrumları oluşturulmuştur. Simülasyon ile oluşturulan EPR spektrumları ile deneyde kaydedilen EPR spektrumları birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Deneysel olarak tespit edilemeyen aşırı ince yapı sabiti değerleri teorik hesaplamalar ile bulunmuştur.

Guaifenesin bileşiği için deneysel olarak tek bir radikal olduğu öngörülmüştür. Oluşan radikalin tespit edilen g değeri $g_{iso} = 2.0028$ olarak ölçülmüştür. Ayrıca EPR spektrumdan $a_{iso} = 1.56$ mT, $a_{iso} = 1.34$ mT, $a_{iso} = 0.30$ mT aşırı ince yapı sabiti değerleri ölçülmüştür. Teorik olarak modellenen radikallerden bir tanesinin g değeri ve aşırı ince yapı sabiti değerleri deneysel değerler ile uyum içindedir. Teorik hesaplama metotları ile bulunan EPR parametreleri simülasyon ile oluşturulacak EPR spektrumları için başlangıç değerlerini oluşturmuşlardır. Işınlanmış Guaifenesin tek kristalinde oluşan radikal teorik hesaplamalarında yardımcı ile doğru bir şekilde tespit edilmiştir.

2-Klor-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiğinin ışınlanmış toz numunesinin EPR spektrumları farklı mikro dalga güçlerinde ve farklı sıcaklık değerlerinde kaydedilmiştir. EPR spektrumlarından g değeri $g_{iso} = 2.0068$ ve aşırı ince yapı sabiti değeri ise $a_{iso} = 0.49$ mT olarak ölçülmüştür. Teorik olarak modellenen radikallerden bir tanesinin g değeri ve aşırı ince yapı sabiti değerleri deneysel değerler ile uyum içindedir. Teorik hesaplama metotları ile bulunan EPR parametreleri simülasyon ile oluşturulacak EPR spektrumları için başlangıç değerleri olarak kullanılmıştır.

Simülasyon ile oluşturulan EPR spektrumları ile deneysel olarak kaydedilen EPR spektrumlarının uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

2-hidroksi-5-metoksiasetofeon tiyosemikarbazonun N(4) üzerinden türevlenen bakır kompleksli bileşiklerin ($\text{CuC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, $\text{CuC}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, $\text{CuC}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{SO}_2\text{Cl}$) EPR spektrumları $-150\text{ }^\circ\text{C}$ de DMF çözeltisi içinde kaydedilmiştir. Kaydedilen EPR spektrumlarından deneysel EPR parametreleri belirlenmiştir. Deneysel olarak belirlenen EPR parametreleri ile komplekslerin yapısı arasında ilişki kurulmuştur ve böylece komplekslerin moleküler yapıları açığa çıkarılmıştır. Komplekslerin moleküler yapıları ve EPR parametreleri teorik hesaplama metotları kullanılarak belirlenmiştir. Komplekslerin teorik olarak bulunan moleküler yapısı ile teorik hesaplamalar ile bulunan EPR parametreleri deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Böylece komplekslerin moleküler yapıları ve EPR parametreleri doğru bir şekilde tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Abraham, A. ve Pryce, M. H. L., 1951, The theory of the nuclear hyperfine structure of paramagnetic resonance spectra in the copper Tutton salts, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 206 (1085), 164-172.
- Addison, A. W., 1983, Spectroscopic and redox trends from model copper complexes, *New York, Adenine Press.*, p.
- Akgemci, E. G., Saf, A. O., Tasdemir, H. U., Turkkan, E., Bingol, H., Turan, S. O. ve Akkiprik, M., 2015, Spectrophotometric, voltammetric and cytotoxicity studies of 2-hydroxy-5-methoxyacetophenone thiosemicarbazone and its N(4)-substituted derivatives: a combined experimental-computational study, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 136 Pt B, 719-725.
- Alipour, M., Khoobi, M., Nadri, H., Sakhteman, A., Moradi, A., Ghandi, M., Foroumadi, A. ve Shafiee, A., 2013, Synthesis of some new 3-coumaranone and coumarin derivatives as dual inhibitors of acetyl- and butyrylcholinesterase, *Arch Pharm (Weinheim)*, 346 (8), 577-587.
- Allayarov, S. R., Konovalova, T. A., Waterfield, A., Focsan, A. L., Jackson, V., Craciun, R., Kispert, L. D., Thrasher, J. S. ve Dixon, D. A., 2006, Low-temperature fluorination of fluoro-containing polymers, *Journal of Fluorine Chemistry*, 127 (10), 1294-1301.
- Ambrož, H. B., Kornacka, E. M., Marciniak, B., Ogrodowczyk, M. ve Przybytniak, G. K., 2000, EPR study of free radicals in some drugs γ -irradiated in the solid state, *Radiation Physics and Chemistry*, 58 (4), 357-366.
- Apaydın, F., 1996, Magnetik Rezonans, 2, *Ankara, Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları*, p.
- Appelhaus, D. J., Lin, Z. ve Lusk, M. T., 2010, Two-dimensional carbon semiconductor: Density functional theory calculations, *Physical Review B*, 82 (7), 073410.
- Arabacı, G., Yi, T., Fu, H., Porter, M. E., Beebe, K. D. ve Pei, D., 2002, α -Bromoacetophenone derivatives as neutral protein tyrosine phosphatase inhibitors: structure-Activity relationship, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 12 (21), 3047-3050.
- Arjunan, V., Devi, L., Subbalakshmi, R., Rani, T. ve Mohan, S., 2014, Synthesis, vibrational, NMR, quantum chemical and structure-activity relation studies of 2-hydroxy-4-methoxyacetophenone, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 130, 164-177.
- Atkins, P., Paula, J. d. ve Friedman, R., 2009, Quanta, Matter, and Change, *Oxford University Press*, p.
- Atkins, P. W. ve Friedman, R. S., 1997, Molecular Quantum Mechanics, *New York, Oxford University Press*, p.
- Aygün, Z. Y., 2011, <Geçiş Metal İyonu Katkılı Bazı Anorganik Bileşikler ve Işınlanmış Organik ve Anorganik Yapıların EPR İle İncelenmesi>, Doktora, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Ayres, P., 1997, Experimental and clinical methodologies on efficacy of expectorants using the example of guaifenesin, In: *Phytopharmaka III*, Eds: Springer, p. 151-160.
- Baerends, E. J., Ricciardi, G., Rosa, A. ve van Gisbergen, S. J. A., 2002, A DFT/TDDFT interpretation of the ground and excited states of porphyrin and porphyrazine complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 230 (1), 5-27.

- Bagguley, D. M. S. ve Owen, J., 1957, Microwave properties of Solids, *Rept. Prog. Phys.*, 20, 304.
- Basly, J. P., Longy, I. ve Bernard, M., 1998, Radiosterilization dosimetry by electron-spin resonance spectroscopy: Cefotetan, *Analytica Chimica Acta*, 359 (1), 107-113.
- Becke, A. D., 1988, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical Review A*, 38 (6), 3098-3100.
- Becke, A. D., 1993, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics*, 98 (7), 5648-5652.
- Bednarski, W., Wapłak, S. ve Kirpichnikova, L., F., 1999, Electron paramagnetic resonance and dielectric studies of $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (DMAAS) crystal doped with Cu^{2+} ion, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60, 1669-1673.
- Bernhard, W. A., Close, D. M., Hüttermann, J. ve Zehner, H., 1977, The alkoxy radical, $\text{RCH}_2\text{O}\cdot$, as a free radical product in x-irradiated single crystals of nucleosides and nucleotides, *The Journal of Chemical Physics*, 67 (3), 1211-1219.
- Berthet, G., 1956, Paramagnetic electron resonance, *Cahiers Phys.*, 67, 6.
- Berthold, D. A., Babcock, G. T. ve Yocum, C. F., 1981, A highly resolved, oxygen-evolving photosystem II preparation from spinach thylakoid membranes, *FEBS Letters*, 134 (2), 231-234.
- Bethe, H., 1929, Term aufspaltung in Kristallen, *Annalen der Physik*, 395 (2), 133-208.
- Bew, M. J., Hathaway, B. J. ve Fereday, R. R., 1971, *Dalton Trans.*, 1229.
- Bıyık, R. ve Tapramaz, R., 2008, EPR spectra of Cu^{2+} in KH_2PO_4 single crystals, *Spectrochimica Acta Part A*, 69, 174-177.
- Bjørheim, T. S., Kuwabara, A., Ahmed, I., Haugsrud, R., Stølen, S. ve Norby, T., 2010, A combined conductivity and DFT study of protons in PbZrO_3 and alkaline earth zirconate perovskites, *Solid State Ionics*, 181 (3), 130-137.
- Blankenship, R. E., Babcock, G. T., Warden, J. T. ve Sauer, K., 1975, Observation of a new EPR transient in chloroplasts that may reflect the electron donor to photosystem II at room temperature, *FEBS Letters*, 51 (1), 287-293.
- Bleaney, B. ve Stevens, K. W. H., 1953, Paramagnetic resonance, *Rept. Prog. Phys.*, 16, 108.
- Boda, A., De, S., Ali, S. M., Tulishetti, S., Khan, S. ve Singh, J. K., 2012, From microhydration to bulk hydration of Sr^{2+} metal ion: DFT, MP2 and molecular dynamics study, *Journal of Molecular Liquids*, 172, 110-118.
- Boys, S. F., 1950, Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 200 (1063), 542-554.
- Brustolon, M., 2008, What Can Be Studied with Electron Paramagnetic Resonance?, In: *Electron Paramagnetic Resonance*, Eds: John Wiley & Sons, Inc., p. 83-108.
- Buszman, E., Pilawa, B., Zdybel, M., Wrzeński, D., Grzegorzczak, A. ve Wilczok, T., 2005, EPR examination of Zn^{2+} and Cu^{2+} effect on free radicals in DOPA-melanin-netilmicin complexes, *Chemical Physics Letters*, 403 (1), 22-28.
- Büschel, M., Stadler, C., Lambert, C., Beck, M. ve Daub, J., 2000, Heterocyclic quinones as core units for redox switches: UV-vis/NIR, FTIR spectroelectrochemistry and DFT calculations on the vibrational and electronic structure of the radical anions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 484 (1), 24-32.

- Chakradhar, R., Murali, A. ve Rao, J., 2000, A study of electron paramagnetic resonance and optical absorption spectra of VO^{2+} ions in alkali calcium borate glasses, *Physica B*, 293, 108-117.
- Chandra, S. ve Sangeetika, X., 2004, EPR, magnetic and spectral studies of copper(II) and nickel(II) complexes of schiff base macrocyclic ligand derived from thiosemicarbazide and glyoxal, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60 (1), 147-153.
- Check, J. H., 2006, Diagnosis and treatment of cervical mucus abnormalities, *Clinical and Experimental Obstetrics and Gynecology*, 33 (3), 140-142.
- Chikate, R. C., Belapure, A. R., Padhye, S. B. ve West, D. X., 2005, Transition metal quinone–thiosemicarbazone complexes 1: Evaluation of EPR covalency parameters and redox properties of pseudo-square-planar copper(II)–naphthoquinone thiosemicarbazones, *Polyhedron*, 24 (8), 889-899.
- Chikira, M., Tomizawa, Y., Fukita, D., Sugizaki, T., Sugawara, N., Yamazaki, T., Sasano, A., Shindo, H., Palaniandavar, M. ve Antholine, W. E., 2002, DNA-fiber EPR study of the orientation of Cu(II) complexes of 1,10-phenanthroline and its derivatives bound to DNA: mono(phenanthroline)-copper(II) and its ternary complexes with amino acids, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 89 (3), 163-173.
- Chipman, D. M., 1995, Magnetic Hyperfine Coupling Constants in Free Radicals, In: Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy, Eds: Langhoff, S. R., *Dordrecht*: Springer Netherlands, p. 109-138.
- Cohen, B. M., 1983, Antitussive Effect of Guaifenesin, *CHEST*, 84 (1), 118-119.
- Cruz, L., Mateus, N. ve de Freitas, V., 2013, First chemical synthesis report of an anthocyanin metabolite with in vivo occurrence: cyanidin-4'-O-methyl-3-glucoside, *Tetrahedron Letters*, 54 (22), 2865-2869.
- da S. Maia, P. I., Pavan, F. R., Leite, C. Q. F., Lemos, S. S., de Sousa, G. F., Batista, A. A., Nascimento, O. R., Ellena, J., Castellano, E. E., Niquet, E. ve Deflon, V. M., 2009, Vanadium complexes with thiosemicarbazones: Synthesis, characterization, crystal structures and anti-Myco bacterium tuberculosis activity, *Polyhedron*, 28 (2), 398-406.
- Dabbagh, H. A., Teimouri, A., Najafi Chermahini, A. ve Shahraki, M., 2008, DFT and ab initio study of structure of dyes derived from 2-hydroxy and 2,4-dihydroxy benzoic acids, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 69 (2), 449-459.
- de Lima, G. M., Neto, J. L., Beraldo, H., Siebald, H. G. L. ve Duncalf, D. J., 2002, Structural and spectral studies of thiosemicarbazones derived from 2-acetylthiophene, *Journal of Molecular Structure*, 604 (2), 287-291.
- Delincée, H., 2002, Analytical methods to identify irradiated food—a review, *Radiation Physics and Chemistry*, 63 (3), 455-458.
- Diaz, A., Pogni, R., Cao, R. ve Basosi, R., 1998, EPR characterization of a series of mono- and bis-thiosemicarbazone copper(II) complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 275-276 (Supplement C), 552-556.
- Dilovic, I., Rubcic, M., Vrdoljak, V., Kraljevic Pavelic, S., Kralj, M., Piantanida, I. ve Cindric, M., 2008, Novel thiosemicarbazone derivatives as potential antitumor agents: Synthesis, physicochemical and structural properties, DNA interactions and antiproliferative activity, *Bioorg Med Chem*, 16 (9), 5189-5198.
- Dunlap, B. I., Connolly, J. W. D. ve Sabin, J. R., 1979, On some approximations in applications of $X\alpha$ theory, *The Journal of Chemical Physics*, 71 (8), 3396-3402.

- Egorov, M., Delpech, B., Aubert, G., Cresteil, T., Garcia-Alvarez, M. C., Collin, P. ve Marazano, C., 2014, A concise formation of N-substituted 3,4-diarylpyrroles-- synthesis and cytotoxic activity, *Org Biomol Chem*, 12 (9), 1518-1524.
- Eriksson, L. A., Wang, J. ve Boyd, R. J., 1993, The effect of a neon matrix on the hyperfine structure of CH⁺4. A model study, *Chemical Physics Letters*, 211 (1), 88-93.
- Ferrari, M. B., Gasparri Fava, G., Leporati, E., Pelosi, G., Rossi, R., Tarasconi, P., Albertini, R., Bonati, A., Lunghi, P. ve Pinelli, S., 1998, Synthesis, characterisation and biological activity of three copper(II) complexes with a modified nitrogenous base: 5-formyluracil thiosemicarbazone, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 70 (2), 145-154.
- Fessenden, R. W. ve Schuler, R. H., 1963, Electron Spin Resonance Studies of Transient Alkyl Radicals, *The Journal of Chemical Physics*, 39 (9), 2147-2195.
- Figgis, B. N., 1966, Introduction to Ligand Fields Interscience, Newyork, p. 295.
- Foresman, J. ve Frisch, A., 1996, Gaussian94 user's guide. Exploring chemistry with electronic structure methods, 2nd edn. Gaussian, Inc, Pittsburgh.
- Foresman, J. B., Frisch, A. ve Gaussian, I., 1992, Exploring chemistry with electronic structure methods : a guide to using Gaussian. Pittsburgh, PA, Gaussian, Inc.
- French, F. A. ve Blanz, E. J., Jr., 1965, The carcinostatic activity of alpha-(N) heterocyclic carboxaldehyde thiosemicarbazones. I. Isoquinoline-1-carboxaldehyde thiosemicarbazone, *Cancer Res*, 25 (9), 1454-1458.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery Jr., J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., T., J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Ise, N., J., I., M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., H., H. P., Cross, J. B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Y., O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Ciolek, J., Slonkowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., F., D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., G., P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., Pople, J. A., 2003, Gaussian03 Pittsburgh, PA.
- Gao, F., Walter, E. D., Karp, E. M., Luo, J., Tonkyn, R. G., Kwak, J. H., Szanyi, J. ve Peden, C. H. F., 2013, Structure-activity relationships in NH₃-SCR over Cu-SSZ-13 as probed by reaction kinetics and EPR studies, *Journal of Catalysis*, 300, 20-29.
- Gibella, M., Crucq, A. S. ve Tilquin, B., 1993, Détection RPE de l'irradiation de médicaments, p.
- Gibella, M., Crucq, A. S., Tilquin, B., Stocker, P., Lesgards, G. ve Raffi, J., 2000, Electron spin resonance studies of some irradiated pharmaceuticals, *Radiation Physics and Chemistry*, 58 (1), 69-76.
- Görling, A., 1996, Density-functional theory for excited states, *Physical Review A*, 54 (5), 3912-3915.
- Graminha, A. E., Vilhena, F. S., Batista, A. A., Louro, S. R. W., Zioli, R. L., Teixeira, L. R. ve Beraldo, H., 2008, 2-Pyridinoformamide-derived thiosemicarbazones

- and their iron(III) complexes: Potential antineoplastic activity, *Polyhedron*, 27 (2), 547-551.
- Griller, D., Cooper, J. W. ve Ingold, K. U., 1975, Kinetic applications of electron paramagnetic resonance spectroscopy. XVIII. Persistent vinyl, alkyl, and allyl radicals, *Journal of the American Chemical Society*, 97 (15), 4269-4275.
- Gündoğdu, S., 2012, <Bazı Organik Moleküllerin NMR ve EPR parametrelerinin Teorik Olarak Belirlenmesi>, Yüksek Lisans, *Necmettin Erbakan Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 1-3.
- Gündüz, T., 2005, *İnstrümental Analiz*, Ankara, Gazi Yayınevi, p.
- Güneş, E., 2012, 2-Hidroksi-5-Metoksibenzoik Asitin Yapısının Titrasyon Spektroskopisi İle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kütahya.
- Güntepe, F., 2011, Bazı Tiyazol Bileşiklerinin Kristal Yapılarının X- Işınları İle Aydınlatılması ve Teorik Hesaplama Yöntemleriyle Bulunan Sonuçların Karşılaştırılması, Doktora, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi*, Samsun.
- H. Montgomery ve Lingefetter, E. C., 1966, *Acta Cryst.*, 20, 728.
- Hathaway, B. J. ve Billing, D. E., 1970, The electronic properties and stereochemistry of mono-nuclear complexes of the copper(II) ion, *Coordination Chemistry Reviews*, 5 (2), 143-207.
- Hathaway, B. J., 1973, *Inorg. Chem.*, 14, 60.
- Hathaway, B. J., Wilkinson, G. ve Gillard, R. D., 1987, In: *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Eds: McCleverty, J. A., Oxford: Pergamon p.
- Hirsch, S. R., Viernes, P. F. ve Kory, R. C., 1973, The expectorant effect of glyceryl guaiacolate in patients with chronic bronchitis. A controlled in vitro and in vivo study, *CHEST*, 63 (1), 9-14.
- Hohenberg, P. ve Kohn, W., 1964, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, 136 (3B), B864-B871.
- Hopkins, S. M., Althouse, G. C., Jackson, L. L. ve Evans, L. E., 1991, Surgical treatment of uterine torsion in a llama (*Lama glama*), *The Cornell veterinarian*, 81 (4), 425-428.
- Houtmeyers, E., Gosselink, R., Gayan-Ramirez, G. ve Decramer, M., 1999, Effects of drugs on mucus clearance, *European Respiratory Journal*, 14 (2), 452-467.
- Hu, K., Yang, Z.-h., Pan, S.-S., Xu, H.-j. ve Ren, J., 2010, Synthesis and antitumor activity of liquiritigenin thiosemicarbazone derivatives, *Eur J Med Chem*, 45 (8), 3453-3458.
- Jansson, P. J., Hawkins, C. L., Lovejoy, D. B. ve Richardson, D. R., 2010, The iron complex of Dp44mT is redox-active and induces hydroxyl radical formation: An EPR study, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 104 (11), 1224-1228.
- John, R. P., Sreekanth, A., Prathapachandra Kurup, M. R., Usman, A., Ibrahim, A. R. ve Fun, H.-K., 2003, Spectral studies and structure of a 2-hydroxyacetophenone 3-hexamethyleneiminyl thiosemicarbazone(-2) copper(II) complex containing 1,10-phenanthroline, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59 (6), 1349-1358.
- Kaduk, J. A., 2004, Crystal structure of guaifenesin, 3-(2-methoxyphenoxy)-1,2-propanediol, *Powder Diffraction*, 19 (2), 127-132.
- Kalfaoğlu, E., 2012, <Bazı Geçiş Metal İyonu Katkılı Yapılarda EPR Parametreleri İle Moleküler Orbital Bağ Katsayılarının Deneysel Ve Teorik Olarak Hesaplanması>, Doktora, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun.

- Kalkan, H. ve Köksal, F., 1998, Electron Paramagnetic Resonance of VO_2^+ in $\text{Cd}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Pb}(\text{HCOO})_2$ Single Crystal, *Solid State Communications*, 105, 307-310.
- Kannappan, R., Tanase, S., Mutikainen, I., Turpeinen, U. ve Reedijk, J., 2005, Square-planar copper(II) halide complexes of tridentate ligands with π - π stacking interactions and alternating short and long Cu $\cdots$ Cu distances, *Inorganica Chimica Acta*, 358 (2), 383-388.
- Karabulut, B. ve Tufan, A., 2008, An EPR and optical absorption study of VO^{2+} ions in di-ammonium hydrogen citrate $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7]$ single crystals, *Spectrochimica Acta Part A*, 69, 642-646.
- Karabulut, O., 2015, Bazı 1-Süstitüefenil-3-(p-Metoksikarbonil) Fenil-5-Fenilformazanların Yapısal ve Spektral Özelliklerinin DFT ve TD-DFT Yöntemleriyle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Kim, N.-K., Murali, A. ve DeRose, V. J., 2004a, A Distance Ruler for RNA Using EPR and Site-Directed Spin Labeling, *Chemistry & Biology*, 11 (7), 939-948.
- Kim, S. H., Kim, S.-A., Park, M.-K., Kim, S.-H., Park, Y.-D., Na, H.-J., Kim, H.-M., Shin, M.-K. ve Ahn, K.-S., 2004b, Paeonol inhibits anaphylactic reaction by regulating histamine and TNF- α , *International immunopharmacology*, 4 (2), 279-287.
- Kivelson, D. ve Neiman, R., 1961, ESR Studies on the Bonding in Copper Complexes, *The Journal of Chemical Physics*, 35 (1), 149-155.
- Köksal, F., Karamustafaoğlu, O. ve Karabulut, B., 1999, EPR of gamma irradiated ammonium and caesium formates, *Solid State Ionics*, 123 (1), 325-327.
- Köseoğlu, R., Köseoğlu, E. ve Köksal, F., 2003, Electron paramagnetic resonance of some γ -irradiated drugs, *Applied Radiation and Isotopes*, 58 (1), 63-68.
- Krishnakumar, V., Keresztury, G., Sundius, T. ve Ramasamy, R., 2004, Simulation of IR and Raman spectra based on scaled DFT force fields: a case study of 2-(methylthio)benzonitrile, with emphasis on band assignment, *Journal of Molecular Structure*, 702 (1), 9-21.
- Kriza, A., Dianu, M. L., Andronescu, C., Rogozea, A. E. ve Musuc, A. M., 2010, Synthesis, spectral and thermal studies of new copper (II) complexes with 1,2-di(imino-2-aminomethylpyridil)ethane, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100 (3), 929-935.
- Krzystek, J., Ozarowski, A. ve Telser, J., 2006, Multi-frequency, high-field EPR as a powerful tool to accurately determine zero-field splitting in high-spin transition metal coordination complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 1-17.
- Kuhn, J. J., Hendley, J. O., Adams, K. F., Clark, J. W. ve Gwaltney, J. M., Jr., 1982, Antitussive Effect of Guaifenesin in Young Adults with Natural Colds, *CHEST*, 82 (6), 713-718.
- L., S.-L. ve Raffi, J., 1995, *Cah. Nutri Diete*, 30, 117-123.
- Laruhin, M. A., Es, H. J. v., Bulka, G. R., Turkin, A. A., Vainshtein, D. I. ve Hartog, H. W. d., 2002, EPR study of radiation-induced defects in the thermoluminescence dating medium zircon (ZrSiO_4), *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14 (14), 3813.
- Lawrence J. Berliner, J. R., 1989, Spin Labeling Theory and Applications, Newyork p.
- Lee, C., Yang, W. ve Parr, R. G., 1988, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*, 37 (2), 785-789.

- Lewars, E. G., 2004, Computational Chemistry, *Dodrecht*, Kluwer Academic Publishers, p.
- Li, M.-X., Chen, C.-L., Ling, C.-S., Zhou, J., Ji, B.-S., Wu, Y.-J. ve Niu, J.-Y., 2009, Cytotoxicity and structure-activity relationships of four alpha-N-heterocyclic thiosemicarbazone derivatives crystal structure of 2-acetylpyrazine thiosemicarbazone, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 19 (10), 2704-2706.
- Liberta, A. E. ve West, D. X., 1992, Antifungal and antitumor activity of heterocyclic thiosemicarbazones and their metal complexes: current status, *Biometals*, 5 (2), 121-126.
- Lobana, T. S., Sharma, R., Bawa, G. ve Khanna, S., 2009, Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals—An overview, *Coordination Chemistry Reviews*, 253 (7), 977-1055.
- Ludwig, G. W. ve Woodbury, H. H., 1962, Electron Spin Resonance in Semiconductors, *Solid State Physics*, 13, 223-304.
- Lukmantara, A. Y., Kalinowski, D. S., Kumar, N. ve Richardson, D. R., 2013, Synthesis and biological evaluation of substituted 2-benzoylpyridine thiosemicarbazones: novel structure-activity relationships underpinning their anti-proliferative and chelation efficacy, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 23 (4), 967-974.
- Lurie, D. J. ve Mäder, K., 2005, Monitoring drug delivery processes by EPR and related techniques--principles and applications, *Advanced drug delivery reviews*, 57 (8), 1171-1190.
- Machlin, L. J. ve Bendich, A., 1987, Free radical tissue damage: protective role of antioxidant nutrients, *Faseb j*, 1 (6), 441-445.
- Maeda, H., Bharate, G. Y. ve Daruwalla, J., 2009, Polymeric drugs for efficient tumor-targeted drug delivery based on EPR-effect, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 71 (3), 409-419.
- Maier, R. D., 1980, [The detection of guaiacol glyceryl ether, a content of many sedatives and hypnotics in the Federal Republic of Germany], *Arch Toxicol*, 45 (2), 123-131.
- Malkin, V. G., Malkina, O. L. ve Salahub, D. R., 1993, Calculations of NMR shielding constants by uncoupled density functional theory, *Chemical Physics Letters*, 204 (1), 80-86.
- Malkin, V. G., Malkina, O. L., Casida, M. E. ve Salahub, D. R., 1994, Nuclear Magnetic Resonance Shielding Tensors Calculated with a Sum-over-States Density Functional Perturbation Theory, *Journal of the American Chemical Society*, 116 (13), 5898-5908.
- Mandal, S., Naskar, B., Modak, R., Sikdar, Y., Chatterjee, S., Biswas, S., Mondal, T. K., Modak, D. ve Goswami, S., 2015, Syntheses, crystal structures, spectral study and DFT calculation of three new copper(II) complexes derived from pyridoxal hydrochloride, N,N-dimethylethylenediamine and N,N-diethylethylenediamine, *Journal of Molecular Structure*, 1088, 38-49.
- Martin, C. B., Shi, X., Tsao, M.-L., Karweik, D., Brooke, J., Hadad, C. M. ve Platz, M. S., 2002, The Photochemistry of Riboflavin Tetraacetate and Nucleosides. A Study Using Density Functional Theory, Laser Flash Photolysis, Fluorescence, UV-Vis, and Time Resolved Infrared Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (39), 10263-10271.
- Narayana, B., Ashalatha, B. V., Vijaya Raj, K. K. ve Kumari, N. S., 2006, Synthesis of Some New 4-{2-[(Aryl)amino]-1,3-thiazol4-yl}benzene-1,2-diols as Possible

- Antibacterial and Antifungal Agents, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 181 (6), 1381-1389.
- Neese, F., 2001, Prediction of electron paramagnetic resonance g values using coupled perturbed Hartree–Fock and Kohn–Sham theory, *The Journal of Chemical Physics*, 115 (24), 11080-11096.
- Ölmez H. ve Yılmaz V. T., 2008, Anorganik Kimya Temel Kavramlar, Bursa, Marmara Kitap Merkezi Yayın ve Dağıtım Ltd. Şti., p.
- Panchenko, A., Dilger, H., Möller, E., Sixt, T. ve Roduner, E., 2004, In situ EPR investigation of polymer electrolyte membrane degradation in fuel cell applications, *Journal of Power Sources*, 127 (1), 325-330.
- Pandeya, S. N., Sriram, D., Nath, G. ve DeClercq, E., 1999, Synthesis, antibacterial, antifungal and anti-HIV activities of Schiff and Mannich bases derived from isatin derivatives and N-[4-(4'-chlorophenyl)thiazol-2-yl] thiosemicarbazide, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 9 (1), 25-31.
- Panicker, C. Y., Varghese, H. T., Ushakumari, L., Ertan, T., Yildiz, I., Granadeiro, C. M., Nogueira, H. I. S. ve Mary, Y. S., 2010, FT-IR, FT-Raman, SERS spectra and computational calculations of 4-ethyl-N-(2'-hydroxy-5'-nitrophenyl)benzamide, *Journal of Raman Spectroscopy*, 41 (4), 381-390.
- Pavan, F. R., da, S. M. P. I., Leite, S. R., Deflon, V. M., Batista, A. A., Sato, D. N., Franzblau, S. G. ve Leite, C. Q., 2010, Thiosemicarbazones, semicarbazones, dithiocarbazates and hydrazide/hydrazones: anti-Mycobacterium tuberculosis activity and cytotoxicity, *Eur J Med Chem*, 45 (5), 1898-1905.
- Pavlishchuk, V. V., 1995, Effect of the composition and topology of the coordination polyhedron on electron transfer in d9/d10 redox systems, *Theoretical and Experimental Chemistry*, 31 (1), 1-26.
- Poddel'sky, A. I., Cherkasov, V. K. ve Abakumov, G. A., 2009, Transition metal complexes with bulky 4,6-di-tert-butyl-N-aryl(alkyl)-o-iminobenzoquinonato ligands: Structure, EPR and magnetism, *Coordination Chemistry Reviews*, 253 (3), 291-324.
- Poonguzhali, E., Srinivasan, R., Venkatesan, R., Ravikumar, R. ve Rao, S., 2003, Variable temperature EPR study for confirming dynamic Jahn–Teller distortion in Cu(II) doped zinc ammonium phosphate hexahydrate, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, 1139-1146.
- Priebe, J. B., Karnahl, M., Junge, H., Beller, M., Hollmann, D. ve Brückner, A., 2013, Water Reduction with Visible Light: Synergy between Optical Transitions and Electron Transfer in Au-TiO₂ Catalysts Visualized by In situ EPR Spectroscopy, *Angewandte Chemie International Edition*, 52 (43), 11420-11424.
- Qian, S. Y. ve Buettner, G. R., 1999, Iron and dioxygen chemistry is an important route to initiation of biological free radical oxidations: an electron paramagnetic resonance spin trapping study, *Free Radical Biology and Medicine*, 26 (11), 1447-1456.
- R. Stewart ve K. Yates, 1958, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 6355.
- Raffi, J. ve Kent, M., 1996, Handbook of Food Analysis, Newyork, Marcel Dekker, p.
- Raffi, J., Yordanov, N. D., Chabane, S., Douifi, L., Gancheva, V. ve Ivanova, S., 2000, Identification of irradiation treatment of aromatic herbs, spices and fruits by electron paramagnetic resonance and thermoluminescence, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 56 (2), 409-416.
- Rastrelli, F. ve Bagno, A., 2009, Predicting the NMR Spectra of Paramagnetic Molecules by DFT: Application to Organic Free Radicals and Transition-Metal Complexes, *Chemistry – A European Journal*, 15 (32), 7990-8004.

- Rastrelli, F. ve Bagno, A., 2010, Predicting the ^1H and ^{13}C NMR spectra of paramagnetic Ru(III) complexes by DFT, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 48 (S1), S132-S141.
- Robinson, R. E., Cummings, W. B. ve Deffenbaugh, E. R., 1977, Effectiveness of guaifenesin as an expectorant: a cooperative double-blind study, p.
- Sakac, V. ve Sakac, M., 2000, [Free oxygen radicals and kidney diseases--part I], *Med Pregl*, 53 (9-10), 463-474.
- Sakaguchi, U. ve Addison, A. W., 1979, Spectroscopic and redox studies of some copper(II) complexes with biomimetic donor atoms: implications for protein copper centres, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (4), 600-608.
- Sayin, U., Türkkan, E., Dereli, Ö., Yüksel, H. ve Birey, M., 2010, EPR study of gamma-irradiated single crystal 4-phenylsemicarbazide, *Radiation Physics and Chemistry*, 79 (8), 863-869.
- Sayin, U., Dereli, Ö., Türkkan, E., Yüksel, H. ve Birey, M., 2011, EPR study of gamma irradiated 2,5-di-tert-butyl-hydroquinone single crystals, *Radiation Physics and Chemistry*, 80 (1), 38-43.
- Sayin, U., Dereli, Ö. ve Türkkan, E., 2012, Effects of gamma irradiation on the single crystal ergosterol: An EPR study, *Journal of Molecular Structure*, 1007, 179-184.
- Schreckenbach, G. ve Ziegler, T., 1995, Calculation of NMR Shielding Tensors Using Gauge-Including Atomic Orbitals and Modern Density Functional Theory, *The Journal of Physical Chemistry*, 99 (2), 606-611.
- Sebastiani, D. ve Rothlisberger, U., 2004, Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shifts from Hybrid DFT QM/MM Calculations, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (9), 2807-2815.
- Sharma, M. K. ve Buettner, G. R., 1993, Interaction of vitamin C and vitamin E during free radical stress in plasma: An ESR study, *Free Radical Biology and Medicine*, 14 (6), 649-653.
- Shiyamala, C., Venkatesan, R. ve Rao, S., 2003, Single crystal EPR studies of Cu(II) doped in cadmium sodium sulphate hexahydrate: a case of low hyperfine coupling constant, *Solid State Communications*, 128, 137-142.
- Silfvast, W. T., 2004, Laser Fundamentals, U.K., Cambridge University Press., p.
- Sittig, M., 1985, Handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogens.
- Skelly, D. W., Hayes, R. G. ve Hamill, W. H., 1965, Paramagnetic Resonance of Alkyl Radicals from Dissociative Electron Attachment in γ -Irradiated Organic Glass, *The Journal of Chemical Physics*, 43 (8), 2795-2798.
- Smith, T. D. ve Pilbrow, J. R., 1974, The determination of structural properties of dimeric transition metal ion complexes from epr spectra, *Coordination Chemistry Reviews*, 13 (2), 173-278.
- Spadavecchia, C., Stucki, F., Moens, Y. ve Schatzmann, U., 2002, Anaesthesia in horses using halothane and intravenous ketamine-guaiphenesin: a clinical study, *Veterinary Anaesthesia and Analgesia*, 29 (1), 20-28.
- Spartan08, 2008. Irvine, CA 92612 USA, Wavefunction Inc.
- Stankowski, J., Kahol, P. K., Dalal, N. S. ve Moodera, J. S., 1987, Possible Josephson oscillations spectra and electron paramagnetic resonance of Cu^{2+} in Y-Ba-Cu-O, *Physical Review B*, 36 (13), 7126-7128.
- Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F. ve Frisch, M. J., 1994, Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using

- Density Functional Force Fields, *The Journal of Physical Chemistry*, 98 (45), 11623-11627.
- Sun, Y.-X., Hao, Q.-L., Lu, L.-D., Wang, X. ve Yang, X.-J., 2010, Vibrational spectroscopic study of o-, m- and p-hydroxybenzylideneaminoantipyrines, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75 (1), 203-211.
- Sundaraganesan, N., Kalaichelvan, S., Meganathan, C., Joshua, B. D. ve Cornard, J., 2008, FT-IR, FT-Raman spectra and ab initio HF and DFT calculations of 4-N,N'-dimethylamino pyridine, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71 (3), 898-906.
- Symons R., 1978, Chemical and Biochemical Aspects Electron Spin Resonance Spectroscopy, *England*, Van Nostrand Reinhold Company Ltd, p. 190.
- Şahin, Z. S., 2012, Bazı Schiff Bazı İçeren Organik Bileşiklerin Kristalografik ve Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle Yapı Analizi, Doktora Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun.
- Tachikawa, H. ve Kawabata, H., 2003, Ab-initio DFT study on the mechanism of the electron conductivity of molecular devices composed of indium atoms and C[double bond, length as m-dash]O carbonyl compounds, *Journal of Materials Chemistry*, 13 (6), 1293-1297.
- Talbi, S., Raffi, J., Aréna, S., Colombani, J., Piccerelle, P., Prinderre, P. ve Dolo, J. M., 2004, EPR study of gamma induced radicals in amino acid powders, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60 (6), 1335-1341.
- Tarasconi, P., Capacchi, S., Pelosi, G., Cornia, M., Albertini, R., Bonati, A., Dall'Aglio, P. P., Lunghi, P. ve Pinelli, S., 2000, Synthesis, spectroscopic characterization and biological properties of new natural aldehydes thiosemicarbazones, *Bioorg Med Chem*, 8 (1), 157-162.
- Tasdemir, H. U., Sayin, U., Türkkan, E. ve Ozmen, A., 2016a, EPR investigation of gamma irradiated single crystal guaifenesin: A combined experimental and computational study, *Radiation Physics and Chemistry*, 121, 61-68.
- Tasdemir, H. U., Türkkan, E., Sayin, U. ve Ozmen, A., 2016b, EPR study of gamma-irradiated 2-Bromo-4'-methoxyacetophenone single crystals, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 1-9.
- Taşdemir, H. U., 2010, Bazı Moleküllerin NMR Parametrelerinin HF POST HF ve DFT Metotları İle Hesaplanması, Yüksek lisans, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 105.
- Thorn H. Dunning, J., 1988, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *J. Chem. Phys.*, 90 (2), 1007-1023.
- Tunalı, N. K. ve Özkar, S., 2007, Anorganik Kimya, *Ankara*, Gazi Kitabevi, p. 490.
- Türkkan, E., Sayin, U., Erbilin, N., Pehlivanoglu, S., Erdogan, G., Tasdemir, H. U., Saf, A. O., Guler, L. ve Akgemci, E. G., 2017, Anticancer, antimicrobial, spectral, voltammetric and DFT studies with Cu(II) complexes of 2-hydroxy-5-methoxyacetophenone thiosemicarbazone and its N(4)- substituted derivatives, *Journal of Organometallic Chemistry*, 831, 23-35.
- Uma, V., Kanthimathi, M., Weyhermuller, T. ve Nair, B. U., 2005, Oxidative DNA cleavage mediated by a new copper (II) terpyridine complex: Crystal structure and DNA binding studies, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99 (12), 2299-2307.

- Ushakumari, L., Varghese, H. T., Panicker, C. Y., Ertan, T. ve Yildiz, I., 2008, Vibrational spectroscopic studies and DFT calculations of 4-fluoro-N-(2-hydroxy-4-nitrophenyl)benzamide, *Journal of Raman Spectroscopy*, 39 (12), 1832-1839.
- Valko, M., Izakovic, M., Mazur, M., Rhodes, C. J. ve Telser, J., 2004, Role of oxygen radicals in DNA damage and cancer incidence, *Molecular and Cellular Biochemistry*, 266 (1), 37-56.
- Vugman, N. V., Rossi, A. M. ve Rigby, S. E. J., 1995, EPR dating CO₂⁻ sites in tooth enamel apatites by ENDOR and triple resonance, *Applied Radiation and Isotopes*, 46 (5), 311-315.
- Wawrose, S. F., Tami, T. A. ve Amoils, C. P., 1992, The role of guaifenesin in the treatment of sinonasal disease in patients infected with the human immunodeficiency virus (HIV), *Laryngoscope*, 102 (11), 1225-1228.
- Weil, J. A., Bolton, J. R. ve Wertz, J. E., 1993, Electron Paramagnetic Resonance, *Canada*, p. 576.
- Weissman, S., Townsend, J., Paul, G. ve Pake, G., 1953, *J.Chem.Phys.*, 21, 2227.
- Wu, X., Chen, H., Chen, X. ve Hu, Z., 2003, Determination of paeonol in rat plasma by high-performance liquid chromatography and its application to pharmacokinetic studies following oral administration of Moutan cortex decoction, *Biomedical Chromatography*, 17 (8), 504-508.
- Xie, L., Wu, Y., Yi, W., Zhu, L., Xiang, J. ve He, W., 2013, Gold-catalyzed hydration of haloalkynes to α -halomethyl ketones, *J Org Chem*, 78 (18), 9190-9195.
- Yakovlev, A. L., Shubin, A. A., Zhidomirov, G. M. ve van Santen, R. A., 2000, DFT study of oxygen-bridged Zn²⁺ ion pairs in Zn/ZSM-5 zeolites, *Catalysis Letters*, 70 (3), 175-181.
- Yerli, Y., Köksal, F. ve Karadağ, A., 2003, EPR of Cu²⁺ and VO²⁺ in a cobalt saccharin complex, [Co(sac) 2 (H₂O) 4].2H₂O, single crystals, *Solid State Sciences*, 5 (9), 1319-1323.
- Yordanov, N. D. ve Mladenova, R., 2004, EPR study of free radicals in bread, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 60 (6), 1395-1400.
- Yordanov, N. D., Lagunov, O. ve Dimov, K., 2009, EPR spectra induced by gamma-irradiation of some dry medical herbs, *Radiation Physics and Chemistry*, 78 (4), 277-280.
- Yoshida, H., Inagaki, T., Miura, K., Inaba, M. ve Ogumi, Z., 2003, Density functional theory calculation on the effect of local structure of doped ceria on ionic conductivity, *Solid State Ionics*, 160 (1), 109-116.
- Zavoisky, E., 1945, Spin magnetic resonance in paramagnetic substances, *J.Phys. (USSR)*, 9, 7-245.
- Zhang, J., Zhuang, L.-h. ve Wang, G.-w., 2009, 2-Bromo-1-(4-methoxy-phen-yl)ethanone, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 65 (Pt 9), o2245-o2245.
- Zhao, J.-X. ve Dai, B.-Q., 2004, DFT studies of electro-conductivity of carbon-doped boron nitride nanotube, *Materials Chemistry and Physics*, 88 (2), 244-249.
- Zhao, W., Richardson, J. S., Mombourquette, M. J. ve Weil, J. A., 1995, An in vitro EPR study of the free-radical scavenging actions of the lazaroid antioxidants U-74500A and U-78517F, *Free Radical Biology and Medicine*, 19 (1), 21-30.
- Ziegler, T. ve Rauk, A., 1977, On the calculation of bonding energies by the Hartree Fock Slater method, *Theoretica chimica acta*, 46 (1), 1-10.
- Ziegler, T., 1991, Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics, *Chemical Reviews*, 91 (5), 651-667.

Zimmermann, J. L. ve Rutherford, A. W., 1984, EPR studies of the oxygen-evolving enzyme of Photosystem II, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 767 (1), 160-167.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Halil Uğur Taşdemir
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Sivas 09.02.1983
Telefon : 05305616958
Faks :
e-mail : hutasdemi@konya.edu.tr

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Sivas Fen Lisesi, Merkez Sivas	2001
Üniversite	: Selçuk Üniveristesi Eğitim Fakültesi Fizik Eğitimi	2006
Yüksek Lisans	: Selçuk Üni. Fen. Bilimleri Ens O.F.M.A. A.B.D.	2010
Doktora	: Selçuk Ün. Fen Bil. Ens. Fizik A.B.D.	Devam ediyor

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2008	Selçuk Ün. Fizik Öğret.	Araş. Gör.

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

İngilizce
 ÜDS : 65
 KPDS :65

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

Doktora tezinden SCI ve SCI-Expanded veri tabanlarında taranan üç farklı dergide makale basılmıştır. 2-Brom-4'-metoksiasetofenon bileşiğinin EPR çalışmaları *Radiation Effects & Defects in Solids*, 2016,VOL. 171, NOS. 3–4, 214–222 dergisinde; Guaifenesin bileşiğinin EPR çalışmaları; *Radiation Physics and Chemistry*,121 (2016) 61–68 dergisinde; 2-hidroksi-5-metoksiasetofenon tiyosemikarbazon bakır kompleksi ve onun N(4) üzerinden türevlenen bileşiklerinin EPR çalışmaları ise *Journal of Organometallic Chemistry* 831 (2017) 23-35. dergisinde makale olarak basılmıştır. Ayrıca 2-Koloro-3',4'-dihidroksiasetofenon bileşiğinin EPR çalışmaları da EUROMAR 2015 kongresinde poster olarak sunulmuştur.