



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**BAZI BİYOLOJİK AKTİF MOLEKÜL LİGANDLARININ VE BU LİGANDLARLA
OLUŞAN METAL KOMPLEKSLERİNİN TİTREŞİMSSEL SPEKTRUMLARININ
DENEYSEL VE KUANTUM KİMYASAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Ayberk YILMAZ

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği Programı

Danışman

Prof.Dr. K. Gediz AKDENİZ

II. Danışman

Prof. Dr. Mehmet SOMER

Temmuz 2007

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**BAZI BİYOLOJİK AKTİF MOLEKÜL LİGANDLARININ VE BU LİGANDLARLA
OLUŞAN METAL KOMPLEKSLERİNİN TİTREŞİMSSEL SPEKTRUMLARININ
DENEYSEL VE KUANTUM KİMYASAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Ayberk YILMAZ

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği Programı

Danışman

Prof.Dr. K. Gediz AKDENİZ

II. Danışman

Prof. Dr. Mehmet SOMER

Temmuz 2007

İSTANBUL

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliği'nin T-778/2712205 numaralı projesi ve Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi Araştırma Fonu'nun 200606 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Zaman akışındaki değerleri yitirdiğinde
Hiçbirsey eskisi gibi olmadı
Her sona değerdı senle
Gücüm yetmedi, elimden hiçbirsey gelmedi
Bakakaldım sadece
Ölümün getirdiğı ayrılık
Aşkımızı sonsuz kıldı
Seni çok seviyorum birtanem
Her zaman kalbimdesin.Yaşayacaksın.

Bu gece gözlerine ayın doğmasını bekle
Yıldızlara uzan dokunmaya çalış
Dokunamadın diye üzölme onları seyretmekle yetin.
Benim sana ulaşamayıp özlemekle yetindiğim gibi.

“can canıma”, biricik aşkıma itafen ...

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim boyunca gösterdiği destek ve yardımlarından dolayı danışman hocam Prof.Dr.K.Gediz AKDENİZ'e, bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan, yönlendiren ve her zaman yardımını esirgemeyen değerli danışman hocam Prof.Dr. Mehmet SOMER'e en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu tez çalışması için gerekli temel bilginin bende oluşmasında katkı ve yardımlarını benden esirgememiş olan ve bu tezin yazılmasında yararlandığım yüksek lisans tezimin danışmanı Prof.Dr.Sevim AKYÜZ'e teşekkür ederim. Ayrıca doktora eğitimim boyunca gösterdikleri destek ve yardımlarından dolayı Prof.Dr.Zehra AKDENİZ ve Prof.Dr.Gönül BAŞAR'a teşekkür ederim.

Tanıdığım ilk günden beri her zaman yanımda olan ve her konuda yardımını aldığım değerli hocam Meriç BAKİLER'e ve arkadaşım Olcay'a teşekkürlerimi bir borç bilirim. Doktora çalışmam boyunca yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen Fatih Üniversitesinden değerli hocam Prof.Dr.Naz Mohammed AGH ATABAY'a teşekkürlerimi bir borç bilirim. Koç Üniversitesi'nde çalışmalarımı sürdürürken her zaman yardımlarını aldığım Durata hocaya ve Muharrem ustaya; arkadaşlarım Kaan'a, Kerem'e, Umut'a, Sinan'a, Selçuk'a, Atilla'ya, Aslı'ya ve İlkin'e çok teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmam süresince aynı odayı paylaşma şansı bulduğum, göstermiş olduğu yakınlık ve yardımlarından dolayı arkadaşım Fatma Aydoğmuş'a teşekkür ederim. Doktora tez çalışmam süresince yardımlarını ve ilgilerini esirgemeyen tüm İ.Ü. Fen Fakültesi Fizik Bölümündeki hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İstanbul Teknik Üniversitesinde kırmızı-altı spektrumlarının ölçümleri için tüm laboratuvar olanaklarını kullanmamızı sağlayan, göstermiş olduğu yakınlık ve yardımlarından dolayı Doç.Dr.Gültekin GÖLLER'e çok teşekkür ederim.

Her zaman benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ayberk YILMAZ
Temmuz, 2007

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	V
TABLO LİSTESİ	VII
SEMBOL LİSTESİ	IX
ÖZET	X
SUMMARY	XI
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	4
3. MALZEME VE YÖNTEM	6
3.1.MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ.....	6
3.2.KIRMIZI-ALTI SPEKTROSKOPİSİ.....	8
3.2.1.FOURIER TRANSFORM KIRMIZI-ALTI SPEKTROSKOPİSİ (FT-IR)	10
3.2.2.KIRMIZI-ALTI (IR) SPEKTROSKOPİSİNDE NUMUNE HAZIRLAMA TEKNİĞİ	12
3.3. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ.....	13
3.3.1.KLASİK GÖRÜŞ ALTINDA RAMAN OLAYI.....	15
3.3.2.KUANTUM MEKANİKSEL GÖRÜŞ ALTINDA RAMAN OLAYI.....	16
3.4.MOLEKÜLER TİTREŞİMLER.....	17
3.5. KOMPLEKSLER VE KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ	20

3.6. MOLEKÜLER SİMETRİ VE GRUP TEORİ	21
3.7. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAR	22
3.8. YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ (DFT)	24
3.9. BAZ KÜMELERİ	28
3.10. GEOMETRİ OPTİMİZASYONU	30
3.11. TİTREŞİM FREKANSLARI	33
3.12. İÇ KOORDİNATLAR, NORMAL KOORDİNATLAR VE POTANSİYEL ENERJİ DAĞILIMLARI.....	35
3.13. KULLANILAN PROGRAMLAR	37
3.13.1. GAUSSIAN PROGRAMI.....	37
3.13.2. SCALE 2.0 PROGRAMI.....	37
3.13.3. GAUSSDATA.....	38
3.13.4. PROFİL.....	38
3.13.5. TED.....	38
4. BULGULAR	39
4.1. 1,3-BİS(BENZİMİDAZİL)-2-TİYAPROPAN(L) LİGAND VE [Zn(L)X ₂] (X = Cl, Br, I) KOMPLEKSLERİ.....	39
4.2. [(μ ₂ -SCH ₂ CH ₂ NHNCC ₆ H ₄)PdCl] ₂ · C ₂ H ₅ OH KOMPLEKSİ.....	60
4.3. 2-BENZİMİDAZOLPROPİYONİK ASİT MOLEKÜLÜ VE Zn(2-BENZİMİDAZOLPROPİYONİK ASİT) ₂ Cl ₂ KOMPLEKSİ.....	81
4.4. 6-MERKAPTOPURİN(6-mp) MOLEKÜLÜ VE Pd(6-Hmp) ₂ Cl ₂ KOMPLEKSİ.....	91
4.5. İSONİYAZİD(INH) MOLEKÜLÜ VE Cu(INH)Cl ₂ HCl KOMPLEKSİ	107
4.6. NİKETAMİD MOLEKÜLÜ	126
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	136

5.1. 1,3-BİS(BENZİMİDAZİL)-2-TİYAPROPAN(L) LİGAND VE [Zn(L)X ₂] (X = Cl, Br, I) KOMPLEKSLERİ	136
5.2. [(μ ₂ -SCH ₂ CH ₂ NHNCC ₆ H ₄)PdCl] ₂ · C ₂ H ₅ OH KOMPLEKSİ.....	139
5.3. 2-BENZİMİDAZOLPROPİYONİK ASİT MOLEKÜLÜ VE Zn(2-BENZİMİDAZOLPROPİYONİK ASİT) ₂ Cl ₂ KOMPLEKSİ	142
5.4. 6-MERKAPTOPURİN(6-mp) MOLEKÜLÜ VE Pd(6-Hmp) ₂ Cl ₂ KOMPLEKSİ	144
5.5. İSONİYAZİD(INH) MOLEKÜLÜ VE Cu(INH)Cl ₂ HCl KOMPLEKSİ	145
5.6. NİKETAMİD MOLEKÜLÜ	147
KAYNAKLAR	149
ÖZGEÇMİŞ	157

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1.	: Fourier Transform Kırmızı-Altı spektrometresi.....	12
Şekil 3.2.	: FT-Raman spektrometresi.....	14
Şekil 3.3.	: Raman olayının şematik olarak gösterimi.....	17
Şekil 3.4.	: (CH ₂) molekülündeki gerilme ve bükülme titreşim biçimleri...	19
Şekil 3.5.	: Florür molekülü ve uygulanan simetri işlemi.....	21
Şekil 3.6.	: DFT hesaplamasının şematik gösterimi.....	27
Şekil 3.7.	: İki atomlu molekül için potansiyel enerji yüzeyi.....	30
Şekil 3.8.	: İki atomlu molekül için geometri optimizasyonunun şematik gösterimi.....	32
Şekil 4.1.	: 1,3-bis(benzimidazil)-2-tiyapropan (L) ligand'ın optimize geometrisi.....	40
Şekil 4.2.	: Zn(L)Cl ₂ kompleksinin optimize geometrisi.....	41
Şekil 4.3.	: Benzetim spektrumları (a) [Zn(L)Cl ₂] için IR spektrumu (b) Ligand için IR spektrumu (c) Zn(L)Cl ₂ için Raman spektrumu (d) Ligand için Raman spektrumu.....	55
Şekil 4.4.	: Ligand ve [Zn(L)Cl ₂] için 3500-400 cm ⁻¹ bölgesindeki IR spektrumları.....	56
Şekil 4.5.	: 600-170 cm ⁻¹ bölgesindeki IR spektrumları (a) Ligand, (b)[Zn(L)Cl ₂], (c) [Zn(L)Br ₂], and (d) [Zn(L)I ₂].....	57
Şekil 4.6.	: 3200-2850 cm ⁻¹ bölgesindeki Raman spektrumları (a) Ligand, (b) [Zn(L)Cl ₂], (c) [Zn(L)Br ₂], (d) [Zn(L)I ₂].....	58
Şekil 4.7.	: 1700-32 cm ⁻¹ bölgesindeki Raman spektrumları (a) Ligand, (b) [Zn(L)Cl ₂], (c) [Zn(L)Br ₂], (d) [Zn(L)I ₂].....	59
Şekil 4.8.	: [(μ ₂ -SCH ₂ CH ₂ NHNCC ₆ H ₄)PdCl] ₂ · C ₂ H ₅ OH kompleksinin optimize geometrisi.....	61
Şekil 4.9.	: [(μ ₂ -SCH ₂ CH ₂ NHNCC ₆ H ₄)PdX] ₂ için 550-0 cm ⁻¹ bölgesindeki IR benzetim spektrumları (a) DFT/B3LYP metodu ve 3-21G baz kümesi, X=Cl (b) DFT/B3LYP metodu ve LANL2DZ baz kümesi, X=Cl (c) DFT/B3LYP metodu ve LANL2DZ baz kümesi, X=F (d) DFT/B3LYP metodu ve LANL2DZ baz kümesi, X=Br.....	77
Şekil 4.10.	: [(μ ₂ -SCH ₂ CH ₂ NHNCC ₆ H ₄)PdCl] ₂ için 3500-600 cm ⁻¹ bölgesindeki Raman spektrumu.....	78
Şekil 4.11.	: [(μ ₂ -SCH ₂ CH ₂ NHNCC ₆ H ₄)PdCl] ₂ için 1700-600 cm ⁻¹ bölgesindeki IR spektrumu.....	79
Şekil 4.12.	: [(μ ₂ -SCH ₂ CH ₂ NHNCC ₆ H ₄)PdCl] ₂ için 600-165 cm ⁻¹ bölgesindeki IR spektrumu.....	79
Şekil 4.13.	: [(μ ₂ -SCH ₂ CH ₂ NHNCC ₆ H ₄)PdCl] ₂ için 600-155 cm ⁻¹ bölgesindeki Raman spektrumu.....	80
Şekil 4.14.	: 2-Benzimidazolepropiyonik asit molekülünün optimize geometrisi.....	82

Şekil 4.15.	: Benimidazolepropiyonik asit molekülü için (a) Raman ve (b) IR benzetim spektrumları.....	88
Şekil 4.16.	: Benimidazolepropiyonik asit molekülü için (a) Raman ve (b) IR spektrumları.....	89
Şekil 4.17.	: Zn(2-Benimidazolepropiyonik asit) ₂ Cl ₂ kompleksi için 600-200 cm ⁻¹ bölgesindeki (a) Raman ve (b) IR spektrumları.....	90
Şekil 4.18.	: 6-Mercaptopurin molekülünün optimize geometrisi.....	92
Şekil 4.19.	: Pd(6-mp) ₂ 2H ₂ O ve Pt(6-mp) ₂ 2H ₂ O komplekslerinin optimize geometrisi.....	93
Şekil 4.20.	: 6-Mercaptopurin molekülü için (a) Raman ve (b) IR benzetim spektrumları.....	104
Şekil 4.21.	: 6-Mercaptopurin molekülü için deneysel (a) Raman ve (b) IR spektrumları.....	105
Şekil 4.22.	: Pd(6-Hmp) ₂ Cl ₂ kompleksinin deneysel (a) Raman (düz çizgi: Pd(6-Hmp) ₂ Cl ₂ kompleksi, kesikli çizgi: 6-Mercaptopurin molekülü) ve (b) IR spektrumları.....	106
Şekil 4.23.	: Dimer isoniyazid molekülünün optimize geometrisi.....	109
Şekil 4.24.	: İsoniyazid molekülünün optimize geometrisi	109
Şekil 4.25.	: Cu(INH)Cl ₂ H kompleksinin optimize geometrisi.....	110
Şekil 4.26.	: Cu(INH)Cl ₂ H kompleksine ait IR benzetim spektrumu.....	122
Şekil 4.27.	: İsoniyazid molekülüne ait IR spektrumu.....	123
Şekil 4.28.	: 2000-400 cm ⁻¹ aralığındaki IR spektrumu (a) Cu(INH)Cl ₂ HCl kompleksine ait (b) İsoniazid molekülüne ait.....	124
Şekil 4.29.	: 400-200 cm ⁻¹ aralığındaki Cu(INH)Cl ₂ HCl kompleksine ait IR spektrumu.....	124
Şekil 4.30.	: Niketamid molekülünün optimize geometrisi.....	127
Şekil 4.31.	: Niketamid molekülü için (a) Raman ve (b) IR benzetim spektrumları.....	134
Şekil 4.32.	: Niketamid molekülü için deneysel (a) Raman ve (b) IR spektrumları.....	135

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1.	: Simetri elemanları ve simetri işlemlerinin kısa açıklaması.....	22
Tablo 4.1.	: 1,3-bis(benzimidazol-2-yl)-2-tiyapropan (L) ligand ve $Zn(L)Cl_2$ kompleksinin optimize geometri parametreleri.....	42
Tablo 4.2.	: 1,3-bis(2-benzimidazol-2-yl)-2-tiyapropan ligandına ait hesaplanan dalgasayıları ve toplam enerji dağılımları (TED) sonuçları.....	49
Tablo 4.3.	: $[Zn(1,3bis(benzimidazol-2-yl)-2-tiyapropan)Cl_2]$ metal kompleksi için hesaplanan dalgasayıları ve toplam enerji dağılımları (TED) sonuçları.....	52
Tablo 4.4.	: $[(\mu_2-SCH_2CH_2NHNCC_6H_4)PdCl]_2$ kompleksinin optimize geometri parametreleri.....	62
Tablo 4.5.	: $[(\mu_2-SCH_2CH_2NHNCC_6H_4)PdCl]_2$ kompleksinin deneysel ve hesaplanan titreşim dalgasayıları değerleri ve titreşim kiplerinin toplam enerji dağılımları (TED)	67
Tablo 4.6.	: $[(\mu_2-SCH_2CH_2NHNCC_6H_4)PdX]_2 \cdot C_2H_5OH$ ($X=Cl,F,Br$) hesaplanan titreşim dalgasayıları değerleri ve titreşim kiplerinin toplam enerji dağılımları (TED).....	72
Tablo 4.7.	: 2-Benzimidazolpropiyonik asit molekülünün optimize geometri parametreleri.....	83
Tablo 4.8.	: 2-Benzimidazolpropiyonik asit molekülünün hesaplanan ölçeklendirilmiş titreşim dalgasayıları değerleri ve titreşim kiplerinin toplam enerji dağılımları (TED).....	85
Tablo 4.9.	: 6-Merkaptopurin molekülünün optimize geometri parametreleri.....	94
Tablo 4.10.	: 6-Merkaptopurin molekülü için deneysel ve teorik titreşim dalgasayıları, toplam enerji dağılımı (TED) değerleri.....	96
Tablo 4.11.	: $M(6-mp)_22H_2O$ ($M=Pd,Pt$) komplekslerinin optimize geometri parametreleri.....	99
Tablo 4.12.	: $M(6-mp)_22H_2O$ ($M=Pd,Pt$) komplekslerinin $463-30\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki teorik titreşim dalgasayıları, toplam enerji dağılımı (TED) değerleri.....	102
Tablo 4.13.	: İsoniyazid molekülü (INH) ve dimer isoniyazid molekülünün optimize geometri parametreleri.....	111
Tablo 4.14.	: $Cu(INH)Cl_2 \cdot H$ kompleksinin optimize geometri parametreleri.....	114
Tablo 4.15.	: İsoniyazid molekülünün hesaplanan dalgasayıları, deneysel dalgasayıları ve titreşim kiplerinin toplam enerji dağılımları (TED) değerleri.....	116

Tablo 4.16.	: Cu(INH)Cl ₂ H kompleksi için deneysel dalgasayıları, hesaplanan dalgasayıları ve titreşim kiplerinin toplam enerji dağılımları (TED) değerleri	119
Tablo 4.17.	: Dimer isoniyazid molekülü için B3LYP/6-31++G(d,p) hesaplaması ile elde teorik dalga sayıları ve titreşim kiplerinin toplam enerji dağılımları (TED) değerleri (NH ₂ , C=O ve CN bağ gerilmeleri titreşimleri ve NH ₂ makas hareketi için)	121
Tablo 4.18.	: İsoniyazid molekülü ve Cu(INH)Cl ₂ HCl kompleksinin IR spektrumlarından elde edilen deneysel dalgasayılarının karşılaştırılması.....	125
Tablo 4.19.	: Niketamid molekülünün optimize geometri parametreleri.....	128
Tablo 4.20.	: Niketamid molekülü için deneysel ve hesaplanan titreşim dalgasayıları, toplam enerji dağılımı (TED) değerleri	130

SEMBOL LİSTESİ

R	: bağ uzunluğu (Angström)
A	: bağ açısı (derece)
D	: dihedral açı (derece)
v	: bağ gerilmesi
τ	: torsiyon
δ	: düzlem içi açı bükülmesi
γ	: düzlem dışı açı bükülmesi
ρ	: salıma (rocking)
ω	: sallanma (twisting)
s	: simetrik
as	: antisimetrik

ÖZET

BAZI BİYOLOJİK AKTİF MOLEKÜL LİGANDLARININ VE BU LİGANDLARLA OLUŞAN METAL KOMPLEKSLERİNİN TİTREŞİMSSEL SPEKTRUMLARININ DENEYSEL VE KUANTUM KİMYASAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Çalışmanın amacı, 3-bis(2-benzimidazil)-2-tiyapropan, 2-benzimidazolpropiyonik asit, 6-merkaptopurin, isoniyazid, niketamid biyolojik aktif ligand moleküllerinin ve $Zn[1,3-bis(2-benzimidazil)-2-tiyapropan]Cl_2$, $[(\mu_2-SCH_2CH_2NHNCC_6H_4)PdCl]_2 \cdot C_2H_5OH$, $Zn(2-benzimidazolpropiyonik\ asit)_2Cl_2$, $Pd(6-Hmerkaptopurin)_2Cl_2$, $Cu(isoniyazid)Cl_2$ metal komplekslerinin titreşim frekanslarını ve kiplerini saptamaktır.

Bu çalışmada, biyolojik aktif ligand moleküllerin ve metal koplekslerinin optimize geometrileri ve titreşim frekasları DFT/B3LYP teori düzeyinde çeşitli baz kümeleri ile 6-31+G(d,p), LANL2DZ ve Z3PolX Gaussian 03 programında hesaplandı. Tüm hesaplamalarda önce biyolojik aktif ligand moleküllerin ve metal koplekslerinin optimize geometrileri saptandı. Daha sonra frekans hesaplamaları yapıldı. Moleküllerin ve komplekslerin titreşim kiplerini belirlemek için toplam enerji dağılımı (TED) hesaplamaları Scale2 programı yardımıyla yapıldı.

Çalışmanın deneysel kısmında öncelikle örneklerin FT-IR spektrumları ATR, KBr ve polietilen disk metodları kullanılarak kaydedildi. Toz halindeki örneklerin FT-Raman spekturumları payreks tüplere konularak kaydedildi.

Daha sonra hesaplanan dalgasayıları deneysel dalgasayılarıyla karşılaştırıldı. Sonuçlar deneysel dalgasayılarıyla hesaplanan dalgasayılarının uyum içinde olduğunu gösterdi.

SUMMARY

VIBRATIONAL SPECTROSCOPIC INVESTIGATIONS ON SOME BIOLOGICAL ACTIVE LIGAND MOLECULES AND THEIR METAL COMPLEXES BY EXPERIMENTAL AND QUANTUM CHEMICAL METHODS

The aim of this study is to determine the vibrational frequencies and modes of 3-bis(2-benzimidazolyl)-2-thiapropane, 2-benzimidazolepropionic acid, 6-mercaptopurine, isoniazide, nicetamide biological active ligand molecules and $\text{Zn}[1,3\text{-bis}(2\text{-benzimidazolyl})\text{-2-thiapropane}]\text{Cl}_2$, $[(\mu_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{NHCC}_6\text{H}_4)\text{PdCl}]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Zn}[2\text{-benzimidazolepropionic acid}]\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(6\text{-Hmercaptopurine})_2\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{isoniazide})\text{Cl}_2$ metal complexes .

In this study, the optimized geometry and the vibrational frequencies of the biological active ligand molecules and the metal complexes were calculated at DFT/B3LYP theory level with various basis sets 6-31+G(d,p), LANL2DZ and Z3PolX by using Gaussian 03 program. In all of the calculations, at first the optimized geometry of the molecules and the complexes were obtained. Then the frequency calculations were performed. In order to determine the vibrational modes of the molecules and the complexes, total energy distribution (TED) calculations were performed with the help of Scale 2.0 program.

In the experimental part of this study, first of all FT-IR spectra of the samples were recorded on by using ATR, KBr and polyethylene pellet methods. FT-Raman spectra were obtained from powdered samples placed in a Pyrex tube.

Then the calculated wavenumbers were compared with the experimental wavenumbers. The results showed that the calculated and experimental wavenumbers were in good agreement.

1. GİRİŞ

Günümüzde antibakteriyel ve antifungal özellikler gösteren yeni biyolojik aktif moleküllerin sentezlenmesi oldukça önem kazanmıştır. Benzimidazol molekülünün antibakteriyel ve antifungal özellikler gösterdiği daha önce yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir [1,2,3]. Bu yüzden benzimidazol türevlerinin geçiş elementleri ile yaptığı komplekslerin incelenmesi de ayrı bir önem kazanmıştır [4]. 1,2-bis-(2-benzimidazol-2-yl)-1,2 etandiyol, 1,3-bis(2-benzimidazol-2-yl)-2-tiyapropan ve 1,5-bis(2-benzimidazol-2-yl)-3-tiyapentan ligandlarının güçlü antimikrobiyal, antibakteriyel ve antifungal özellikler gösterdiği bilinmektedir [5]. Fatih Üniversitesi İnorganik Labratuvarlarında sentezlenen 1,3-bis(2-benzimidazol-2-yl)-2-tiyapropan (L) ligandı ve $[Zn(L)X_2]$ kompleksinin titreşim spektrumlarının incelendiği çalışmalar yapılmıştır [6,7]. Bu tezde ise 1,3-bis(2-benzimidazol-2-yl)-2-tiyapropan (L) ligandı ve $[Zn(L)Cl_2]$ kompleksine ait titreşim spektrumları hem teorik hem de deneysel olarak incelenmiş ve titreşim kipleri belirlenmiştir.

Yine Fatih Üniversitesi İnorganik Labratuvarlarında sentezlenmiş olan $[(\mu_2-CH_2CH_2NHNCC_6H_4) PdCl]_2 \cdot C_2H_5OH$ kompleksi incelemiş, bu komplekse ait yapının X-ışını difraksiyonu ile belirlendiği [8] ve bu kompleksin titreşim spektrumunun deneysel olarak incelendiği [9] çalışmalar yapılmıştır. Bu tezde ise bu komplekse ait titreşim spektrumu hem teorik hem de deneysel olarak incelenmiştir.

Ayrıca bu tezde literatürde rastlamadığımız 2-Benzimidazol propiyonik asit (L) ligandı ve onun $[Zn(L)_2Cl_2]$ kompleksinin titreşim spektrumları da teorik ve deneysel olarak incelenmiştir.

Bu tezde ele aldığımız merkaptopurin molekülü tümör büyümesini engellediği için biyomedikal alanında önemli bir ilgiye sahiptir [10] ve konvensiyonel kemoterapi tedavilerinde kullanılmaktadır [11,12,13,14,15]. Bu nedenle merkaptopurin

molekölünün komplekslerinin kemoterapik aktiviteleri üzerine çok sayıda çalışmalar yapılmıştır [16,17,18,19,20]. Merkaptopurin molekülünün yapısı X-ışını kırınım metoduyla belirlenmiştir [21,22]. Ayrıca serbest molekülün titreşim spektrumunun incelenmesi üzerine yapılmış teorik normal koordinat analizi çalışması ve kuantum kimyasal hesaplamalar mevcuttur [23,24]. Deneysel olarak Raman ve kırmızı-altı (IR) spektrumları incelenmiş ve Pt ve Pd kompleksleri üzerine çalışmalar yapılmıştır [25,26]. Bu tezde merkaptopurin molekülünün $\text{Pd(6-mp)}_2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Pt(6-mp)}_2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin titreşim spektrumları teorik olarak incelenmiş ve titreşim kipleri belirlenmiştir. Elde edilen bu bilgiler ışığında $\text{Pd(6-Hmp)}_2\text{Cl}_2$ kompleksinin titreşim spektrumları da yorumlanmıştır.

İsoniyazid (INH) molekülü dünyada hala en bulaşıcı hastalık olarak görülen tüberküloz hastalığının tedavisinde ilk sırada kullanılan bir ilaçtır [27]. Son zamanlarda İsoniyazid molekülünün titreşim spektrumunun teorik ve deneysel olarak incelendiği çalışmalar yapılmıştır [28,29,30,31]. Cu iyonunun isoniyazidin tüberküloz tedavisinde vitro aktivitesini arttırdığı bilinmektedir [32]. Bu nedenle isoniyazidin bakır kompleksinin mikobakteriyal özelliğinin önemli olacağı düşünülmektedir [33]. $\text{Cu(INH)Cl}_2 \cdot \text{HCl}$ kompleksinin yapısı X-ışını difraksiyonu metoduyla belirlenmiştir [34]. Bu tezde ise isoniyazid molekülü gözden geçirilmiş ve $\text{Cu(INH)Cl}_2 \cdot \text{HCl}$ kompleksinin titreşim spektrumları hem teorik hem de deneysel olarak incelenerek titreşim kipleri belirlenmiştir.

Niketamid molekülü solunum ve dolaşım analeptiği olarak kullanılmaktadır. Solunum ve kalp-damar merkezleri üzerinde uyarıcı etkileri vardır [35,36]. Bu tezde niketamid molekülünün titreşim spektrumu hem teorik hem de deneysel olarak incelenmiş ve titreşim kipleri belirlenmiştir.

Bu tezde serbest ve kompleks yapıdaki moleküllerin kip ve dalgasayıları Gaussian03 programıyla [37] hesaplanmıştır. Titreşim kipleri toplam enerji dağılımlarına (TED) [38,39] bakılarak belirlenmiştir. TED değerlerinin hesaplanmasında ve dalgasayılarının ölçeklendirilmesin için ölçeklendirilmiş kuantum mekaniği (SQM) yönteminin uygulanmasında Scale2 paket programı [40,41,42] kullanılmıştır. Teorik IR ve Raman

benzetim spektrumları ise Profil programıyla çizdirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, deneysel IR ve Raman spektrumları ile karşılaştırılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

Biyolojik moleküllerin farmakolojik aktiviteleri, doğrudan uzaysal yapılarına bağlıdır [43]. Titreşim spektroskopisi biyolojik aktif moleküllerin yapı analizlerinde kullanılır.

Kırmızı-altı spektroskopisi, maddenin kırmızı-altı ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş bir spektroskopi dalıdır. Kırmızı-altı spektroskopisi yöntemi ile moleküllerin titreşim enerji geçişleri incelenir. Kırmızı-altı spektroskopisi ile frekans, şiddet ve band yarı genişliği değişimleri incelenerek biyolojik aktif moleküllerin yapıları ve konformasyonları incelenir [43,44,45].

Raman spektroskopisinde madde üzerine görünür veya mor-üstü bölgeden maddenin soğurmadığı tek frekanslı bir elektromanyetik dalga ışınlanır. Daha sonra madde ile bu elektromanyetik dalganın etkileşimi sonucunda saçılan elektromagnetik dalga incelenir. Raman spektroskopisi kırmızı-altı spektroskopisi gibi moleküllerin titreşim enerji seviyeleri arasındaki enerji farklarına dayanır. Bu yüzden Raman spektroskopisi, molekülün titreşim enerji geçişlerini incelemede kırmızı-altı spektroskopisi tekniğinin tamamlayıcısıdır [44,46].

Bilgisayar destekli kuantum kimyasal hesaplar teorik kimyanın bir dalıdır. En önemli amacı moleküllerin toplam enerji, dipol moment, optimize geometri ve titreşim dalgasayıları gibi özelliklerinin hesaplanacağı verimli programların oluşturulmasını sağlamaktır. Bu tür hesaplamaların temelini kuantum mekaniği oluşturur. Bilgisayar destekli kuantum kimyasal hesaplarda çeşitli metodlar kullanılarak ve yaklaşımlar yapılarak zamandan bağımsız Shrödinger ifadesi çözülür. En çok kullanılan metodlardan birisi yoğunluk fonsiyon teorisidir (DFT) [47].

Moleküllerin titreşimlerinin incelenmesinde yapılan hesaplamalarda anharmonikliğin ihmal edilmesi ve baz kümelerinin yetersizliğinden dolayı hesaplanan dalgasayıları, deneysel dalgasayılarından genelde daha yüksek değerlerde çıkmaktadır. Bu yüzden hesaplamalar sonucu elde edilen dalgasayıları ölçeklendirilir. Bunun için en çok kullanılan metodlardan birisi ölçeklendirilmiş kuantum mekaniksel (SQM) kuvvet alanı yöntemidir [43,48]. Bu yöntemde, kimyasal tipine göre iç koordinatlar değişik gruplara ayrılır ve her bir gruba bir ölçeklendirme çarpanı uygulanır [43,49,50]. Köşegen kuvvet sabitleri iç koordinatlarla ilişkili olan çarpanlar tarafından ölçeklendirilir. Köşegen olmayan kuvvet sabitleri ilişkili ölçeklendirme çarpanlarının geometrik ortalaması ile ölçeklendirilir

Molekülün normal kiplerinin karakterize edilmesinde potansiyel enerji dağılımlarından (PED) yararlanılır. Bunun yanında kiplerin karakterize edilmesinde toplam enerji dağılımları (TED) da kullanılır [38,39]. TED'in, kiplerin karakterize edilmesinde PED'den daha iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1.MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ [43,44,51,52,53,54]

Molekül veya molekül sistemleri, iki veya daha fazla atomun bir araya gelerek kararlı bir yapı meydana getirmesi ile oluşur. Moleküler spektroskopi moleküllerin elektromanyetik dalgayla etkileşmesini inceler. Molekülün enerjisi etkileştiği elektromanyetik dalgayı soğurması ve yayınlaması ile değişir. Bu tür etkileşmelerin bize sağladığı deneysel veriler molekül tarafından soğurulan veya yayınlanan elektromanyetik dalganın frekansı ve band şiddetidir. Bu veriler vasıtasıyla molekülün elektron yapısı, molekül simetrisi, bağ uzunlukları, bağ kuvvetleri ve kararlılığı, molekül içi ve moleküller arası etkileşmeler gibi bilgiler elde edilebilir. Molekülerin yapılarının incelenmesinde spektroskopi en güçlü araçları kullanıma sunar. Farklı spektral bölgelerde çalışan spektrometreler mevcuttur. Bu spektrometreler kullanılarak ilgilenen spektral bölgedeki moleküle ait spektrum kayıt edilebilir.

Elektromanyetik dalganın molekülle etkileşmesi, elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeninin molekülün elektrik özellikleriyle veya elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeninin molekülün manyetik özellikleriyle etkileşmesi sonucu meydana gelir. Bir molekül bir elektromanyetik alan içine yerleştirildiği zaman alandan moleküle enerji transferi yalnızca Bohr'un rezonans koşulu sağlandığı zaman gerçekleşir.

$$\Delta E = h\nu \quad (3.1)$$

E_1 alt enerji düzeyinin enerjisi ve E_2 üst enerji düzeyinin enerjisi olmak üzere ΔE , kuantize olmuş iki durum arasındaki $E_2 - E_1$ enerji farkıdır. h ise Planck sabiti olup değeri 6.6262×10^{-34} J.s'dir. Molekül E_1 'den E_2 'ye uyarıldığı zaman elektromanyetik dalga soğurulur, E_2 'den E_1 'e geçtiği zaman ise aynı frekansta elektromanyetik dalga yayınlanır.

Moleküllerin enerji düzeylerinin Boltzmann yasasına uygun olarak dağılması ve seçim kurallarının izinli geçişlerin sayısını azaltması nedeniyle moleküler spektrumda $\Delta E = h\nu$ eşitliği ile öngörülenden daha az sayıda band vardır.

Moleküler spektrum moleküldeki çekirdek ve elektronik hareketlerin özelliklerine bağlıdır. Molekül çekirdeklerinin üç türlü hareketi vardır. Bunlar ötelenme hareketi, titreşim hareketi ve dönme hareketidir. Ötelenme hareketi molekülün ağırlık merkezinden geçen eksenler boyunca yaptığı harekettir. Dönme hareketi molekülün ağırlık merkezinden geçen eksenler etrafında yaptığı harekettir. Titreşim hareketi moleküldeki atom çekirdeklerinin birbirine göre yapmış oldukları titreşimlerden oluşur.

Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak çekirdek hareketleri elektronik hareketlerden ayrı olarak incelenebilir. Böylece molekülün toplam enerjisi, çekirdek ve elektronik hareketlerinin enerjilerinin toplamı şeklinde yazılabilir. Buna göre serbest bir molekülün toplam enerjisi;

$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{çekirdek}} + E_{\text{elektronik}} \quad (3.2)$$

olarak yazılır. Titreşim enerji seviyeleri aralığı dönü enerji seviyeleri aralığının 100 katı olduğu için dönü ve titreşim enerjileri arasındaki etkileşme ihmal edilebilir. Molekülün ağırlık merkezi göz önüne alarak molekülün ötelenme enerjisini hesaba katmayabiliriz. Buna göre çekirdeğin enerjisi, titreşim ve dönü enerjilerinin toplamı şeklinde yazılır.

$$E_{\text{çekirdek}} = E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönü}} \quad (3.3)$$

ve serbest bir molekülün toplam enerjisi ,

$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönü}} \quad (3.4)$$

şeklinde yazılabilir.

N atomlu bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Serbestlik derecesi molekülün yaptığı bağımsız hareketlerin sayısını gösterir. Doğrusal olmayan moleküllerde bunlardan 3 tanesi ötelenme ve 3 tanesi ise dönü hareketine karşılık gelir. Doğrusal yapıya sahip molekülde ise bunlardan 3 tanesi ötelenme ve 2 tanesi dönü hareketine karşılık gelir. Çünkü doğrusal yapıya sahip bir molekülde, moleküler eksen etrafındaki dönü hareketi sınırlanacaktır. Böylece doğrusal olmayan molekül için $3N-6$, doğrusal yapıya sahip molekül için ise $3N-5$ titreşim serbestlik derecesi mevcuttur.

3.2.KIRMIZI-ALTI SPEKTROSKOPİSİ [43,44,45]

Elektromanyetik spektrumunun $0.78\mu\text{m}$ - 1nm arası kırmızı-altı bölgesidir. 0.78 - $2.5\mu\text{m}$ bölgesi yakın kırmızı-altı, 2.5 - $1.5\mu\text{m}$ bölgesi orta kırmızı-altı bölgesi ve 1.5 - 1nm bölgesi uzak kırmızı-altı bölgesi olarak bilinir. Çoğu molekülün titreşimleri orta kırmızı-altı bölgeye düştüğü için orta kırmızı-altı bölge kırmızı-altı bölge olarak da adlandırılır. Molekül tarafından soğurulan yakın kırmızı-altı bölgesindeki ışınlar molekülün titreşim ve dönü enerjilerini, uzak kırmızı-altı bölgesindeki ışınlar ise dönü enerjilerini etkiler. Orta kırmızı-altı bölgesinde titreşim-dönü enerji değişiklikleri sonucunda bandlar gözlenmesine rağmen, bu bölgedeki ışınların sadece molekülün titreşim enerjisini etkilediği düşünülebilir. Yakın kırmızı-altı bölgede molekülün üst ton geçişleri, orta kırmızı-altı bölgede moleküllerin titreşimleri ve uzak kırmızı-altı bölgede ağır atomların titreşimleri ve örgü titreşimleri gözlenir. Bandların çıktığı dalgaboyu, atomların kütlelerine, bağların kuvvet sabitlerine ve atomların geometrelerine bağlıdır. Kırmızı-altı spektrumu genellikle band şiddeti ile soğurma frekansı (dalgasayısı) veya dalgaboyu (mikrometre) arasında çizilir. Band şiddeti ya yüzde geçirgenlik (T) ya da soğurma (A) olarak belirtilir. Kırmızı-altı spektrumlarının dalgaboyu mikro-metre ($\mu\text{m}=10^{-6}\text{ m}$) ve dalgasayısı (cm^{-1}) birimleriyle belirtilirler. Dalgasayısı bazen frekans olarak adlandırılır. Bu yanlıştır. Çünkü dalga sayısı $\frac{1}{\lambda}$, frekans ise $\frac{c}{\lambda}$ 'dır. Burada λ dalgaboyu ve c ise ışık hızıdır. Bir kırmızı-altı spektrumundaki bandların şiddetleri yarı kantitatif terimlerle belirtirler (s=güçlü,m=orta,w=zayıf). Daha kuvvetli bir bandı örten daha zayıf bir band omuz (sh) diye bilinir.

Kırmızı-altı spektrumu tüm molekülün bir karakteristiği olmasına rağmen bazı atom gruplar molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ederler ve karakteristik bandlar oluştururlar. Bu karakteristik bandların oluşumu genellenmiş karakteristik grup frekanslarına bakarak ve basit muhakeme ile araştırmacılara yapı hakkında önemli bilgiler verir. Bu karakteristik grup frekanslarına sıkça başvurulur. Kırmızı-altı spektrumu genellikle yapı analizlerinde kullanılır ve çoğu kez elektronik ve NMR spektroskopileriyle birlikte uygulanır. Moleküler yapıyı tanımlamada diğer spektral verilerle kırmızı-altı spektrumunu karşılıklı değerlendirilir. Her maddenin kendine özgü bir kırmızı-altı spektrumu vardır. Molekülün titreşimi sırasında atomlar arasındaki uzaklık devamlı büyüyüp küçüldüğünden, iki atom arasındaki titreşimde bir elektrik alan meydana gelir. Bu titreşim, kırmızı-altı ışınının elektriksel alanına uyunca, ışın soğurulur. Böylece molekülün yük dağılımı ve dolayısıyla dipol momenti değişir. Bir molekülü kırmızı-altı spektroskopisinde inceleyebilmek için yani IR aktif olması için molekülün titreşim hareketi sırasında değişen bir elektriksel dipol momente sahip olması gerekir. N_2, O_2, Cl_2 gibi eşit iki atomlu moleküllerde dipol moment değişimi olmadığından kırmızı-altı spektroskopisinde incelenemezler. Ψ_n ve Ψ_m titreşimsel dalga fonksiyonlarıyla gösterilen, üst enerji seviyesi n ve alt enerji seviyesi m arasındaki geçiş ele alındığında, geçiş elektrik dipol moment integrali μ_{nm} ;

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m^* d\tau \neq 0 \quad (3.5)$$

ise enerji seviyeleri arasında geçiş meydana gelir. Burada $d\tau$ hacim elemanıdır ve integral tüm uzay boyunca alınır. Geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Bu nedenle $\mu_{nm}=0$ ise geçiş yasaktır.

Spektrumda gözlenen soğurma bandlarının sayısı kombinasyon bandları, üst tonlar, fark bandları ve Fermi rezonans nedeniyle beklenenden fazladır. Bazen ise spektrumda gözlenen soğurma bandlarının sayısı beklenen daha az sayıda olabilir. Bunun nedeni $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ kesimi dışında kalan titreşim dalgasayıları, gözlenemeyecek kadar zayıf titreşim bandları, birbirine çok yakın titreşimler, yüksek simetriye sahip moleküllerde aynı frekansta pek çok soğurma sonucu oluşan dejenere bandlar ve moleküler dipolde

yeteri kadar değişim olmaması yoluyla belli titreşimlerin kırmızı-altında oluşamamasıdır.

3.2.1.Fourier Transform Kırmızı-Altı Spektroskopisi (FT-IR) [45,46,55,56]

Kırmızı-altı spektrometrelerinin kayıt hızının düşüklüğü, dalgaboyu kalibrasyonu ve duyarlılığın azlığı gibi bazı sorunları olduğu bilinir. Kaynaktan çıkan ışımının hepsi örnekten geçip detektöre ulaşmadığından (yarığın darlığı nedeniyle) duyarlılık azalır. Spekturum kaydı dakikalar aldığı için hızlı işlemlere, örneğin kromotografi çıkışındaki maddelere uygulanamadı.

Günümüzde kırmızı-altı spektrumunun kaydı için yeni bir yöntem de uygulanmaktadır. Tüm kırmızı-altı dalgaboylarını içeren bir radyasyon, iki demete ayrılmakta, demetin biri veya ikisi örnekten geçirilmekte fakat bir demetin diğer demetten daha uzun yol alması sağlanmaktadır. Şekil 3.1’de görüldüğü gibi piston uzunluğunun az ve sürekli değişmesi B aynasının konumunu ayarlar ve buda B dalga demetinin aldığı yolun uzunluğunu değiştirir. İki demet arasındaki yol farkı sistematik olarak değiştirilirse, girişim desenleri de değişerek, ışım yolları farkına bağlı olarak değişen ve detektöre kaydedilen bir sinyal oluştururlar. Bu amaçla Michelson interferometresi kullanılır ve iki yol uzunluğu arasındaki mesafelerin farklı olması sonucu yapıcı ve bozucu girişimler ile şiddetlerde oluşan farklılıklar neticesinde bir interferogram meydana gelir. İnterferogramın Fourier dönüşümü spektrometreye bağlanmış bir bilgisayarda yapılır. Fourier dönüşümü bu interferogramı zamana bağımlı biçiminden frekansa bağımlı biçime dönüştürür ve kırmızı altı spektrumuna benzer şekilde dalgaboyuna karşı soğurma kaydedilir.

İnterferogram, farklı dalgasayılarına sahip bileşenleri içerir. Herbir bileşenin şiddetin $B(\bar{\nu})$ olmak üzere, dalgasayısı $\bar{\nu}$ olan bileşenin dedektörde algılanan şiddeti $B(\bar{\nu}).\cos(2\pi\bar{\nu}\delta)$ şeklinde bir kosinüs fonksiyonu ile verilebilir. 0 ile $+\infty$ arasında frekansa sahip olan tüm bileşenleri içeren interferogram ifadesi (3.6) bağıntısıyla verilir.

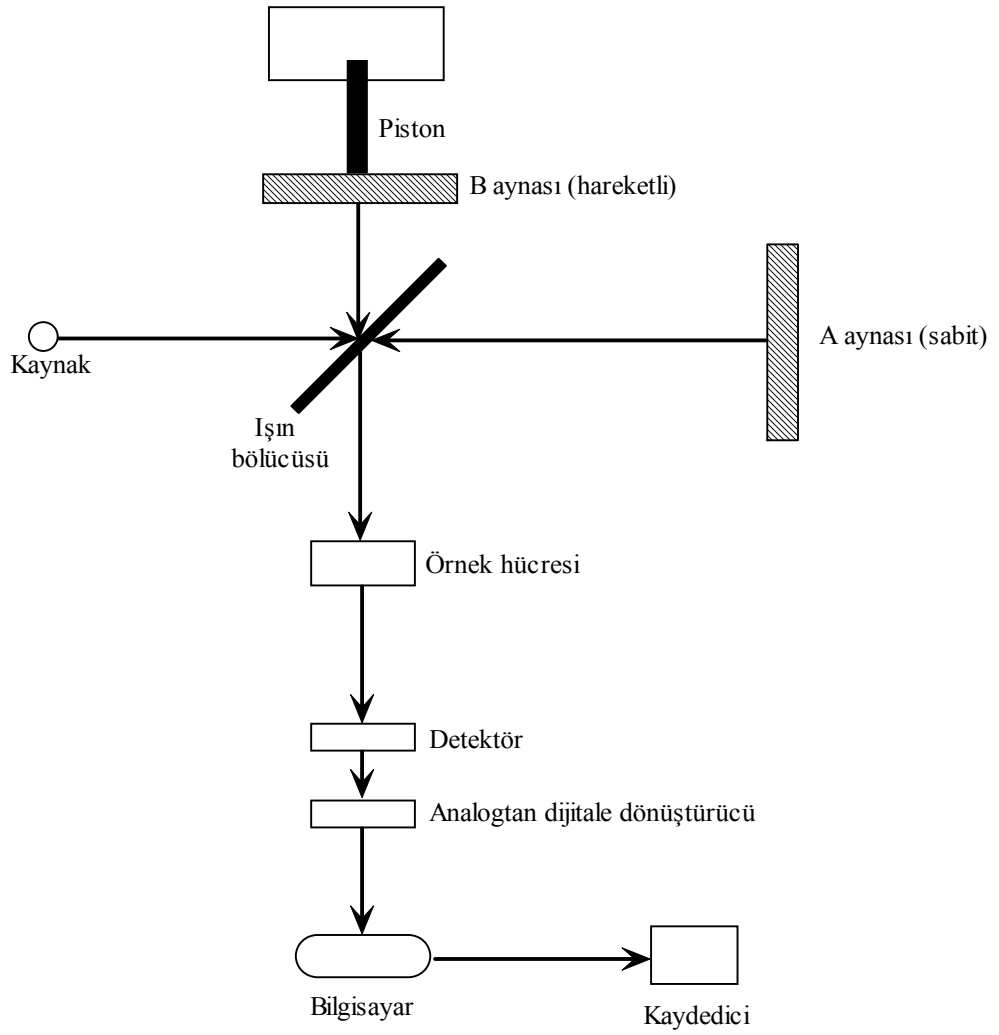
$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}).\cos(2\pi\bar{\nu}\delta).d\bar{\nu} \quad (3.6)$$

Bu bağıntıda δ , hareketli aynanın bir tam periyodu içinde aldığı yoldur. Bu bağıntı detektörde algılanan şiddetin hem yol farkının hemde frekansın bir fonksiyonu biçiminde ifade edilebileceğini göstermektedir. (3.6) bağıntısının ters Fourier dönüşümü (3.7) bağıntısıyla verilir.

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cdot \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) \cdot d\delta \quad (3.7)$$

(3.7) ifadesiyle farklı $\bar{\nu}$ dalgasayılarına sahip bileşenlerin $B(\bar{\nu})$ şiddetlerinin pikler şeklinde gözlemlendiği IR spektromu elde edilir.

FT-IR'nin eski yöntemle göre pek çok üstünlükleri vardır. Her dalgaboyunu tek tek taramak gerekmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir. Monokromatör (yarık veya prizma) kullanılmadığı için duyarlık değişmeden yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir. Detektör sinyali analogtan dijitalle çevrilmektedir. Spektrum dijital şekilde kaydedildiğinden bir karışımın analizinde bileşenlerden birinin spektrum verileri karışımın spektrum verilerinden çıkarılarak diğer bileşen veya bileşenlerin spektrum verileri elde edilebilir, birçok taramanın sonuçları bir araya getirilerek rastgele soğurma ortalamaları alınır ve çok küçük miktarda numuneden kaliteli spektrumlar elde edilebilir. Bir FT-IR düzeneği yüksek basınçlı gaz kromatografisi (HPLC) veya gaz kromatografisi (GC) ile birlikte kullanılabilir. Spektrumların çıktılarda ise esneklik söz konusudur. Örneğin aynı bilgisayar kaynağındanki spektrumun çıktısı dalgasayısına veya dalgaboyuna bağlı olarak alınabilir.



Şekil 3.1: Fourier Transform Kırmızı-Altı spektrometresi

3.2.2.Kırmızı-Altı (IR) Spektroskopisinde Numune Hazırlama Tekniği [46,55]

Kırmızı-altı spektroskopisinde hazırlanan numune katı, sıvı, çözelti ve gaz halinde olabilir. Katıların spektrumu katı halde veya çözelti haline getirilerek alınır. Bir maddenin katı halinin spektrumu genellikle sıvı parafin (nujol mull) veya potasyum bromür (KBr) disk tenkiği ile kaydedilir.

Numuneyi disk haline getirme tekniğinde formül ağırlığı 200 grama kadar olan maddelerden yaklaşık 1 mg alınıp agat bir havanda iyice toz haline getirilir. Bunun üzerine, yaklaşık 100 mg potasyum bromür (KBr) konur ve gene iyice ezilerek ince,

homojen bir karışım yapılır. Bu karışımdan uygun miktarda alınarak preste ince şeffaf disk haline getirilir.

Bir çözeltinin spektrumunu almak için en iyi yol onu uygun bir çözücüde çözelti haline getirmektir. Bunun için maddenin oldukça derişik bir çözeltisi yapılır (%0.1-10). Çözeltileri koymak için kullanılan kırmızı-altı sellerinin ışın demeti geçen pencereleri kırmızı-altı ışınlarını geçiren maddelerden yapılır. Su kullanıldığı zaman NaCl, LiF gibi suda çözünen maddelerden yapılan pencereler kullanılmaz. Çözücü pencerenin yapıldığı maddeyi çözmemelidir.

Numune sıvı halde ve uygun bir çözücüsü yoksa bir disk üzerine küçük bir damla alınır ve aynı cinsten iki disk arasına çok ince (genellikle 0.01 mm kadar) bir film haline getirilir.

Çözelti hazırlamanın zor olduğu bileşikler veya örneğin kalınlığının önemli olmadığı durumlarda ATR (Attenuated Total Reflectance) tekniğı uygulanır.

3.3. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ [44,46,53,57]

Raman spektroskopisi kırmızı-altı spektroskopisi gibi moleküllerin titreşim enerji seviyeleri arasındaki enerji farklarına dayanır. Bu yüzden Raman spektroskopisi, molekülün titreşim enerji geçişlerini incelemede kırmızı-altı spektroskopisi tekniğinin tamamlayıcısıdır. Her iki spektroskopide maddenin titreşim enerjileri üzerine kurulmuş olmalarına rağmen dayandıkları temel mekanizmaların farklı oluşu sebebiyle spektrumlar birbirinden farklıdır. Molekülün titreşiminin kırmızı-altı spektroskopisinde gözlemlenebilmesi için, molekülün titreşimi sırasında değişen dipol momente sahip olması gerekir. Raman spektroskopisinde ise molekülün titreşiminin gözlemlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında kutuplanma yatkınlığının değişmesi gerekir. Yani,

$$\alpha_{nm} = \int \psi_n^* \alpha \psi_m d\tau \neq 0 \quad (3.8)$$

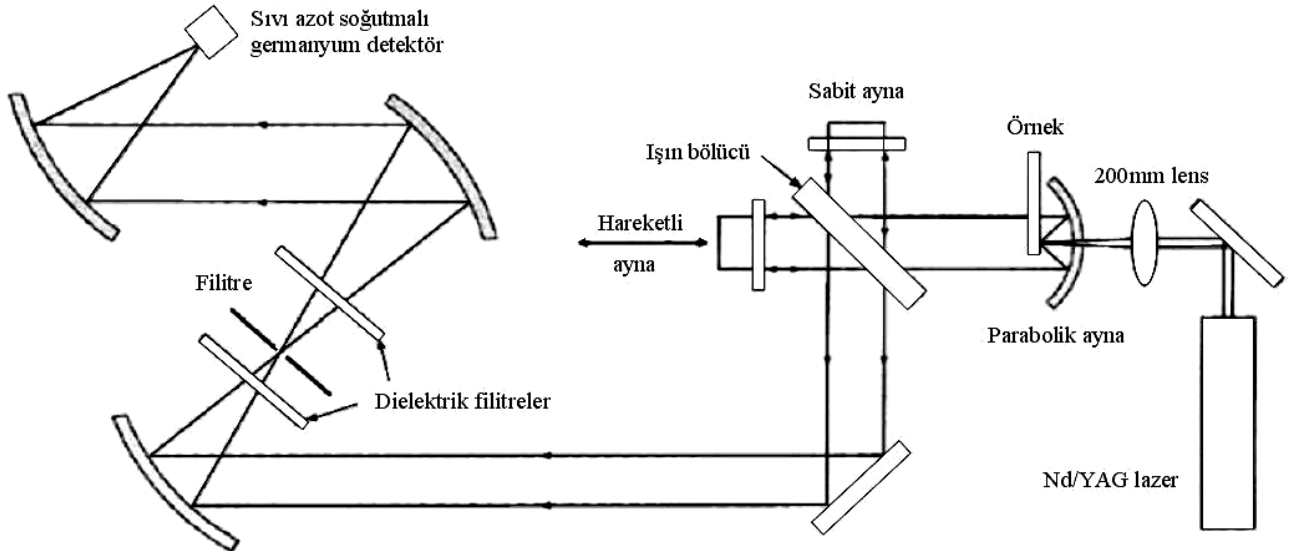
olmalıdır.

Raman Spektroskopisinde madde üzerine görünür veya mor-üstü bölgeden maddenin soğurmadığı tek frekanslı bir elektromanyetik dalga ışınlanır. Daha sonra madde ile bu elektromanyetik dalganın etkileşimi sonucunda saçılan elektromagnetik dalga incelenir. Bu olay ilk olarak 1923 yılında Smekal tarafından gözlemlenmiş, 1928 yılında Hintli fizikçi Raman tarafından açıklanmış ve bu olaydan yararlanma yolları araştırılmıştır.

Özellikle kırmızı-altı spektroskopisiyle iyi sonuç alınamayan $700-100\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde Raman spektroskopisiyle ayrıntılı bilgiler elde edilir. Metal-ligand bağlarına karşılık gelen titreşimler bu aralıktadır. Bu yüzden koordinasyon bileşiklerinin incelenmesinde Raman spektroskopisi çok önemlidir.

FT-Raman spektrometresi Şekil 3.2 'de görülmektedir. FT-Raman spektrometresinde kaynak olarak Argon lazer veya Nd/YAG lazer, detektör için ise sıvı azot soğutmalı Ge detektör kullanılmaktadır.

Raman olayı klasik ve kuantum mekanik görüş altında açıklanabilmektedir.



Şekil 3.2: FT-Raman spektrometresi

3.3.1.Klasik Görüş Altında Raman Olayı [44,46,53,57]

Molekül üzerine tek frekanslı bir ışınım yollandığında, molekül belirli ν_0 frekansı ile titreşen bir E elektrik alanının etkisinde kalır. Molekül elektrikselsel dipol momente sahip değilse, elektrik alan etkisiyle dipol momente sahip olacaktır. Eğer molekül başlangıçta bir dipol momente sahipse elektrik alan etkisi ile dipolü değişecektir. Elektrik alan etkisiyle oluşan veya değişen bu dipol moment elektrik alan ile orantılıdır.

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (3.9)$$

Orantı katsayısı α 'dır ve molekülün kutuplanabilirliği olarak adlandırılır. Molekülün denge konumu civarındaki küçük titreşimleri göz önünde alırsak, kutuplanma yatkınlığını denge noktası etrafında Taylor serisine açabiliriz.

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 Q^2 + \dots \quad (3.10)$$

Burada Q molekülün normal titreşim koordinatıdır ve $Q = Q_0 \sin(2\pi\nu t)$ şeklinde tanımlanır.

$$\text{Açılımdaki ilk iki terimi alıp diğer terimleri ihmal edersek } \alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \sin(2\pi\nu t)$$

yazarız. Molekülün titreşimi sırasında α kutuplanabilirliği değişiyorsa, μ dipol momenti elektrik alanının ve α katsayısının değişimiyle titreşecektir.

$$\begin{aligned} \mu &= \alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) + E_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \sin(2\pi\nu t) \sin(2\pi\nu_0 t) \\ &= \alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} E_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t - \cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t] \end{aligned} \quad (3.11)$$

ν_0 uyarıcı dalganın frekansı ve ν molekülün titreşim frekansları olmak üzere yayınlanan elektromanyetik dalgaların frekansları ν_0 , $\nu_0 \pm \nu$ olacaktır. Eşitlikteki birinci terim gönderilen elektromanyetik dalga ile aynı frekansta elektromanyetik dalga yayımlandığını gösterir. Buna Rayleigh saçılması denir. İkinci ve üçüncü terimler ise

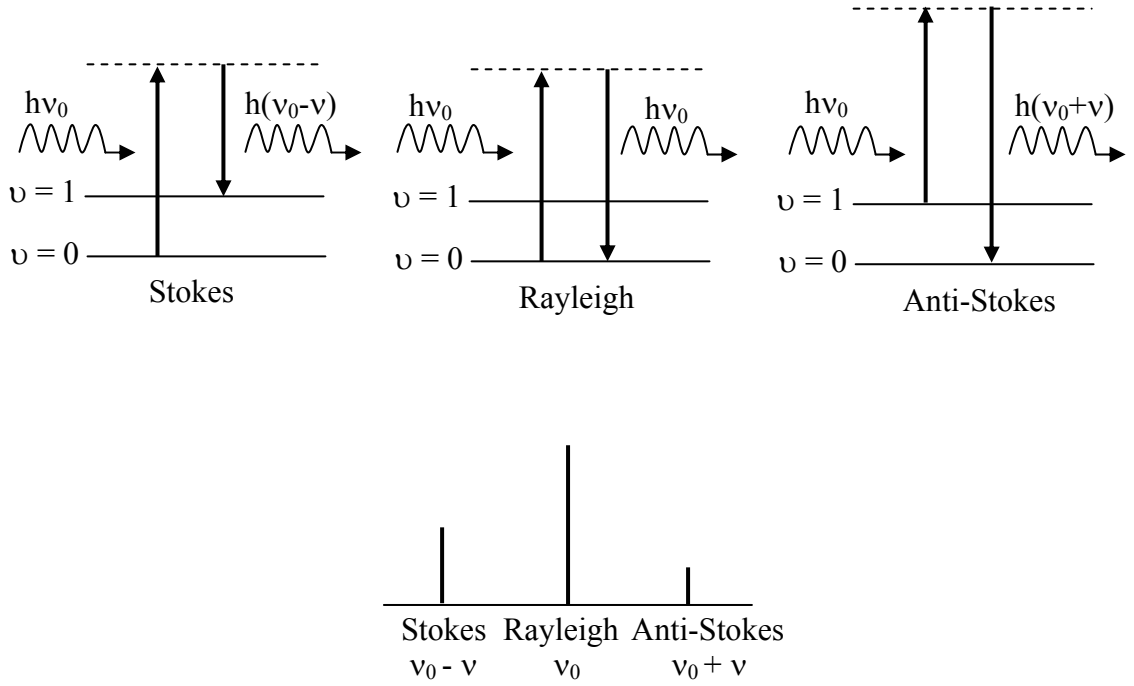
gönderilen elektromanyetik dalganın frekansına karşılık molekülün ($\nu_0 \pm \nu$) frekansı ile titreştiğini göstermektedir. ($\nu_0 \pm \nu$) frekansındaki saçılmalar Stokes ve anti-Stokes saçılmalarıdır ve Raman saçılmaları olarak bilinirler. ($\nu_0 - \nu$) frekansı Stokes saçılmasını, ($\nu_0 + \nu$) frekansı anti-Stokes saçılmasını gösterir.

Klasik mekanik görüş altında Raman olayını incelediğimizde iki olay açıklanamıyor:

- 1) Saçılma spektrumunda Stokes bileşenlerinin, anti-Stokes bileşenlerinden daha şiddetli olarak gözlenmektedir. Oysaki klasik mekanik görüş altında Raman olayını incelediğimizde Stokes ve anti-Stokes bileşenlerinin şiddetlerinin eşit olması gereklidir.
- 2) Ayrıca klasik mekanik görüş Stokes ve anti-Stokes spektrum bileşenlerinin sıcaklıkla olan değişimini açıklanamıyor.

3.3.2. Kuantum Mekaniksel Görüş Altında Raman Olayı [44,46,53,57]

Molekül üzerine ν_0 frekanslı elektromanyetik dalga gönderildiğinde, molekül $h\nu_0$ enerjili fotonlarla elastik veya elastik olmayan çarpışmalar yapabilir. Temel halde bulunan molekül $h\nu_0$ fotonuyla çarpışınca molekülün elektronlarıyla ışının elektrik alanı etkileşir ve molekül yalancı bir elektronik seviyesine uyarılır. Molekül bu halde 10^{-10} - 10^{-15} saniye kalır ve tekrar temel hale döner. Fakat temel hale dönüş farklı şekillerde olabilir. Çarpışma elastikse enerji alış verişi olmaz ve saçılan fotonun enerjisi yine $h\nu_0$ olur. Buna Rayleigh saçılması denir. Eğer çarpışma elastik değilse (inelastik), molekülle ışın fotonu arasında enerji alış verişi olur. Enerji alış verişinde molekül fotondan enerji alabildiği gibi, foton da maddeden enerji alabilir. Bu durumda saçılan fotonların enerjisi $h(\nu_0 \pm \nu_i)$ olacaktır. $\nu_0 + \nu_i$ frekansındaki saçılmalar anti-Stokes, $\nu_0 - \nu_i$ frekansındaki saçılmalar ise Stokes saçılmalarıdır. Şekil 3.3 'te Raman olayının şematik olarak açıklanması görülmektedir.



Şekil 3.3: Raman olayının şematik olarak gösterimi

3.4.MOLEKÜLER TİTREŞİMLER [43,45,46,55]

N atomdan oluşmuş bir molekül doğrusal yapıya sahip değilse $3N-6$, doğrusal yapıya sahipse $3N-5$ tane titreşimi vardır. Moleküler titreşimler iki tiptir: Gerilme ve bükülme. Bir gerilme titreşimi bağ eksenini boyunca atomlar arası uzaklığın artması ve azalması şeklinde ritmik bir harekettir. Gerilme frekanslarının yaklaşık değerleri Hook kanunun uygulanmasıyla bulunabilir. Kanunun uygulanmasında iki atom ve onları birleştiren bağ, yay ile birbirine bağlanmış iki kütleden oluşan basit harmonik osilatör olarak incelenebilir. Hook kanunundan türetilen bu denklem titreşim frekansı, atomik kütleler ve bağın kuvvet sabiti arasındaki ilişkiyi açıklar.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left[\frac{f}{(M_x M_y)/(M_x + M_y)} \right]^{1/2} \quad (3.12)$$

$\bar{\nu}$: Titreşim frekansı (cm^{-1})

c : Işık hızı (cm/s)

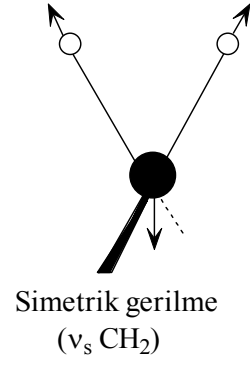
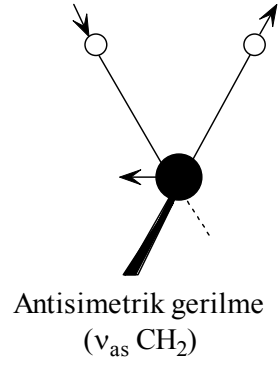
f : Bağın kuvvet sabiti (dyne/cm)

M_x ve M_y : gram (g) cinsinden atomların kütleleri

Tek bağlar için f 'in yaklaşık değeri 5×10^5 dyn/cm'dir ve bu değer çift ve üçlü bağlar için yaklaşık iki ve üç katı alınarak bulunur. Formülden de hesaplanacağı üzere molekülün yalnız hidrojen atomlarının hareketini içeren titreşim modu frekansları, hidrojen atomlarının döteryum atomları ile yer değiştirmesi halinde ilk frekansın $\frac{1}{\sqrt{2}}$ kadar olacaktır.

Bükülme titreşimi ise atomlar arası bağlarda bağ açısının değişmesi ile meydana gelir. Bükülme titreşimleri kıvrılma (twisting), salıma (rocking), torsiyon (torsion) ve sallanma (wagging) olmak üzere dört tiptir.

(CH₂) molekülündeki gerilme ve bükülme titreşim tipleri şekilde görülmektedir. (+) ve (-) işaretlemeleri sayfa düzlemine dik açılardaki hareketleri gösteriyor.



GERİLME TİTREŞİMLERİ



BÜKÜLME TİTREŞİMLERİ

Şekil 3.4: (CH_2) molekülündeki gerilme ve bükülme titreşim biçimleri

3.5. KOMPLEKSLER VE KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ [58]

Kompleks iyon, bir metal iyonuna koordinasyon bağlarıyla bağlanan nötral moleküllerden veya anyonlardan oluşmuş yüklü birimlerdir. Koordine olan birimlerin yükleri birbirine denk olması nedeniyle net bir elektrik yükü taşımayan koordinasyon bileşikler, tek başlarına bir bileşiği oluştururlar. Bunlara nötral kompleksler denir. Kompleks iyonu veya nötral kompleksi oluşturan metal atomuna, merkez atomu veya merkez iyonu denir. Merkez iyonuna bağlanan nötral moleküllere veya anyonlara ise koordinasyon grupları veya ligand denir. Bir molekülün veya anyonun ligand olarak davranabilmesi için ortaklaşmamış bir elektron çiftine sahip olması gerekmektedir. Komplekslerin geometrik yapısını belirleyen şey, merkez iyonunun çevresindeki koordine olan ligandların sayısıdır. Merkez iyonuna koordinasyon bağlarıyla bağlanan ligand sayısına, dolayısıyla merkez iyonunun oluşturduğu koordinasyon bağı sayısına koordinasyon sayısı denir. Koordinasyon sayısı genellikle 2, 4 veya 6 olur. Koordinasyon sayısı 2 olan komplekslerin biçimi doğrusal, koordinasyon sayısı 4 olan komplekslerin biçimi düzlem karesel veya tetrahedral (düzgün dörtyüzlü), koordinasyon sayısı 6 olan komplekslerin biçimi ise oktahedraldir (düzgün altıyüzlü). Aynı metal iyonu, bağlanan ligandın cinsine göre farklı koordinasyon sayılarına sahip olabilir. Kompleks iyonları oluşturan metal atomları genellikle geçiş elementleri denilen metallerin atomlarıdır.

Merkez atom (iyonu) ile birden çok bağ oluşturabilen birçok molekül ve anyon vardır. Merkez iyonuyla halka oluşturabilen ligandlara kelat etkeni, oluşan komplekslere ise kelat denmektedir. Doğada çok sayıda kelat etkeni vardır. Bunlar canlı organizmalarda oluşan birçok olayda önemli roller oynar. Kayalarda büyüyen yosun ve likenler gereksinime duydukları metal iyonlarını elde etmek için kelat etkeni üretir ve kayadaki metal iyonları bunlarla kompleks haline getirerek çekerler. Bazı soya fasulyesi ve türleri de organik kelat etkenleri sentezlemekte ve toprakta bulunan çözünmeyen bileşiklerdeki demiri bunlarla çekerek metabolik işlemlerde kullanmaktadırlar. Yaşamsal önem taşıyan birçok doğal bileşik, büyük bir organik molekülün bir merkez iyonuyla oluşturduğu kelatlardan başka birşey değildir. Bitkilerin güneş enerjisinden yararlanmalarını ve gerekli bileşikler sentezlenmesini sağlayan klorofil merkez iyonu Mg^{+2} olan bir kelattır. B₁₂ vitamini merkez atomu kobalt olan bir kelattır. Kanda

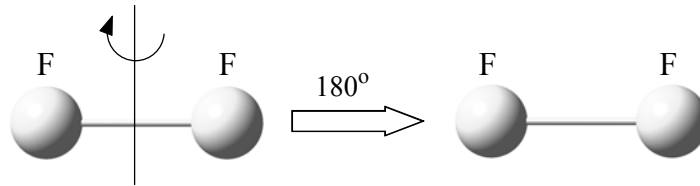
bulunan ve dokulara oksijen taşınmasında yaşamsal bir önem taşıyan hemoglobin de böyledir. Kana kırmızı rengini veren hem ile büyük kütleli bir molekül olan globin birleşerek hemoglobin molekülünü meydana getirmiştir. Hem denilen birim, merkezinde Fe^{+2} iyonu bulunan bir kelattır. Fe^{+2} iyonu bir porfirin molekülüyle çevrelenerek kelatlaştırılmıştır.

3.6. MOLEKÜLER SİMETRİ VE GRUP TEORİ [44]

Atom ve moleküllerde Schrödinger denklemi sadece hidrojen atomu ve hidrojen molekül iyonu için tamamen çözülebilir. Genelde atom ve moleküllerin kuantum mekaniksel davranışlarını incelemek, yaklaşıklık metodları uygulanmasına rağmen oldukça zordur. Bununla birlikte moleküllerin simetri özellikleri kullanılarak, dalga fonksiyonları ve enerjiler gibi oldukça yararlı bilgiler Schrödinger denklemi çözülmeksizin elde edilebilir. Bunun yanında dalga fonksiyonlarının simetrilerinden spektroskopik geçişlerin olasılıklarını tahmin edebiliriz. Bütün bu basitleştirmeler olasıdır, çünkü simetri özellikleri Grup Teori olarak adlandırılan özel matematiksel teknik ile ifade edilebilir.

Simetri işlemi, simetri elemanına uygulanır. Simetri işlemi sonunda molekül hareket etmez yani kütle merkezi yer değiştirmez. Bu işlem sonunda molekül ilk durumundan ayırt edilemeyecek yani ilk durumuna eşit veya özdeş bir duruma gelir. Bu nedenle, molekülün sahip olduğu tüm simetri elemanlarının oluşturduğu gruba “nokta grubu” denir. Molekülün simetri özelliklerinden yararlanılarak her nokta grubu için karakter tabloları hazırlanmıştır.

Florür molekülü eşit iki atomlu bir moleküldür. Bu moleküle uygulanan aşağıda gösterilen simetri işlemini ele alalım.



Şekil 3.5: Florür molekülü ve uygulanan simetri işlemi

Eğer molekül kütle merkezinden geçen eksen etrafında 180° döndürülürse elde edilen konfigürasyon bir öncekinin aynısıdır. Böyle bir hareket simetri işlemi olarak adlandırılır. Bu hareketi kütle merkezinden geçen ve moleküler eksene dik doğruya uyguladık. Bu doğru florür molekülünün bir simetri elemanıdır. Bir moleküle simetri işleminin uygulanabilmesi için simetri elemanına sahip olması gerekir. Simetri elemanı nokta, doğru, düzlem gibi geometrik niceliklerdir. Simetri işlemi ise yansıma, döndürme ve tersleme gibi bir hareketi tanımlar. Tablo 3.1’de simetri elemanları ve simetri işlemlerinin kısa açıklaması verilmiştir.

Tablo 3.1: Simetri elemanları ve simetri işlemlerinin kısa açıklaması

Simetri elemanı	Simetri işlemi
E (özdeşlik elemanı)	E (özdeşlik işlemi): 360° dönü
i (terslenme elemanı)	i (terslenme işlemi): $i(x,y,z)=(-x,-y,-z)$
σ (yansıma elemanı)	σ (yansıma elemanı): $\sigma^{xy}(x,y,z)=(x,y,-z)$ $\sigma^{xz}(x,y,z)=(x,-y,z)$ $\sigma^{yz}(x,y,z)=(-x,y,z)$
C_n (n katlı dönü eksen)	C_n : n katlı dönü eksen etrafında $2\pi/n$ dönü
S_n (n katlı dönü eksen + yansıma düzlemi)	S_n : n katlı dönü eksen etrafında $2\pi/n$ dönü + bu eksene dik düzlemde yansıma

3.7. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAR [47]

Bilgisayar destekli kuantum kimyasal hesaplar teorik kimyanın bir dalıdır. En önemli amacı moleküllerin toplam enerji, dipol moment, optimize geometri ve titreşim dalgasayıları gibi özelliklerinin hesaplanacağı verimli programların oluşturulmasını sağlamaktır. Bu tür hesaplamaların temelini kuantum mekaniği oluşturur.

Molekülün kararlı bir düzeyinin enerjisi zamandan bağımsız Shrödinger ifadesinin çözümüyle bulunur.

$$H\psi = E\psi \quad (3.13)$$

Burada H toplam enerjiyi ifade eden hamilton operatörü, E düzeyin enerjisi ve ψ ise dalga fonksiyonudur. Dalga fonksiyonu moleküldeki tüm çekirdek ve elektronların kartezyen koordinatları ve spin koordinatlarının fonksiyonudur.

Hidrojen, helyum atomu gibi küçük sistemler dışında herhangi bir atom veya molekülün zamandan bağımsız Shrödinger ifadesi analitik olarak çözülemez. Bu zorluğu aşmak için Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak Shrödinger ifadesi basit hale getirilir. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre elektronik hareketler ve çekirdek hareketleri ayrı olarak incelenebilir. Molekülün dalga fonksiyonu $\vec{r}$ elektronların pozisyonları ve $\vec{R}$ çekirdeklerin pozisyonlarını göstermek üzere aşağıdaki şekilde yazılır.

$$\psi_{molekül}(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_{elektron}(\vec{r}, \vec{R})\psi_{çekirdek}(\vec{R}) \quad (3.14)$$

Çekirdek hareketleri elektronların hareketinden oldukça yavaştır ve elektronların hareketlerinin yanında çekirdek hareketleri sabit kabul edilebilir. Yani elektronik dalga fonksiyonu $\vec{R}$ çekirdek pozisyonlarına bağlıdır fakat hızlarına bağımlı değildir.

Born-Oppenheimer yaklaşımını uyguladığımızda zamandan bağımsız Shrödinger ifadesini aşağıdaki şekilde yazabiliriz.

$$H_{elektron}\psi_{elektron}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{efektif}(\vec{R})\psi_{elektron}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.15)$$

Burada $E_{efektif}(\vec{R})$, efektif elektronik enerjidir ve $\vec{R}$ çekirdek koordinatlarına bağlıdır. İşte bilgisayar destekli kuantum kimyasal hesaplarda çeşitli metodlar kullanılarak ve yaklaşımlar yapılarak zamandan bağımsız Shrödinger ifadesi çözülür. En çok kullanılan metodlardan birisi yoğunluk fonsiyon teorisi'dir (DFT).

3.8. YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ (DFT) [47,59]

Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT), elektron sisteminin enerjisinin elektron olasılık yoğunluğu terimleri içinde yazılabileceğine dayandır. DFT metodlarının en büyük üstünlüğü elektron korelasyonlarının hesaplamalara katılması ve elde edilen sonuçların deney sonuçlarıyla daha iyi bir uyum içinde olmasıdır. DFT varyasyonel bir metottur.

$\rho(r)$, merkeze göre r uzaklıktaki bir noktada toplam elektron yoğunluğudur. N elektronlu bir sistemin en doğru temel seviye enerjisi $E(\rho)$ için Kohn ve Sham tarafından verilen ifade aşağıdaki gibidir.

$$E(\rho) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(r_1) \nabla_1^2 \psi_i(r_1) dr_1 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1) \cdot \rho(r_2) \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}(\rho) \quad (3.16)$$

ψ_i : Kohn-Sham tek elektron orbitalleri ($i = 0, 1, 2, 3, \dots, n$ olmak üzere)

$\rho(r)$: r noktasındaki temel seviye yük yoğunluğu,

$$\rho(r) = \sum_i^n |\psi_i(r)|^2 \quad (3.17)$$

ile verilir.

$E(\rho)$ ifadesindeki birinci terim elektronların kinetik enerjilerinin toplamını, ikinci terim elektron çekirdek çekim etkileşmesini, üçüncü terim r_1 noktasındaki toplam yük dağılımı ile r_2 noktasındaki toplam yük dağılımı arasındaki Cloumb etkileşmesini göstermektedir. Son terim $E_{xc}(\rho)$, ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olup tüm klasik olmayan elektron elektron etkileşmelerini hesaplamaya dahil eden sistemin değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Toplam tüm Kohn-Sham orbitalleri üzerinden yapılır. Bu orbitaller bir defa hesaplandığında bu toplamın alacağı değerde hesaplanabilir.

$E(\rho)$ enerjisi ve bu enerji ifadesi içinde yer alan ψ_i Kohn–Sham orbitalleri Kohn–Sham denklem setinin çözümüyle elde edilirler. Kohn–Sham denklemleri varyasyon prensibinin $\rho(r)$ yük yoğunluğu ile $E(\rho)$ elektronik enerjisine uygulanmasıyla türetilirler. Bir elektron orbitalleri $\psi_i(r)$ için Kohn – Sham denklemleri aşağıdaki gibidir.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} + \int \frac{\rho(r_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) \right\} \psi_i(r_1) = \epsilon_i \psi_i(r_1) \quad (3.18)$$

Burada ϵ_i Kohn – Sham orbital enerjileri, V_{XC} değiş-tokuş korelasyon potansiyelidir. V_{XC} potansiyeli, $E_{XC}(\rho)$ değiş-tokuş potansiyel enerjisinin türevidir. $E_{XC}(\rho)$ biliniyorsa V_{XC} hesaplanabilir. Kohn–Sham denkleminin çözülmesiyle elde edilen Kohn – Sham orbitalleri ρ yoğunluk fonksiyonunun hesaplanmasına olanak sağlar.

Kohn–Sham denklemleri öz uyumlu alan (SCF) yaklaşımıyla çözülürler. Molekül sistemi için atomik yoğunlukların bir süperpozisyonu kullanılarak ρ yoğunluk fonksiyonunu tahmin edilir. E_{XC} 'nin yoğunluğa fonksiyonel bağımlılığı için yaklaşımlar kullanarak E_{XC} hesaplanır, daha sonra da V_{XC} r'nin bir fonksiyonu olarak elde edilir. Başlangıç Kohn-Sham orbital seti Kohn-Sham denklem seti kullanılarak belirlenir. Elde edilen bu orbital seti $\rho(r)$ ifadesi kullanılarak iyileştirilmiş elektron yoğunluğunu hesaplanır. Bu işlemler yoğunluk ve değiş-tokuş korelasyon enerjisi istenilen düzeyde iyileştirilene kadar devam eder. Her bir döngüde Kohn-Sham orbitalleri sayısal olarak hesaplanabilir veya bir baz fonksiyon kümesi terimleri içinde ifade edilebilir.

Değiş-tokuş korelasyon enerjisini yaklaşık olarak belirlemek için çeşitli ifadeler geliştirilmiştir. DFT hesaplamasında ortaya çıkan hatanın ana kaynağı E_{XC} için yaklaşık bir ifade kullanılmasından kaynaklanır.

Lokal yoğunluk yaklaşımı (LDA) içinde E_{XC} ifadesi aşağıdaki gibidir.

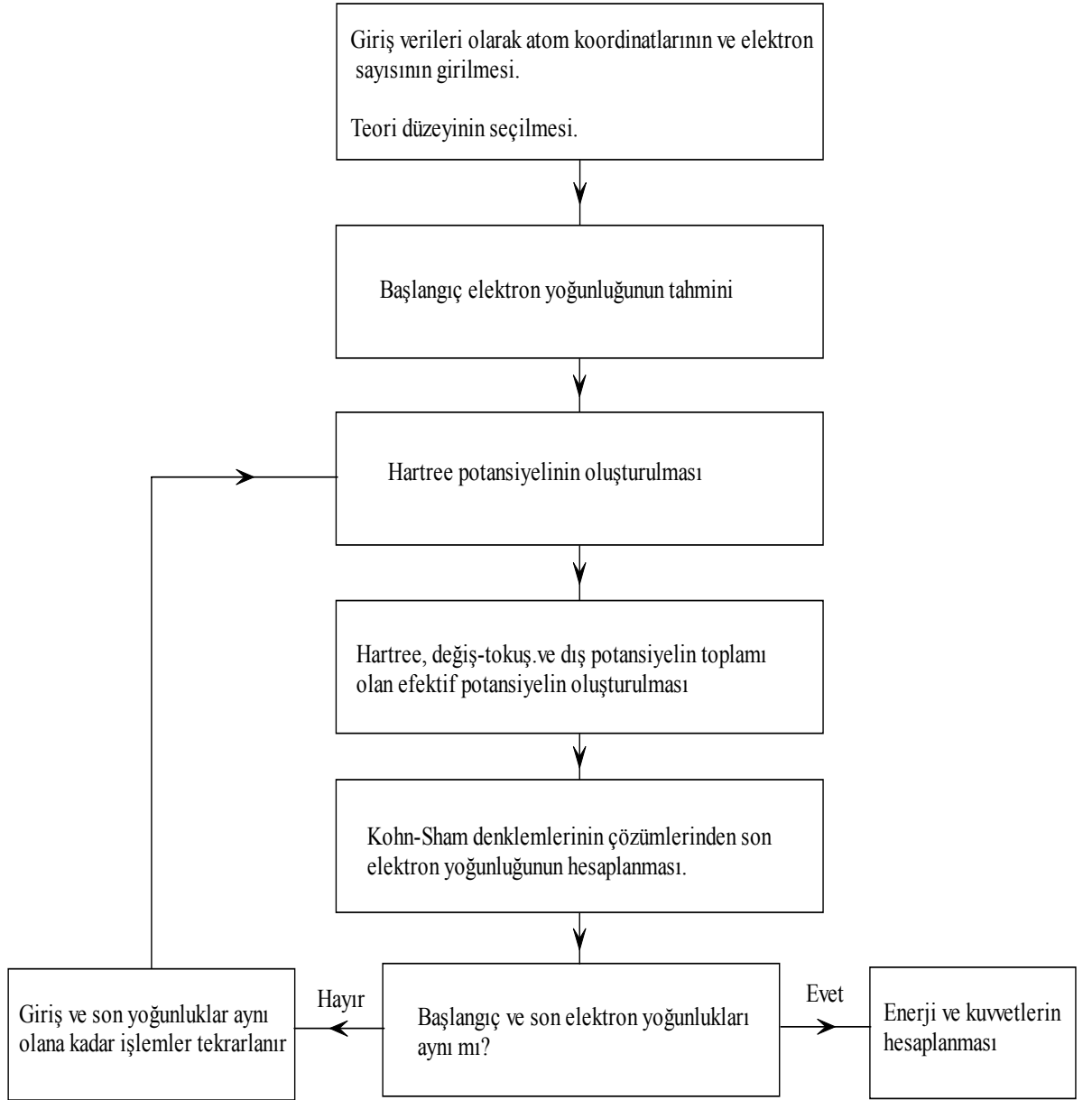
$$E_{xc} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (3.19)$$

Burada $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ sabit yoğunluktaki homojen elektron gazı içinde elektron başına değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Homojen elektron gazı içinde sonsuz sayıda elektron, elektronötralliği korumak için değişmeyen ve sürekli bir pozitif yük dağılımının olduğu uzayda sonsuz bir hacim içinde hareket ederler. Ancak gerçek moleküller böyle ideal bir ortamda hareket etmezler ve homojen değildirler. Bu sebeble homojen olmamadan kaynaklanan özelliğinin sağlanması amacıyla ρ 'nun türevini içeren lokal olmayan düzeltme teriminin E_{xc} ifadesine ilave edilmesi gereklidir.

$E_{xc}(\rho)$ 'nin tam olarak nasıl hesaplanacağı bilinmediği için yaklaşık ifadeler kullanılarak hesaplanmaktadır. DFT metodlarının kendi içlerinde birbirlerinden farklılaştığı nokta E_{xc} enerji teriminin hesaplanmasında kullanılan ifadelerdedir.

DFT metodlarından bazıları BLYP, B3LYP, B3P91 ve SVWN5'dir. DFT metodları hesaplamalarında standart baz kümelerini kullanılabilmektedirler.

Aşağıda DFT hesaplamasının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.6: DFT hesaplamasının şematik gösterimi

3.9. BAZ KÜMELERİ [60,61,62,63]

Baz kümesi, moleküldeki moleküler yörüngelerin matematiksel yaklaşık olarak ifade edilmesini sağlar. Moleküler orbitallerin yaklaşık olarak oluşturulabilmesi için moleküldeki her atoma bir grup baz fonksiyonu karşılık getirilir ve baz kümeleri oluşturulur. Baz fonksiyonu tek bir gaussian fonksiyonundan oluşmuşsa sıkıştırılmamış baz fonksiyonu olarak adlandırılır. Eger baz fonksiyonları, gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarından oluşmuşlarsa bu baz fonksiyonlarına sıkıştırılmış baz fonksiyonları denir ve baz fonksiyonlarını oluşturan gaussian fonksiyonları ilkel gaussian fonksiyonları olarak adlandırılır.

İlkel gaussian fonksiyonlarının genel formu aşağıdaki gibidir.

$$g_{ijk}(r_1 - r_c) = (x_1 - x_c)^i (y_1 - y_c)^j (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha(r_1 - r_c)} \quad (3.20)$$

i, j, k :pozitif tamsayı

α : pozitif bir katsayı

x_c, y_c, z_c : kullanılan koordinat sisteminin merkezinin koordinatlarıdır

x_1, y_1, z_1 : elektronun kartezyen koordinatları

$i+j+k = 0$ ise s-tipi gaussian fonksiyonu

$i+j+k = 1$ ise p-tipi gaussian fonksiyonu

$i+j+k = 2$ ise d-tipi gaussian fonksiyonu

$i+j+k = 3$ ise f-tipi gaussian fonksiyonu

İlkel gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonundan oluşturulan bir sıkıştırılmış gaussian fonksiyonu aşağıdaki bağıntı ile verilir.

$$\chi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (3.21)$$

Burada $d_{\mu p}$ terimleri verilen baz kümesi için sabit katsayılardır. g_p terimleri ise verilen baz kümesi içindeki ilkel gaussian fonksiyonlarından birisidir.

Moleküler orbitaller için aşağıdaki bağıntı yazılır.

$$\varphi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \cdot \chi_{\mu} \quad (3.22)$$

Burada $c_{\mu i}$ 'ler moleküler orbital genişletme katsayıları, χ_{μ} 'ler ise sıkıştırılmış gaussian fonksiyonlarıdır.

Baz kümeleri, kullandıkları ilkel gaussian baz fonksiyon sayısına bağlı olarak ikili zeta (m-npG) veya üçlü zeta (m-np1G) baz kümeleri olarak ikiye ayrılır. m sayısı kapalı kabuk atom yörüngelerinin kaç tane ilkel gaussian fonksiyonundan oluştuğunu, n ve p ise açık kabuk yörüngelerini oluşturan ilkel gaussian fonksiyon sayılarını göstermektedir. Kapalı kabuk yörüngeleri tek bir sıkıştırılmış gaussian fonksiyonu ile temsil edilirken, açık kabuk yörüngeleri iki sıkıştırılmış gaussian fonksiyonu ile temsil edilmektedir. Bu tip baz kümelerine 3-21G ve 6-31G baz kümelerini örnek verebiliriz.

Molekül orbitalleri, atom orbitallerinin melezleşmesi ile oluşan melez orbitallerdir. Bu yüzden polarizasyon fonksiyonları baz kümelerine katılarak gerçeğe daha yakın sonuçlar elde edilir. Polarizasyon fonksiyonları, karbon atomları için “d”, hidrojen atomları için “p” ve geçiş metalleri için “f” isimlerini alırlar. 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) baz kümelerini örnek olarak verebiliriz.

Elektronların çekirdekten uzakta bulunduğu sistemlerde, standart baz kümeleri iyi sonuç vermemektedir. Moleküler bağa iştirak etmemiş elektron çiftleri içeren moleküller, anyonlar ve uyarılmış seviyedeki sistemlerde dağılma (diffuse) fonksiyonlarının dahil edilmesi gerekir. Böylece yörüngelerin uzayda daha geniş bir bölge işgal etmeleri sağlanır. Baz kümelerinde “diffuse” fonksiyonlarının dahil edilmesi “+” veya “++” ile gösterilir. “+” hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için diffuse fonksiyonlarının baz kümesine dahil edildiğini, “++” ise hem ağır atomlar için hem de hidrojen atomu için dağılma (diffuse) fonksiyonlarının baz kümesine dahil edildiğini gösterir. 6-31+G ve 6-31++G baz kümelerini örnek olarak verebiliriz.

burada $R=R_e$ için $k_2 = \frac{d^2 E_{tot}}{dR^2}$ ve $k_3 = \frac{d^3 E_{tot}}{dR^3}$ 'tür.

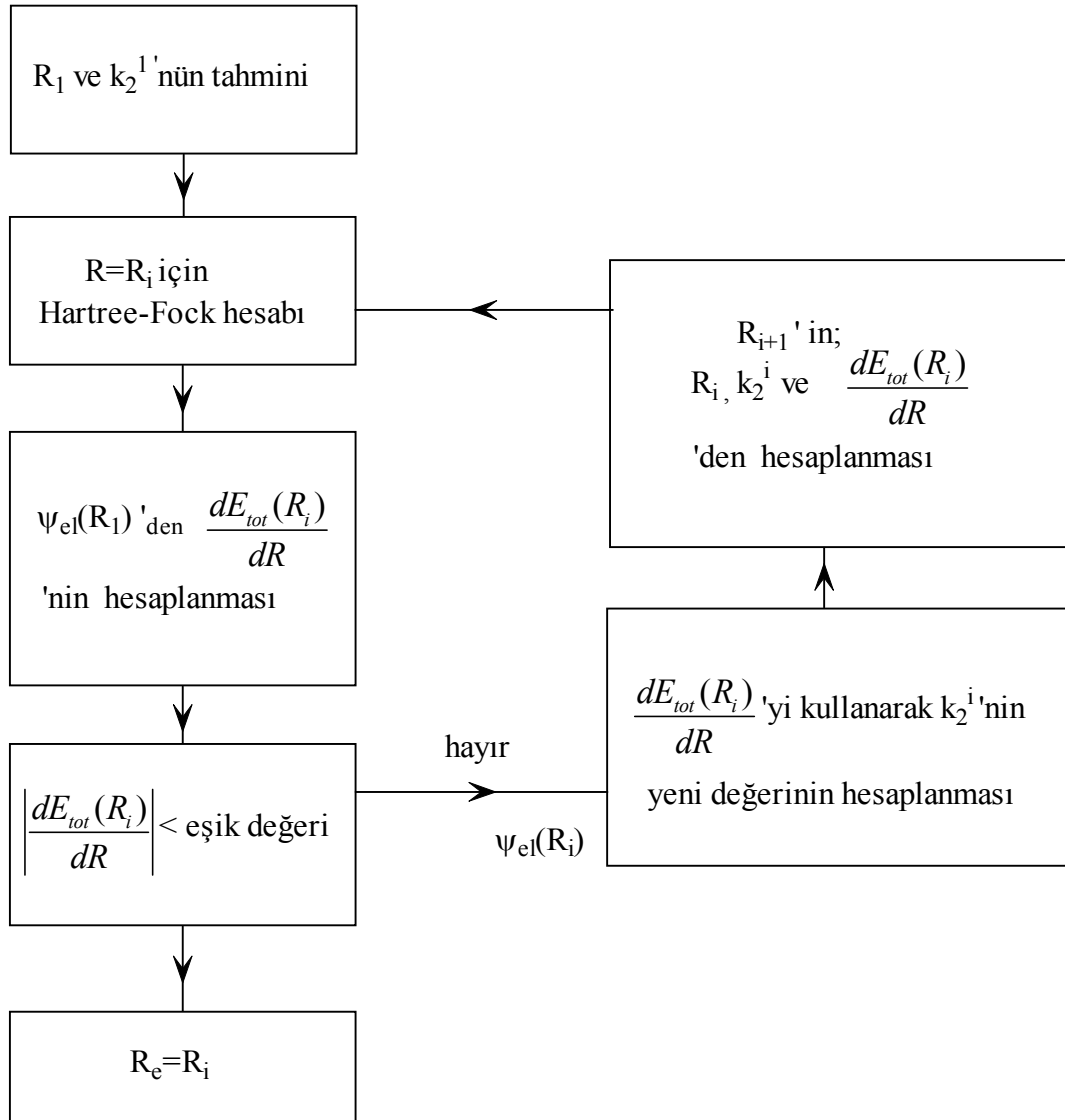
Açılımda minimum yakınlarında kuadratik terim etkin olur ve potansiyel enerji yüzeyi harmoniğe yakındır (Şekil 3.7). Şayet yüzey tam harmonikse ve harmonik kuvvet sabiti kesin bilinirse R_e direkt olarak enerji gradyanından hesaplanabilir.

$$R_e = R - \frac{1}{k_2} \frac{\partial E_{tot}(R)}{\partial R} \quad (3.24)$$

Gerçekte potansiyel enerji yüzeyleri hiçbir zaman tam harmonik değildir ve kuvvet sabitlerinin yaklaşık değerleri ile hesaplar yapılır. Bu yüzden problem iteratif olarak çözümlenmelidir. Genelde Newton–Rhapson minimizasyonun modifiye edilmiş aşağıdaki şekli kullanılır.

$$R_{i+1} = R_i - \frac{1}{k_2^i} \frac{dE_{tot}(R_i)}{dR} \quad (3.25)$$

Başlangıç olarak tahmini bir denge konumu uzaklığı (R_1) ve kuvvet sabiti değeri (k_2^1) kullanılır. Kuvvet sabiti o anki ve bir sonraki adımdaki gradiyen bilgileri yardımıyla güncellenir. Harmonik bir yüzey için kuvvet sabiti kesin olarak bu iki gradiyenle belirlenir. İteratif yolla iki basamakta çözüme ulaşılır ($R_3 = R_{re}$). Gerçekte ilk tahmin değeri ne kadar denge uzaklığı değerine yakınsa metodla hızlı olarak çözüme ulaşılır. Geçmişte programlarda kötü tahmini değerler için çözüme ulaşmak yavaştı. Günümüzde yeni algoritmalarla minimumdan çok uzak seçilmiş kötü başlangıç değerlerinde bile anharmonikliğin hesaba katılmasıyla birkaç adımda çözüme ulaşılmaktadır. Aşağıda optimizasyon işlemi şematik olarak görülmektedir.



Şekil 3.8: İki atomlu molekül için geometri optimizasyonunun şematik gösterimi

Büyük moleküllerin geometri optimizasyonu, aynı anda pek çok değişkenin (koordinatların) optimizasyonunu gerektirdiğinden daha zordur.

3.11.TİTREŞİM FREKANSLARI [64,65,66]

Modern kuantum kimyasında titreşim frekanslarının hesaplanması önemli bir konudur. Frekans hesaplamaları Raman ve kırmızı-altı spektrumlarının tahmini ve yorumlanması için kullanılırlar. Termodinamik özellikler ve sıfır nokta enerjilerinin belirlenmesinde için doğru frekanslar bilinmelidir. Buna ek olarak titreşim analizleri potansiyel enerji yüzeyinin minimum olduğu kararlı noktaların, geçiş hallerinin ve yüksek merteye eyer noktalarının (saddle points) karakterize edilmesinde kullanılır. İlk olarak iki atomlu molekül için titreşim spektrumunun hesaplanmasıyla işe başlayalım. Denge uzaklığı çevresinde potansiyel enerji fonksiyonunu Taylor serilerine açalım.

$$E_{tot}(R) = E_{tot}(R_e) + \frac{1}{2}k_2(R - R_e)^2 + \frac{1}{6}k_3(R - R_e)^3 + \dots \quad (3.26)$$

$R=R_e$ için $k_2 = \frac{d^2E_{tot}}{dR^2}$ 'dir. R 'nin denge uzaklığı R_e eşit olduğu durumda harmonik

kuvvet sabitleri enerjinin ikinci türevinden hesaplanabilir. Dalga fonksiyonlarından (örneğin Hartree-Fock hesaplamasıyla elde edilen) ikinci türevin anelatik olarak hesaplanması mümkündür. Ancak bu hesaplama birinci türevin hesabına kıyasla daha uzun zaman alır. Harmonik kuvvet sabitinin hesabından önce molekülün optimize geometrisi hesaplanmalıdır. Eğer R 'nin denge uzaklığı R_e 'ye eşit olmadığı durum için enerjinin ikinci türevi hesaplanırsa elde edilecek kuvvet sabiti doğru olmayacaktır. Kuvvet sabiti değeri hesaplandığında, Schrödinger ifadesi harmonik yaklaşımda çözülebilir.

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2 \psi}{\partial R^2} + \frac{1}{2}k_2(R - R_e)^2 \psi = E_{titreşim} \psi \quad (3.27)$$

$$E_{titreşim}^i = h\nu\left(i + \frac{1}{2}\right) \quad i = 0, 1, \dots, \infty \quad (3.28)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k_2}{\mu}} \quad (3.29)$$

İki atomdan daha fazla atomdan oluşmuş bir molekül için titreşim frekanslarının hesapı oldukça karmaşıktır. Molekülün 3N çekirdek koordinatını X ile gösterirsek ve potansiyel enerji yüzeyini ikinci merteye terimleri içerecek şekilde alırsak,

$$E_{tot}(X_e) = E_{tot}(X_e) + \frac{1}{2}(X - X_e)^\dagger F(X - X_e) \quad (3.30)$$

yazarız. Burada F kartezyen koordinatlardaki 3Nx3N boyutunda kuvvet sabiti matrisidir

ve $F_{ij} = \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial X_i \partial X_j}$ olarak tanımlanır.

Eğer potansiyel enerji fonksiyonunu $V(X - X_e) = E_{tot}(X) - E_{tot}(X_e)$ ve $\Delta X = (X - X_e)$ 'ye bağlı olarak tanımlarsak,

$$V(\Delta X) = \frac{1}{2} \Delta X^\dagger F \Delta X \quad (3.31)$$

yazarız.

Böylece N atomlu bir sistemin Schrödinger ifadesi aşağıdaki hale gelir.

$$\left\{ -\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial X_i^2} + \frac{1}{2} \Delta X^\dagger F \Delta X \right\} \psi = E \psi \quad (3.32)$$

Kütle ağırlıklı koordinatlarda aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$Y_i = \sqrt{m_i} X_i; \quad \frac{\partial^2}{\partial Y_i^2} = \frac{\partial^2}{m_i \partial X_i^2} \quad \text{ve} \quad G_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \quad \text{olmak üzere,}$$

$$\left\{ -\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Y_i^2} + \frac{1}{2} Y^\dagger (FG) Y \right\} \psi = E \psi \quad (3.33)$$

FG matrisi Q=UY benzerlik dönüşümü ile köşegenleştirilir. Böylece ε_i özdeğerleri ve Q_i özvektörleri hesaplanabilir.

$$Q = UY \quad (3.34)$$

$$\left\{ -\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} Q^\dagger (U(FG)U^\dagger) Q \right\} \psi = E\psi \quad (3.35)$$

$$-\sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} Q_i^2 \right\} \psi = E\psi \quad (3.36)$$

$$\sum_{i=1}^{3N} \{h_i\} \psi = E\psi \quad (3.37)$$

Burada Q normal titreşim koordinatlarıdır. Bu yeni koordinatlarda kinetik enerji operatörü ortogonaldır ve 3N boyutundaki Schrödinger ifadesi 3N sayıda herbiri harmonik osilatör formundaki tek boyutlu Schrödinger ifadesi haline gelir. Özdeğerler ile titreşim frekansları arasındaki ilişki aşağıdaki ifadeyle verilir.

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\varepsilon_i} \quad (3.38)$$

Doğrusal yapıda olmayan moleküllerde hesaplanan ilk altı frekans, doğrusal yapıda moleküllerde ise hesaplanan ilk beş frekans yaklaşık olarak sıfırdır. Bu frekanslar molekülün dönü ve ötelenme hareketlerine karşılık gelir. Doğrusal yapıda olmayan moleküllerde geriye kalan 3N-6 frekans, doğrusal yapıda moleküllerde ise geriye kalan 3N-5 frekans sıfırdan farklıdır ve harmonik yaklaşımda molekülün gerçek titreşim frekanslarıdır.

3.12. İÇ KOORDİNATLAR, NORMAL KOORDİNATLAR VE POTANSİYEL ENERJİ DAĞILIMLARI [52,57,67]

İç koordinatlar atomlar arasındaki uzaklığın ve bağlar arasındaki açılarının değişimi belirtir. Bu yüzden molekülün yaptığı titreşim kiplerini karakterize etmek için iç koordinatlar önemlidir.

Denge konumundan küçük sapmalar için S iç koordinatın değerindeki değişimin x kartezyen koordinatlardaki yerdeğiştirmelerin lineer kombinasyonu olduğu düşünölebilir.

$$S_i = \sum_{j=1}^{3N} B_{ij} x_j, \quad i=1, \dots, 3N-6 \text{ veya } S=Bx \quad (3.39)$$

olarak yazabiliriz. Burada B kartezyen koordinatlardan iç koordinatlara dönüşüm matrisidir.

Çok atomlu bir molekülün harmonik yaklaşıklıkta kinetik enerji ve potansiyel enerji ifadelerini iç koordinatlarda aşağıdaki şekilde yazarız.

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N-6} F_{ij}^S S_i S_j \text{ veya } 2V = S^T F^S S \quad \text{ve} \quad (3.40)$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N-6} [G^S]_{ij}^{-1} \dot{S}_i \dot{S}_j \text{ veya } 2T = S^T [G^S]^{-1} \dot{S} \text{ yazabiliriz.} \quad (3.41)$$

Burada $F_{ij}^S = \frac{\partial^2 V}{\partial S_i \partial S_j}$ ve $G^S = B M^{-1} B^T$ 'dir. G matrisi atomların kütlelerine ve molekülün geometrisine bağıldır. F ise iç koordinatlardaki kuvvet sabiti matrisidir.

F^S ve G^S matrislerinin köşegen olduğu yeni bir korrdinat sistemi olan normal korrdinatlara geçiş yapabiliriz. Böylece çok atomlu molekülün titreşim problemi birbirinden bağımsız 3N-6 tane bir boyutlu harmonik osilator problemine dönüşür.

$$S=LQ \quad (3.42)$$

Burada S iç kordinatlar, Q normal koordinatlar ve L ise iç koordinatlarla normal koordinatlar arasındaki geçiş matrisidir.

İç koordinatlardaki bu molekül titreşim problemi Wilson GF metodu ile çözülür.

$$G^S F^S L^S = L^S \Lambda \text{ ve burada } \Lambda_{ij} = \omega_i^2 \delta_{ij} \text{ 'dir.} \quad (3.43)$$

Molekülün normal kiplerinin belirlenmesinde potansiyel enerji dağılımlarından (PED) yararlanılır. k. kipe j. iç koordinatın katkısı aşağıdaki ifadeyle verilir.

$$P_{kj} = L_{jk}^S \cdot (L^S)^{-1}_{kj} \quad (3.44)$$

P matrisindeki her sütun ve her satırın toplamının 1'e eşit olması gerektiği düşünülerek P matrisi normalize edilir.

Bunun yanında kiplerin karakterize edilmesinde Toplam Enerji Dağılımları (TED) da kullanılır. TED kiplerin belirlenmesinde PED'den daha iyi sonuçlar verir.

3.13.KULLANILAN PROGRAMLAR

3.13.1.Gaussian Programı

Gaussian programı molekülün optimize geometrisi, kuvvet alanları, toplam enerji, dipol moment, IR şiddetleri, Raman aktiviteleri ve titreşim dalgasayıları gibi özelliklerinin kuantum kimyasal yöntemlerle hesaplamaya yarayan bir paket programdır. Hesaplamalar, Ab initio ve yarı ampirik metodlar kullanılarak yapılabilmektedir.

3.13.2.Scale 2.0 Programı

Sistematik hatalar yüzünden, özellikle titreşimsel spektrumunun her ab initio tahmininin deneyle karşılaştırılabilir olması için bir empirik ölçeklendirme yöntemi içermelidir [68,69]. Scale 2.0 programında uygulanan ölçeklendirilmiş kuantum mekaniksel kuvvet alanı yöntemi (SQM) en popüler yöntemlerden biridir [49]. Ayrıca titreşimsel spektrum ve ölçeklendirilmiş moleküler kuvvet alanlarının hesaplamalarında da kullanılabilir. Yöntem, kimyasal tipine göre iç koordinatları değişik gruplara ayrılır ve her bir gruba bir ölçeklendirme çarpanı uygulanır [49,50]. Köşegen kuvvet sabitleri iç koordinatlarla

ilişkili olan çarpanlar tarafından ölçeklendirilir ve köşegen olmayan kuvvet sabitleri ise ilişkili ölçeklendirme çarpanlarının geometrik ortalaması ile ölçeklendirilir.

Hesaplanmış ve gözlenmiş temel frekanslar arasındaki fark ölçeklendirme çarpanları tarafından minimize edilerek optimize edilebilir. Bu şekilde elde edilen ölçeklendirme çarpanları bir molekülden diğerine oldukça kolay bir şekilde transfer edilebilir hale gelir.

Ayrıca programın çıkış dosyasında bulunan TED matrisi sonuçları, Gaussian programındaki hesaplamalar sonucunda elde edilen molekülün titreşim dalgasayılarına karşılık gelen molekülün titreşim kiplerinin karakterize edilmesine olanak verir.

3.13.3.Gaussdata

Gaussdata programı Gaussian archive dosyası bilgilerini okuyarak optimize geometri, kartezyen kuvvet sabitleri, v.s. gibi bilgileri Scale2, Scale3, Molvib ve Redong programlarında kullanılmak üzere kullanıcıya sunar. Ayrıca bu programlar için giriş dosyalarını oluşturur.

3.13.4.Profil

Profil programı Gaussian veya Scale2 çıkış dosyasındaki bilgileri okuyarak IR ve Raman benzetim spektrumlarının belirli bir yarı genişlik değerinde Lorentz veya Gaussian profili kullanılarak çizdirilmesine olanak tanır. Ayrıca program Gaussian programından elde edilen bilgileri çıkış dosyasından okuyarak kartezyen optimize geometriyi, dalgasayıları, IR siddetleri, Raman aktiviteleri, simetri türü ve ölçeklendirilmiş dalgasayıları gibi bilgileri de data uzantılı dosyada kullanıcıya sunar.

3.13.5.Ted

Ted programı Scale2 çıkış dosyasını okuyarak TED tablosunu oluşturur, IR ve Raman şiddetlerini ve dalgasayılarını listeler. Yeni yaptığım ekleme ile de direkt olarak profile programını kullanarak benzetim spektrumlarının çizdirilmesine olanak sağlar.

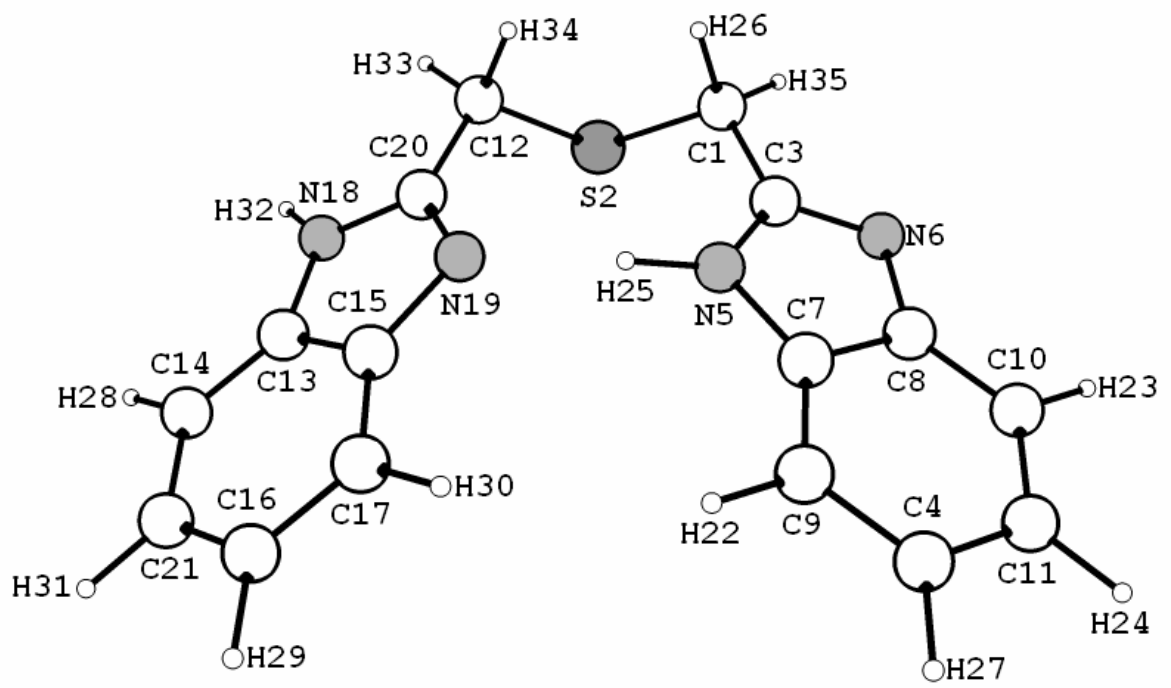
4. BULGULAR

4.1. 1,3-BİS(BENZİMİDAZİL)-2-TİYAPROPAN(L) LİGAND VE $[Zn(L)X_2]$ ($X = Cl, Br, I$) KOMPLEKSLERİ:

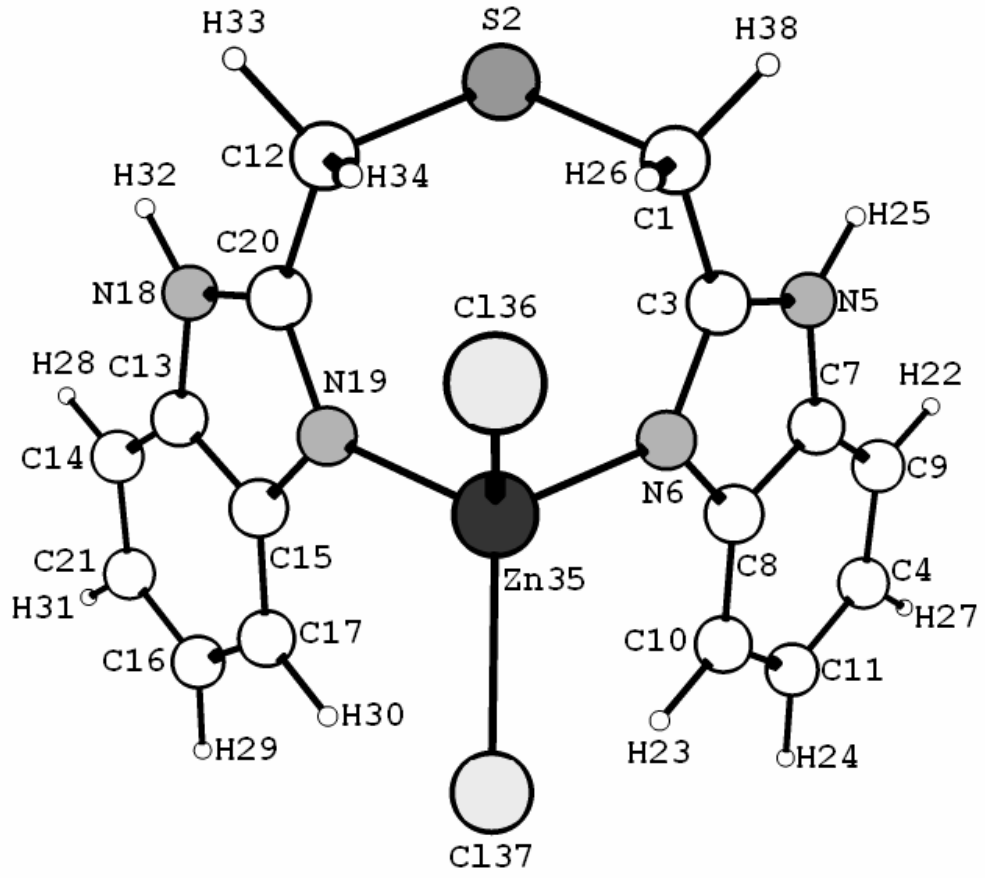
1,3-bis(2-benzimidazil)-2-tiyapropan (L) ligand ve $[Zn(L)Cl_2]$ kompleksinin optimize geometrisinin ve titreşim dalgasayılarının DFT/B3LYP metodu, 6-31G(d) baz kümesi kullanılarak hesaplandığı çalışma yapılmıştır[7].

Bu tezde kuantum kimyasal hesaplamalar Gaussian 03 paket programı kullanılarak yapıldı. 1,3-bis(2-benzimidazil)-2-tiyapropan (L) ligand ve $[Zn(L)Cl_2]$ kompleksi için optimize geometriler DFT/B3LYP metodu, 3-21G ve LANL2DZ baz kümeleri kullanılarak hesaplandı. $[Zn(L)Cl_2]$ kompleksinin optimize geometrisi DFT/B3LYP metodu ve LANL2DZ baz kümesi kullanılarak hesaplandı. Ligand ve $[Zn(L)Cl_2]$ kompleksinin optimize geometrileri sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de ve yapıları ait geometri parametreleri ise Tablo 4.1’de verilmektedir. Ligand ve $[Zn(L)Cl_2]$ kompleksi için titreşim dalgasayıları DFT/B3LYP metodu ve LANL2DZ baz kümesi kullanılarak hesaplandı. SCALE2 programı kullanılarak ligand ve $[Zn(L)Cl_2]$ kompleksi için toplam enerji dağılımları hesaplanarak (TED) titreşim kipleri belirlendi. Ligand ve $[Zn(L)Cl_2]$ kompleksi için TED değerleri ve teorik titreşim dalgasayıları sırasıyla Tablo 4.2 ve Tablo 4.3’te verilmiştir. Teorik IR ve Raman benzetim spektrumları Lorentz profili ve 7 cm^{-1} yarı değer genişliği kullanılarak çizdirildi. Teorik IR ve Raman benzetim spektrumları Şekil 4.3’te verilmiştir.

Ligand ve $[Zn(L)X_2]$ ($X = Cl, Br, I$) kompleksleri için FT-IR spektrumları, KBr (orta-IR (MIR)) ve polietilen paletleri (uzak-IR(FIR)) kullanılarak Jasco FT/IR-600 Plus spektrometresinde, FT-Raman spekturumları Bruker RFS 100/S spektrometresi kullanılarak (Nd: YAG-Lazer, 1064 nm, 200 mW) kaydedilmiştir ve yapıları ait FT-IR ve FT-Raman spektrumları Şekil 4.4- Şekil 4.7’de verilmektedir [7].



Şekil 4.1: 1,3-bis(2-benzimidazolil)-2-tiyapropan (L) ligand'ın optimize geometrisi.



Şekil 4.2: Zn(L)Cl_2 kompleksinin optimize geometrisi.

Tablo 4.1: 1,3-bis(2-benzimidazil)-2-tiyapropan (L) ligand ve $Zn(L)Cl_2$ kompleksinin optimize geometri parametreleri

1,3-bis(2-benzimidazil)-2-tiyapropan (L) ligandı			Zn(L)Cl ₂ kompleksi		
	(DFT/B3LYP)			(DFT/B3LYP)	
	3-21G	LANL2DZ		3-21G	LANL2DZ
Tanımı	Değeri	Değeri	Tanımı	Değeri	Değeri
R(1,2)	1.9303	1.9213	R(1,2)	1.9292	1.9193
R(1,3)	1.4816	1.4904	R(1,3)	1.4786	1.4893
R(1,26)	1.0932	1.0953	R(1,26)	1.094	1.0938
R(1,35)	1.0891	1.0914	R(1,38)	1.0905	1.0938
R(2,12)	1.922	1.9142	R(2,12)	1.9292	1.9193
R(3,5)	1.3878	1.3906	R(3,5)	1.3721	1.3818
R(3,6)	1.3318	1.3393	R(3,6)	1.3414	1.344
R(4,9)	1.3918	1.4041	R(4,9)	1.3915	1.4036
R(4,11)	1.4117	1.4227	R(4,11)	1.4101	1.4212
R(4,27)	1.084	1.0878	R(4,27)	1.0833	1.087
R(5,7)	1.3859	1.395	R(5,7)	1.3936	1.4013
R(5,25)	1.0434	1.0346	R(5,25)	1.0129	1.0111
R(6,8)	1.4031	1.4071	R(6,8)	1.4151	1.4181
R(7,8)	1.4254	1.4321	R(6,35)	1.926	2.1332
R(7,9)	1.3971	1.4067	R(7,8)	1.4129	1.4237
R(8,10)	1.398	1.4089	R(7,9)	1.3942	1.4043
R(9,22)	1.0833	1.0867	R(8,10)	1.3969	1.4086
R(10,11)	1.3904	1.4031	R(9,22)	1.0826	1.0864
R(10,23)	1.0825	1.0861	R(10,11)	1.3904	1.4027
R(11,24)	1.0837	1.0874	R(10,23)	1.0826	1.0855
R(12,20)	1.4842	1.4923	R(11,24)	1.0829	1.0866
R(12,33)	1.0907	1.0941	R(12,20)	1.4786	1.4893
R(12,34)	1.0913	1.0932	R(12,33)	1.0905	1.0938
R(13,14)	1.3948	1.4046	R(12,34)	1.094	1.0938
R(13,15)	1.4192	1.4271	R(13,14)	1.3942	1.4043
R(13,18)	1.3919	1.4008	R(13,15)	1.4129	1.4237
R(14,21)	1.3922	1.4044	R(13,18)	1.3936	1.4013
R(14,28)	1.0828	1.0865	R(14,21)	1.3915	1.4036

R(15,17)	1.3969	1.408	R(14,28)	1.0826	1.0864
R(15,19)	1.405	1.4104	R(15,17)	1.3969	1.4086
R(16,17)	1.3902	1.4029	R(15,19)	1.4151	1.4181
R(16,21)	1.4105	1.4215	R(16,17)	1.3904	1.4027
R(16,29)	1.0831	1.0868	R(16,21)	1.4101	1.4212
R(17,30)	1.0822	1.0859	R(16,29)	1.0829	1.0866
R(18,20)	1.388	1.3919	R(17,30)	1.0826	1.0855
R(18,32)	1.0125	1.0109	R(18,20)	1.3721	1.3818
R(19,20)	1.329	1.3372	R(18,32)	1.0129	1.0111
R(21,31)	1.0833	1.087	R(19,20)	1.3414	1.344
A(2,1,3)	114.6175	115.924	R(19,35)	1.926	2.1332
A(2,1,26)	105.6762	105.8492	R(21,31)	1.0833	1.087
A(2,1,35)	105.4621	105.0448	R(35,36)	2.3484	2.3244
A(3,1,26)	112.757	112.3693	R(35,37)	2.3071	2.3562
A(3,1,35)	108.1915	108.2664	A(2,1,3)	112.2012	113.9629
A(26,1,35)	109.8482	108.9961	A(2,1,26)	107.8627	107.5696
A(1,2,12)	99.8363	100.8705	A(2,1,38)	104.5404	104.0791
A(1,3,5)	123.7229	123.8331	A(3,1,26)	110.1218	110.7501
A(1,3,6)	123.1393	123.2675	A(3,1,38)	111.6033	111.114
A(5,3,6)	113.0807	112.8696	A(26,1,38)	110.3291	109.0517
A(9,4,11)	121.4558	121.5498	A(1,2,12)	100.9192	101.577
A(9,4,27)	119.3636	119.3727	A(1,3,5)	122.9814	122.238
A(11,4,27)	119.1805	119.0775	A(1,3,6)	126.3712	126.9705
A(3,5,7)	106.7648	106.9959	A(5,3,6)	110.6444	110.7902
A(3,5,25)	125.6462	125.0549	A(9,4,11)	121.3331	121.4178
A(7,5,25)	127.1157	127.5929	A(9,4,27)	119.2991	119.339
A(3,6,8)	104.943	105.1227	A(11,4,27)	119.3662	119.2426
A(5,7,8)	105.57	105.3457	A(3,5,7)	108.8896	108.6692
A(5,7,9)	132.9196	132.7177	A(3,5,25)	124.9781	124.9195
A(8,7,9)	121.5104	121.9366	A(7,5,25)	126.1321	126.4109
A(6,8,7)	109.6377	109.663	A(3,6,8)	106.5812	106.7258
A(6,8,10)	130.2543	130.1028	A(3,6,35)	126.1162	126.429
A(7,8,10)	120.1074	120.2341	A(8,6,35)	127.0391	126.6471
A(4,9,7)	117.4557	117.0321	A(5,7,8)	105.248	105.1573
A(4,9,22)	120.9903	121.0451	A(5,7,9)	132.6589	132.3167

A(7,9,22)	121.554	121.9228	A(8,7,9)	122.0921	122.5234
A(8,10,11)	118.3302	117.971	A(6,8,7)	108.6306	108.6566
A(8,10,23)	119.9275	120.3328	A(6,8,10)	130.8423	130.9047
A(11,10,23)	121.7421	121.6962	A(7,8,10)	120.5251	120.4347
A(4,11,10)	121.1392	121.2755	A(4,9,7)	116.9183	116.5454
A(4,11,24)	119.1168	119.0697	A(4,9,22)	121.2839	121.3095
A(10,11,24)	119.7439	119.6548	A(7,9,22)	121.7976	122.145
A(2,12,20)	113.008	114.8149	A(8,10,11)	117.4809	117.2607
A(2,12,33)	105.9067	105.1709	A(8,10,23)	119.9403	120.7496
A(2,12,34)	106.6632	106.8053	A(11,10,23)	122.548	121.9825
A(20,12,33)	111.3747	111.1047	A(4,11,10)	121.646	121.8161
A(20,12,34)	110.4787	110.3013	A(4,11,24)	119.1666	119.0758
A(33,12,34)	109.1738	108.304	A(10,11,24)	119.1849	119.1071
A(14,13,15)	121.8921	122.3795	A(2,12,20)	112.2012	113.9629
A(14,13,18)	133.1388	132.8033	A(2,12,33)	104.5404	104.0791
A(15,13,18)	104.9691	104.8163	A(2,12,34)	107.8627	107.5696
A(13,14,21)	117.1291	116.725	A(20,12,33)	111.6033	111.114
A(13,14,28)	121.8703	122.2076	A(20,12,34)	110.1218	110.7501
A(21,14,28)	121.0004	121.0674	A(33,12,34)	110.3291	109.0517
A(13,15,17)	120.1779	120.1516	A(14,13,15)	122.0921	122.5234
A(13,15,19)	109.3078	109.5022	A(14,13,18)	132.6589	132.3167
A(17,15,19)	130.5143	130.3454	A(15,13,18)	105.248	105.1573
A(17,16,21)	121.2425	121.4023	A(13,14,21)	116.9183	116.5454
A(17,16,29)	119.6312	119.5548	A(13,14,28)	121.7976	122.145
A(21,16,29)	119.1262	119.0429	A(21,14,28)	121.2839	121.3095
A(15,17,16)	118.0878	117.8226	A(13,15,17)	120.5251	120.4347
A(15,17,30)	120.2954	120.7451	A(13,15,19)	108.6306	108.6566
A(16,17,30)	121.6165	121.4304	A(17,15,19)	130.8423	130.9047
A(13,18,20)	108.055	108.0186	A(17,16,21)	121.646	121.8161
A(13,18,32)	126.2013	126.519	A(17,16,29)	119.1849	119.1071
A(20,18,32)	125.7364	125.4576	A(21,16,29)	119.1666	119.0758
A(15,19,20)	106.3741	106.1523	A(15,17,16)	117.4809	117.2607
A(12,20,18)	122.6911	122.5773	A(15,17,30)	119.9403	120.7496
A(12,20,19)	126.0119	125.9128	A(16,17,30)	122.548	121.9825
A(18,20,19)	111.2939	111.5098	A(13,18,20)	108.8896	108.6692

A(14,21,16)	121.4705	121.5187	A(13,18,32)	126.1321	126.4109
A(14,21,31)	119.2941	119.3296	A(20,18,32)	124.9781	124.9195
A(16,21,31)	119.2353	119.1517	A(15,19,20)	106.5812	106.7258
D(3,1,2,12)	96.6419	96.5365	A(15,19,35)	127.0391	126.6471
D(26,1,2,12)	-28.145	-28.765	A(20,19,35)	126.1162	126.429
D(35,1,2,12)	-144.4735	-144.0224	A(12,20,18)	122.9814	122.238
D(2,1,3,5)	-61.5131	-64.4559	A(12,20,19)	126.3712	126.9705
D(2,1,3,6)	121.4259	117.6769	A(18,20,19)	110.6444	110.7902
D(26,1,3,5)	59.4517	57.4429	A(14,21,16)	121.3331	121.4178
D(26,1,3,6)	-117.6093	-120.4243	A(14,21,31)	119.2991	119.339
D(35,1,3,5)	-178.8523	177.8743	A(16,21,31)	119.3662	119.2426
D(35,1,3,6)	4.0867	0.0071	A(6,35,19)	107.0819	97.196
D(1,2,12,20)	-99.1268	-94.5898	A(6,35,36)	107.4809	110.5596
D(1,2,12,33)	138.682	142.9714	A(6,35,37)	110.9017	106.9616
D(1,2,12,34)	22.4644	28.0225	A(19,35,36)	107.4809	110.5596
D(1,3,5,7)	-177.7287	-178.4504	A(19,35,37)	110.9017	106.9616
D(1,3,5,25)	9.7204	7.9741	A(36,35,37)	112.7399	121.7504
D(6,3,5,7)	-0.4036	-0.3857	D(3,1,2,12)	95.7625	93.06
D(6,3,5,25)	-172.9545	-173.9612	D(26,1,2,12)	-25.6978	-30.1295
D(1,3,6,8)	177.3651	178.1208	D(38,1,2,12)	-143.1283	-145.75
D(5,3,6,8)	0.022	0.0435	D(2,1,3,5)	93.4346	89.7906
D(11,4,9,7)	-0.0723	-0.0622	D(2,1,3,6)	-85.8754	-89.7666
D(11,4,9,22)	179.9019	179.9581	D(26,1,3,5)	-146.4092	-148.7671
D(27,4,9,7)	179.9082	179.9544	D(26,1,3,6)	34.2809	31.6756
D(27,4,9,22)	-0.1175	-0.0254	D(38,1,3,5)	-23.5188	-27.4024
D(9,4,11,10)	-0.1303	-0.1061	D(38,1,3,6)	157.1712	153.0403
D(9,4,11,24)	179.9466	179.9527	D(1,2,12,20)	-95.7625	-93.06
D(27,4,11,10)	179.8892	179.8775	D(1,2,12,33)	143.1283	145.75
D(27,4,11,24)	-0.034	-0.0638	D(1,2,12,34)	25.6978	30.1295
D(3,5,7,8)	0.5924	0.5438	D(1,3,5,7)	-179.867	-179.6698
D(3,5,7,9)	-179.361	-179.5291	D(1,3,5,25)	0.3042	0.081
D(25,5,7,8)	173.0004	173.9056	D(6,3,5,7)	-0.4608	-0.0481
D(25,5,7,9)	-6.953	-6.1673	D(6,3,5,25)	179.7104	179.7027
D(3,6,8,7)	0.3634	0.3114	D(1,3,6,8)	-179.8537	179.8254
D(3,6,8,10)	-179.9124	-179.7745	D(1,3,6,35)	5.7221	4.6853

D(5,7,8,6)	-0.604	-0.5388	D(5,3,6,8)	0.7649	0.226
D(5,7,8,10)	179.6392	179.5372	D(5,3,6,35)	-173.6593	-174.9142
D(9,7,8,6)	179.356	179.5242	D(11,4,9,7)	-0.4136	-0.2831
D(9,7,8,10)	-0.4008	-0.3998	D(11,4,9,22)	179.4099	179.5842
D(5,7,9,4)	-179.7189	-179.6057	D(27,4,9,7)	-179.9532	-179.9815
D(5,7,9,22)	0.307	0.3739	D(27,4,9,22)	-0.1296	-0.1142
D(8,7,9,4)	0.3337	0.3115	D(9,4,11,10)	0.3571	0.2197
D(8,7,9,22)	-179.6404	-179.7089	D(9,4,11,24)	-179.0655	-179.4175
D(6,8,10,11)	-179.5111	-179.6879	D(27,4,11,10)	179.8964	179.9184
D(6,8,10,23)	0.4012	0.2337	D(27,4,11,24)	0.4737	0.2812
D(7,8,10,11)	0.1887	0.2186	D(3,5,7,8)	-0.0473	-0.1491
D(7,8,10,23)	-179.899	-179.8598	D(3,5,7,9)	-179.6776	-179.547
D(8,10,11,4)	0.0685	0.025	D(25,5,7,8)	179.779	-179.8952
D(8,10,11,24)	179.9911	179.9659	D(25,5,7,9)	0.1488	0.7069
D(23,10,11,4)	-179.8421	-179.8954	D(3,6,8,7)	-0.7865	-0.3183
D(23,10,11,24)	0.0805	0.0455	D(3,6,8,10)	178.6831	178.9381
D(2,12,20,18)	-106.7717	-104.3164	D(35,6,8,7)	173.5704	174.8081
D(2,12,20,19)	72.529	75.5762	D(35,6,8,10)	-6.96	-5.9355
D(33,12,20,18)	12.3029	14.8608	D(3,6,35,19)	73.876	74.0069
D(33,12,20,19)	-168.3963	-165.2467	D(3,6,35,36)	-41.3535	-170.8169
D(34,12,20,18)	133.8135	134.9745	D(3,6,35,37)	-165.0012	-36.2315
D(34,12,20,19)	-46.8857	-45.133	D(8,6,35,19)	-99.4246	-100.1892
D(15,13,14,21)	-0.0935	-0.007	D(8,6,35,36)	145.346	14.987
D(15,13,14,28)	-179.9495	-179.9344	D(8,6,35,37)	21.6983	149.5724
D(18,13,14,21)	179.9632	-179.6261	D(5,7,8,6)	0.5073	0.285
D(18,13,14,28)	0.1072	0.4466	D(5,7,8,10)	-179.0269	-179.0631
D(14,13,15,17)	0.1705	-0.1396	D(9,7,8,6)	-179.8137	179.757
D(14,13,15,19)	-179.9015	-179.8492	D(9,7,8,10)	0.6521	0.4089
D(18,13,15,17)	-179.8723	179.5713	D(5,7,9,4)	179.4982	179.2861
D(18,13,15,19)	0.0557	-0.1384	D(5,7,9,22)	-0.3244	-0.58
D(14,13,18,20)	179.8503	179.6454	D(8,7,9,4)	-0.0807	-0.0247
D(14,13,18,32)	-1.0907	-1.1107	D(8,7,9,22)	-179.9033	-179.8908
D(15,13,18,20)	-0.0999	-0.0218	D(6,8,10,11)	179.8875	-179.6458
D(15,13,18,32)	178.9591	179.2221	D(6,8,10,23)	-2.0785	-0.6058
D(13,14,21,16)	-0.0319	0.1443	D(7,8,10,11)	-0.6959	-0.463

D(13,14,21,31)	-179.8985	-179.8904	D(7,8,10,23)	177.3381	178.5771
D(28,14,21,16)	179.8254	-179.9275	D(8,10,11,4)	0.2106	0.1626
D(28,14,21,31)	-0.0412	0.0378	D(8,10,11,24)	179.6331	179.7996
D(13,15,17,16)	-0.1147	0.1439	D(23,10,11,4)	-177.7683	-178.8648
D(13,15,17,30)	179.689	-179.3575	D(23,10,11,24)	1.6542	0.7722
D(19,15,17,16)	179.9746	179.7848	D(2,12,20,18)	-93.4346	-89.7906
D(19,15,17,30)	-0.2217	0.2834	D(2,12,20,19)	85.8754	89.7666
D(13,15,19,20)	0.0116	0.2496	D(33,12,20,18)	23.5188	27.4024
D(17,15,19,20)	179.9298	-179.421	D(33,12,20,19)	-157.1712	-153.0403
D(21,16,17,15)	-0.008	-0.0095	D(34,12,20,18)	146.4092	148.7671
D(21,16,17,30)	-179.809	179.4882	D(34,12,20,19)	-34.2809	-31.6756
D(29,16,17,15)	179.8898	179.9779	D(15,13,14,21)	0.0807	0.0247
D(29,16,17,30)	0.0888	-0.5244	D(15,13,14,28)	179.9033	179.8908
D(17,16,21,14)	0.0841	-0.1401	D(18,13,14,21)	-179.4982	-179.2861
D(17,16,21,31)	179.9507	179.8945	D(18,13,14,28)	0.3244	0.58
D(29,16,21,14)	-179.8142	179.8724	D(14,13,15,17)	-0.6521	-0.4089
D(29,16,21,31)	0.0524	-0.093	D(14,13,15,19)	179.8137	-179.757
D(13,18,20,12)	179.5078	-179.9076	D(18,13,15,17)	179.0269	179.0631
D(13,18,20,19)	0.1148	0.1859	D(18,13,15,19)	-0.5073	-0.285
D(32,18,20,12)	0.4432	0.8384	D(14,13,18,20)	179.6776	179.547
D(32,18,20,19)	-178.9498	-179.0681	D(14,13,18,32)	-0.1488	-0.7069
D(15,19,20,12)	-179.4454	179.8305	D(15,13,18,20)	0.0473	0.1491
D(15,19,20,18)	-0.077	-0.2668	D(15,13,18,32)	-179.779	179.8952
			D(13,14,21,16)	0.4136	0.2831
			D(13,14,21,31)	179.9532	179.9815
			D(28,14,21,16)	-179.4099	-179.5842
			D(28,14,21,31)	0.1296	0.1142
			D(13,15,17,16)	0.6959	0.463
			D(13,15,17,30)	-177.3381	-178.5771
			D(19,15,17,16)	-179.8875	179.6458
			D(19,15,17,30)	2.0785	0.6058
			D(13,15,19,20)	0.7865	0.3183
			D(13,15,19,35)	-173.5704	-174.8081
			D(17,15,19,20)	-178.6831	-178.9381
			D(17,15,19,35)	6.96	5.9355

			D(21,16,17,15)	-0.2106	-0.1626
			D(21,16,17,30)	177.7683	178.8648
			D(29,16,17,15)	-179.6331	-179.7996
			D(29,16,17,30)	-1.6542	-0.7722
			D(17,16,21,14)	-0.3571	-0.2197
			D(17,16,21,31)	-179.8964	-179.9184
			D(29,16,21,14)	179.0655	179.4175
			D(29,16,21,31)	-0.4737	-0.2812
			D(13,18,20,12)	179.867	179.6698
			D(13,18,20,19)	0.4608	0.0481
			D(32,18,20,12)	-0.3042	-0.081
			D(32,18,20,19)	-179.7104	-179.7027
			D(15,19,20,12)	179.8537	-179.8254
			D(15,19,20,18)	-0.7649	-0.226
			D(35,19,20,12)	-5.7221	-4.6853
			D(35,19,20,18)	173.6593	174.9142
			D(15,19,35,6)	99.4246	100.1892
			D(15,19,35,36)	-145.346	-14.987
			D(15,19,35,37)	-21.6983	-149.5724
			D(20,19,35,6)	-73.876	-74.0069
			D(20,19,35,36)	41.3535	170.8169
			D(20,19,35,37)	165.0012	36.2315
R= Bağ uzunluğu (Å), A= Bağ açısı (°), D=Dihedral açısı (°)					

Tablo 4.2: 1,3-bis(2-benzimidazil)-2-tiyapropan ligandına ait hesaplanan dalgasayıları ve toplam enerji dağılımları (TED) sonuçları

DFT/B3LYP-LANL2DZ			
ν_{deneysel} (cm^{-1}) IR [7]	ν_{deneysel} (cm^{-1}) Raman [7]	$\nu_{\text{hesaplanan}}$ (cm^{-1})	TED $\geq$ (%10)
		18	(37) τ (C12-S2), (35) τ (C20-C12)
	38	29	(50) τ (S2-C1), (20) τ (C12-S2), (20) γ (CC), (10) δ (S2C20C12)
		57	(40) τ (C20-C12), (26) τ (C12-S2), (15) δ (CC)
		71	(74) τ (C3-C1), (26) τ (C20-C12)
	84	75	(37) τ (S2-C1), (19) γ (CC), (12) δ (S2C3C1)
	102	96	(31) γ (CC), (19) τ (C12-S2), (18) τ (S2-C1), (11) τ_{halka} (5m)
	152	170	(46) δ (C1C12S2), (11) δ (CC), (10) τ (S2-C1)
197,187		185	(22) δ (S2C3C1), (18) τ (C7-C8), (18) δ (C1C12S2)
204		199	(27) δ (S2C20C12), (20) τ (C13-C15), (15) δ (S2C3C1)
218		257	(43) δ (CC), (16) δ_{halka} (6m), (14) ν_{halka} (5m)
270		267	(65) τ_{halka} (6m), (29) τ_{halka} (5m)
278	279	275	(64) τ_{halka} (6m), (27) τ_{halka} (5m)
306		318	(32) δ (C1C12S2), (14) δ (CC)
352		344	(30) τ_{halka} (6m), (15) γ (CC), (15) ν (CS), (11) τ (C7-C8), (10) δ (S2C3C1)
361	360	351	(31) τ_{halka} (6m), (13) γ (CC), (13) ν (CS), (12) δ (S2C20C12)
438	439	449	(66) τ_{halka} (6m), (22) τ (C7-C8)
		450	(65) τ_{halka} (6m), (24) τ (C13-C15)
		467	(37) δ_{halka} (6m), (20) δ (CC), (13) δ_{halka} (5m)
477		479	(37) δ_{halka} (6m), (24) δ (CC), (13) δ_{halka} (5m)
506		520	(43) δ_{halka} (6m), (15) ν_{halka} (5m), (13) ν_{halka} (6m)
530	516	525	(45) δ_{halka} (6m), (14) ν_{halka} (5m), (13) ν_{halka} (6m)
577	578	595	(74) τ_{halka} (6m), (26) τ_{halka} (5m)
		600	(65) τ_{halka} (6m), (25) τ_{halka} (5m), (10) ν (CS)
612		610	(30) ν (CS), (24) τ_{halka} (6m), (20) τ_{halka} (5m), (11) γ (NH) $_{\text{halka}}$ (6m)
		620	(66) γ (NH) $_{\text{halka}}$ (6m), (15) ν (CS)
		631	(41) δ_{halka} (5m), (34) δ_{halka} (6m), (21) ν_{halka} (6m)
		632	(29) ν (CS), (22) γ (NH) $_{\text{halka}}$ (6m), (22) τ_{halka} (5m)
641, 623	632	635	(40) δ_{halka} (5m), (35) δ_{halka} (6m), (21) ν_{halka} (6m)
		707	(27) δ_{halka} (6m), (20) δ_{halka} (5m), (19) ν (CS), (16) ν (CC)
		711	(27) ν (CS), (25) δ_{halka} (6m), (20) δ_{halka} (5m), (14) ν (CC)
		744	(36) τ_{halka} (5m), (24) γ (CC), (14) δ (S2C3C1)
	751	755	(32) τ_{halka} (5m), (28) γ (CC), (14) δ (S2C20C12)
		784	(81) γ (CH) $_{\text{halka}}$ (6m)
	766	788	(79) γ (CH) $_{\text{halka}}$ (6m)
		799	(54) τ_{halka} (6m), (33) τ_{halka} (5m), (12) γ (CH) $_{\text{halka}}$ (6m)
		802	(55) τ_{halka} (6m), (35) τ_{halka} (5m)
816		843	(33) ρ (CH ₂), (14) ν (CC) $_{\text{ortak}}$, (14) ν_{halka} (6m), (13) ν_{halka} (5m)
847 865	846	847	(28) ν (CC) $_{\text{ortak}}$, (26) ν_{halka} (6m), (15) ν_{halka} (5m), (11) ν (CC), (11) δ_{halka} (5m)

		859	(36) $\rho(\text{CH}_2)$, (12) $\nu(\text{CC})_{\text{ortak}}$, (12) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$
906	886	891	(87) $\gamma(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$
		895	(82) $\gamma(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$
		897	(36) $\delta_{\text{halka}}(6\text{m})$, (25) $\rho(\text{CH}_2)$, (13) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$
		915	(56) $\delta_{\text{halka}}(6\text{m})$, (17) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$
		936	(44) $\rho(\text{CH}_2)$, (22) $\delta_{\text{halka}}(6\text{m})$, (14) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$
928	927	975	(97) $\gamma(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$
		982	(100) $\gamma(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$
		989	(38) $\gamma(\text{NH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (21) $\gamma(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (17) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$, (11) $\delta_{\text{halka}}(5\text{m})$
1000	1001	1010	(23) $\gamma(\text{NH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (21) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$, (21) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$, (17) $\delta_{\text{halka}}(5\text{m})$
		1016	(23) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$, (17) $\gamma(\text{NH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (17) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$, (15) $\delta_{\text{halka}}(5\text{m})$, (14) $\gamma(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$
		1017	(100) $\gamma(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$
		1025	(100) $\gamma(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$
1026	1027	1033	(50) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$, (19) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (12) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$
		1038	(47) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$, (17) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (16) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$, (14) $\delta_{\text{halka}}(5\text{m})$
		1139	(45) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (33) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$, (11) $\delta_{\text{halka}}(6\text{m})$
		1143	(43) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (33) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$, (12) $\delta_{\text{halka}}(6\text{m})$
1127	1116	1160	(71) $\tau(\text{CH}_2)$, (16) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$
1158	1152	1189	(78) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (11) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$
		1194	(45) $\tau(\text{CH}_2)$, (32) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (11) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$
		1196	(48) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (30) $\tau(\text{CH}_2)$
		1240	(39) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$, (21) $\delta_{\text{halka}}(6\text{m})$, (18) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (11) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$
		1243	(38) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$, (23) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (19) $\delta_{\text{halka}}(6\text{m})$, (13) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$
	1239	1265	(33) $\delta(\text{NH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (18) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (15) $\omega(\text{CH}_2)$, (10) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$
1272	1270	1277	(73) $\omega(\text{CH}_2)$
		1290	(45) $\omega(\text{CH}_2)$, (24) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$, (12) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$
		1297	(40) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$, (21) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (20) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$, (10) $\nu(\text{CC})_{\text{ortak}}$
		1302	(53) $\omega(\text{CH}_2)$, (21) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$
1314	1313	1321	(53) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (16) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$, (10) $\delta(\text{NH})_{\text{halka}}(6\text{m})$
	1367	1342	(46) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (17) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$, (12) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$
		1357	(23) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$, (22) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$, (15) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (13) $\nu(\text{CC})$, (12) $\nu(\text{CC})_{\text{ortak}}$
1383	1384	1411	(29) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$, (25) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$
1421	1422	1417	(32) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$, (19) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$, (14) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$
		1435	(30) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$, (24) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$, (19) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (18) $\delta(\text{NH})_{\text{halka}}(6\text{m})$
	1452	1458	(39) $\delta(\text{CH}_2)$, (22) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$, (13) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$, (11) $\delta(\text{NH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (11) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$
		1471	(29) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (26) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$, (22) $\delta(\text{CH}_2)$
		1477	(48) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (18) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$, (15) $\nu(\text{CC})_{\text{ortak}}$
		1481	(38) $\delta(\text{CH}_2)$, (21) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (12) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$
1443	1444	1489	(80) $\delta(\text{CH}_2)$
1490	1490	1514	(36) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$, (30) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (17) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$
		1516	(38) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$, (34) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (14) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$
1535	1536	1559	(39) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$, (18) $\nu(\text{CC})$, (17) $\delta(\text{NH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (11) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$
		1591	(37) $\delta(\text{NH})_{\text{halka}}(6\text{m})$, (18) $\nu_{\text{halka}}(5\text{m})$, (17) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$, (12) $\nu(\text{CC})$
1590	1594	1632	(50) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$, (18) $\nu(\text{CC})_{\text{ortak}}$, (10) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$
		1635	(51) $\nu_{\text{halka}}(6\text{m})$, (20) $\nu(\text{CC})_{\text{ortak}}$, (10) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}(6\text{m})$

		1673	(62) ν_{halka} (6m)
1624	1626	1676	(57) ν_{halka} (6m), (11) ν_{halka} (5m)
2936	2975	3094	(100) $\nu(\text{CH}_2)$
		3102	(100) $\nu(\text{CH}_2)$
		3169	(100) $\nu(\text{CH}_2)$
		3187	(100) $\nu(\text{CH}_2)$
3017 3062	3057 3069	3190	(100) $\nu(\text{CH})$ (6m)
		3200	(100) $\nu(\text{CH})$ (6m)
		3205	(100) $\nu(\text{CH})$ (6m)
		3212	(100) $\nu(\text{CH})$ (6m)
		3220	(96) $\nu(\text{CH})$ (6m)
		3226	(95) $\nu(\text{CH})$ (6m)
		3227	(82) $\nu(\text{NH})$, (17) $\nu(\text{CH})$ (6m)
3085		3234	(92) $\nu(\text{CH})$ (6m)
3143		3238	(98) $\nu(\text{CH})$ (6m)
3365		3680	(100) $\nu(\text{NH})$
ν: bağ gerilmesi; τ: torsiyon , δ: düzlem içi açı bükülmesi , γ: düzlem dışı açı bükülmesi , ρ: salıma (rocking) ve ω: sallanma (wagging) titreşim hareketlerini ifade ediyor. Deneyisel dalgasayılarına karşılık gelen kip işaretlemeleri taobloda koyu olarak işaretlenmiştir.			

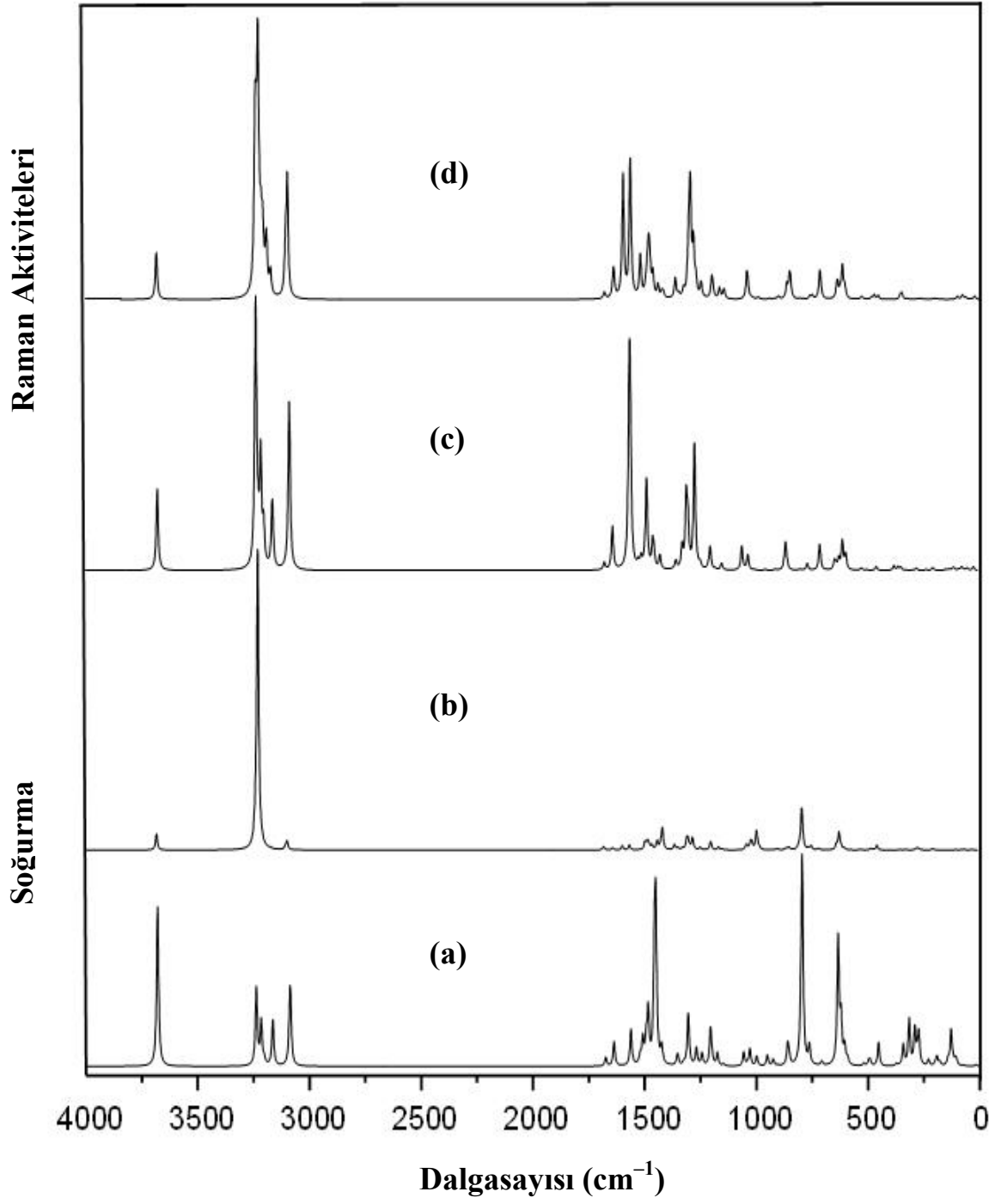
Tablo 4.3: [Zn(1,3bis(benzimidazil)-tiyapropan)Cl₂] metal kompleksi için hesaplanan dalgasayıları ve toplam enerji dağılımları (TED) sonuçları

DFT/B3LYP-LANL2DZ			
V _{deneysel} (cm ⁻¹) IR [7]	V _{deneysel} (cm ⁻¹) Raman [7]	V _{hesaplanan} (cm ⁻¹)	TED≥(%10)
		17	(48)τ _{halka} (8m), (18)δ _{halka} (8m), (16)τ(N19-C20), (16)τ(C3-N6)
		45	(45)τ _{halka} (8m), (17)δ _{halka} (8m)
		60	(35)τ _{halka} (8m), (21)τ(ZnCl ₂), (14)τ(N19-C20), (14)τ(C3-N6), (10)ω(ZnCl ₂)
		69	(64)τ _{halka} (8m), (16)τ _{halka} (5m)
		82	(75)τ(ZnCl ₂)
		103	(45)ρ(ZnCl ₂), (26)τ _{halka} (8m), (20)δ(ZnCl ₂)
		108	(33)δ _{halka} (8m), (28)ρ(ZnCl ₂), (12)v(ZnN)
		109	(42)δ _{halka} (8m), (22)ω(ZnCl ₂), (19)τ _{halka} (8m)
		119	(56)δ _{halka} (8m), (30)τ _{halka} (8m), (14)δ(ZnCl ₂)
	118	128	(60)ω(ZnCl ₂), (18)δ _{halka} (8m), (13)τ _{halka} (8m)
		128	(55)δ(ZnCl ₂), (42)ρ(ZnCl ₂)
	147	142	(23)δ _{halka} (8m), (16)τ _{halka} (8m), (14)v(ZnN)
		179	(43)v(ZnN), (19)δ _{halka} (8m)
197	196	191	(31)v(ZnN), (15)τ _{halka} (8m), (12)τ(C13-C15), (12)τ(C7-C8), (12)δ _{halka} (8m)
	215	199	(31)v(ZnN), (16)τ _{halka} (8m), (11)δ _{halka} (8m), (10)τ(C13-C15), (10)τ(C7-C8)
		229	(42)δ _{halka} (8m), (28)v(ZnN)
300	290	271	(94)v(ZnCl)
		280	(58)τ _{halka} (6m), (25)τ _{halka} (5m)
		290	(39)τ _{halka} (8m), (13)δ _{halka} (6m), (13)δ _{halka} (8m), (10)v _{halka} (5m)
		292	(54)τ _{halka} (6m), (23)τ _{halka} (5m), (14)τ _{halka} (8m)
320	323	314	(90)v(ZnCl)
		342	(37)τ _{halka} (8m), (15)τ _{halka} (6m)
		355	(35)τ _{halka} (6m), (11)v(CS), (10)δ _{halka} (8m)
363	365	373	(36)δ _{halka} (8m), (18)τ _{halka} (6m), (10)τ _{halka} (8m)
		453	(66)τ _{halka} (6m), (12)τ(C13-C15), (12)τ(C7-C8)
		453	(64)τ _{halka} (6m), (13)τ(C13-C15), (13)τ(C7-C8)
488	496	491	(34)δ _{halka} (6m), (23)δ _{halka} (8m), (15)δ _{halka} (5m)
		497	(32)δ _{halka} (6m), (26)δ _{halka} (8m), (14)δ _{halka} (5m)
	518	516	(41)δ _{halka} (6m), (16)v _{halka} (5m), (13)v _{halka} (6m)
		520	(41)δ _{halka} (6m), (15)v _{halka} (5m), (12)v _{halka} (6m)
600		590	(53)τ _{halka} (6m), (27)τ _{halka} (5m), (20)v(CS)
		593	(73)τ _{halka} (6m), (27)τ _{halka} (5m)
609		605	(38)v(CS), (27)τ _{halka} (6m), (16)τ _{halka} (5m)
	622	621	(43)v(CS), (25)γ(NH), (11)τ _{halka} (5m)
		633	(77)γ(NH)
		634	(98)γ(NH)
645		640	(38)δ _{halka} (5m), (36)δ _{halka} (6m), (21)v _{halka} (6m)

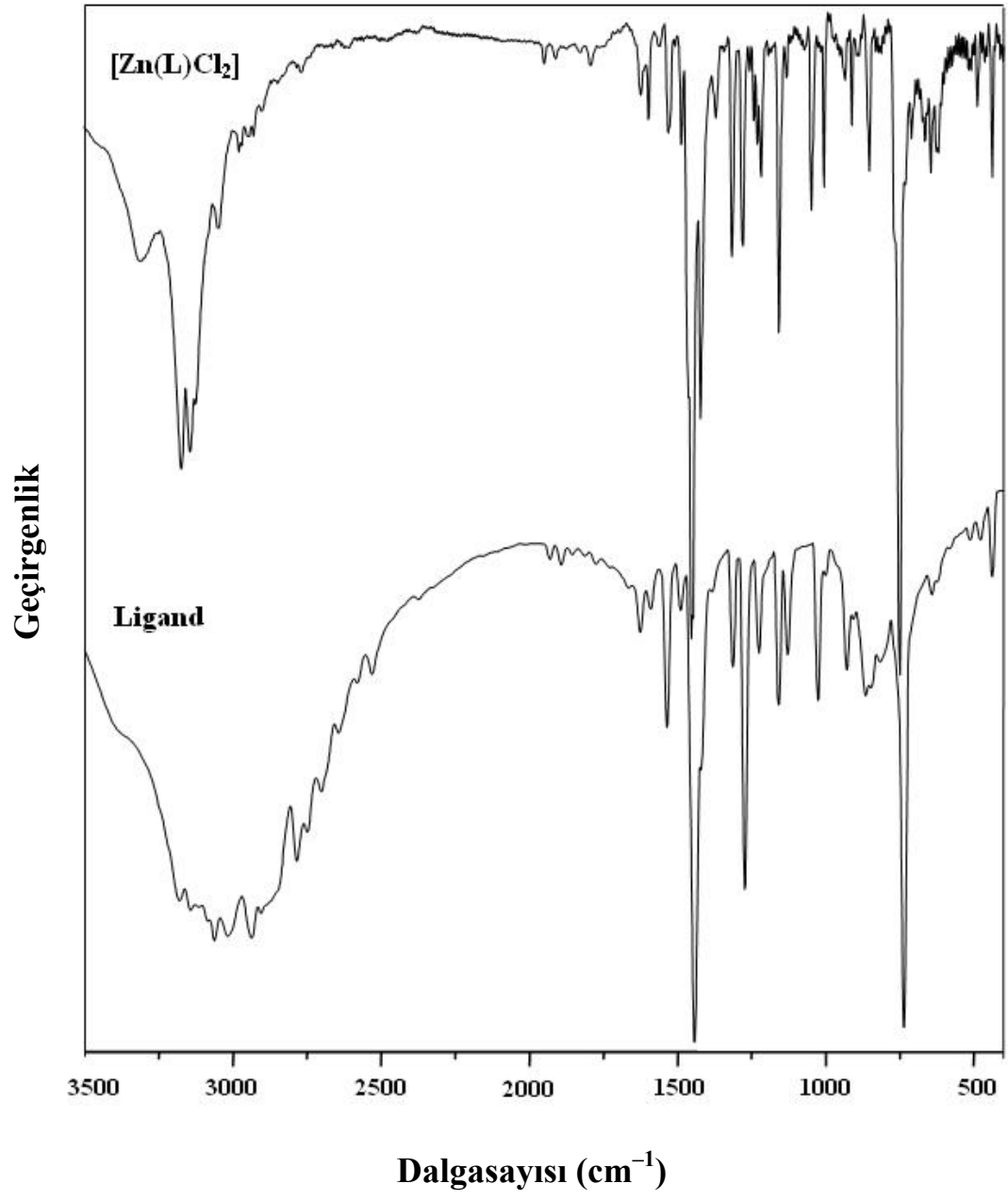
		641	(38) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (37) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (21) $\nu_{\text{halka}}(6m)$
665		704	(32) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (19) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (17) $\nu(\text{CC})$, (13) $\nu(\text{CS})$
703	710	707	(30) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (22) $\nu(\text{CS})$, (17) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (16) $\nu(\text{CC})$
730	735	762	(43) $\tau_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (18) $\tau_{\text{halka}}(8m)$, (10) $\delta_{\text{halka}}(8m)$, (10) $\gamma(\text{CH})(6m)$
		763	(41) $\tau_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (15) $\tau_{\text{halka}}(8m)$, (13) $\delta_{\text{halka}}(8m)$, (11) $\gamma(\text{CH})(6m)$
748	749	794	(40) $\tau_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (37) $\gamma(\text{CH})(\mathbf{6m})$, (20) $\tau_{\text{halka}}(5m)$
768	768	795	(61) $\tau_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (31) $\tau_{\text{halka}}(5m)$
		796	(46) $\gamma(\text{CH})(6m)$, (25) $\tau_{\text{halka}}(6m)$, (21) $\tau_{\text{halka}}(5m)$
		797	(76) $\gamma(\text{CH})(6m)$, (10) $\tau_{\text{halka}}(5m)$
		853	(32) $\rho(\text{CH}_2)$, (15) $\nu_{\text{halka}}(6m)$, (14) $\nu_{\text{halka}}(5m)$, (14) $\nu(\text{CC})_{\text{ortak}}$
852	851	860	(27) $\nu_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (23) $\nu(\text{CC})_{\text{ortak}}$, (16) $\nu_{\text{halka}}(5m)$, (15) $\nu(\text{CC})$
		864	(41) $\rho(\text{CH}_2)$, (11) $\nu_{\text{halka}}(6m)$
911	899	903	(40) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (23) $\rho(\text{CH}_2)$, (15) $\nu_{\text{halka}}(5m)$, (12) $\delta_{\text{halka}}(5m)$
935	934	905	(96) $\gamma(\text{CH})(\mathbf{6m})$
		907	(91) $\gamma(\text{CH})(\mathbf{6m})$
		925	(57) $\delta_{\text{halka}}(6m)$, (16) $\nu_{\text{halka}}(5m)$
		950	(51) $\rho(\text{CH}_2)$, (22) $\delta_{\text{halka}}(6m)$, (11) $\nu_{\text{halka}}(5m)$
950	974	998	(100) $\gamma(\text{CH})(\mathbf{6m})$
		1000	(100) $\gamma(\text{CH})(\mathbf{6m})$
1005	1005	1028	(57) $\nu_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (16) $\delta(\text{CH})(6m)$
		1029	(57) $\nu_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (16) $\delta(\text{CH})(6m)$
		1039	(100) $\gamma(\text{CH})(6m)$
		1041	(100) $\gamma(\text{CH})(6m)$
1048	1047	1055	(31) $\nu_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (30) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (18) $\nu_{\text{halka}}(6m)$
		1056	(30) $\nu_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (30) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (18) $\nu_{\text{halka}}(6m)$
1131	1131	1145	(39) $\delta(\text{CH})(\mathbf{6m})$, (32) $\nu_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (13) $\delta_{\text{halka}}(6m)$, (10) $\nu_{\text{halka}}(5m)$
1157	1155	1147	(39) $\delta(\text{CH})(\mathbf{6m})$, (32) $\nu_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (14) $\delta_{\text{halka}}(6m)$
		1174	(72) $\tau(\text{CH}_2)$, (16) $\nu_{\text{halka}}(5m)$
1216	1216	1198	(74) $\delta(\text{CH})(\mathbf{6m})$, (12) $\nu_{\text{halka}}(6m)$
		1199	(74) $\delta(\text{CH})(\mathbf{6m})$, (12) $\nu_{\text{halka}}(6m)$
		1205	(65) $\tau(\text{CH}_2)$, (14) $\nu_{\text{halka}}(5m)$
1231	1229	1242	(39) $\nu_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (24) $\delta(\text{CH})(6m)$, (18) $\delta_{\text{halka}}(6m)$, (13) $\nu_{\text{halka}}(6m)$
		1243	(38) $\nu_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (24) $\delta(\text{CH})(6m)$, (18) $\delta_{\text{halka}}(6m)$, (13) $\nu_{\text{halka}}(6m)$
1242	1249	1268	(39) $\delta(\text{NH})$, (20) $\delta(\text{CH})(6m)$, (15) $\nu_{\text{halka}}(5m)$, (12) $\nu_{\text{halka}}(6m)$
		1269	(37) $\delta(\text{NH})$, (21) $\delta(\text{CH})(6m)$, (15) $\nu_{\text{halka}}(5m)$, (12) $\nu_{\text{halka}}(6m)$
	1254	1298	(84) $\omega(\text{CH}_2)$
1279	1278	1304	(33) $\nu_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (19) $\delta(\text{CH})(6m)$, (17) $\nu_{\text{halka}}(6m)$
		1305	(37) $\nu_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (22) $\delta(\text{CH})(6m)$, (18) $\nu_{\text{halka}}(6m)$, (11) $\nu(\text{CC})_{\text{ortak}}$
1315		1324	(88) $\omega(\text{CH}_2)$
1370	1368	1351	(49) $\delta(\text{CH})(\mathbf{6m})$, (15) $\nu_{\text{halka}}(6m)$, (13) $\nu_{\text{halka}}(5m)$
		1354	(50) $\delta(\text{CH})(\mathbf{6m})$, (14) $\nu_{\text{halka}}(6m)$, (12) $\nu_{\text{halka}}(5m)$
		1423	(55) $\nu_{\text{halka}}(6m)$, (13) $\delta(\text{CH})(6m)$
		1423	(56) $\nu_{\text{halka}}(6m)$, (14) $\delta(\text{CH})(6m)$
1421	1421	1450	(45) $\nu_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (17) $\delta(\text{CH})(6m)$
		1456	(42) $\nu_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (17) $\delta(\text{CH})(6m)$, (10) $\tau(\text{CH}_2)$
		1483	(47) $\delta(\text{CH})(6m)$, (14) $\nu(\text{CC})_{\text{ortak}}$, (13) $\nu_{\text{halka}}(6m)$, (13) $\nu_{\text{halka}}(5m)$
		1484	(50) $\delta(\text{CH})(6m)$, (14) $\nu(\text{CC})_{\text{ortak}}$, (14) $\nu_{\text{halka}}(6m)$, (12) $\nu_{\text{halka}}(5m)$
1452	1452	1493	(83) $\delta(\text{CH}_2)$
	1460	1508	(86) $\delta(\text{CH}_2)$

1485	1486	1519	(36) ν_{halka} (6m), (31) δ (CH)(6m), (15) ν_{halka} (5m)
	1523	1521	(34) ν_{halka} (6m), (30) δ (CH)(6m), (14) ν_{halka} (5m)
1530	1529	1556	(37) ν_{halka} (5m), (18) δ (NH), (17) ν (CC), (11) ν_{halka} (6m)
		1561	(38) ν_{halka} (5m), (17) ν (CC), (17) δ (NH), (11) ν_{halka} (6m)
1596	1596	1636	(52) ν_{halka} (6m), (22) ν (CC) _{ortak}
		1636	(52) ν_{halka} (6m), (22) ν (CC) _{ortak} , (10) δ (CH)(6m)
1623	1623	1673	(62) ν_{halka} (6m), (10) δ (CH)(6m)
		1673	(62) ν_{halka} (6m), (10) δ (CH)(6m)
2968	2954	3084	(100) ν (CH ₂)
2978	2970	3088	(100) ν (CH ₂)
	2977	3161	(100) ν (CH ₂)
		3164	(100) ν (CH ₂)
3047	3078	3202	(100) ν (CH)(6m)
3123		3202	(100) ν (CH)(6m)
3142		3215	(100) ν (CH)(6m)
3172		3216	(100) ν (CH)(6m)
		3226	(99) ν (CH)(6m)
		3227	(99) ν (CH)(6m)
		3237	(99) ν (CH)(6m)
		3238	(99) ν (CH)(6m)
3313		3679	(100) ν (NH)
		3679	(100) ν (NH)

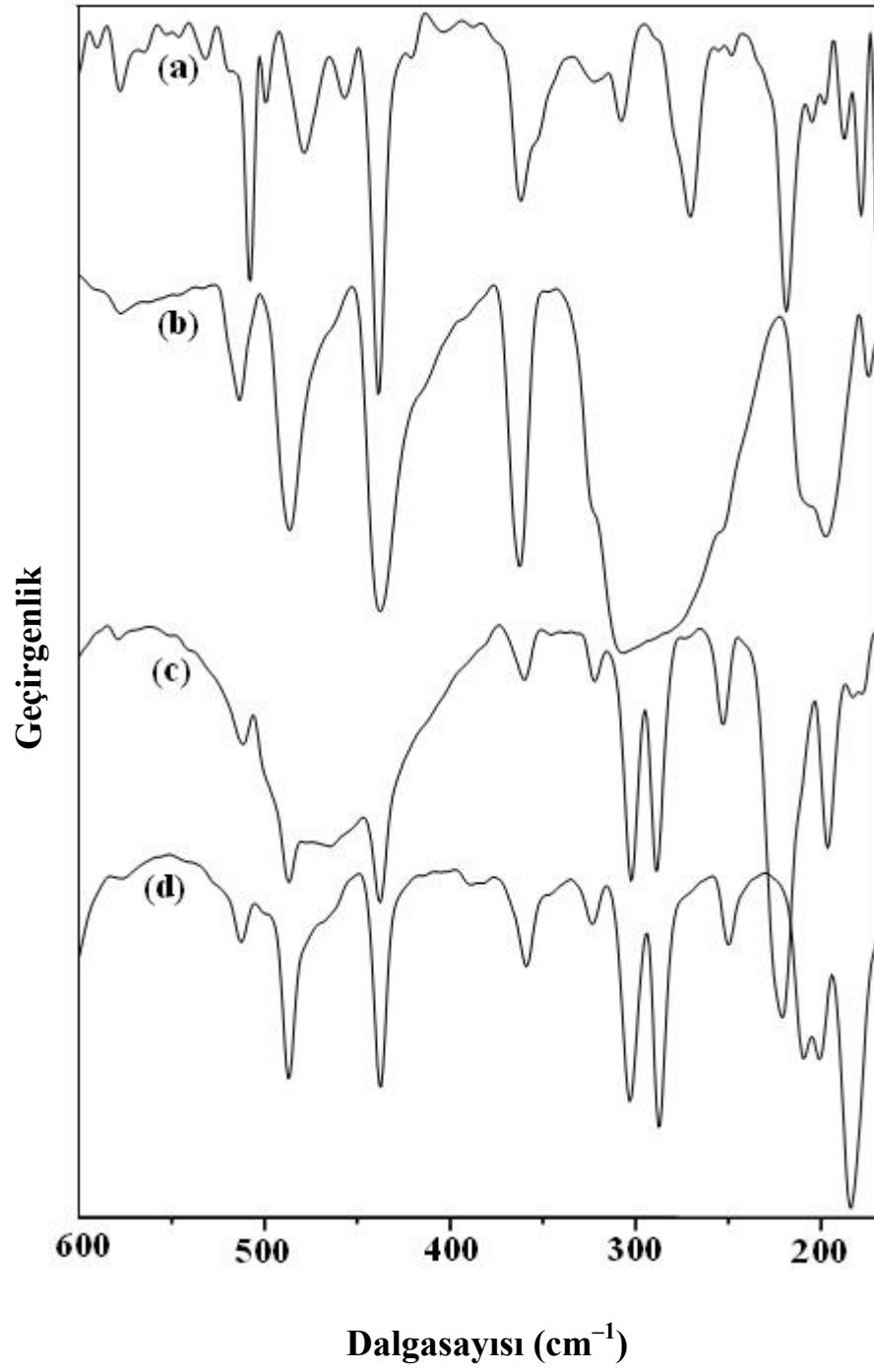
v: bağ gerilmesi; τ : torsiyon, δ : düzlem içi açılı bükülmesi, γ : düzlem dışı açılı bükülmesi, ρ : salınma (rocking) ve ω : sallanma (wagging) titreşim hareketlerini ifade ediyor.
Deneyisel dalgasayılarına karşılık gelen kip işaretlemeleri tabloda koyu olarak işaretlenmiştir.



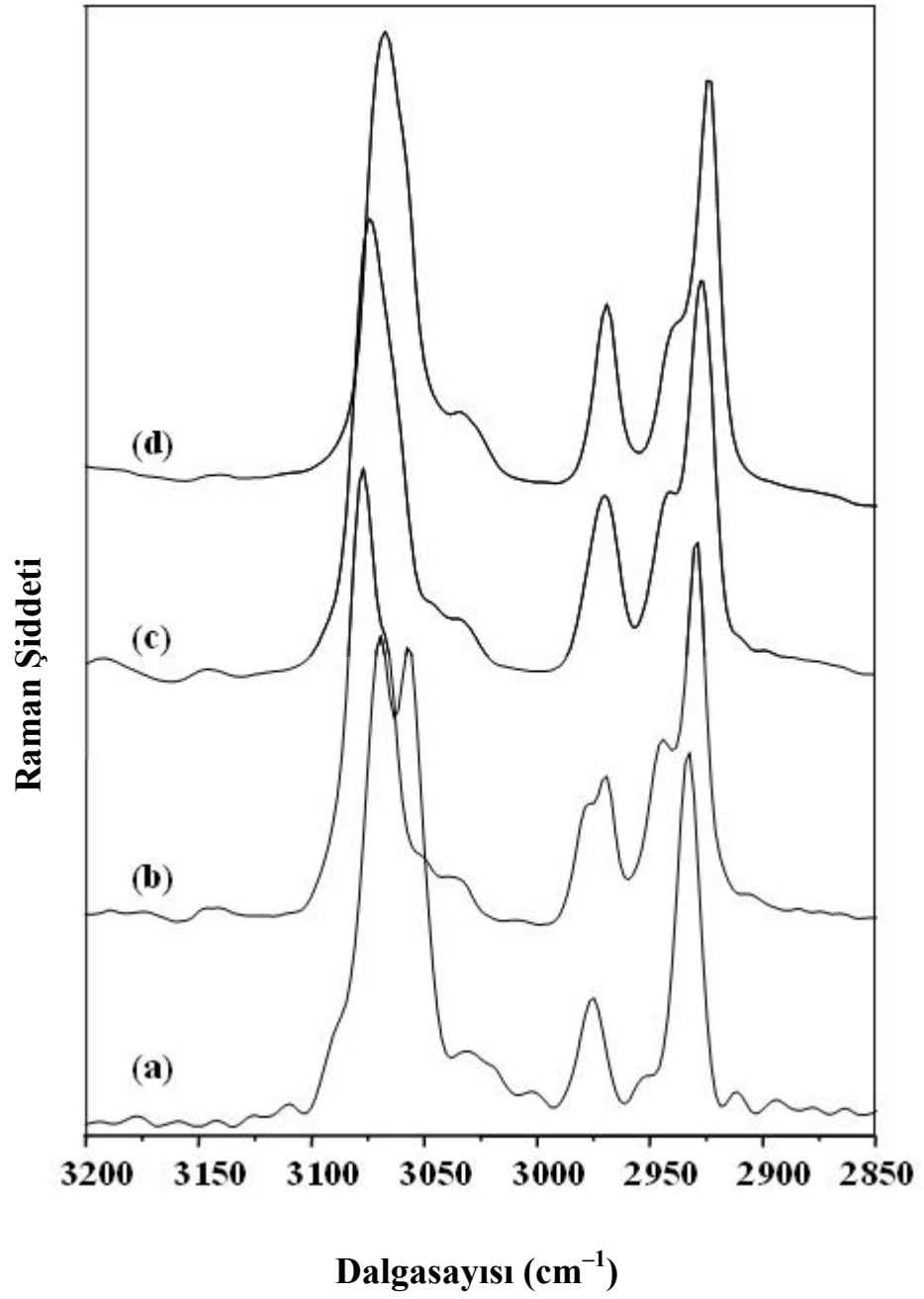
Şekil 4.3: Benzetim spektrumları (a) $[\text{Zn}(\text{L})\text{Cl}_2]$ için IR spektrumu (b) Ligand için IR spektrumu (c) $[\text{Zn}(\text{L})\text{Cl}_2]$ için Raman spektrumu (d) Ligand için Raman spektrumu



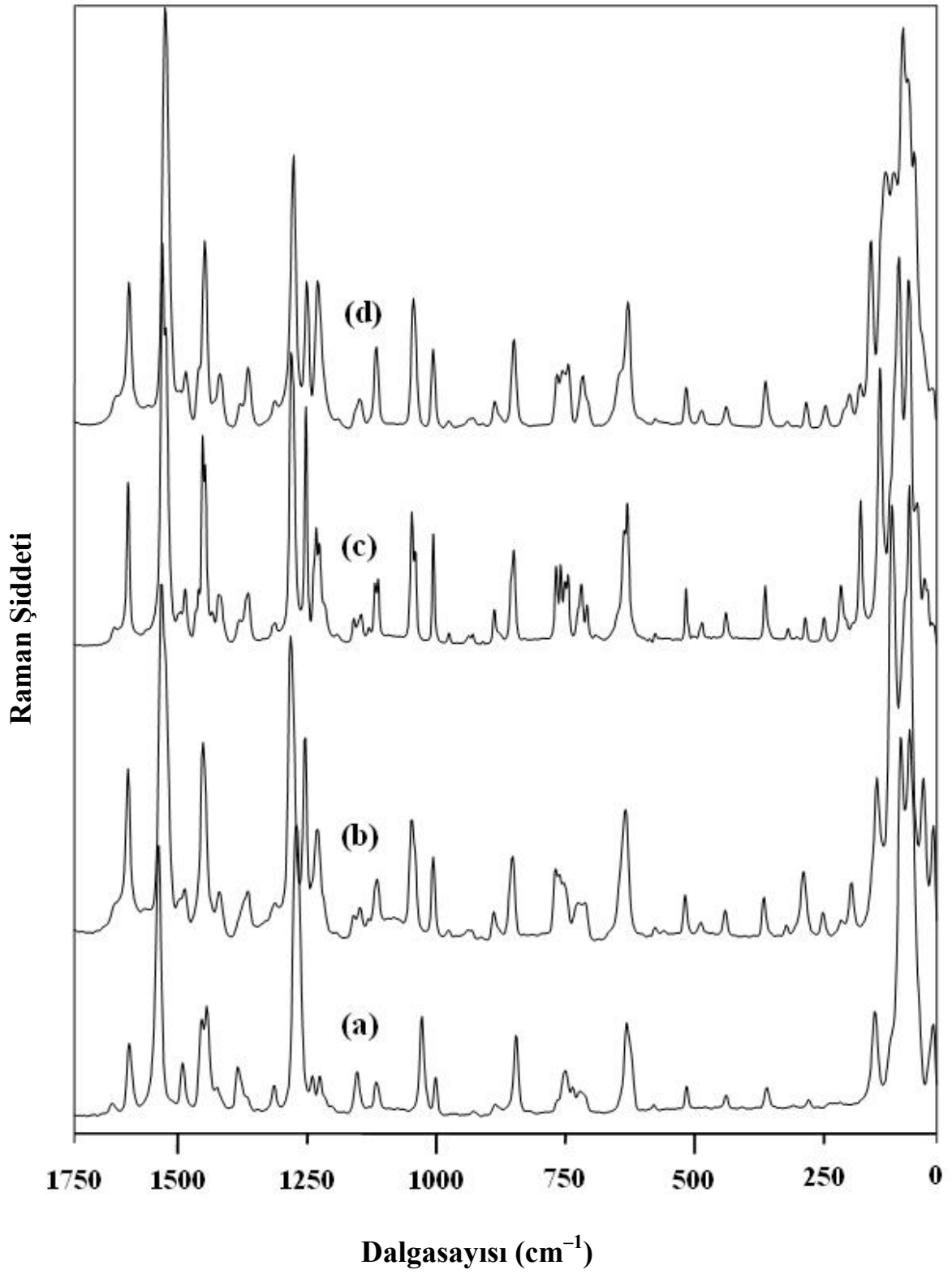
Şekil. 4.4: Ligand ve [Zn(L)Cl₂] için 3500-400 cm⁻¹ bölgesindeki IR spektrumları [7]



Şekil 4.5: 600-170 cm^{-1} bölgesindeki IR spektrumları (a) Ligand, (b) $[\text{Zn}(\text{L})\text{Cl}_2]$, (c) $[\text{Zn}(\text{L})\text{Br}_2]$, and (d) $[\text{Zn}(\text{L})\text{I}_2]$ [7]



Şekil. 4.6: 3200-2850 cm^{-1} bölgesindeki Raman spektrumları (a) Ligand, (b) $[\text{Zn}(\text{L})\text{Cl}_2]$, (c) $[\text{Zn}(\text{L})\text{Br}_2]$, (d) $[\text{Zn}(\text{L})\text{I}_2]$ [7]

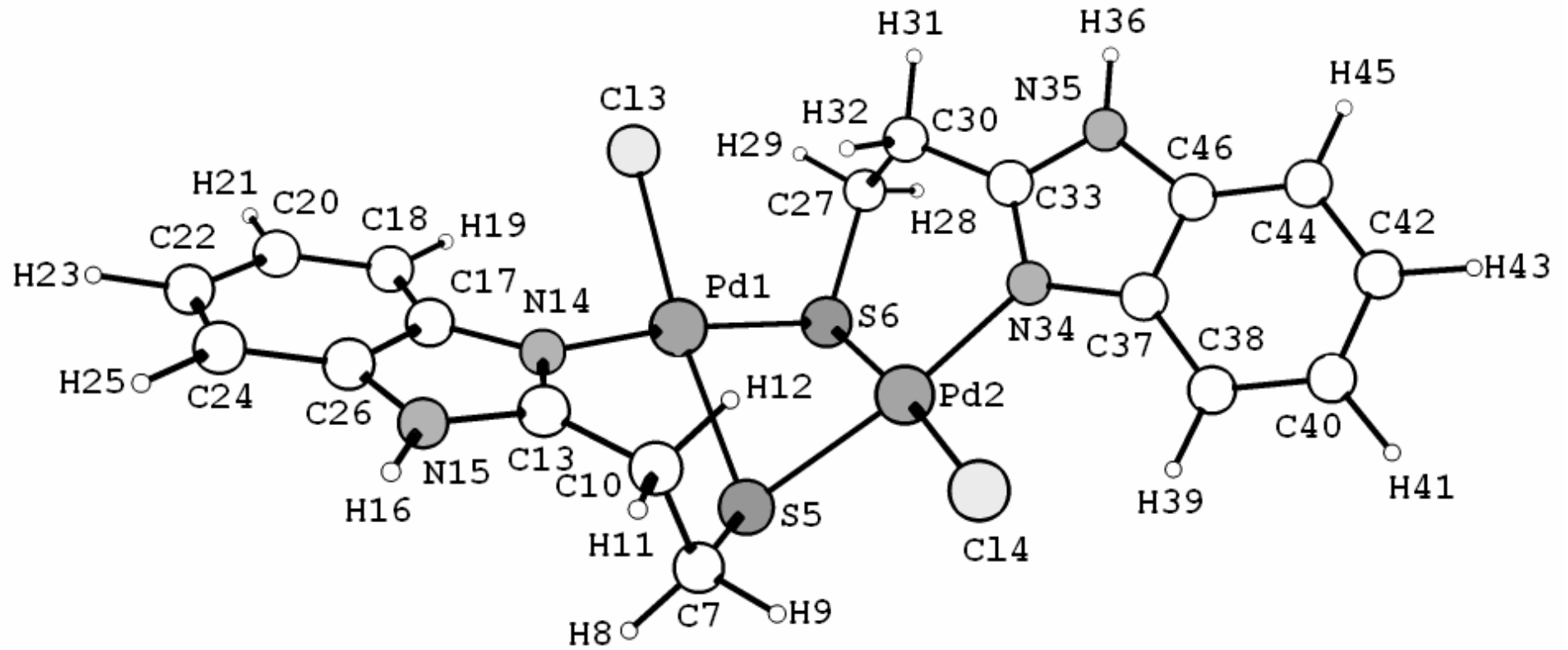


Şekil 4.7: 1700-32 cm⁻¹ bölgesindeki Raman spektrumları (a) Ligand, (b) [Zn(L)Cl₂], (c) [Zn(L)Br₂], (d) [Zn(L)I₂] [7]

4.2. $[(\mu_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{NHCC}_6\text{H}_4)\text{PdCl}]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ KOMPLEKSİ

Kuantum kimyasal hesaplamalar Gaussian03 paket programı kullanılarak yapıldı. $[(\mu_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{NHCC}_6\text{H}_4)\text{PdCl}]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ kompleksinin optimize geometrisi DFT/B3LYP metodu, 3-21G ve LANL2DZ baz kümeleri kullanılarak hesaplandı. $[(\mu_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{NHCC}_6\text{H}_4)\text{PdCl}]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ kompleksinin optimize geometrisi Şekil 4.8’de ve yapıya ait geometri parametreleri ise Tablo 4.4’te verilmektedir. Komplekse ait titreşim dalgasayıları DFT/B3LYP metodu, LANL2DZ baz kümesi kullanılarak hesaplandı. Kompleksin titreşim kiplerinin toplam enerji dağılımları (TED) SCALE2 programı kullanılarak hesaplandı. Komplekse ait TED değerleri, deneysel ve teorik titreşim dalgasayıları sırasıyla Tablo 4.5 ’te verilmiştir. Halojen olarak Br ve F atomları göz önüne alınarak aynı hesaplamalar tekrarlandı (Tablo 4.6). Teorik IR ve Raman benzetim spektrumları Lorentz profili ve 7 cm^{-1} yarı değer genişliği kullanılarak çizdirildi. $550\text{-}0\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki IR benzetim spektrumları Şekil 4.9’da verilmiştir.

$[(\mu_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{NHCC}_6\text{H}_4)\text{PdCl}]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ kompleksinin FT-IR spektrumları ve FT-Raman spektrumunu kaydedilmiştir ve yapılara ait FT-IR ve FT-Raman spektrumları Şekil 4.10- Şekil 4.13’te verilmektedir [9].



Şekil 4.8: $[(\mu_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{NHCC}_6\text{H}_4)\text{PdCl}]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ kompleksinin optimize geometrisi

Tablo 4.4: $[(\mu_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{NHNCC}_6\text{H}_4)\text{PdCl}]_2$ kompleksinin optimize geometri parametreleri

DFT/B3LYP					
	3-21G	LANL2DZ		3-21G	LANL2DZ
Tanımı	Değeri	Değeri	Tanımı	Değeri	Değeri
R(1,3)	2.4311	2.4227	R(20,22)	1.4102	1.4211
R(1,5)	2.4546	2.4529	R(22,23)	1.0833	1.087
R(1,6)	2.4459	2.4375	R(22,24)	1.3919	1.404
R(1,14)	2.0794	2.067	R(24,25)	1.0827	1.0865
R(2,4)	2.4311	2.4227	R(24,26)	1.3944	1.4042
R(2,5)	2.4459	2.4375	R(27,28)	1.0913	1.0949
R(2,6)	2.4546	2.4529	R(27,29)	1.0903	1.0922
R(2,34)	2.0794	2.067	R(27,30)	1.5422	1.5453
R(5,7)	1.9023	1.9005	R(30,31)	1.0962	1.099
R(6,27)	1.9023	1.9005	R(30,32)	1.0948	1.096
R(7,8)	1.0913	1.0949	R(30,33)	1.4923	1.4991
R(7,9)	1.0903	1.0922	R(33,34)	1.3344	1.3396
R(7,10)	1.5422	1.5453	R(33,35)	1.3761	1.3814
R(10,11)	1.0962	1.099	R(34,37)	1.4086	1.4131
R(10,12)	1.0948	1.096	R(35,36)	1.0125	1.0107
R(10,13)	1.4923	1.4991	R(35,46)	1.3967	1.405
R(13,14)	1.3344	1.3396	R(37,38)	1.3953	1.4056
R(13,15)	1.3761	1.3814	R(37,46)	1.4146	1.4225
R(14,17)	1.4086	1.4131	R(38,39)	1.0812	1.0838
R(15,16)	1.0125	1.0107	R(38,40)	1.3906	1.4027
R(15,26)	1.3967	1.405	R(40,41)	1.083	1.0866
R(17,18)	1.3953	1.4056	R(40,42)	1.4102	1.4211
R(17,26)	1.4146	1.4225	R(42,43)	1.0833	1.087
R(18,19)	1.0812	1.0838	R(42,44)	1.3919	1.404
R(18,20)	1.3906	1.4027	R(44,45)	1.0827	1.0865
R(20,21)	1.083	1.0866	R(44,46)	1.3944	1.4042
A(3,1,5)	173.6946	172.2216	A(20,22,23)	119.3107	119.2446
A(3,1,6)	94.0923	94.0089	A(20,22,24)	121.4075	121.4184
A(3,1,14)	93.5326	93.317	A(23,22,24)	119.2809	119.3368
A(5,1,6)	80.5253	80.1316	A(22,24,25)	121.1994	121.2888

A(5,1,14)	91.7157	92.3363	A(22,24,26)	117.0171	116.6233
A(6,1,14)	171.9791	172.2293	A(25,24,26)	121.7836	122.0877
A(4,2,5)	94.0923	94.0089	A(15,26,17)	105.435	105.3706
A(4,2,6)	173.6946	172.2216	A(15,26,24)	132.7588	132.308
A(4,2,34)	93.5326	93.317	A(17,26,24)	121.8061	122.3207
A(5,2,6)	80.5253	80.1316	A(6,27,28)	106.2886	105.6292
A(5,2,34)	171.9791	172.2293	A(6,27,29)	104.7921	105.0164
A(6,2,34)	91.7157	92.3363	A(6,27,30)	113.0998	114.4193
A(1,5,2)	76.9026	79.8848	A(28,27,29)	111.4749	110.5739
A(1,5,7)	106.2341	105.6261	A(28,27,30)	112.0477	111.7972
A(2,5,7)	105.692	107.4488	A(29,27,30)	108.9215	109.1633
A(1,6,2)	76.9026	79.8848	A(27,30,31)	108.7627	108.5064
A(1,6,27)	105.692	107.4488	A(27,30,32)	107.9373	108.3872
A(2,6,27)	106.2341	105.6261	A(27,30,33)	112.2583	112.8221
A(5,7,8)	106.2886	105.6292	A(31,30,32)	107.6551	107.0716
A(5,7,9)	104.7921	105.0164	A(31,30,33)	109.6032	109.4324
A(5,7,10)	113.0998	114.4193	A(32,30,33)	110.4935	110.4381
A(8,7,9)	111.4749	110.5739	A(30,33,34)	125.7825	126.0194
A(8,7,10)	112.0477	111.7972	A(30,33,35)	124.1756	123.7501
A(9,7,10)	108.9215	109.1633	A(34,33,35)	109.9727	110.1769
A(7,10,11)	108.7627	108.5064	A(2,34,33)	122.4552	122.6221
A(7,10,12)	107.9373	108.3872	A(2,34,37)	129.6446	129.571
A(7,10,13)	112.2583	112.8221	A(33,34,37)	107.8565	107.8055
A(11,10,12)	107.6551	107.0716	A(33,35,36)	124.9996	124.8094
A(11,10,13)	109.6032	109.4324	A(33,35,46)	108.8017	108.6534
A(12,10,13)	110.4935	110.4381	A(36,35,46)	126.195	126.5339
A(10,13,14)	125.7825	126.0194	A(34,37,38)	131.3256	131.3666
A(10,13,15)	124.1756	123.7501	A(34,37,46)	107.9323	107.9935
A(14,13,15)	109.9727	110.1769	A(38,37,46)	120.7421	120.6392
A(1,14,13)	122.4552	122.6221	A(37,38,39)	120.0795	120.5138
A(1,14,17)	129.6446	129.571	A(37,38,40)	117.4906	117.3181
A(13,14,17)	107.8565	107.8055	A(39,38,40)	122.382	122.1436
A(13,15,16)	124.9996	124.8094	A(38,40,41)	119.3332	119.2178
A(13,15,26)	108.8017	108.6534	A(38,40,42)	121.533	121.6793
A(16,15,26)	126.195	126.5339	A(41,40,42)	119.1309	119.1008

A(14,17,18)	131.3256	131.3666	A(40,42,43)	119.3107	119.2446
A(14,17,26)	107.9323	107.9935	A(40,42,44)	121.4075	121.4184
A(18,17,26)	120.7421	120.6392	A(43,42,44)	119.2809	119.3368
A(17,18,19)	120.0795	120.5138	A(42,44,45)	121.1994	121.2888
A(17,18,20)	117.4906	117.3181	A(42,44,46)	117.0171	116.6233
A(19,18,20)	122.382	122.1436	A(45,44,46)	121.7836	122.0877
A(18,20,21)	119.3332	119.2178	A(35,46,37)	105.435	105.3706
A(18,20,22)	121.533	121.6793	A(35,46,44)	132.7588	132.308
A(21,20,22)	119.1309	119.1008	A(37,46,44)	121.8061	122.3207
D(3,1,5,2)	16.2374	3.9301	D(14,17,18,19)	-3.082	-2.4119
D(3,1,5,7)	119.0333	109.379	D(14,17,18,20)	179.374	179.3514
D(6,1,5,2)	47.8506	45.4099	D(26,17,18,19)	176.892	177.9291
D(6,1,5,7)	150.6465	150.8588	D(26,17,18,20)	-0.650	-0.3075
D(14,1,5,2)	-130.1054	-132.6671	D(14,17,26,15)	0.3338	0.1021
D(14,1,5,7)	-27.3094	-27.2182	D(14,17,26,24)	-179.55	-179.6407
D(3,1,6,2)	129.0643	129.7984	D(18,17,26,15)	-179.64	179.833
D(3,1,6,27)	25.6036	26.458	D(18,17,26,24)	0.4641	0.0902
D(5,1,6,2)	-47.6269	-45.0459	D(17,18,20,21)	179.701	179.7433
D(5,1,6,27)	-151.0876	-148.3862	D(17,18,20,22)	0.3236	0.2668
D(14,1,6,2)	-32.8233	-30.6881	D(19,18,20,21)	2.2191	1.5375
D(14,1,6,27)	-136.284	-134.0284	D(19,18,20,22)	-177.15	-177.9391
D(3,1,14,13)	-135.978	-133.0061	D(18,20,22,23)	179.863	179.8386
D(3,1,14,17)	46.7291	46.5258	D(18,20,22,24)	0.2144	-0.0022
D(5,1,14,13)	40.5249	41.6489	D(21,20,22,23)	0.485	0.3614
D(5,1,14,17)	-136.767	-138.8192	D(21,20,22,24)	-179.16	-179.4794
D(6,1,14,13)	25.9211	27.496	D(20,22,24,25)	179.619	179.8831
D(6,1,14,17)	-151.371	-152.9721	D(20,22,24,26)	-0.409	-0.2176
D(4,2,5,1)	129.0643	129.7984	D(23,22,24,25)	-0.029	0.0425
D(4,2,5,7)	25.6036	26.458	D(23,22,24,26)	179.940	179.9418
D(6,2,5,1)	-47.6269	-45.0459	D(22,24,26,15)	-179.77	-179.4896
D(6,2,5,7)	-151.0876	-148.3862	D(22,24,26,17)	0.077	0.175
D(34,2,5,1)	-32.8233	-30.6881	D(25,24,26,15)	0.193	0.4089
D(34,2,5,7)	-136.284	-134.0284	D(25,24,26,17)	-179.95	-179.9265
D(4,2,6,1)	16.2374	3.9301	D(6,27,30,31)	-170.33	-171.8747
D(4,2,6,27)	119.0333	109.379	D(6,27,30,32)	-53.802	-55.9306

D(5,2,6,1)	47.8506	45.4099	D(6,27,30,33)	68.209	66.6931
D(5,2,6,27)	150.6465	150.8588	D(28,27,30,31)	69.555	68.1098
D(34,2,6,1)	-130.1054	-132.6671	D(28,27,30,32)	-173.91	-175.9461
D(34,2,6,27)	-27.3094	-27.2182	D(28,27,30,33)	-51.90	-53.3224
D(4,2,34,33)	-135.978	-133.0061	D(29,27,30,31)	-54.25	-54.5504
D(4,2,34,37)	46.7291	46.5258	D(29,27,30,32)	62.277	61.3937
D(5,2,34,33)	25.9211	27.496	D(29,27,30,33)	-175.70	-175.9826
D(5,2,34,37)	-151.371	-152.9721	D(27,30,33,34)	-67.84	-64.1804
D(6,2,34,33)	40.5249	41.6489	D(27,30,33,35)	108.82	112.8911
D(6,2,34,37)	-136.767	-138.8192	D(31,30,33,34)	171.17	174.9136
D(1,5,7,8)	107.3698	107.3946	D(31,30,33,35)	-12.15	-8.0149
D(1,5,7,9)	-134.4896	-135.6783	D(32,30,33,34)	52.701	57.2887
D(1,5,7,10)	-15.9834	-16.005	D(32,30,33,35)	-130.63	-125.6399
D(2,5,7,8)	-172.0318	-168.5318	D(30,33,34,2)	-0.355	-2.969
D(2,5,7,9)	-53.8912	-51.6047	D(30,33,34,37)	177.45	177.41
D(2,5,7,10)	64.615	68.0685	D(35,33,34,2)	-177.42	179.6249
D(1,6,27,28)	-172.031	-168.5318	D(35,33,34,37)	0.387	0.0039
D(1,6,27,29)	-53.8912	-51.6047	D(30,33,35,36)	3.360	3.2184
D(1,6,27,30)	64.615	68.0685	D(30,33,35,46)	-177.30	-177.4146
D(2,6,27,28)	107.3698	107.3946	D(34,33,35,36)	-179.51	-179.3049
D(2,6,27,29)	-134.489	-135.6783	D(34,33,35,46)	-0.177	0.0622
D(2,6,27,30)	-15.9834	-16.005	D(2,34,37,38)	-2.872	0.6551
D(5,7,10,11)	-170.330	-171.8747	D(2,34,37,46)	177.149	-179.6534
D(5,7,10,12)	-53.8028	-55.9306	D(33,34,37,38)	179.52	-179.759
D(5,7,10,13)	68.2097	66.6931	D(33,34,37,46)	-0.449	-0.0675
D(8,7,10,11)	69.555	68.1098	D(33,35,46,37)	-0.105	-0.1002
D(8,7,10,12)	-173.916	-175.9461	D(33,35,46,44)	179.76	179.6058
D(8,7,10,13)	-51.9044	-53.3224	D(36,35,46,37)	179.22	179.253
D(9,7,10,11)	-54.2502	-54.5504	D(36,35,46,44)	-0.905	-1.041
D(9,7,10,12)	62.2779	61.3937	D(34,37,38,39)	-3.082	-2.4119
D(9,7,10,13)	-175.709	-175.9826	D(34,37,38,40)	179.37	179.3514
D(7,10,13,14)	-67.844	-64.1804	D(46,37,38,39)	176.89	177.9291
D(7,10,13,15)	108.823	112.8911	D(46,37,38,40)	-0.650	-0.3075
D(11,10,13,14)	171.178	174.9136	D(34,37,46,35)	0.333	0.1021
D(11,10,13,15)	-12.153	-8.0149	D(34,37,46,44)	-179.55	-179.6407

D(12,10,13,14)	52.701	57.2887	D(38,37,46,35)	-179.64	179.833
D(12,10,13,15)	-130.63	-125.6399	D(38,37,46,44)	0.464	0.0902
D(10,13,14,1)	-0.3551	-2.969	D(37,38,40,41)	179.70	179.7433
D(10,13,14,17)	177.454	177.41	D(37,38,40,42)	0.323	0.2668
D(15,13,14,1)	-177.422	179.6249	D(39,38,40,41)	2.219	1.5375
D(15,13,14,17)	0.3876	0.0039	D(39,38,40,42)	-177.15	-177.9391
D(10,13,15,16)	3.3601	3.2184	D(38,40,42,43)	179.86	179.8386
D(10,13,15,26)	-177.30	-177.4146	D(38,40,42,44)	0.214	-0.0022
D(14,13,15,16)	-179.51	-179.3049	D(41,40,42,43)	0.485	0.3614
D(14,13,15,26)	-0.177	0.0622	D(41,40,42,44)	-179.16	-179.4794
D(1,14,17,18)	-2.8721	0.6551	D(40,42,44,45)	179.61	179.8831
D(1,14,17,26)	177.149	-179.6534	D(40,42,44,46)	-0.409	-0.2176
D(13,14,17,18)	179.528	-179.759	D(43,42,44,45)	-0.029	0.0425
D(13,14,17,26)	-0.449	-0.0675	D(43,42,44,46)	179.94	179.9418
D(13,15,26,17)	-0.105	-0.1002	D(42,44,46,35)	-179.77	-179.4896
D(13,15,26,24)	179.766	179.6058	D(42,44,46,37)	0.077	0.175
D(16,15,26,17)	179.223	179.253	D(45,44,46,35)	0.193	0.4089
D(16,15,26,24)	-0.905	-1.041	D(45,44,46,37)	-179.95	-179.9265
R= Bağ uzunluğu (Å), A= Bağ açısı (°), D=Dihedral açısı (°)					

Tablo 4.5: $[(\mu_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{NHCC}_6\text{H}_4)\text{PdCl}]_2$ kompleksinin deneysel ve hesaplanan titreşim dalgasayıları değerleri ve titreşim kiplerinin toplam enerji dağılımları (TED)

ν_{deneysel} (cm^{-1}) IR [9]	ν_{deneysel} (cm^{-1}) Raman [9]	DFT/B3LYP-LANL2DZ	
		$\nu_{\text{hesaplanan}}$ (cm^{-1})	(TED $\geq\%$ 10)
		18	(38) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (22)PdS Kelebek, (22)CN Kelebek
		39	(30) $\tau 4m_{\text{halka}}$, (28) γPdCl , (19) $\tau 6m_{\text{halka}}$
		41	(44)CN Kelebek, (35) $\tau 6m_{\text{halka}}$
		46	(24)PdS Kelebek, (19) $\delta 6m_{\text{halka}}$, (10) γPdCl
		59	(30) $\delta 4m_{\text{halka}}$, (26) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (18) δPdCl
		65	(54) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (19) δPdCl
		73	(32)CN Kelebek, (20) PdS Kelebek, (11) $\tau 4m_{\text{halka}}$
		92	(28) γPdCl , (21) $\delta 6m_{\text{halka}}$, (12) δPdCl
		106	(50) γPdCl , (15) $\delta 6m_{\text{halka}}$
		123	(21) δPdCl , (18) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (16)PdS Kelebek, (12) $\tau 5m_{\text{halka}}$
		139	(27) $\delta 6m_{\text{halka}}$, (21) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (14) γPdCl , (14) PdS Kelebek
		142	(29) $\delta 4m_{\text{halka}}$, (24) δPdCl , (13) $\delta 6m_{\text{halka}}$, (11) $\tau 4m_{\text{halka}}$
		142	(57) δPdCl , (12) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (12) γPdCl
	169	160	(25) $\delta 6m_{\text{halka}}$, (23)CC Kelebek, (20) $\tau 6m_{\text{halka}}$
		164	(26) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (20)CC Kelebek, (12) $\delta 6m_{\text{halka}}$, (11) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$
		168	(30) γPdCl , (14) $\delta 6m_{\text{halka}}$, (13) $\tau 4m_{\text{halka}}$
210		201	(26) $\nu(\text{PdN})6m_{\text{halka}}$, (19) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (12) $\delta 6m_{\text{halka}}$
		213	(31) $\delta 6m_{\text{halka}}$, (22) $\nu(\text{PdN})6m_{\text{halka}}$, (12) $\delta 4m_{\text{halka}}$
	231	232	(29) $\nu(\text{PdS})_{\text{ortak}}$, (23) $\nu(\text{PdS})$, (12)CC Kelebek
		245	(30) $\nu(\text{PdS})_{\text{ortak}}$, (16) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (15)CC Kelebek
		249	(17) $\nu(\text{PdCl})$, (17) $\nu(\text{PdS})_{\text{ortak}}$, (16) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (15) $\nu(\text{PdS})$
		258	(45) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (20) PdS Kelebek, (10) $\nu(\text{PdS})_{\text{ortak}}$
284	271	276	(28) $\nu(\text{PdCl})$, (19) $\delta 6m_{\text{halka}}$

		283	(24) $\delta 6m_{\text{halka}}$, (21) $v(\text{PdCl})$, (20) $v(\text{PdN})6m_{\text{halka}}$, (11) $v(\text{PdS})$ ortak
		293	(37) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$, (23) $v(\text{PdCl})$, (17) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (16) $\tau 5m_{\text{halka}}$
		296	(39) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$, (24) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (17) $\tau 5m_{\text{halka}}$
302	300	297	(48) $v(\text{PdS})$, (14) $v(\text{PdN})6m_{\text{halka}}$, (13) $v(\text{PdCl})$
		304	(51) $v(\text{PdS})$, (18) $v(\text{PdN})6m_{\text{halka}}$
	341	329	(45) $v(\text{PdCl})$, (40) $v(\text{PdS})$ ortak
		330	(30) $v(\text{PdCl})$, (20) $v(\text{PdS})$ ortak , (10) $v(\text{PdS})$
	364	353	(25) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (19) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$, (12)CN Kelebek , (10) $v(\text{PdS})$ ortak
		359	(23) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (19) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$, (16)CN Kelebek , (15) $\delta 6m_{\text{halka}}$
422		423	(35) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$, (34) $\delta 6m_{\text{halka}}$
		426	(37) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$, (31) $\delta 6m_{\text{halka}}$
		457	(40) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$, (21)CC Kelebek
		458	(38) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$, (21)CC Kelebek
		501	(30) $\delta 6m_{\text{halka-2}}$, (16) $\delta 5m_{\text{halka}}$, (16) $\delta 6m_{\text{halka}}$
		501	(31) $\delta 6m_{\text{halka-2}}$, (16) $\delta 6m_{\text{halka}}$, (16) $\delta 5m_{\text{halka}}$
		528	(30) $\delta 6m_{\text{halka-2}}$, 26) $\delta 6m_{\text{halka}}$, (10) $\tau 5m_{\text{halka}}$
		530	(29) $\delta 6m_{\text{halka-2}}$, (26) $\delta 6m_{\text{halka}}$, (10) $\tau 5m_{\text{halka}}$
		594	(79) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$, (28) $\tau 5m_{\text{halka}}$
		595	(79) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$, (28) $\tau 5m_{\text{halka}}$
		611	(99) γNH
		611	(100) γNH
663	655	618	(83) $v(\text{CS})6m_{\text{halka}}$
		621	(84) $v(\text{CS})6m_{\text{halka}}$
		644	(37) $\delta 5m_{\text{halka}}$, (35) $\delta 6m_{\text{halka-2}}$, (19) $v(\text{CC})6m_{\text{halka-2}}$
		644	(37) $\delta 5m_{\text{halka}}$, (35) $\delta 6m_{\text{halka-2}}$, (19) $v(\text{CC})6m_{\text{halka-2}}$
		670	(42) $\delta 6m_{\text{halka-2}}$, (18) $v(\text{CC})6m_{\text{halka}}$, (12) $\delta 5m_{\text{halka}}$
		671	(42) $\delta 6m_{\text{halka-2}}$, (18) $v(\text{CC})6m_{\text{halka}}$, (12) $\delta 5m_{\text{halka}}$
		734	(49) $\tau 5m_{\text{halka}}$, (14) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (11) ρCH_2
		735	(49) $\tau 5m_{\text{halka}}$, (15) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (11) ρCH_2

744		782	(44) $\tau 6m_{halka-2}$, (32) γCH , (22) $\tau 5m_{halka}$
		782	(45) $\tau 6m_{halka-2}$, (30) γCH , (23) $\tau 5m_{halka}$
		790	(59) γCH , (20) $\tau 6m_{halka-2}$, (15) $\tau 5m_{halka}$
		790	(57) γCH , (21) $\tau 6m_{halka-2}$, (15) $\tau 5m_{halka}$
	821	834	(28) $v(CC)6m_{halka-2}$, (17) $v(CC)ortak$, (17) ρCH_2 , (13) $v(NC)5m_{halka}$, (10) $v(CC)6m_{halka}$
		834	(28) $v(CC)6m_{halka-2}$, (17) $v(CC)ortak$, (16) ρCH_2 , (13) $v(NC)5m_{halka}$, (10) $v(CC)6m_{halka}$
		894	(90) γCH
		894	(93) γCH
		897	(29) ρCH_2 , (28) $\delta 6m_{halka-2}$, (13) $\delta 5m_{halka}$
		898	(30) ρCH_2 , (29) $\delta 6m_{halka-2}$, (13) $\delta 5m_{halka}$
		943	(31) $\delta 6m_{halka-2}$, (25) ρCH_2 , (14) $\delta 6m_{halka}$
		944	(32) $\delta 6m_{halka-2}$, (24) ρCH_2 , (14) $\delta 6m_{halka}$
		966	(49) ρCH_2 , (25) $v(CC)6m_{halka}$
		966	(49) ρCH_2 , (25) $v(CC)6m_{halka}$
	1008	985	(100) γCH
		985	(100) γCH
		1025	(61) γCH , (23) $v(CC)6m_{halka-2}$
		1025	(69) γCH , (21) $v(CC)6m_{halka-2}$
		1028	(59) γCH , (13) $v(CC)6m_{halka-2}$, (11) $v(CC)6m_{halka}$
		1029	(51) γCH , (16) $v(CC)6m_{halka-2}$, (11) $v(CC)6m_{halka}$
		1036	(33) $v(CC)6m_{halka-2}$, (30) $v(CC)6m_{halka}$, (14) ρCH_2
		1036	(34) $v(CC)6m_{halka-2}$, (30) $v(CC)6m_{halka}$, (14) ρCH_2
		1076	(28) $v(CC)6m_{halka}$, (25) $\delta 5m_{halka}$, (16) $v(NC)5m_{halka}$, (11) $v(NC) ortak$
		1076	(27) $v(CC)6m_{halka}$, (25) $\delta 5m_{halka}$, (16) $v(NC)5m_{halka}$, (11) $v(NC) ortak$
		1145	(42) δCH , (33) $v(CC)6m_{halka-2}$, (12) $\delta 6m_{halka-2}$
		1145	(42) δCH , (33) $v(CC)6m_{halka-2}$, (12) $\delta 6m_{halka-2}$
		1173	(76) τCH_2
		1173	(76) τCH_2
		1198	(79) δCH , (12) $v(CC)6m_{halka-2}$

		1198	(80) δ CH, (12) ν (CC) $6m_{\text{halka-2}}$
		1235	(47) τ CH ₂ , (21) ω CH ₂
		1235	(44) τ CH ₂ , (21) ω CH ₂
		1243	(27) ν (NC) $5m_{\text{halka}}$, (18) $\delta 6m_{\text{halka-2}}$, (15) δ CH, (13) τ CH ₂
		1243	(26) ν (NC) $5m_{\text{halka}}$, (17) $\delta 6m_{\text{halka-2}}$, (15) τ CH ₂ , (14) δ CH
		1268	(35) δ NH, (23) δ CH, (12) ν (CC) $6m_{\text{halka-2}}$
		1268	(35) δ NH, (23) δ CH, (12) ν (CC) $6m_{\text{halka-2}}$
1269	1282	1302	(31) ν (NC) $5m_{\text{halka}}$, (19) ν (CC) $6m_{\text{halka-2}}$, (18) δCH
		1303	(31) ν (NC) $5m_{\text{halka}}$, (19) ν (CC) $6m_{\text{halka-2}}$, (18) δCH
		1322	(73) ω CH ₂ , (11) τ CH ₂
		1325	(71) ω CH ₂ , (12) τ CH ₂
		1346	(38) δ CH, (20) ω CH ₂ , (16) τ CH ₂
		1346	(38) δ CH, (20) ω CH ₂ , (16) τ CH ₂
		1373	(48) ω CH ₂ , (12) δ CH
		1373	(48) ω CH ₂ , (11) δ CH, (10) ν (CC) $6m_{\text{halka-2}}$
1423		1423	(55) ν (CC) $6m_{\text{halka-2}}$, (12) δ CH
		1423	(55) ν (CC) $6m_{\text{halka-2}}$, (12) δ CH
1454	1455	1460	(30) ν (NC) $5m_{\text{halka}}$, (13) δ CH ₂ , (13) δ CH
		1461	(31) ν (NC) $5m_{\text{halka}}$, (13) δ CH, (11) δ CH ₂
1467		1476	(80) δCH₂
		1476	(74) δCH₂
1491		1484	(48) δCH , (16) ν (CC) $6m_{\text{halka-2}}$, (15) ν (CC) ortak
		1484	(45) δCH , (15) ν (CC) $6m_{\text{halka-2}}$, (14) ν (CC) ortak, (13) δ CH ₂
		1505	(88) δ CH ₂
		1505	(89) δ CH ₂
1535	1538	1522	(36) ν (CC) $6m_{\text{halka-2}}$, (32) δCH , (11) $\delta 5m_{\text{halka}}$
		1523	(36) ν (CC) $6m_{\text{halka-2}}$, (32) δCH , (11) $\delta 5m_{\text{halka}}$
1597	1596	1569	(41) ν (NC) ortak, (18) ν (CC) $6m_{\text{halka}}$, (15) δ NH
		1569	(41) ν (NC) ortak, (19) ν (CC) $6m_{\text{halka}}$, (15) δ NH
1622	1622	1640	(51) ν (CC) $6m_{\text{halka-2}}$, (23) ν (CC) ortak
		1640	(51) ν (CC) $6m_{\text{halka-2}}$, (23) ν (CC) ortak
		1673	(64) ν (CC) $6m_{\text{halka-2}}$, (10) δ CH

		1673	(64) ν (CC)6 $m_{\text{halka-2}}$, (10) δ CH
	2915	3061	(100) ν (CH ₂)
		3061	(100) ν (CH ₂)
	2975	3092	(100) ν (CH ₂)
		3092	(100) ν (CH ₂)
		3126	(100) ν (CH ₂)
		3126	(100) ν (CH ₂)
	3077	3177	(100) ν (CH ₂)
		3177	(100) ν (CH ₂)
		3201	(100) ν (CH)6 $m_{\text{halka-2}}$
		3201	(100) ν (CH)6 $m_{\text{halka-2}}$
3174		3216	(100) ν (CH)6 $m_{\text{halka-2}}$
		3216	(100) ν (CH)6 $m_{\text{halka-2}}$
		3232	(99) ν (CH)6 $m_{\text{halka-2}}$
		3232	(99) ν (CH)6 $m_{\text{halka-2}}$
		3258	(99) ν (CH)6 $m_{\text{halka-2}}$
		3258	(99) ν (CH)6 $m_{\text{halka-2}}$
3440		3684	(100) ν (NH)5 m_{halka}
3500		3684	(100) ν (NH)5 m_{halka}
ν: bağ gerilmesi; τ: torsiyon , δ: düzlem içi açılı bükülmesi , γ: düzlem dışı açılı bükülmesi , ρ: salınma (rocking) , ω: sallanma (wagging) ve kelebek: torsiyon titreşim hareketlerini ifade ediyor. DeneySEL dalgasayılara karşılık gelen kip işaretlemeleri taobloda koyu olarak işaretlenmiştir.			

Tablo 4.6: $[(\mu_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{NHNCC}_6\text{H}_4)\text{PdX}]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{F}, \text{Br}$) hesaplanan titreşim dalgasayıları değerleri ve titreşim kiplerinin toplam enerji dağılımları (TED)

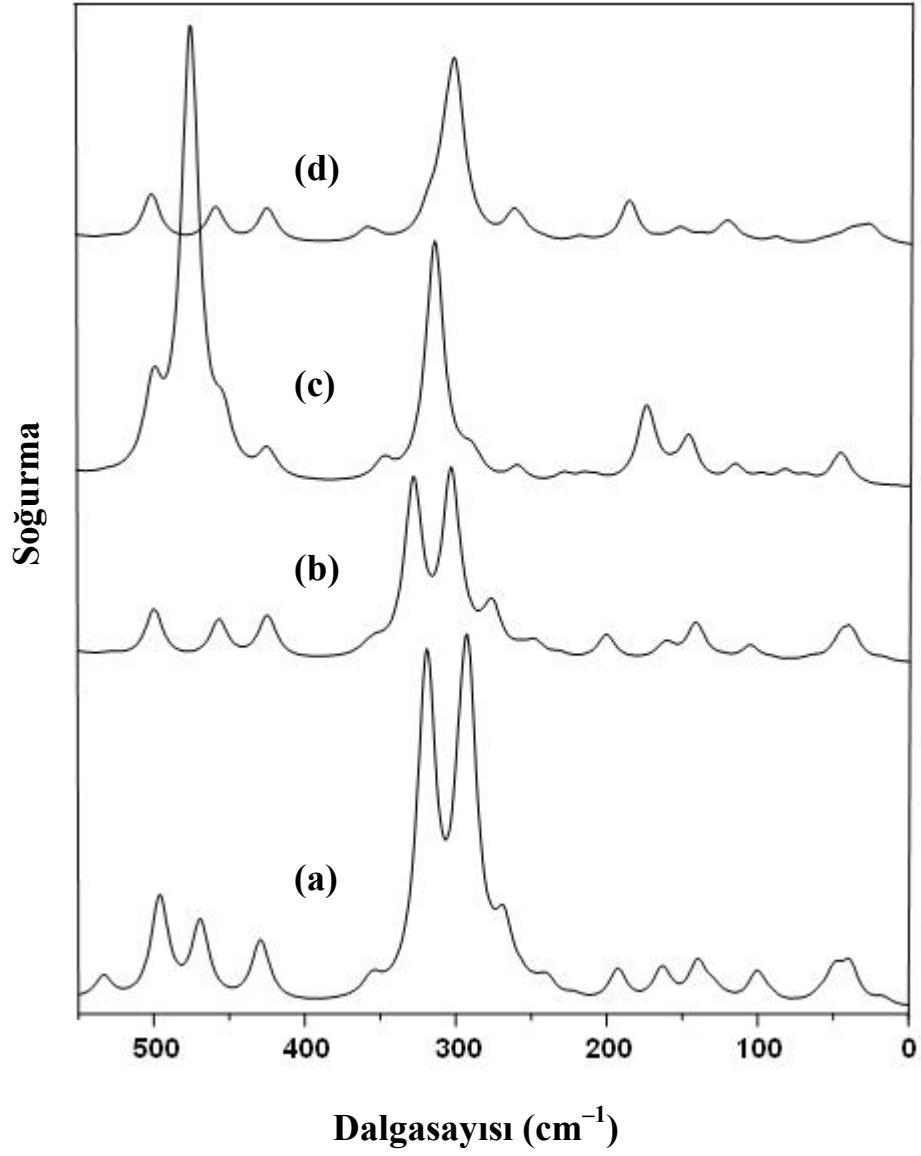
DFT/B3LYP							
LANL2DZ, X=Cl		LANL2DZ, X= F		LANL2DZ, X=Br		3-21G, X=Cl	
ν_{hesap} (cm^{-1})	(TED ≥ 10)	ν_{hesap} (cm^{-1})	(TED ≥ 10)	ν_{hesap} (cm^{-1})	(TED ≥ 10)	ν_{hesap} (cm^{-1})	(TED ≥ 10)
18	(38) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (22)PdS Kelebek, (22)CN Kelebek	13	(48) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (16)CN Kelebek, (15) $\tau 4m_{\text{halka}}$, (13)PdS Kelebek	15	(43) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (18)PdS Kelebek, (16)CN Kelebek, (15) $\tau 4m_{\text{halka}}$	17	(39) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (25)CN Kelebek, (23)PdS Kelebek
39	(30) $\tau 4m_{\text{halka}}$, (28) γ PdCl, (19) $\tau 6m_{\text{halka}}$	36	(50) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (38)CN Kelebek	27	(46) γ PdBr, (20) $\tau 4m_{\text{halka}}$, (12) $\delta 4m_{\text{halka}}$	39	(35) γ PdCl, (28) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (25) $\tau 4m_{\text{halka}}$
41	(44)CN Kelebek, (35) $\tau 6m_{\text{halka}}$	45	(29) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (27) $\tau 4m_{\text{halka}}$, (17) PdS Kelebek, (12) γ PdF	35	(26) γ PdBr, (20) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (20)PdS Kelebek	41	(50)CN Kelebek, (33) $\tau 6m_{\text{halka}}$
46	(24)PdS Kelebek, (19) $\delta 6m_{\text{halka}}$, (10) γ PdCl	49	(36) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (34) PdS Kelebek, (13) $\delta 6m_{\text{halka}}$	41	(46)CNKelebek, (17) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (14) $\delta 6m_{\text{halka}}$	49	(26) PdS Kelebek, (18) $\delta 6m_{\text{halka}}$, (15) δ PdCl
59	(30) $\delta 4m_{\text{halka}}$, (26) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (18) δ PdCl	69	(34) $\delta 4m_{\text{halka}}$, (20) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (17)CN Kelebek	51	(26) δ PdBr, (24) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (14) $\tau 4m_{\text{halka}}$, (10) $\delta 4m_{\text{halka}}$	55	(28) $\delta 4m_{\text{halka}}$, (26) δ PdCl, (19) $\tau 6m_{\text{halka}}$
65	(54) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (19) δ PdCl	83	(37) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (14) δ PdF	59	(52) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (26) δ PdBr	60	(58) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (20) δ PdCl
73	(32)CN Kelebek, (20) PdS Kelebek, (11) $\tau 4m_{\text{halka}}$	84	(23) $\delta 4m_{\text{halka}}$, (17) $\delta 6m_{\text{halka}}$, (15) PdS Kelebek, (14)CN Kelebek	63	(29)CN Kelebek, (20)PdS Kelebek, (17) $\tau 6m_{\text{halka}}$	74	(28)CN Kelebek, (23)PdS Kelebek, (14) $\delta 4m_{\text{halka}}$, (11) $\tau 4m_{\text{halka}}$
92	(28) γ PdCl, (21) $\delta 6m_{\text{halka}}$,	98	(40) γ PdF,	85	(25) γ PdBr, (20) $\delta 6m_{\text{halka}}$	92	(23) $\delta 6m_{\text{halka}}$, (22) δ PdCl,

	(12) δ PdCl		(20) PdS Kelebek, (12) τ 6m _{halka} , (11) δ PdF		, (12) δ 4m _{halka}		(21) γ PdCl, (10) τ 6m _{halka}
106	(50) γ PdCl, (15) δ 6m _{halka}	115	(24) γ PdF, (19) τ 6m _{halka} , (17) δ 6m _{halka} , (11)CC Kelebek	89	(57) γ PdBr, (13) δ 6m _{halka} , (12)PdS Kelebek	101	(50) γ PdCl, (14) δ 6m _{halka} , (12) τ 6m _{halka}
123	(21) δ PdCl, (18) τ 6m _{halka} , (16)PdS Kelebek, (12) τ 5m _{halka}	131	(23) τ 6m _{halka} , (22) δ 4m _{halka} , (14) δ PdF, (11) δ 6m _{halka} , (11) PdS Kelebek	106	(43) δ PdBr, (14) γ PdBr	119	(21) δ PdCl, (19) τ 6m _{halka} , (12)PdS Kelebek , (10) τ 5m _{halka}
139	(27) δ 6m _{halka} , (21) τ 6m _{halka} , (14) γ PdCl, (14) PdS Kelebek	146	(35) δ 6m _{halka} , (16) PdS Kelebek, (14) τ 6m _{halka}	119	(48) δ PdBr, (16) τ 6m _{halka} , (13) τ 5m _{halka}	129	(31) δ 6m _{halka} , (22) τ 6m _{halka} , (13)PdS Kelebek, (12) γ PdCl
142	(29) δ 4m _{halka} , (24) δ PdCl, (13) δ 6m _{halka} , (11) τ 4m _{halka}	147	(38) γ PdF, (15) τ 6m _{halka} , (14) PdS Kelebek	123	(22) δ 4m _{halka} , (18) τ 6m _{halka} , (12) τ 5m _{halka} , (12) ν (PdBr), (11) δ 6m _{halka}	139	(30) δ 4m _{halka} , (17) δ PdCl, (16) τ 4m _{halka} , (12) δ 6m _{halka}
142	(57) δ PdCl, (12) τ 6m _{halka} , (12) γ PdCl	157	(25) δ PdF, (20) τ 6m _{halka} , (17) δ 6m _{halka} , (11) τ 6m _{halka-2}	139	(30) δ 6m _{halka} , (27) τ 6m _{halka} , (15)PdS Kelebek	140	(46) δ PdCl, (20) γ PdCl, (16) τ 6m _{halka}
160	(25) δ 6m _{halka} , (23)CC Kelebek, (20) τ 6m _{halka}	169	(34) δ PdF, (22) δ 4m _{halka} , (14) ν (PdN)6m _{halka}	149	(15) ν (PdBr), (14) γ PdBr, (14) δ PdBr, (12)CC Kelebek	161	(25) τ 6m _{halka} , (15) δ 4m _{halka} , (14) γ PdCl, (14) τ 4m _{halka} , (11) δ 6m _{halka}
164	(26) τ 6m _{halka} , (20)CC Kelebek, (12) δ 6m _{halka} , (11) τ 6m _{halka-2}	175	(39) γ PdF, (29) δ PdF	153	(21) τ 6m _{halka} ,(20) δ 6m _{halka} , (17)CC Kelebek, (12) ν (PdBr)	164	(26) δ 6m _{halka} , (21)CC Kelebek, (16) τ 6m _{halka}

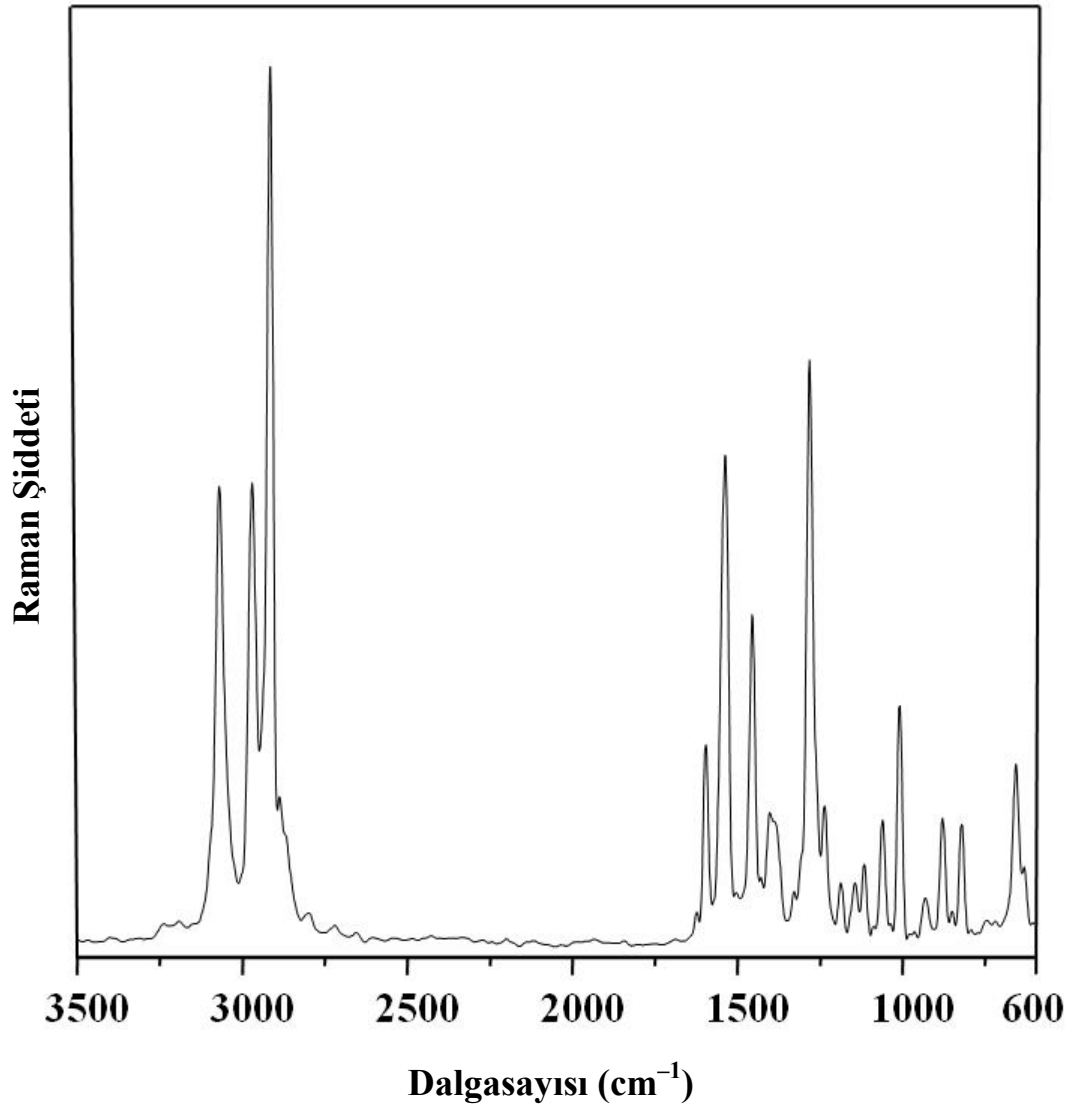
168	(30) γ PdCl, (14) $\delta 6m_{halka}$, (13) $\tau 4m_{halka}$	189	(68) γ PdF, (19) $\tau 4m_{halka}$, (17) $\delta 6m_{halka}$	164	(34) $\tau 6m_{halka}$, (11) $\delta 6m_{halka}$	166	(16) γ PdCl, (16)CC Kelebek, (14) $\delta 6m_{halka}$
201	(26) ν (PdN) $6m_{halka}$, (19) $\tau 6m_{halka}$, (12) $\delta 6m_{halka}$	207	(33) $\tau 6m_{halka}$, (18) δ PdF, (14)CC Kelebek, (14) ν (PdN) $6m_{halka}$	186	(43) ν (PdBr), (12) $\tau 6m_{halka}$, (10) ν (PdN) $6m_{halka}$	193	(28) ν (PdN) $6m_{halka}$, (18) $\tau 6m_{halka}$
213	(31) $\delta 6m_{halka}$, (22) ν (PdN) $6m_{halka}$, (12) $\delta 4m_{halka}$	215	(24) $\delta 6m_{halka}$, (14)CC Kelebek, (13) $\tau 6m_{halka}$, (10) $\tau 4m_{halka}$	204	(25) ν (PdBr), (19) ν (PdN) $6m_{halka}$, (14) $\tau 6m_{halka}$, (11) $\delta 6m_{halka}$	206	(35) $\delta 6m_{halka}$, (20) ν (PdN) $6m_{halka}$
232	(29) ν (PdS)ortak, (23) ν (PdS), (12)CC Kelebek	229	(24) δ PdF, (20) $\delta 6m_{halka}$, (14) PdS Kelebek, (13)CC Kelebek, (13) $\tau 6m_{halka}$	208	(22) ν (PdN) $6m_{halka}$, (21) $\delta 4m_{halka}$, (13) $\delta 6m_{halka}$	222	(38) ν (PdS)ortak, (23) ν (PdS)
245	(30) ν (PdS)ortak, (16) $\tau 6m_{halka}$, (15)CC Kelebek	229	(26) $\tau 6m_{halka}$, (18) δ PdF, (13) $\delta 6m_{halka}$, (10)CC Kelebek	218	(34) ν (PdBr), (32) $\delta 6m_{halka}$	240	(45) ν (PdS) ortak, (24) ν (PdCl)
249	(17) ν (PdCl), (17) ν (PdS)ortak, (16) $\tau 6m_{halka}$, (15) ν (PdS)	240	(34) ν (PdS)ortak, (28) ν (PdS), (12) $\tau 6m_{halka}$	240	(24) ν (PdS), (20) ν (PdBr), (19) ν (PdS)ortak	247	(26) $\tau 6m_{halka}$, (19) ν (PdS), (16)CC Kelebek, (12)PdS Kelebek
258	(45) $\tau 6m_{halka}$, (20) PdS Kelebek, (10) ν (PdS)ortak	260	(25) $\delta 6m_{halka}$, (20) ν (PdS)ortak, (18) ν (PdN) $6m_{halka}$	244	(31) $\tau 6m_{halka}$, (19)CC Kelebek, (12)PdS Kelebek	257	(48) $\tau 6m_{halka}$, (17)PdS Kelebek, (13)CC Kelebek
276	(28) ν (PdCl),	287	(44) ν (PdS)ortak,	256	(43) $\tau 6m_{halka}$,	269	(28) ν (PdCl),

	(19) $\delta 6m_{\text{halka}}$		(23) ν (PdS)		(21)PdS Kelebek, (12) ν (PdS) ortak		(22) $\delta 6m_{\text{halka}}$, (10) ν (PdS)
283	(24) $\delta 6m_{\text{halka}}$, (21) ν (PdCl), (20) ν (PdN) $6m_{\text{halka}}$, (11) ν (PdS)ortak	290	(24) ν (PdN) $6m_{\text{halka}}$, (22) $\delta 6m_{\text{halka}}$, (15) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$	262	(27) $\delta 6m_{\text{halka}}$,(16) ν (PdS) , (12) ν (PdS) ortak, (10) ν (PdN) $6m_{\text{halka}}$	277	(27) ν (PdCl), (23) $\delta 6m_{\text{halka}}$, (21) ν (PdN) $6m_{\text{halka}}$
293	(37) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$, (23) ν (PdCl), (17) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (16) $\tau 5m_{\text{halka}}$	295	(31) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$, (14) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (14) ν (PdN) $6m_{\text{halka}}$, (14) $\tau 5m_{\text{halka}}$, (12) ν (PdS)	286	(19) $\delta 6m_{\text{halka}}$, (17) ν (PdN) $6m_{\text{halka}}$, (17) ν (PdS) ortak, (15) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$	287	(31) ν (PdS), (30) ν (PdCl), (17) ν (PdN) $6m_{\text{halka}}$
296	(39) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$, (24) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (17) $\tau 5m_{\text{halka}}$	297	(45) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$, (20) $\tau 5m_{\text{halka}}$, (18) $\tau 6m_{\text{halka}}$	294	(32) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$, (23) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (14) $\tau 5m_{\text{halka}}$	292	(38) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$, (17) $\tau 5m_{\text{halka}}$, (14) ν (PdS), (13) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (10) ν (PdS) ortak
297	(48) ν (PdS) , (14) ν (PdN) $6m_{\text{halka}}$, (13) ν (PdCl)	314	(39) ν (PdS), (20) ν (PdN) $6m_{\text{halka}}$, (13) ν (PdS)ortak	295	(34) ν (PdS), (20) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$, (14) ν (PdN) $6m_{\text{halka}}$	292	(32) ν (PdS), (16) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (14) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$
304	(51) ν (PdS), (18) ν (PdN) $6m_{\text{halka}}$	320	(31) ν (PdS), (24) ν (PdS)ortak	301	(51) ν (PdS), (20) ν (PdN) $6m_{\text{halka}}$	297	(30) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$, (14) ν (PdN) $6m_{\text{halka}}$, (14) $\tau 5m_{\text{halka}}$, (11) $\tau 6m_{\text{halka}}$
329	(45) ν (PdCl), (40) ν (PdS)ortak	347	(21) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$, (18) $\tau 6m_{\text{halka}}$, (14)CN Kelebek, (12) ν (PdS)ortak	308	(52) ν (PdS)ortak, (13) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$	319	(40) ν (PdS) ortak, (39) ν (PdCl)
330	(30) ν (PdCl), (20) ν (PdS)ortak ,	349	(24) $\tau 6m_{\text{halka-2}}$, (19) $\tau 6m_{\text{halka}}$,	318	(23) ν (PdS)ortak,	323	(26) ν (PdCl), (21) ν (PdS) ortak,

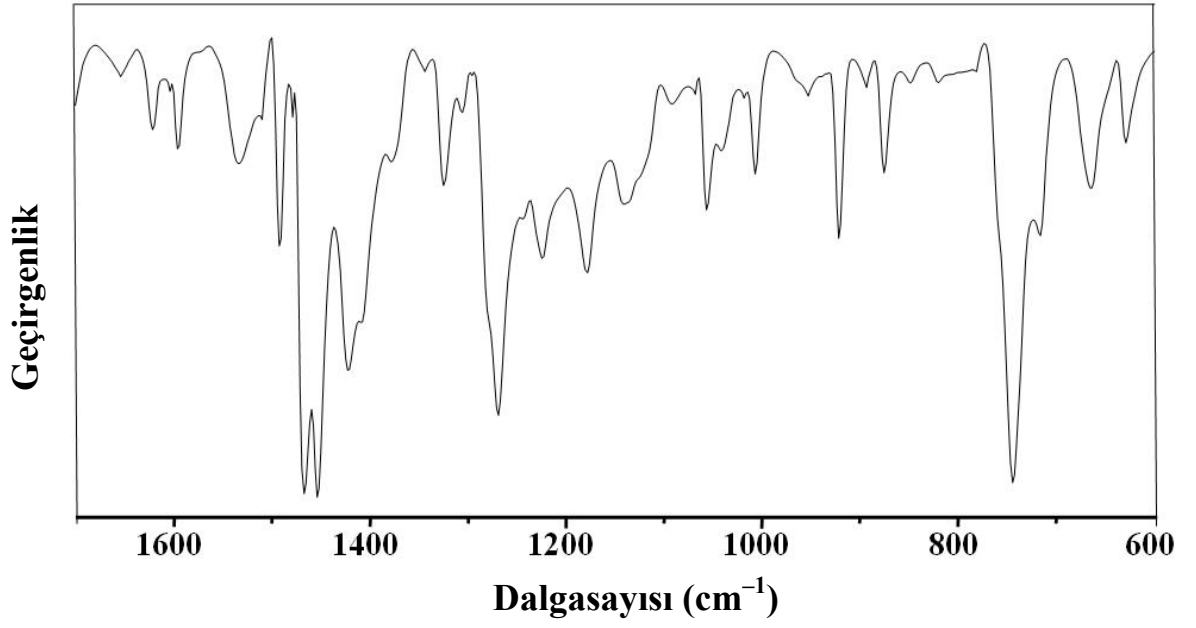
	(10) ν (PdS)		(19)CN Kelebek, (12) $\delta 6m_{halka}$		(22) ν (PdS), (15) $\tau 6m_{halka-2}$, (11) $\tau 6m_{halka}$		(13) $\tau 6m_{halka-2}$
353	(25) $\tau 6m_{halka}$, (19) $\tau 6m_{halka-2}$, (12)CN Kelebek, (10) ν (PdS)ortak	421	(35) $\delta 6m_{halka}$, (27) $\tau 6m_{halka-2}$	353	(26) $\tau 6m_{halka}$, (19) $\tau 6m_{halka-2}$, (14)CN Kelebek, (11) $\delta 6m_{halka}$	355	(27) $\tau 6m_{halka}$, (18) $\tau 6m_{halka-2}$, (11) $\delta 6m_{halka}$, (10)CN Kelebek
359	(23) $\tau 6m_{halka}$, (9) $\tau 6m_{halka-2}$, (16)CN Kelebek, (15) $\delta 6m_{halka}$	425	(31) $\tau 6m_{halka-2}$, (31) $\delta 6m_{halka}$	359	(22) $\tau 6m_{halka}$, (19) $\tau 6m_{halka-2}$, (17)CN Kelebek, (16) $\delta 6m_{halka}$	359	(24) $\tau 6m_{halka}$, (18) $\delta 6m_{halka}$, (17) $\tau 6m_{halka-2}$, (14)CN Kelebek
423	(35) $\tau 6m_{halka-2}$, (34) $\delta 6m_{halka}$	454	(48) $\tau 6m_{halka-2}$, (21)CC Kelebek	422	(36) $\tau 6m_{halka-2}$, (33) $\delta 6m_{halka}$	427	(35) $\delta 6m_{halka}$, (33) $\tau 6m_{halka-2}$
426	(37) $\tau 6m_{halka-2}$, (31) $\delta 6m_{halka}$	455	(42) $\tau 6m_{halka-2}$, (19)CC Kelebek	425	(38) $\tau 6m_{halka-2}$, (31) $\delta 6m_{halka}$	431	(34) $\delta 6m_{halka}$, (32) $\tau 6m_{halka-2}$
457	(40) $\tau 6m_{halka-2}$, (21)CC Kelebek	475	(90) ν (PdF)	458	(40) $\tau 6m_{halka-2}$, (22)CC Kelebek	470	(43) $\tau 6m_{halka-2}$, (21)CC Kelebek
458	(38) $\tau 6m_{halka-2}$, (21)CC Kelebek	476	(88) ν (PdF)	459	(37) $\tau 6m_{halka-2}$, (21)CC Kelebek	471	(43) $\tau 6m_{halka-2}$, (21)CC Kelebek
ν : bağ gerilmesi; τ : torsiyon , δ : düzlem içi açılı bükülmesi , γ : düzlem dışı açılı bükülmesi , ρ : salıma (rocking), ω : sallanma (wagging) ve kelebek: torsiyon titreşim hareketlerini ifade ediyor.							



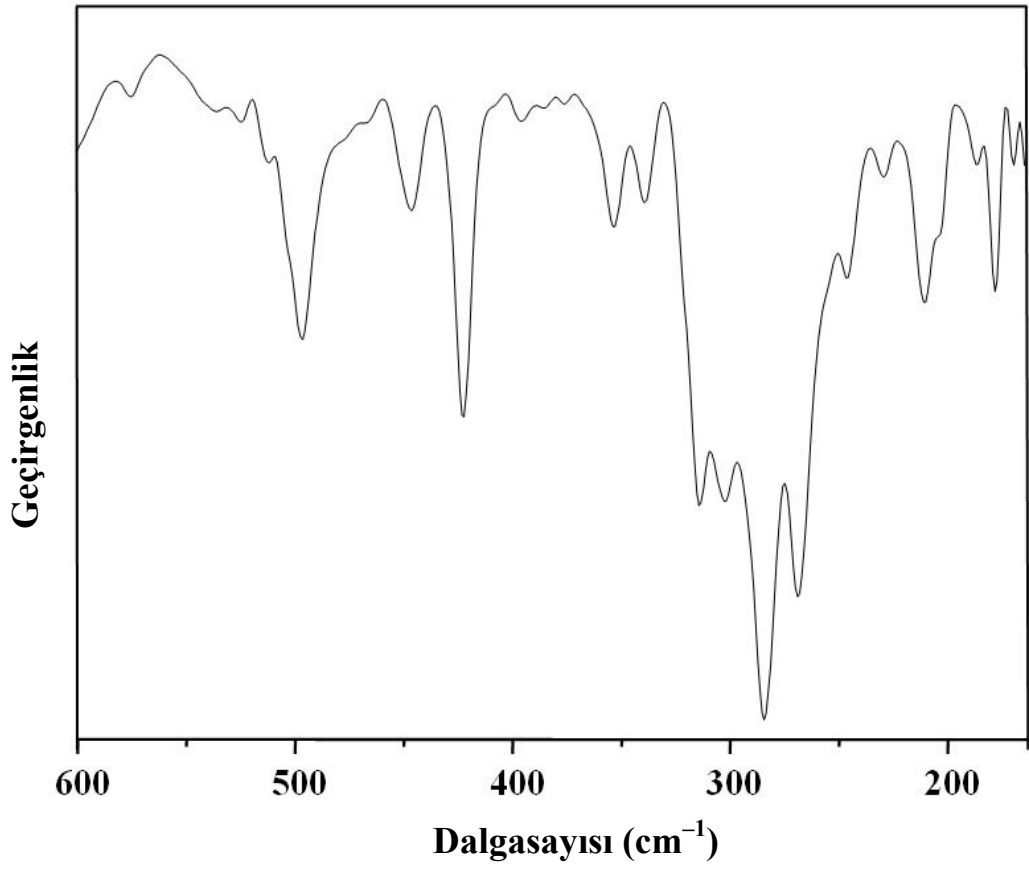
Şekil 4.9: $[(\mu_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{NHCC}_6\text{H}_4)\text{PdX}]_2$ için $550\text{-}0\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki IR benzetim spektrumları (a) DFT/B3LYP metodu ve 3-21G baz kümesi, X=Cl (b) DFT/B3LYP metodu ve LANL2DZ baz kümesi, X=Cl (c) DFT/B3LYP metodu ve LANL2DZ baz kümesi, X=F (d) DFT/B3LYP metodu ve LANL2DZ baz kümesi, X=Br



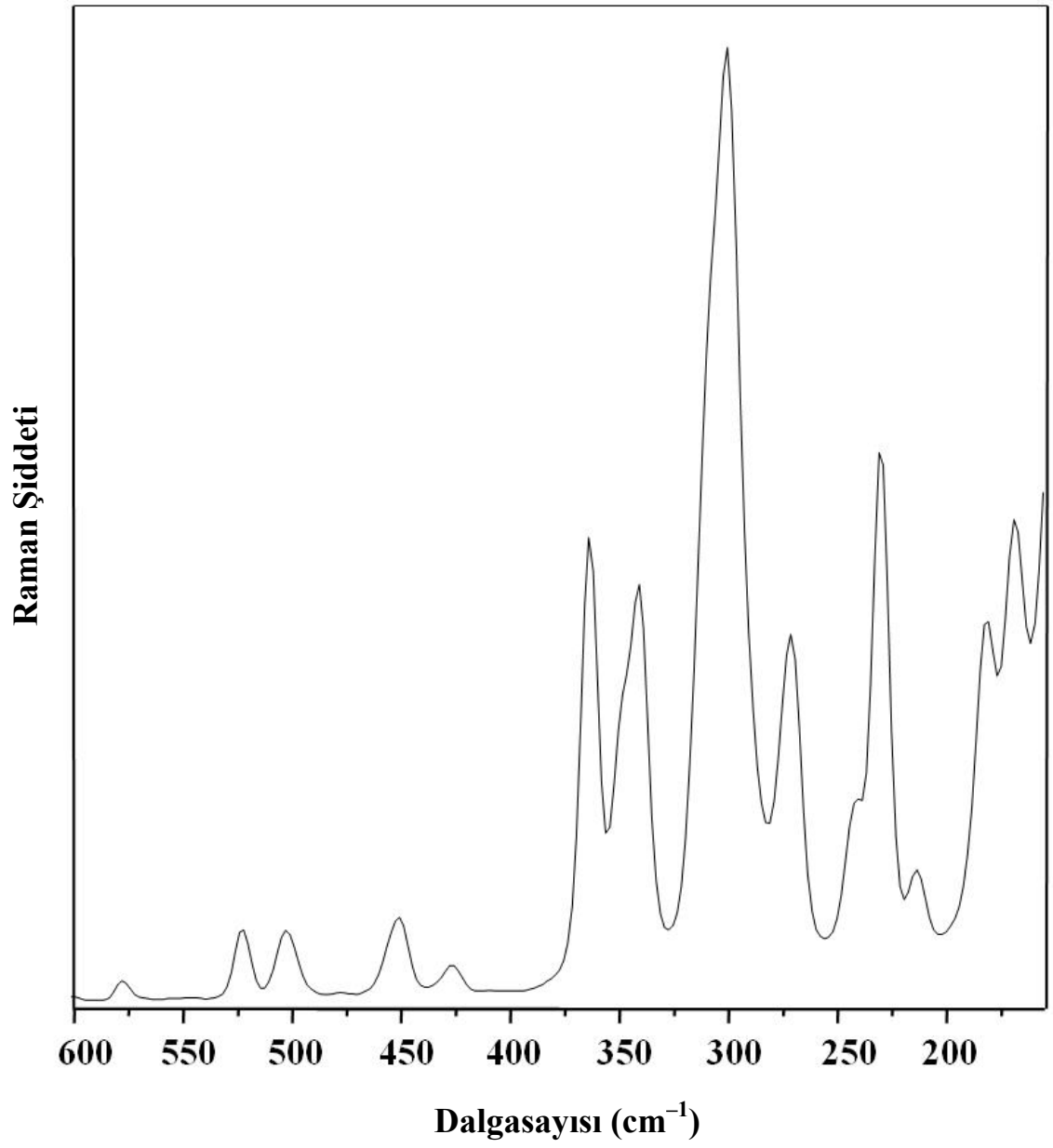
Şekil 4.10: $[(\mu_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{NHCC}_6\text{H}_4)\text{PdCl}]_2$ için 3500-600 cm^{-1} bölgesindeki Raman spektrumu [9]



Şekil 4.11: $[(\mu_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{NHCC}_6\text{H}_4)\text{PdCl}]_2$ için 1700-600 cm^{-1} bölgesindeki IR spektrumu [9]



Şekil 4.12: $[(\mu_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{NHCC}_6\text{H}_4)\text{PdCl}]_2$ için 600-165 cm^{-1} bölgesindeki IR spektrumu [9]

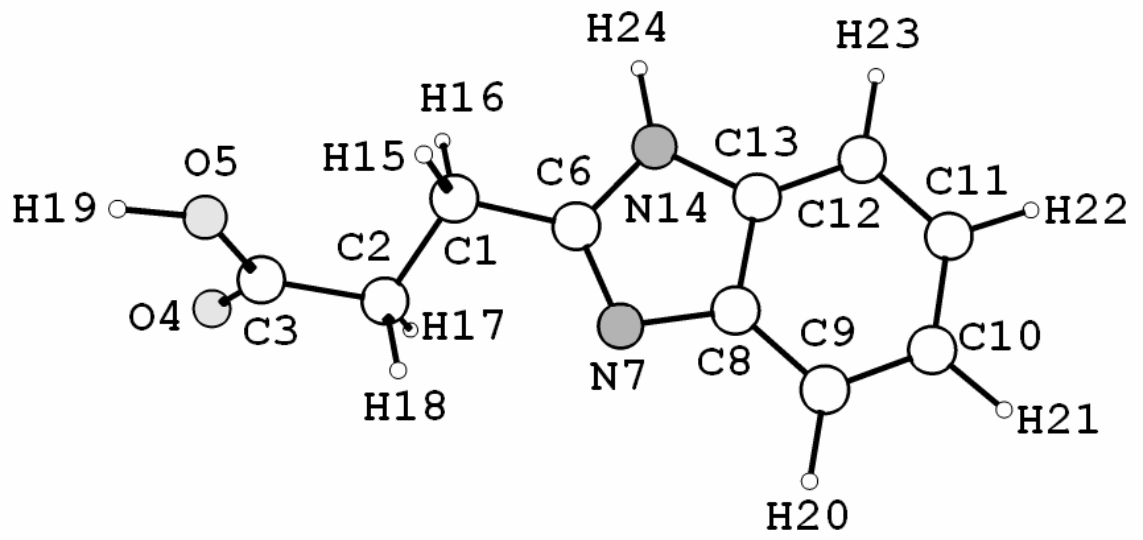


Şekil 4.13: $[(\mu_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{NHCC}_6\text{H}_4)\text{PdCl}]_2$ için 600-155 cm^{-1} bölgesindeki Raman spektrumu [9]

4.3. 2-BENZİMİDAZOLPROPIYONİK ASİT MOLEKÜLÜ VE $\text{Zn(2-BENZİMİDAZOLPROPIYONİK ASİT)}_2\text{Cl}_2$ KOMPLEKSİ

Kuantum kimyasal hesaplamalar Gaussian 03 paket programı kullanılarak yapıldı. 2-Benzimidazolpropiyonik asit molekülünün optimize geometrisi ve titreşim dalgasayıları DFT/B3LYP metodu, 6-31G++(d,p) baz seti kullanılarak hesaplandı. 2-Benzimidazolpropiyonik asit molekülünün optimize geometrisi Şekil 4.14'te ve optimize geometri parametreleri ise Tablo 4.7'de verilmektedir. SCALE2 programı kullanarak hesaplanan dalgasayıları SQM metoduyla ölçeklendirildi. 2-Benzimidazolpropiyonik asit molekülünün titreşim kiplerinin toplam enerji dağılımları hesaplandı (TED) ve titreşim kipleri belirlendi. 2-Benzimidazolpropiyonik asit molekülü için TED değerleri, deneysel ve teorik titreşim dalgasayıları sırasıyla Tablo 4.8'de verilmiştir. Teorik IR ve Raman benzetim spektrumları Lorentz profili ve 7 cm^{-1} yarı değer genişliği kullanılarak çizdirildi. Teorik IR ve Raman benzetim spektrumları Şekil 4.15'te verilmiştir.

2-Benzimidazolpropiyonik asit molekülünün FT-IR spektrumu, ATR tekniği kullanılarak Perkin Elmer FT-IR spektrometersinde $4000\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi. Toz halindeki örnek pyrex tüpün içine konuldu ve örneklerin FT-Raman spektrumları Bruker RFS 100/S spektrometresi kullanılarak (Nd: YAG-Lazer, 1064 nm , 200 mW) kaydedildi. Moleküle ait FT-IR ve FT-Raman spektrumları Şekil 4.16'da verilmiştir. $\text{Zn(2-benzimidazolpropiyonik asit)}_2\text{Cl}_2$ kompleksinin uzak-IR spektrumu, polietilen paleti kullanılarak Jasco FT/IR-600 Plus Spektrometresinde spektrometersinde $750\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi. Toz halindeki örnek pyrex tüpün içine konuldu ve örneklerin FT-Raman spektrumları Bruker RFS 100/S spektrometresi kullanılarak (Nd: YAG-Lazer, 1064 nm , 200 mW) kaydedildi. Komplekse ait FT-IR ve FT-Raman spektrumları Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.14: 2-Benzimidazolpropiyonik asit molekülünün optimize geometrisi

Tablo 4.7: 2-Benzimidazolpropiyonik asit molekülünün optimize geometri parametreleri

DFT/B3LYP - 6-31G++(d,p)			
Tanımı	Değeri	Tanımı	Değeri
R(1,2)	1.5371	R(1,6)	1.5002
R(1,15)	1.0968	R(1,16)	1.0978
R(2,3)	1.51	R(2,17)	1.0912
R(2,18)	1.0961	R(3,4)	1.2129
R(3,5)	1.3613	R(5,19)	0.9723
R(6,7)	1.3118	R(6,14)	1.382
R(7,8)	1.3908	R(8,9)	1.4006
R(8,13)	1.4155	R(9,10)	1.3935
R(9,20)	1.0853	R(10,11)	1.4106
R(10,21)	1.0859	R(11,12)	1.3951
R(11,22)	1.0859	R(12,13)	1.3965
R(12,23)	1.086	R(13,14)	1.3872
R(14,24)	1.0087	A(2,1,6)	111.8559
A(2,1,15)	109.4814	A(2,1,16)	110.0798
A(6,1,15)	109.3329	A(6,1,16)	109.4667
A(15,1,16)	106.475	A(1,2,3)	113.9223
A(1,2,17)	111.2492	A(1,2,18)	108.8671
A(3,2,17)	107.518	A(3,2,18)	108.0338
A(17,2,18)	106.9799	A(2,3,4)	125.4975
A(2,3,5)	112.6195	A(4,3,5)	121.8695
A(3,5,19)	106.8909	A(1,6,7)	125.7715
A(1,6,14)	121.6398	A(7,6,14)	112.5661
A(6,7,8)	105.4984	A(7,8,9)	129.9309
A(7,8,13)	110.1936	A(9,8,13)	119.8753
A(8,9,10)	117.976	A(8,9,20)	120.352
A(10,9,20)	121.672	A(9,10,11)	121.3989
A(9,10,21)	119.5319	A(11,10,21)	119.0692
A(10,11,12)	121.4927	A(10,11,22)	119.3019
A(12,11,22)	119.2054	A(11,12,13)	116.6765
A(11,12,23)	121.2229	A(13,12,23)	122.1006

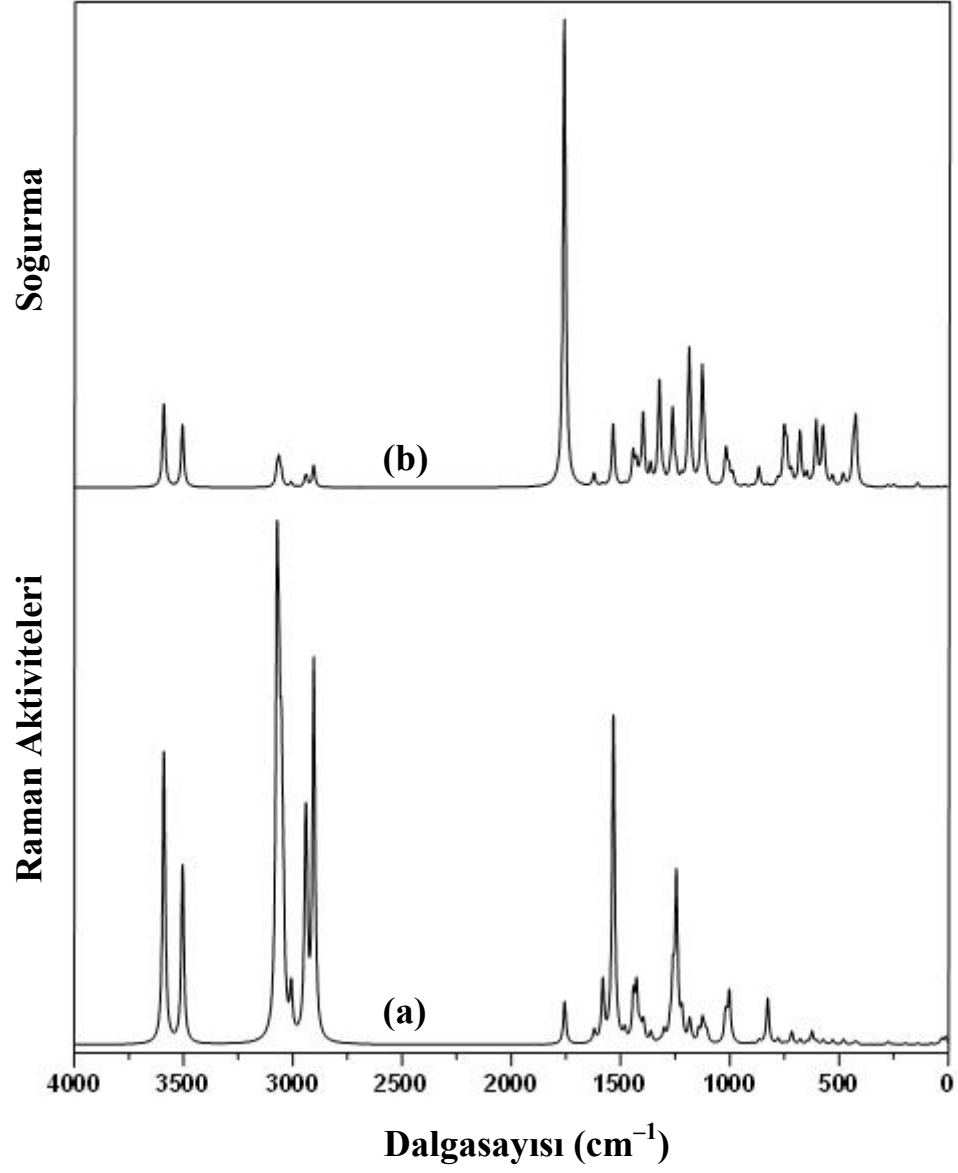
A(8,13,12)	122.5806	A(8,13,14)	104.4026
A(12,13,14)	133.0164	A(6,14,13)	107.3387
A(6,14,24)	126.0257	A(13,14,24)	126.6355
D(6,1,2,3)	176.2283	D(6,1,2,17)	-62.0486
D(6,1,2,18)	55.5981	D(15,1,2,3)	54.8796
D(15,1,2,17)	176.6026	D(15,1,2,18)	-65.7506
D(16,1,2,3)	-61.8385	D(16,1,2,17)	59.8846
D(16,1,2,18)	177.5313	D(2,1,6,7)	-21.2983
D(2,1,6,14)	160.5638	D(15,1,6,7)	100.1362
D(15,1,6,14)	-78.0017	D(16,1,6,7)	-143.5827
D(16,1,6,14)	38.2794	D(1,2,3,4)	134.617
D(1,2,3,5)	-46.7054	D(17,2,3,4)	10.8521
D(17,2,3,5)	-170.4704	D(18,2,3,4)	-104.2875
D(18,2,3,5)	74.39	D(2,3,5,19)	-177.9903
D(4,3,5,19)	0.7419	D(1,6,7,8)	-178.0849
D(14,6,7,8)	0.1984	D(1,6,14,13)	178.1225
D(1,6,14,24)	-1.9864	D(7,6,14,13)	-0.2415
D(7,6,14,24)	179.6496	D(6,7,8,9)	-179.9145
D(6,7,8,13)	-0.0827	D(7,8,9,10)	179.9069
D(7,8,9,20)	-0.1557	D(13,8,9,10)	0.089
D(13,8,9,20)	-179.9737	D(7,8,13,12)	-179.8607
D(7,8,13,14)	-0.0581	D(9,8,13,12)	-0.0095
D(9,8,13,14)	179.7931	D(8,9,10,11)	-0.0907
D(8,9,10,21)	179.9189	D(20,9,10,11)	179.9728
D(20,9,10,21)	-0.0176	D(9,10,11,12)	0.0115
D(9,10,11,22)	-179.9853	D(21,10,11,12)	-179.9981
D(21,10,11,22)	0.0051	D(10,11,12,13)	0.0677
D(10,11,12,23)	-179.9632	D(22,11,12,13)	-179.9356
D(22,11,12,23)	0.0336	D(11,12,13,8)	-0.0688
D(11,12,13,14)	-179.8073	D(23,12,13,8)	179.9623
D(23,12,13,14)	0.2239	D(8,13,14,6)	0.1705
D(8,13,14,24)	-179.7197	D(12,13,14,6)	179.943
D(12,13,14,24)	0.0528		
R= Bağ uzunluğu (Å), A= Bağ açısı (°), D=Dihedral açısı (°)			

Tablo 4.8: 2-Benzimidazolpropiyonik asit molekülünün hesaplanan ölçeklendirilmiş titreşim dalgasayıları değerleri ve titreşim kiplerinin toplam enerji dağılımları (TED)

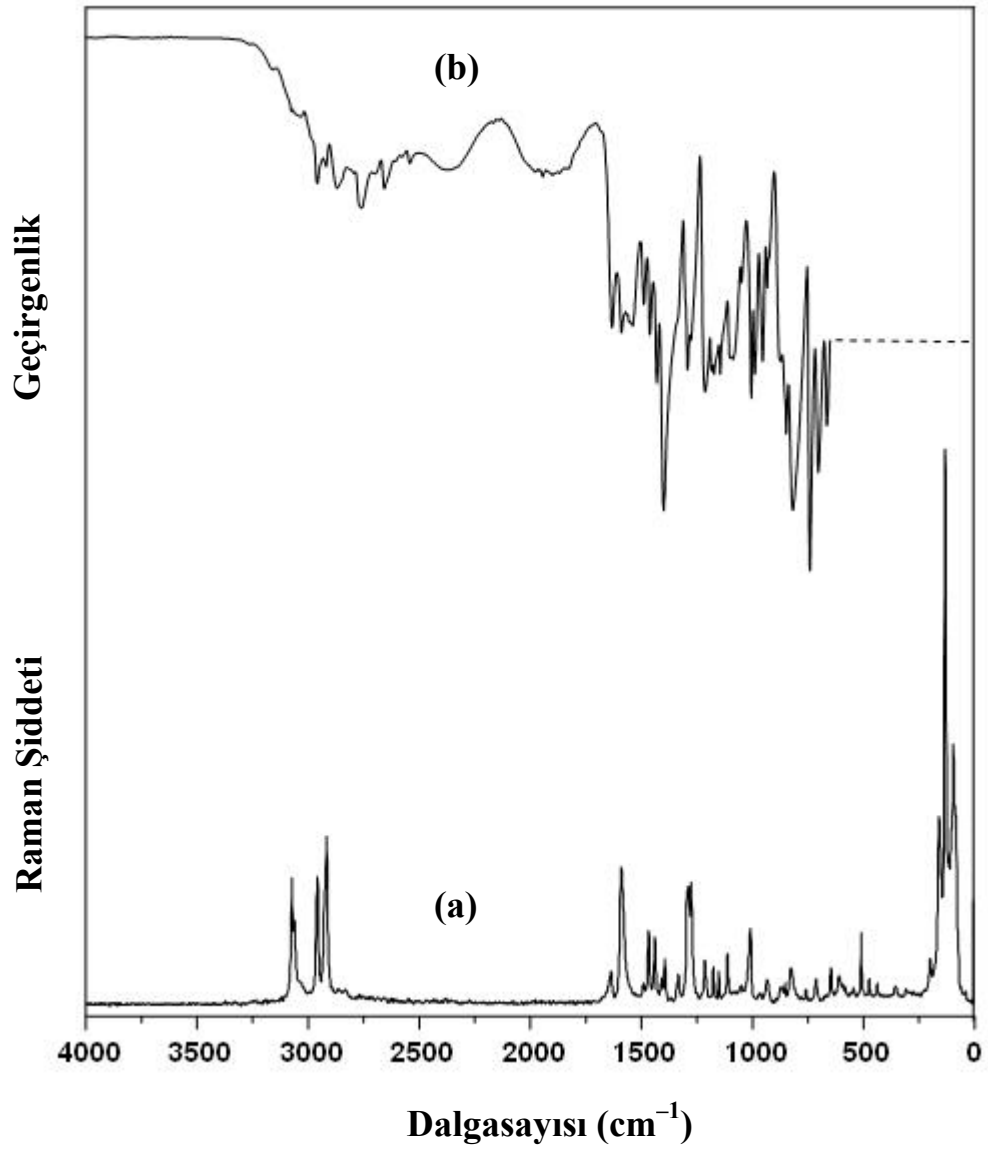
V _{deneyysel} (cm ⁻¹) IR	V _{deneyysel} (cm ⁻¹) Raman	DFT/B3LYP-6-31G++(d,p) ^a	
		V _{hesap} (cm ⁻¹)	(TED≥%10)
		12	(100)τ(CC)
		30	(85)τ(CC)
		47	(78)τ(CC)
		79	(41)δ(CCC), (25)δ(CC), (11)τ(CC)
	128	138	(34)(C8-C13)Kelebek, (20)τ _{halaka} (5m), (11)γ(CC), (11)δ(CCC), 10)τ(CC)
	156	196	(48)δ(CCC), (20)ν(CC), 10)δ(COC)
		246	(68)τ _{halaka} (6m), (35)τ _{halaka} (5m)
		275	(19)δ(CC), 16)δ _{halaka} (6m), 15)ν _{halaka} (5m), (15)δ(CCC), (11)ν(CC)
	305	307	(30)γ(CC), (27)τ _{halaka} (6m), (22)(C8-C13)Kelebek
		419	(58)τ _{halaka} (6m), (15)δ(COC), (15)(C8-C13)Kelebek
		422	(61)γ(CH), (16)δ(COC)
	435	433	(40)γ(CH), (17)τ _{halaka} (6m), (15)δ(COC)
	471	479	(24)δ _{halaka} (6m), (15)δ(CC), (11)γ(CO), (10)δ _{halaka} (5m)
		528	(43)δ _{halaka} (6m), (12)ν _{halaka} (6m), (12)ν _{halaka} (5m), (11)δ(CO)
	543	565	(77)τ _{halaka} (6m), (24)τ _{halaka} (5m)
	554	572	(37)τ(CO), (12)τ _{halaka} (6m), (11)γ(CO)
		603	(36)δ(CO), (19)τ(CO), (11)δ(COC), (11)δ _{halaka} (6m)
		623	(41)δ _{halaka} (5m), (32)δ _{halaka} (6m), (22)ν _{halaka} (6m)
	643	646	(51)τ _{halaka} (5m), (12)ρ(CH ₂)
665		677	(27)γ(CO), (24)τ(CO), (13)τ _{halaka} (5m)
704	710	716	(17)δ _{halaka} (6m), (16)ν(CC), (14)δ _{halaka} (5m), (10)ρ(CH ₂)
		738	(43)γ(CH), (34)τ _{halaka} (6m), (21)τ _{halaka} (5m)
742	756	749	(49)γ(CH), (27)τ _{halaka} (6m), (19)τ _{halaka} (5m)
		779	(53)ρ(CH ₂), (10)τ(CH ₂)
819	824	826	(22)ν _{halaka} (6m), (22)ν(CC), (21)ν _{halaka} (ortak), (13)ν _{halaka} (6m)
848		847	(96)γ(CH)

874	870	865	(26) $\nu(\text{CO})$, (26) $\nu(\text{CC})$, (14) $\delta(\text{CCC})$
		896	(58) $\delta_{\text{halaka}}(6\text{m})$, (22) $\nu_{\text{halaka}}(5\text{m})$, (11) $\delta_{\text{halaka}}(5\text{m})$
933	931	931	(100) $\gamma(\text{CH})$
954	961	972	(100) $\gamma(\text{CH})$
989	1007	985	(36) $\nu_{\text{halaka}}(6\text{m})$, (18) $\nu_{\text{halaka}}(5\text{m})$, (15) $\delta_{\text{halaka}}(5\text{m})$, (11) $\delta(\text{CH})$
		1002	(31) $\nu_{\text{halaka}}(6\text{m})$, (24) $\rho(\text{CH}_2)$, (11) $\delta(\text{CH})$, (10) $\nu_{\text{halaka}}(5\text{m})$
1005		1015	(26) $\rho(\text{CH}_2)$, (25) $\nu(\text{CC})$, (12) $\nu_{\text{halaka}}(5\text{m})$
1049	1049	1021	(51) $\nu(\text{CC})$, (12) $\delta(\text{CCC})$, (10) $\rho(\text{CH}_2)$
1103		1104	(45) $\delta(\text{CH})$, (32) $\nu_{\text{halaka}}(6\text{m})$
	1110	1115	(33) ϕCH_2 , (21) τCH_2 , (15) $\delta(\text{CH})$
		1124	(22) $\tau(\text{CH}_2)$, (21) ϕCH_2 , (16) $\delta(\text{COH})$, (13) $\nu(\text{CO})$
1145	1148	1142	(77) $\delta(\text{CH})$, (17) $\nu_{\text{halaka}}(6\text{m})$
1172		1178	(35) ϕCH_2 , (24) $\delta(\text{CH})$
1185		1184	(37) $\tau(\text{CH}_2)$, (24) $\delta(\text{COH})$
1213	1210	1219	(30) $\nu_{\text{halaka}}(5\text{m})$, (29) $\delta(\text{CH})$, (15) $\nu_{\text{halaka}}(6\text{m})$, (15) $\delta_{\text{halaka}}(6\text{m})$
		1244	(28) ϕCH_2 , (27) $\nu_{\text{halaka}}(5\text{m})$, (14) $\delta(\text{CH})$, (13) $\nu_{\text{halaka}}(6\text{m})$
		1260	(24) $\delta(\text{CH})$, (22) $\nu_{\text{halaka}}(5\text{m})$, (13) $\nu_{\text{halaka}}(5\text{m})$, (11) ϕCH_2 , (10) τCH_2
1275	1274	1274	(68) τCH_2 , (12) ϕCH_2
1292	1292	1301	(39) $\delta(\text{CH})$, (16) $\nu_{\text{halaka}}(5\text{m})$, (15) $\nu_{\text{halaka}}(5\text{m})$
		1321	(28) $\delta(\text{COH})$, (20) $\nu(\text{CO})$, (17) $\delta(\text{CO})$, (18) $\nu(\text{CC})$
1335	1331	1360	(38) $\nu_{\text{halaka}}(6\text{m})$, (17) $\nu_{\text{halaka}}(5\text{m})$, (15) $\delta(\text{CH})$
	1392	1395	(36) $\delta(\text{CH})$, (34) $\nu_{\text{halaka}}(5\text{m})$, (10) $\nu_{\text{halaka}}(6\text{m})$
1400	1407	1409	(98) δCH_2
1430		1426	(88) δCH_2
1462	1449	1441	(49) $\delta(\text{CH})$, (19) $\nu_{\text{halaka}}(6\text{m})$, (17) $\nu_{\text{halaka}}(\text{ortak})$
1489		1480	(39) $\delta(\text{CH})$, (36) $\nu_{\text{halaka}}(6\text{m})$, (13) $\nu_{\text{halaka}}(5\text{m})$, (11) $\delta_{\text{halaka}}(5\text{m})$
1539		1532	(49) $\nu_{\text{halaka}}(5\text{m})$, (14) $\nu(\text{CC})$, (14) $\delta(\text{CH})$, (11) $\nu_{\text{halaka}}(6\text{m})$
1589	1580 1589	1581	(50) $\nu_{\text{halaka}}(6\text{m})$, (20) $\nu_{\text{halaka}}(\text{ortak})$, (14) $\delta(\text{CH})$
		1620	(55) $\nu_{\text{halaka}}(6\text{m})$, (15) $\delta(\text{CH})$, (14) $\nu_{\text{halaka}}(5\text{m})$
1633	1634	1755	(84) $\nu(\text{C=O})$
2657		2903	(100) $\nu(\text{CH}_2)$
2695		2936	(100) $\nu(\text{CH}_2)$

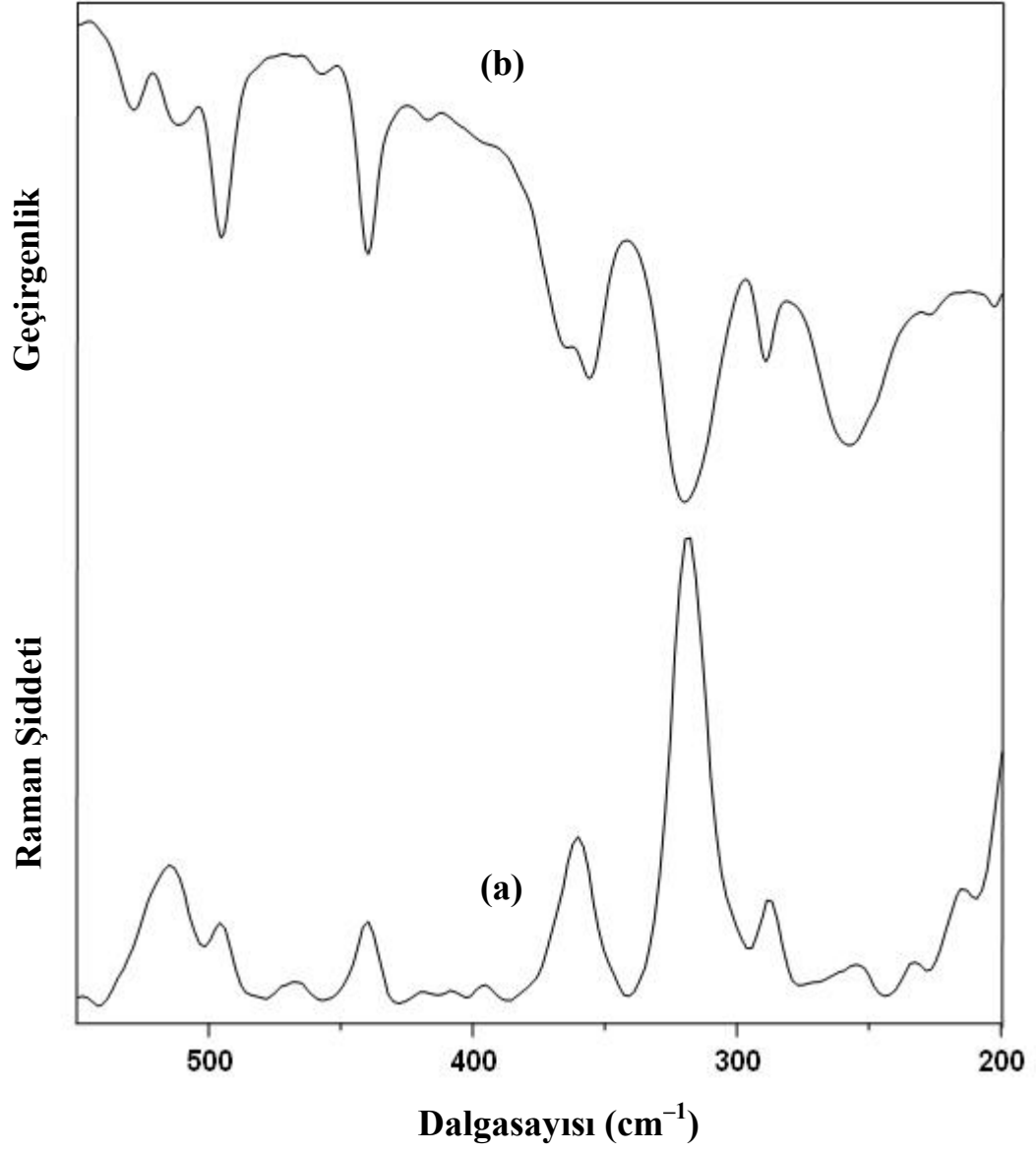
2760		2941	(100) $\nu(\text{CH}_2)$
2869		3007	(100) $\nu(\text{CH}_2)$
2919	2917	3043	(100) $\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$
2958	2926	3052	(100) $\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$
	2958	3063	(99) $\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$
		3072	(100) $\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$
3040	3062	3504	(100) $\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$
3074	3074		
		3589	(100) $\nu(\text{OH})$
^a DFT/B3LYP - 6-31G++(d,p) hesaplanan dalgasayıları ölçeklendirilmiş kuantum mekaniksel yöntem (SQM) kullanılarak ölçeklendirilmiştir. ν :bağ gerilmesi; τ : torsiyon , δ : düzlem içi açılı bükülmesi , γ : düzlem dışı açılı bükülmesi , ρ : salıma (rocking) , ω : sallanma (wagging) ve kelebek: torsiyon titreşim hareketlerini ifade ediyor.			



Şekil 4.15: Benzoimidazolpropiyonik asit molekülü için (a) Raman ve (b) IR benzetim spektrumları



Şekil 4.16: Benzoimidazolpropiyonik asit molekülü için (a) Raman ve (b) IR spektrumları



Şekil 4.17: $\text{Zn}(\text{2-Benzimidazol propionik asit})_2\text{Cl}_2$ kompleksi için 600-200 cm^{-1} bölgesindeki (a) Raman ve (b) IR spektrumları

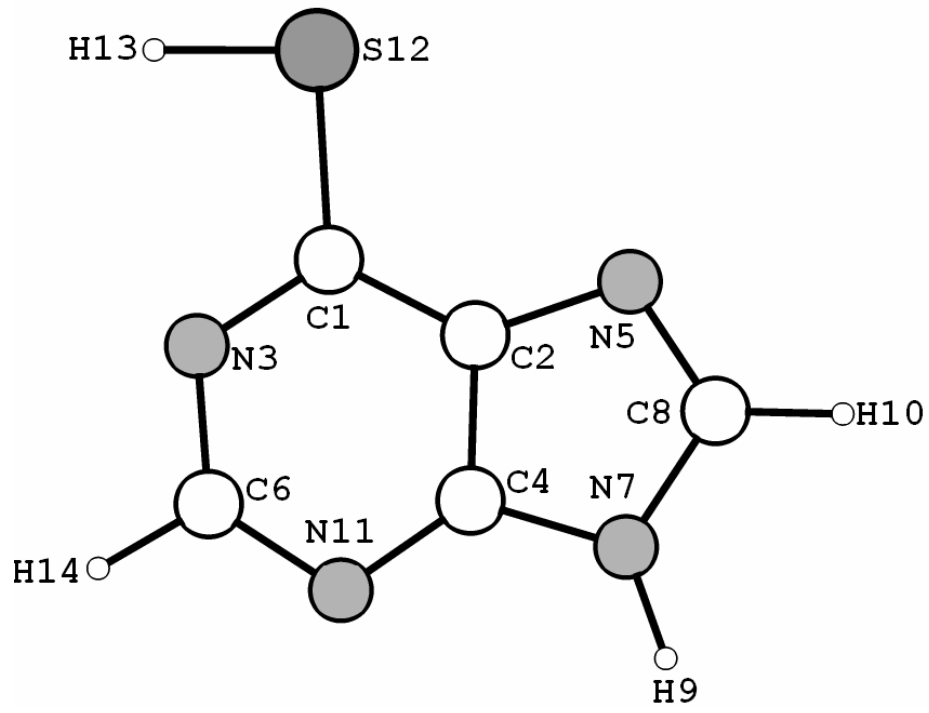
4.4. MERKAPTOPURİN(6-mp) MOLEKÜLÜ VE Pd(6-Hmp)₂Cl₂ KOMPLEKSİ:

Kuantum kimyasal hesaplamalar Gaussian 03 paket programı kullanılarak yapıldı. 6-Merkaptopurin molekülünün optimize geometrisi ve titreşim dalgasayıları DFT/B3LYP metodu, 6-31G++(d,p) ve Z3PolX baz kümeleri kullanılarak hesaplandı. 6-Mercaptapurin molekülünün geometrik yapısı Şekil 4.18’de ve optimize geometri parametreleri ise Tablo 4.9’da verilmektedir. SCALE2 programı kullanılarak 6-Mercaptapurin molekülünün titreşim kiplerinin toplam enerji dağılımları hesaplandı (TED) ve titreşim kipleri belirlendi. 6-Mercaptapurin molekülü için TED değerleri, deneysel ve teorik titreşim dalgasayıları sırasıyla Tablo 4.10’da verilmiştir.

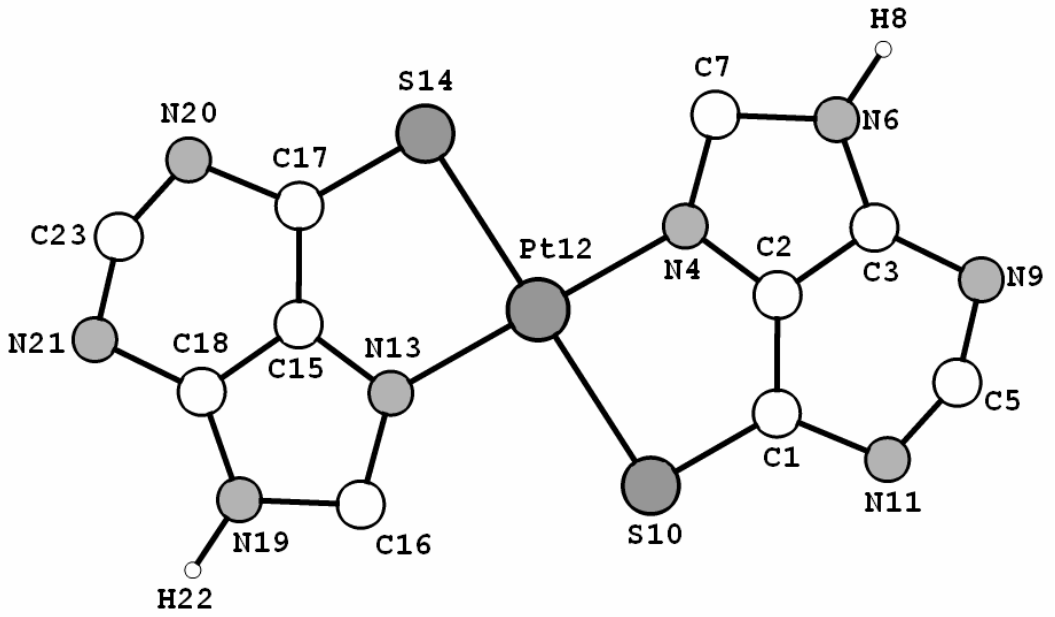
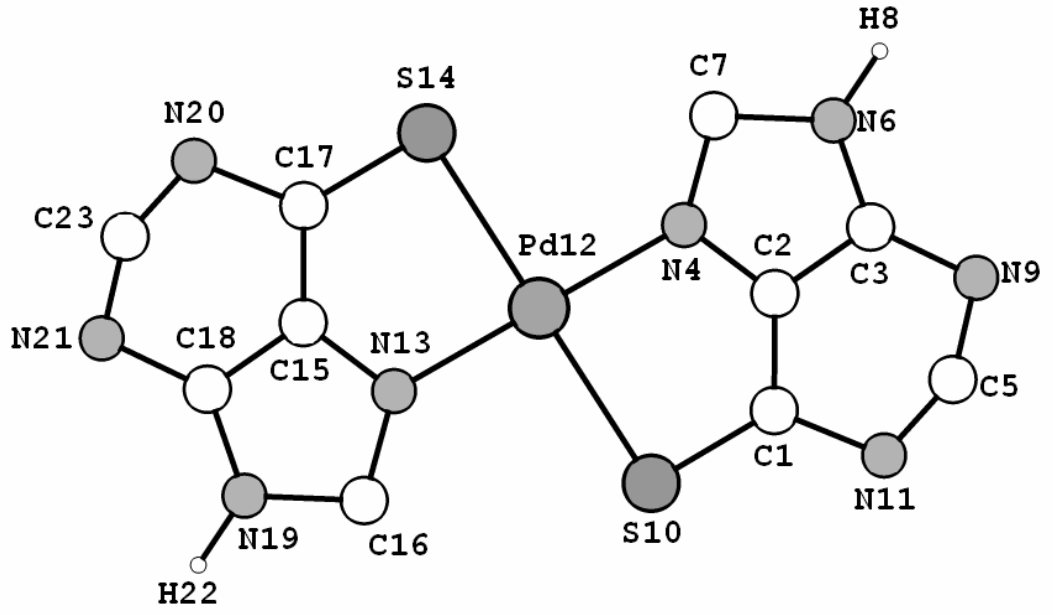
Pd(6-mp)₂2H₂O ve Pt(6-mp)₂2H₂O komplekslerinin optimize geometrileri ve titreşim dalgasayıları DFT/B3LYP metodu, LANL2DZ baz kümesi kullanılarak hesaplandı. Komplekslerin geometrik yapısı Şekil 4.19’de ve optimize geometri parametreleri ise Tablo 4.11’de verilmektedir. Komplekslerinin 463-30 cm⁻¹ bölgesindeki teorik titreşim dalgasayıları, toplam enerji dağılımı (TED) değerleri Tablo 4.12’de verilmiştir.

6-Mercaptapurin molekülünün teorik IR ve Raman benzetim spektrumları Lorentz profili ve 7 cm⁻¹ yarı değer genişliği kullanılarak çizdirildi. Teorik IR ve Raman benzetim spektrumları Şekil 4.20’de verilmiştir.

6-Mercaptapurin molekülünün FT-IR spektrumu, ATR tekniği kullanılarak Perkin Elmer FT-IR spektrometersinde 4000-650 cm⁻¹ aralığında kaydedildi. Toz halindeki örnekler pyrex tüpün içine konuldu ve örneklerin FT-Raman spekturumları Bruker RFS 100/S spektrometresi kullanılarak (Nd: YAG-Lazer, 1064 nm, 200 mW) kaydedildi. Yapılara ait FT-IR ve FT-Raman spektrumları Şekil 4.21’de verilmiştir. Pd(6-Hmp)₂Cl₂ kompleksinin uzak-IR spektrumu, polietilen paleti kullanılarak Jasco FT/IR-600 Plus spektrometersinde 750-200 cm⁻¹ aralığında kaydedildi. Toz halindeki örnekler pyrex tüpün içine konuldu ve örneklerin FT-Raman spekturumları Bruker RFS 100/S spektrometresi kullanılarak (Nd: YAG-Lazer, 1064 nm, 200 mW) kaydedildi. Yapıya ait FT-IR ve FT-Raman spektrumları Şekil 4.22’de verilmiştir.



Şekil 4.18: 6-Merkaptopurin molekülünün optimize geometrisi



Şekil 4.19: $\text{Pd}(\text{6-mp})_2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Pt}(\text{6-mp})_2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin optimize geometrisi

Tablo 4.9: 6-Merkaptopurin molekülünün optimize geometri parametreleri

DFT/B3LYP					
	Z3PolX	6-31G++(d,p)		Z3PolX	6-31G++(d,p)
Tanımı	Değeri	Değeri	Tanımı	Değeri	Değeri
R(1,2)	1.4058	1.4036	A(7,8,10)	121.8362	121.4315
R(1,3)	1.3455	1.3389	A(4,11,6)	112.1208	111.9026
R(1,12)	1.7952	1.7659	A(1,12,13)	93.4519	93.4284
R(2,4)	1.4137	1.4084	D(3,1,2,4)	-0.021	-0.0068
R(2,5)	1.3956	1.3839	D(3,1,2,5)	-180.0175	179.992
R(3,6)	1.357	1.3466	D(12,1,2,4)	180.0006	179.9989
R(4,7)	1.3849	1.376	D(12,1,2,5)	0.0041	-0.0022
R(4,11)	1.3442	1.3338	D(2,1,3,6)	-0.0135	0.0092
R(5,8)	1.3243	1.3106	D(12,1,3,6)	-180.0349	-179.9965
R(6,11)	1.3472	1.3369	D(2,1,12,13)	-180.0104	179.9937
R(6,14)	1.0906	1.0862	D(3,1,12,13)	0.0113	-0.0005
R(7,8)	1.3902	1.3815	D(1,2,4,7)	180.0216	-179.9915
R(7,9)	1.0118	1.01	D(1,2,4,11)	0.014	0.0066
R(8,10)	1.0858	1.0817	D(5,2,4,7)	0.0189	0.0094
R(12,13)	1.3889	1.3483	D(5,2,4,11)	180.0113	-179.9925
A(2,1,3)	119.4656	119.2536	D(1,2,5,8)	179.9799	179.9996
A(2,1,12)	120.7077	120.9883	D(4,2,5,8)	-0.0167	-0.0015
A(3,1,12)	119.8267	119.7581	D(1,3,6,11)	0.0648	-0.0118
A(1,2,4)	115.7562	115.5735	D(1,3,6,14)	-180.0979	179.9849
A(1,2,5)	133.4973	133.4809	D(2,4,7,8)	-0.0132	-0.0131
A(4,2,5)	110.7465	110.9456	D(2,4,7,9)	-179.9886	-179.9283
A(1,3,6)	118.8383	118.7886	D(11,4,7,8)	-180.0054	179.9888
A(2,4,7)	105.0443	104.7086	D(11,4,7,9)	0.0192	0.0736
A(2,4,11)	126.3596	126.5602	D(2,4,11,6)	0.027	-0.0078
A(7,4,11)	128.5961	128.7312	D(7,4,11,6)	180.0176	179.9898
A(2,5,8)	104.3334	104.2275	D(2,5,8,7)	0.0081	-0.0074
A(3,6,11)	127.4595	127.9215	D(2,5,8,10)	-179.9931	-179.9977
A(3,6,14)	115.9189	115.6139	D(3,6,11,4)	-0.0686	0.0105
A(11,6,14)	116.6215	116.4646	D(14,6,11,4)	180.0951	-179.9863
A(4,7,8)	106.576	106.5316	D(4,7,8,5)	0.0034	0.0135

A(4,7,9)	126.3039	126.0014	D(4,7,8,10)	180.0046	-179.9957
A(8,7,9)	127.1201	127.467	D(9,7,8,5)	179.9785	179.9271
A(5,8,7)	113.2998	113.5867	D(9,7,8,10)	-0.0203	-0.0821
A(5,8,10)	124.8641	124.9818			
R= Bağ uzunluğu (Å), A= Bağ açısı (°), D=Dihedral açısı (°)					

Tablo 4.10: 6-Merkaptopurin molekülü için deneysel ve teorik titreşim dalgasayıları, toplam enerji dağılımı (TED) değerleri

V _{deneyysel} ^a (cm ⁻¹) IR	V _{deneyysel} (cm ⁻¹) Raman	DFT/B3LYP-Z3PolX		DFT/B3LYP-6-31G++(d,p)	
		V _{hesap} (cm ⁻¹)	(TED≥10)	V _{hesap} (cm ⁻¹)	(TED≥10)
	120	139	(68) $\tau_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (27) $\gamma(\text{S12C1})$	128	(70) $\tau_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (25) $\gamma(\text{S12C1})$
	209	187	(73) $\delta(\mathbf{S12C1})$	196	(70) $\delta(\mathbf{S12C1})$
		233	(58)(C2C4)Kelebek, (28) $\tau_{\text{halka}}(6m)$	213	(66)(C2C4)Kelebek, (23) $\tau_{\text{halka}}(6m)$
	251	295	(51) $\tau_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (26) $\tau_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (13)(C2C4)Kelebek, (12) $\gamma(\text{S12C1})$	278	(56) $\tau_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (27) $\tau_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (10) $\gamma(\text{S12C1})$
	305	325	(94) $\tau(\mathbf{S12C1})$	310	(96) $\tau(\mathbf{S12C1})$
	437	401	(52) $\nu(\mathbf{S12C1})$, (35) $\delta_{\text{halka}}(6m)$	402	(53) $\nu(\mathbf{S12C1})$, (34) $\delta_{\text{halka}}(6m)$
	508	487	(49) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (17) $\nu_{\text{halka}}(5m)$, (14) $\delta(\text{S12C1})$	490	(45) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (18) $\nu_{\text{halka}}(5m)$, (16) $\delta(\text{S12C1})$
	556	557	(54) $\tau_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (23) $\tau_{\text{halka}}(5m)$, (20) $\gamma(\text{S12C1})$	504	(55) $\gamma(\text{N7H9})$, (25) $\tau_{\text{halka}}(6m)$, (12) $\gamma(\text{S12C1})$, (11) $\tau_{\text{halka}}(5m)$
	589	580	(44) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (24) $\nu_{\text{halka}}(6m)$, (13) $\delta_{\text{halka}}(5m)$, (12) $\nu_{\text{halka}}(5m)$	550	(44) $\gamma(\text{N7H9})$, (30) $\tau_{\text{halka}}(6m)$, (16) $\gamma(\text{S12C1})$, (11)(C2C4)Kelebek
		619	(92) $\gamma(\text{N7H9})$	577	(42) $\delta_{\text{halka}}(6m)$, (26) $\nu_{\text{halka}}(6m)$, (14) $\nu_{\text{halka}}(5m)$, (11) $\delta_{\text{halka}}(5m)$
657	655	656	(38) $\tau_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (31) $\tau_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (22) $\gamma(\text{S12C1})$	620	(36) $\tau_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (31) $\tau_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (28) $\gamma(\text{S12C1})$
665		669	(74) $\tau_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (19)(C2C4)Kelebek	641	(87) $\tau_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$

676	678	671	(33) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (23) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (21) $v_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (12) $v_{\text{halka}}(5m)$	669	(33) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (22) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (22) $v_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (12) $v_{\text{halka}}(5m)$
766	786	829	(29) $\delta_{\text{halka}}(6m)$, (27) $\delta(\text{C1S12H13})$, (15) $v_{\text{halka}}(6m)$	775	(58) $\tau_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (34) $\tau_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$
854		839	(54) $\tau_{\text{halka}}(6m)$, (33) $\tau_{\text{halka}}(5m)$	837	(37) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (17) $v_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (12) $\delta(\text{C1S12H13})$, (12) $v(s12C1)$
865	879	868	(50) $\delta(\text{C1S12H13})$, (24) $\delta_{\text{halka}}(6m)$, (17) $v_{\text{halka}}(6m)$	858	(100) $\gamma(\text{C8H10})$
		914	(98) $\gamma(\text{C8H10})$	895	(58) $\delta(\text{C1S12H13})$, (18) $\delta_{\text{halka}}(6m)$, (16) $v_{\text{halka}}(6m)$
935	938	919	(69) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$	924	(66) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (11) $v(\text{CC})_{\text{ortak}}$
996		1005	(100) $\gamma(\text{C6H14})$	957	(100) $\gamma(\text{C6H14})$
1013	1012	1010	(20) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (19) $v_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (15) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (15) $v(s12C1)$, (12) $v(\text{CC})_{\text{ortak}}$	1005	(20) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (19) $v_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (15) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (14) $v(s12C1)$, (12) $v(\text{CC})_{\text{ortak}}$, (11) $\delta(\text{C1S12H13})$
		1072	(54) $v_{\text{halka}}(5m)$, (36) $\delta(\text{N7H9})$	1050	(59) $v_{\text{halka}}(5m)$, (30) $\delta(\text{N7H9})$
1156	1150	1166	(47) $v_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (28) $v_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$	1149	(52) $v_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (25) $v_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$
1220	1226	1222	(29) $v_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (28) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (19) $\delta(\text{C8H10})$	1211	(31) $\delta_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (25) $\delta(\text{C8H10})$, (20) $v_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (11) $v_{\text{halka}}(5m)$
1275	1278	1270	(33) $v_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (23) $v_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (18) $\delta(\text{C8H10})$, (11) $\delta(\text{C6H14})$	1244	(40) $v_{\text{halka}}(\mathbf{6m})$, (22) $v_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (12) $\delta(\text{C8H10})$
		1313	(83) $v_{\text{halka}}(6m)$	1273	(81) $v_{\text{halka}}(6m)$
1344	1349	1348	(38) $v_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (20) $\delta(\text{C8H10})$, (13) $v_{\text{halka}}(6m)$	1322	(38) $v_{\text{halka}}(\mathbf{5m})$, (20) $v_{\text{halka}}(6m)$, (14) $\delta(\text{C8H10})$, (11) $v(\text{CC})_{\text{ortak}}$

1377	1378	1391	(27) δ (N7H9),(25) v_{halka} (5m),(19) v_{halka} (6m), (12) δ (C6H14)	1363	(47) v_{halka} (5m),(22) v_{halka} (6m),(11) v (CC)ortak
1406	1409	1402	(47) v_{halka} (5m),(19) δ (C6H14), (14) v_{halka} (6m)	1380	(36) δ (N7H9),(26) v_{halka} (5m),(23) δ (C6H14)
1455	1451	1449	(42) δ (C6H14),(36) v_{halka} (6m)	1424	(44) δ (C6H14),(33) v_{halka} (6m)
1472		1492	(56) v_{halka} (5m),(20) δ (C8H10), (11) v_{halka} (6m)	1475	(50) v_{halka} (5m),(22) δ (C8H10),(15) v_{halka} (6m), (11) δ_{halka} (5m)
1530 1574	1532 1581	1592	(51) v_{halka} (6m),(26) v (CC)ortak	1554	(49) v_{halka} (6m),(22) v (CC)ortak
1610		1624	(59) v_{halka} (6m),(17) v_{halka} (5m)	1587	(51) v_{halka} (6m),(19) v_{halka} (5m)
2615		2549	(100) v (S12H13)	2574	(100) v (S12H13)
3060 3095	3051 3096	3192	(100) v (C6H14)	3062	(100) v (C6H14)
		3253	(99) v (C8H10)	3120	(99) v (C8H10)
3150		3625	(100) v (N7H9)	3497	(100) v (N7H9)

^a: ATR metodu kullanılarak kaydedilmiştir.

v : bağ gerilmesi; τ : torsiyon, δ : düzlem içi açı bükülmesi, γ : düzlem dışı açı bükülmesi, ρ : salıma (rocking) ve ω : sallanma (wagging) titreşim hareketlerini ifade ediyor.

Deneyisel dalgasayılarına karşılık gelen kip işaretlemeleri taobloda koyu olarak işaretlenmiştir.

Tablo 4.11: $M(6\text{-mp})_2\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Pd},\text{Pt}$) komplekslerinin optimize geometri parametreleri

DFT/B3LYP – LANL2DZ					
	M=Pd	M=Pt		M=Pd	M=Pt
Tanımı	Değeri	Değeri	Tanımı	Değeri	Değeri
R(1,2)	1.4177	1.4157	D(10,1,2,3)	180.0	180.0
R(1,10)	1.7384	1.7435	D(10,1,2,4)	0.0	0.0
R(1,11)	1.444	1.4397	D(11,1,2,3)	0.0	0.0
R(2,3)	1.4188	1.4169	D(11,1,2,4)	180.0	180.0
R(2,4)	1.3833	1.3814	D(2,1,10,12)	0.0	0.0
R(3,6)	1.3689	1.3683	D(11,1,10,12)	180.0	180.0
R(3,9)	1.4263	1.4273	D(2,1,11,5)	0.0	0.0
R(4,7)	1.3749	1.3805	D(10,1,11,5)	180.0	180.0
R(4,12)	2.0326	2.0317	D(1,2,3,6)	180.0	180.0
R(5,9)	1.2649	1.2638	D(1,2,3,9)	0.0	0.0
R(5,11)	1.2448	1.2455	D(4,2,3,6)	0.0	0.0
R(6,7)	1.4583	1.4588	D(4,2,3,9)	180.0	180.0
R(6,8)	1.0112	1.0112	D(1,2,4,7)	180.0	180.0
R(10,12)	2.5255	2.5045	D(1,2,4,12)	0.0	0.0
R(12,13)	2.0326	2.0317	D(3,2,4,7)	0.0	0.0
R(12,14)	2.5255	2.5045	D(3,2,4,12)	180.0	180.0
R(13,15)	1.3833	1.3814	D(2,3,6,7)	0.0	0.0
R(13,16)	1.3749	1.3805	D(2,3,6,8)	180.0	180.0
R(14,17)	1.7384	1.7435	D(9,3,6,7)	180.0	180.0
R(15,17)	1.4177	1.4157	D(9,3,6,8)	0.0	0.0
R(15,18)	1.4188	1.4169	D(2,3,9,5)	0.0	0.0
R(16,19)	1.4583	1.4588	D(6,3,9,5)	180.0	180.0
R(17,20)	1.444	1.4397	D(2,4,7,6)	0.0	0.0
R(18,19)	1.3689	1.3683	D(12,4,7,6)	180.0	180.0
R(18,21)	1.4263	1.4273	D(2,4,12,10)	0.0	0.0
R(19,22)	1.0112	1.0112	D(2,4,12,14)	180.0	180.0
R(20,23)	1.2448	1.2455	D(7,4,12,10)	180.0	180.0
R(21,23)	1.2649	1.2638	D(7,4,12,14)	0.0	0.0
A(2,1,10)	120.8086	120.1372	D(2,4,13,15)	180.0	180.0
A(2,1,11)	111.8622	112.1529	D(2,4,13,16)	0.0	0.0

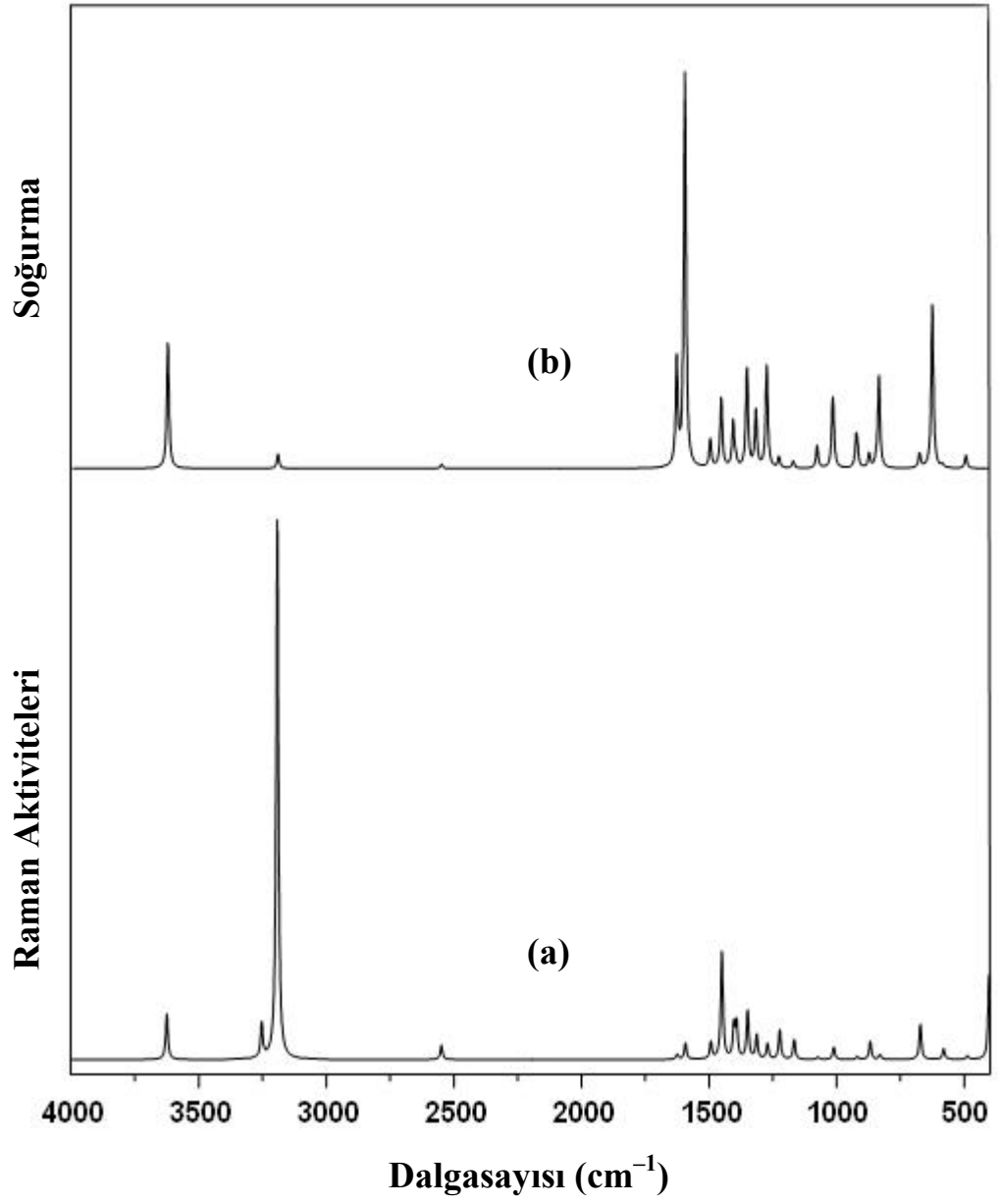
A(10,1,11)	127.3292	127.71	D(7,4,13,15)	0.0	0.0
A(1,2,3)	125.0105	125.1319	D(7,4,13,16)	180.0	180.0
A(1,2,4)	126.6488	126.2853	D(11,5,9,3)	0.0	0.0
A(3,2,4)	108.3408	108.5827	D(9,5,11,1)	0.0	0.0
A(2,3,6)	105.456	105.4208	D(3,6,7,4)	0.0	0.0
A(2,3,9)	119.6651	119.3128	D(8,6,7,4)	180.0	180.0
A(6,3,9)	134.8789	135.2664	D(1,10,12,4)	0.0	0.0
A(2,4,7)	111.6326	111.4779	D(1,10,12,13)	180.0	180.0
A(2,4,12)	113.3424	113.8798	D(1,10,14,17)	180.0	180.0
A(7,4,12)	135.025	134.6423	D(10,12,13,15)	180.0	180.0
A(9,5,11)	150.7589	150.8249	D(10,12,13,16)	0.0	0.0
A(3,6,7)	111.5074	111.6211	D(14,12,13,15)	0.0	0.0
A(3,6,8)	127.0197	127.0488	D(14,12,13,16)	180.0	180.0
A(7,6,8)	121.4728	121.3301	D(4,12,14,17)	180.0	180.0
A(4,7,6)	103.0632	102.8975	D(13,12,14,17)	0.0	0.0
A(3,9,5)	102.5964	102.7513	D(12,13,15,17)	0.0	0.0
A(1,10,12)	92.228	92.9746	D(12,13,15,18)	180.0	180.0
A(1,11,5)	110.1069	109.8263	D(16,13,15,17)	180.0	180.0
A(4,12,10)	86.9722	86.7231	D(16,13,15,18)	0.0	0.0
A(4,12,14)	93.0278	93.2769	D(12,13,16,19)	180.0	180.0
A(10,12,13)	93.0278	93.2769	D(15,13,16,19)	0.0	0.0
A(13,12,14)	86.9722	86.7231	D(12,14,17,15)	0.0	0.0
A(12,13,15)	113.3424	113.8798	D(12,14,17,20)	180.0	180.0
A(12,13,16)	135.025	134.6423	D(13,15,17,14)	0.0	0.0
A(15,13,16)	111.6326	111.4779	D(13,15,17,20)	180.0	180.0
A(12,14,17)	92.228	92.9746	D(18,15,17,14)	180.0	180.0
A(13,15,17)	126.6488	126.2853	D(18,15,17,20)	0.0	0.0
A(13,15,18)	108.3408	108.5827	D(13,15,18,19)	0.0	0.0
A(17,15,18)	125.0105	125.1319	D(13,15,18,21)	180.0	180.0
A(13,16,19)	103.0632	102.8975	D(17,15,18,19)	180.0	180.0
A(14,17,15)	120.8086	120.1372	D(17,15,18,21)	0.0	0.0
A(14,17,20)	127.3292	127.71	D(13,16,19,18)	0.0	0.0
A(15,17,20)	111.8622	112.1529	D(13,16,19,22)	180.0	180.0
A(15,18,19)	105.456	105.4208	D(14,17,20,23)	180.0	180.0
A(15,18,21)	119.6651	119.3128	D(15,17,20,23)	0.0	0.0

A(19,18,21)	134.8789	135.2664	D(15,18,19,16)	0.0	0.0
A(16,19,18)	111.5074	111.6211	D(15,18,19,22)	180.0	180.0
A(16,19,22)	121.4728	121.3301	D(21,18,19,16)	180.0	180.0
A(18,19,22)	127.0197	127.0488	D(21,18,19,22)	0.0	0.0
A(17,20,23)	110.1069	109.8263	D(15,18,21,23)	0.0	0.0
A(18,21,23)	102.5964	102.7513	D(19,18,21,23)	180.0	180.0
A(20,23,21)	150.7589	150.8249	D(17,20,23,21)	0.0	0.0
L(4,12,13,14,-2)	180.0	180.0	D(18,21,23,20)	0.0	0.0
L(10,12,14,13,-2)	180.0	180.0			
R= Bağ uzunluğu (Å), A= Bağ açısı (°), D=Dihedral açısı (°), L=Dihedral açısı (°)					

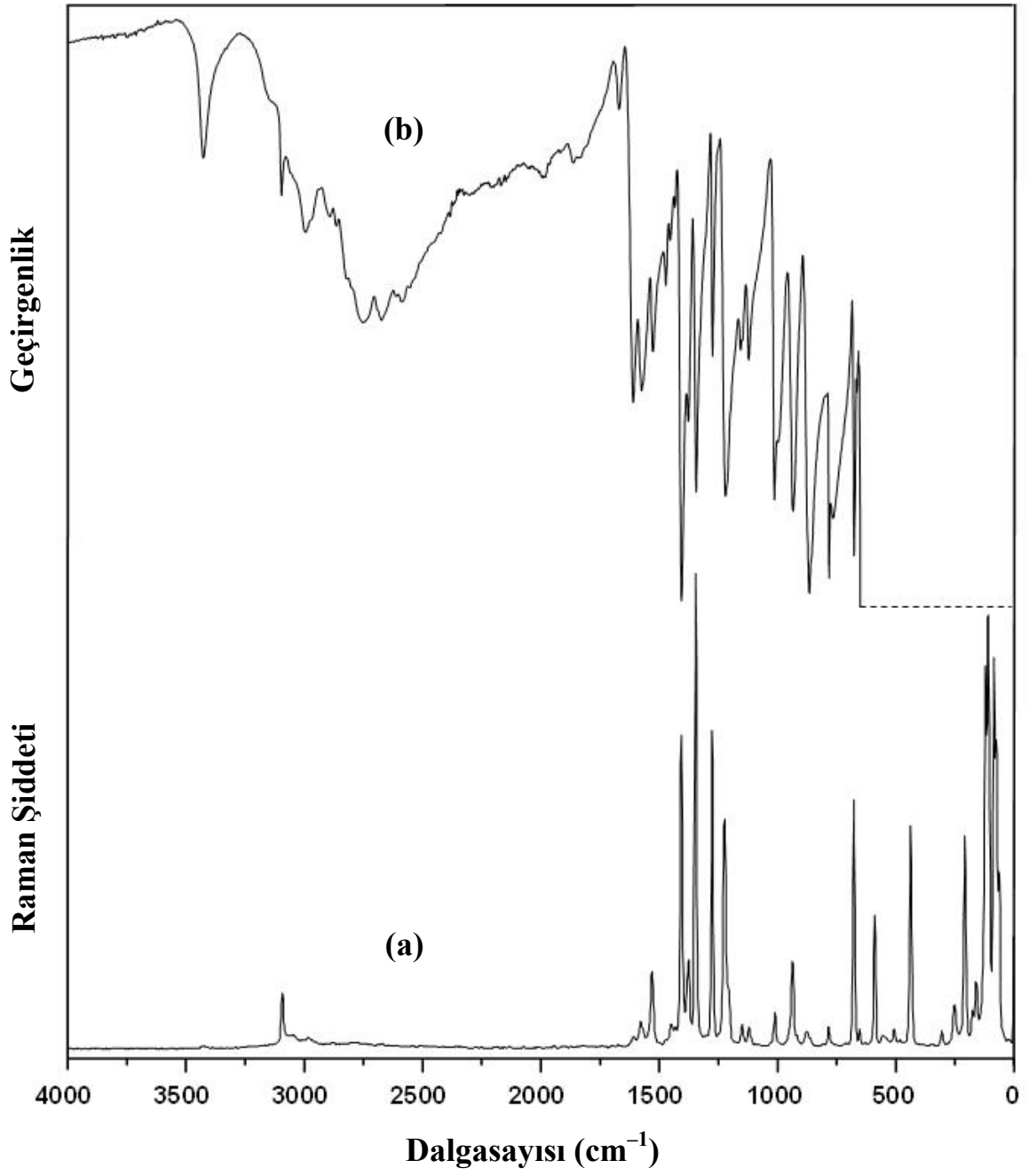
Tablo 4.12: M(6-mp)₂H₂O (M=Pd,Pt) komplekslerinin 463-30 cm⁻¹ bölgesindeki teorik titreşim dalgasayıları, toplam enerji dağılımı (TED) değerleri

	DFT/B3LYP – LANL2DZ		
	M=Pd		M=Pt
ν_{hesap} (cm ⁻¹)	(TED≥10)	ν_{hesap} (cm ⁻¹)	(TED≥10)
30	(47) $\tau(5m)_{\text{halka}}$, (44)TW-WG(C12)	31	(47) $\tau(5m)_{\text{halka}}$, (40)TW-WG(C12)
48	(39)TW-WG(C12), (39) $\rho(C12)$	55	(37)TW-WG(C12), (37) $\rho(C12)$
59	(40)TW-WG(C12), (40) $\rho(C12)$	60	(41)TW-WG(C12), (41) $\rho(C12)$
89	(82) $\tau(5m)_{\text{halka}}$	94	(81) $\tau(5m)_{\text{halka}}$, (10) $\tau(6m)_{\text{halka}}$
139	(36) $\tau(5m)_{\text{halka}}$, (24)TW-WG(C12), (22) $\tau(6m)_{\text{halka}}$	139	(34) $\tau(5m)_{\text{halka}}$, (27)TW-WG(C12), (20) $\tau(6m)_{\text{halka}}$
147	(43) $\nu(\text{PdS})$, (42) $\delta(5m)_{\text{halka}}$	160	(35) $\tau(6m)_{\text{halka}}$, (12) $\tau(\text{N13-C15})$, (12) $\tau(\text{C2-N4})$, (11) $\tau(5m)_{\text{halka}}$
158	(30) $\tau(6m)_{\text{halka}}$, (13) $\tau(5m)_{\text{halka}}$, (13) $\tau(\text{N13-C15})$, (13) $\tau(\text{C2-N4})$	165	(46) $\delta(5m)_{\text{halka}}$, (33) $\nu(\text{PtS})$, (13) $\nu(\text{PtN})$
194	(62) $\tau(6m)_{\text{halka}}$, (19) $\tau(5m)_{\text{halka}}$, (11) $\tau(5m)_{\text{imidazole}}$	185	(67) $\tau(6m)_{\text{halka}}$, (16) $\tau(5m)_{\text{halka}}$, (12) $\tau(5m)_{\text{imidazole}}$
200	(35) $\tau(6m)_{\text{halka}}$, (16) $\tau(5m)_{\text{halka}}$	193	(36) $\tau(6m)_{\text{halka}}$, (11) $\tau(5m)_{\text{halka}}$
203	(57) $\nu(\text{PdN})$, (26) $\nu(\text{PdS})$	210	(17) $\tau(\text{C15-C17})$, (17) $\tau(\text{C1-C2})$, (15) $\tau(\text{C2-C3})$, (15) $\tau(\text{C15-C18})$, (15) TW-WG(C12)
211	(16) $\tau(\text{C15-C17})$, (16) $\tau(\text{C1-C2})$, (15)TW-G(C12), (15) $\tau(\text{C2-C3})$, (15) $\tau(\text{C15-C18})$, (10) $\tau(\text{N13-C15})$, (10) $\tau(\text{C2-N4})$	231	(51) $\nu(\text{PtN})$, (30) $\nu(\text{PtS})$, (10) $\delta(5m)_{\text{imidazole}}$
265	(84) $\nu(\text{PdS})$	245	(66) $\nu(\text{PtS})$, (20) $\delta(5m)_{\text{halka}}$

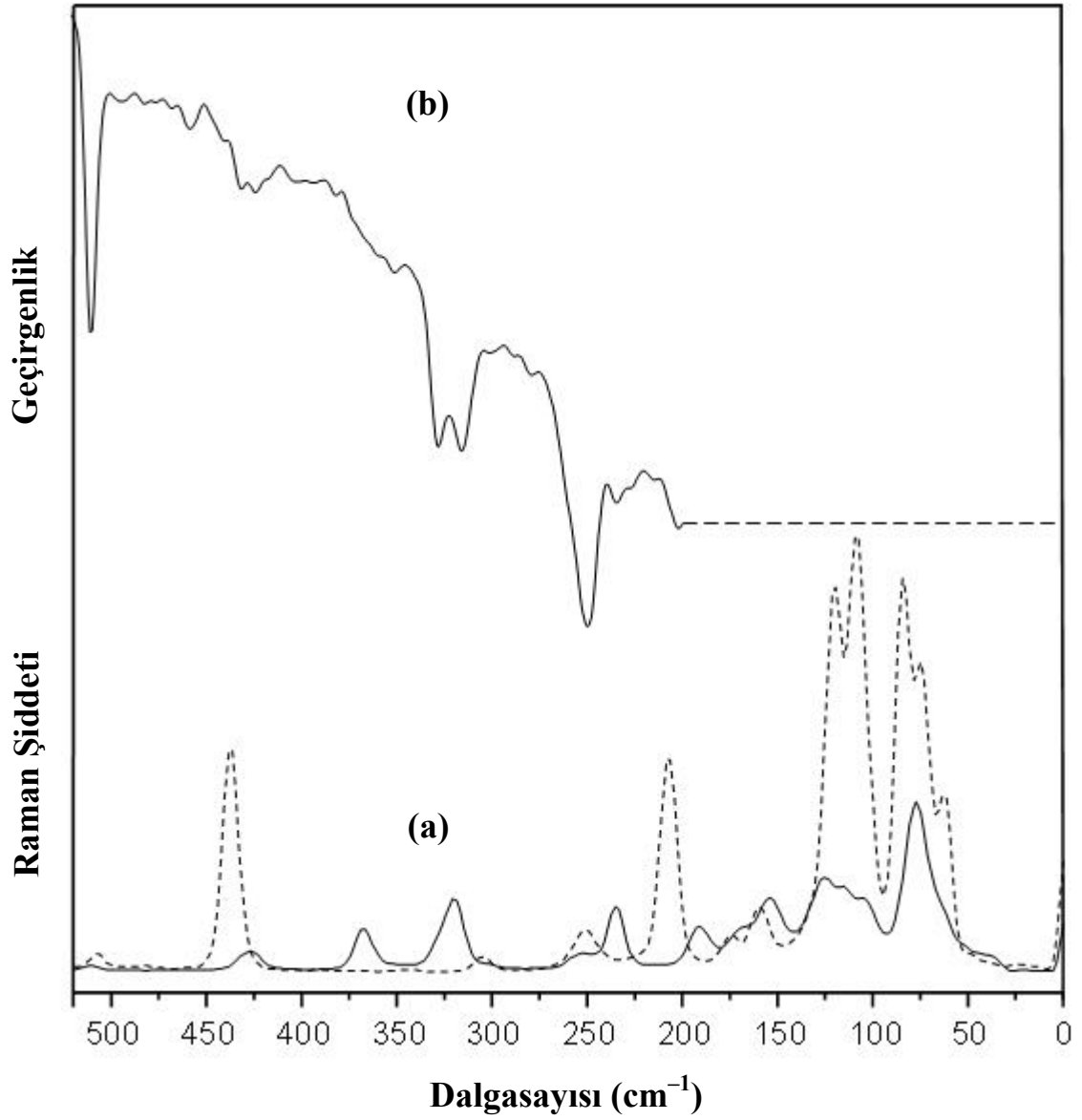
292	(66) $\delta(5m)_{\text{halka}}$, (21) $v(\text{PdN})$	277	(53) $v(\text{PtN})$, (13) $v(\text{PtS})$, (12) $\delta(5m)_{\text{halka}}$, (11) $\delta(5m)_{\text{imidazole}}$
301	(44) $\tau(6m)_{\text{halka}}$, (23) $\tau(5m)_{\text{halka}}$, (17) $\tau(5m)_{\text{imidazole}}$	300	(39) $\tau(6m)_{\text{halka}}$, (29) $\tau(5m)_{\text{halka}}$, (17) $\tau(5m)_{\text{imidazole}}$
307	(53) $\delta(5m)_{\text{halka}}$, (28) $v(\text{PdS})$, (12) $v(\text{PdN})$	327	(49) $\delta(5m)_{\text{halka}}$, (33) $v(\text{PtS})$, (10) $v(\text{PtN})$
318	(52) $v(\text{PdN})$, (23) $\delta(5m)_{\text{halka}}$	330	(59) $\delta(5m)_{\text{halka}}$, (17) $v(\text{PtN})$, (13) $v(\text{PtS})$
332	(34) $\tau(6m)_{\text{halka}}$, (26) $\tau(5m)_{\text{halka}}$	338	(29) $\tau(6m)_{\text{halka}}$, (28) $\tau(5m)_{\text{halka}}$, (18) $\tau(5m)_{\text{imidazole}}$
368	(81) $\delta(6m)_{\text{halka}}$, (19) $v(5m)_{\text{halka}}$	368	(80) $\delta(6m)_{\text{halka}}$, (19) $v(5m)_{\text{halka}}$
371	(80) $\delta(6m)_{\text{halka}}$, (18) $v(5m)_{\text{halka}}$	371	(79) $\delta(6m)_{\text{halka}}$, (19) $v(5m)_{\text{halka}}$
457	(73) $\tau(6m)_{\text{halka}}$, (15) $\tau(5m)$, $v(5m)_{\text{halka}}$	445	(74) $\tau(6m)_{\text{halka}}$, (14) $\tau(5m)_{\text{halka}}$
463	(77) $\tau(6m)_{\text{halka}}$, (14) $\tau(5m)$, $v(5m)_{\text{halka}}$	453	(80) $\tau(6m)_{\text{halka}}$, (13) $\tau(5m)_{\text{halka}}$
v: bağ gerilmesi; τ : torsiyon, δ : düzlem içi aç bükülmesi, γ : düzlem dışı aç bükülmesi, ρ : salıma (rocking) ve ω : sallanma (wagging) titreşim hareketlerini ifade ediyor.			



Şekil 4.20: 6-Merkaptopurin molekülü için (a) Raman ve (b) IR benzetim spektrumları



Şekil 4.21: 6-Merkaptopurin molekülü için deneysel (a) Raman ve (b) IR spektrumları



Şekil 4.22: $\text{Pd(6-Hmp)}_2\text{Cl}_2$ kompleksinin deneysel (a) Raman (düz çizgi: $\text{Pd(6-Hmp)}_2\text{Cl}_2$ kompleksi, kesikli çizgi: 6-Merkaptopurin molekülü) ve (b) IR spektrumları

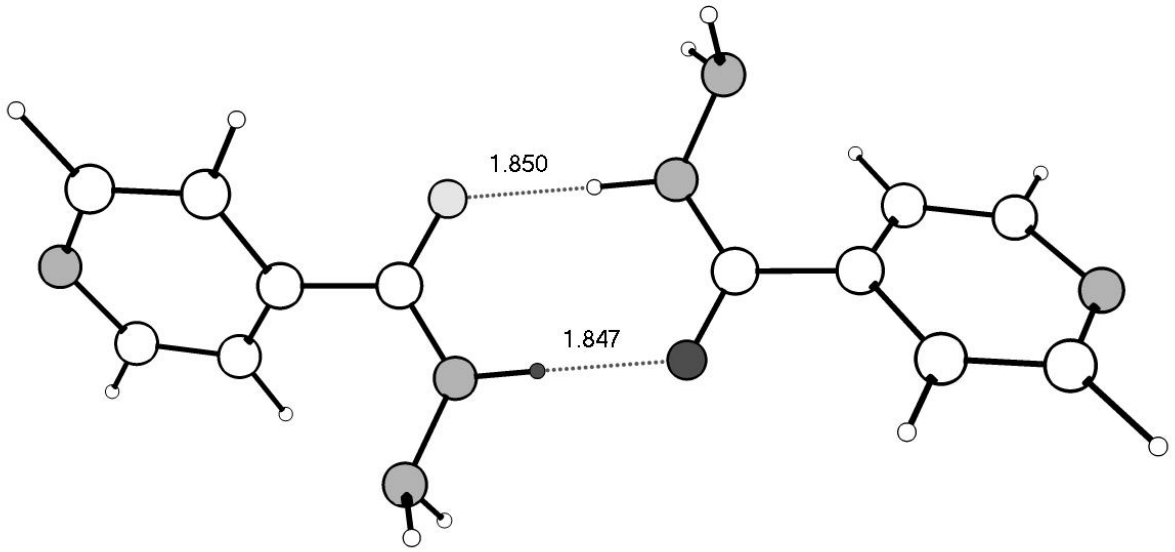
4.5. İSONİYAZİD(INH) MOLEKÜLÜ VE $\text{Cu}(\text{INH})\text{Cl}_2 \cdot \text{HCl}$ KOMPLEKSİ

Yakın zamanda isoniyazid molekülünün optimize geometrisinin ve titreşim dalgasayılarının DFT/B3LYP metoduyla 6-31G++(d,p) baz kümesi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır [29,30,31]. Ayrıca dimer isoniyazid molekülünün optimize geometrisi ve titreşim dalgasayıları, Gaussian 03 paket programıyla DFT/B3LYP metodu ve 6-31G++(d,p) baz kümesi kullanılarak hesaplanmıştır ve geometrik yapısı Şekil 4.23 'te ve optimize geometri parametreleri ise Tablo 4.13'te verilmektedir [31].

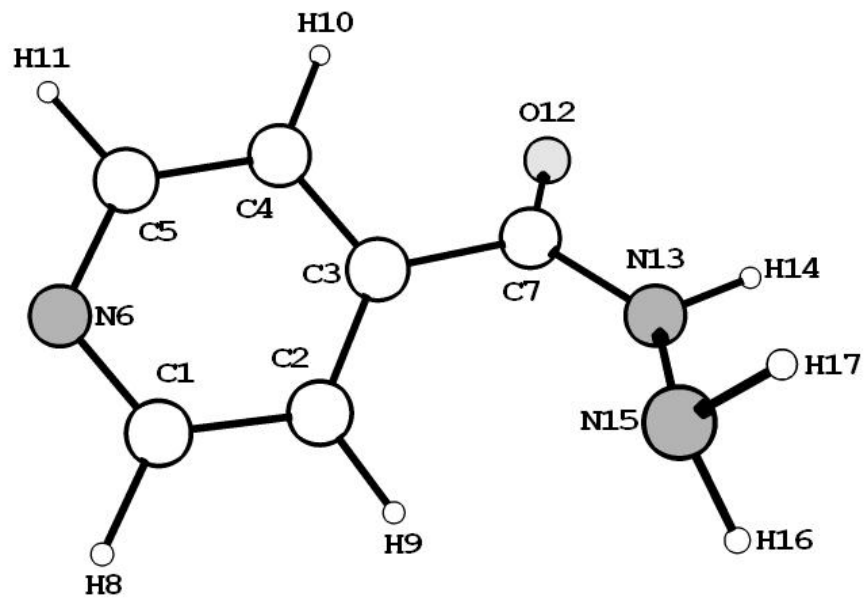
Bu tezde ise isoniyazid molekülünün ve $\text{Cu}(\text{INH})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}$ kompleksinin optimize geometrisi ve titreşim dalgasayıları, Gaussian 03 paket programıyla DFT/B3LYP metodu ve LANL2DZ baz kümesi kullanılarak hesaplanmıştır. $\text{Cu}(\text{INH})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}$ kompleksinin başlangıç geometresi oluşturmak için daha önceki çalışmadaki yapı parametreleri kullanılmıştır. Optimizasyon sonucu elde edilen teorik geometri parametrelerinin özellikle bağ uzunlukları ve bağ açıları için deneysel parametrelerle uyumlu olduğu görülmüştür [33]. İsoniyazid molekülünün LANL2DZ baz kümesi kullanılarak hesaplanan optimize geometrisi Şekil 4.24'te ve optimize geometri parametreleri Tablo 4.13'te verilmektedir. $\text{Cu}(\text{INH})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}$ kompleksinin LANL2DZ baz kümesi kullanılarak hesaplanan optimize geometrisi Şekil 4.25'te ve optimize geometri parametreleri Tablo 4.14'te verilmektedir. İsoniyazid molekülünün ve $\text{Cu}(\text{INH})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}$ kompleksinin titreşim kipleri, toplam enerji dağılımı (TED) hesaplamalarıyla belirlenmiştir. Hesaplama isoniyazid molekülü için 45 adet doğal iç koordinat ve $\text{Cu}(\text{INH})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}$ kompleksi için 57 adet doğal iç koordinat tanımlandı. Yapılara ait TED değerleri, deneysel ve teorik titreşim dalgasayıları sırasıyla Tablo 4.15 ve Tablo 4.16'da verilmiştir. Dimer isoniyazid molekülünün B3LYP/6-31++G(d,p) hesaplaması ile elde edilmiş hesaplanan dalgasayıları ve titreşim kiplerinin toplam enerji dağılımları (TED) değerleri (NH_2 , $\text{C}=\text{O}$ ve CN bağ gerilmeleri titreşimleri ve NH_2 makas hareketi için) Tablo 4.17'de verilmektedir [31].

$\text{Cu}(\text{INH})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}$ kompleksinin teorik IR ve Raman benzetim spektrumları Lorentz profili ve 7 cm^{-1} yarı değer genişliği kullanılarak çizdirildi. Teorik IR ve Raman benzetim spektrumları Şekil 4.26'da verilmiştir.

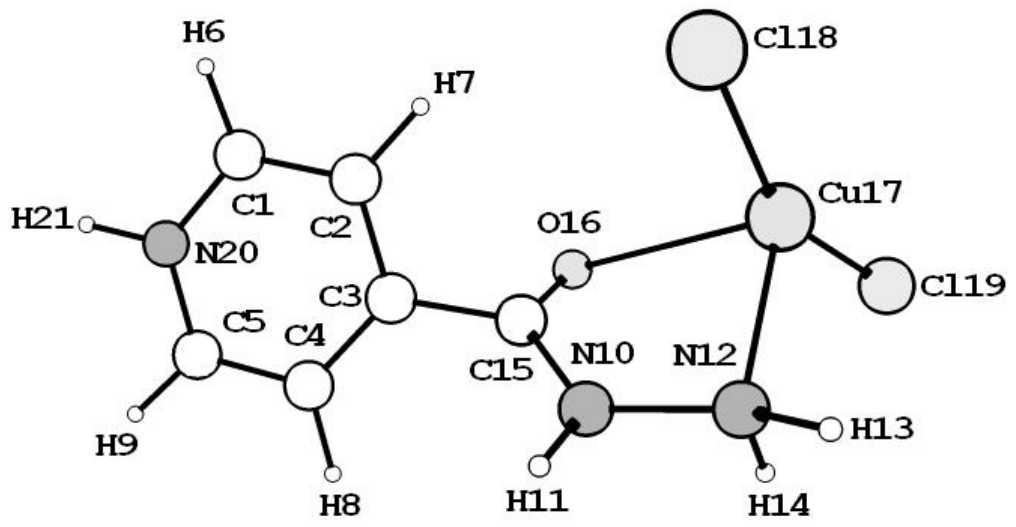
İsoniyazid molekülünün FT-IR spektrumu ATR tekniği kullanılarak Perkin Elmer FT-IR spektrometersinde $4000-650\text{ cm}^{-1}$ kaydedildi. $\text{Cu}(\text{INH})\text{Cl}_2 \cdot \text{HCl}$ kompleksinin FT-IR spektrumları, KBr (orta-IR (MIR)) ve polietilen paleti (uzak-IR(FIR)) kullanılarak Jasco FT/IR-600 Plus spektrometresinde kaydedildi. Yapılara ait FT-IR spektrumları Şekil 4.27, Şekil 4.28 ve Şekil 4.29 'da verilmiştir. İsoniyazid molekülünün ve $\text{Cu}(\text{INH})\text{Cl}_2 \cdot \text{HCl}$ kompleksinin IR spektrumlarından elde edilen dalgasayılarının karşılaştırılması Tablo 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.23: Dimer isoniyazid molekülünün optimize geometrisi



Şekil 4.24: İsoniyazid molekülünün optimize geometrisi



Şekil 4.25: Cu(INH)Cl₂ H kompleksinin optimize geometrisi

Tablo 4.13: İsoniyazid molekülü (INH) ve dimer isoniyazid molekülünün optimize geometri parametreleri

	İsoniyazid (INH) DFT/B3LYP-631G++(d,p) [31]	İsoniyazid (INH) DFT/B3LYP-LANL2DZ	Dimer İsoniyazid DFT/B3LYP- 6-31G++(d,p) [31]
R(1,2)	1.397	1.4088	1.394
R(1,6)	1.340	1.3563	1.340
R(1,8)	1.087	1.0872	1.087
R(2,3)	1.400	1.4125	1.400
R(2,9)	1.082	1.0806	1.084
R(3,4)	1.400	1.4146	1.399
R(3,7)	1.505	1.5099	1.504
R(4,5)	1.395	1.4037	1.396
R(4,10)	1.084	1.0845	1.081
R(5,6)	1.341	1.3599	1.339
R(5,11)	1.088	1.0866	1.087
R(7,12)	1.229	1.2625	1.245
R(7,13)	1.378	1.3902	1.354
R(13,14)	1.017	1.0203	1.031
R(13,15)	1.404	1.4052	1.409
R(15,16)	1.016	1.017	1.017
R(15,17)	1.018	1.017	1.018
A(2,1,6)	123.9	123.7087	123.6
A(2,1,8)	120.0	120.3926	120.2
A(6,1,8)	116.1	115.8987	116.1
A(1,2,3)	118.6	118.7939	119.0
A(1,2,9)	120.0	120.8164	121.0
A(3,2,9)	121.4	120.3898	120.0
A(2,3,4)	117.9	117.6873	117.8
A(2,3,7)	124.9	126.7333	117.2
A(4,3,7)	117.1	115.5794	124.9
A(3,4,5)	118.9	119.4233	118.6
A(3,4,10)	120.0	119.2438	121.3
A(5,4,10)	121.1	121.3329	120.1

A(4,5,6)	123.6	123.1564	124.0
A(4,5,11)	120.2	120.8506	119.9
A(6,5,11)	116.1	115.9931	116.1
A(1,6,5)	117.0	117.2305	117.0
A(3,7,12)	120.8	120.1059	119.0
A(3,7,13)	120.1	123.1585	121.5
A(12,7,13)	119.1	116.7356	119.6
A(7,13,14)	112.8	112.9006	116.2
A(7,13,15)	123.8	127.4117	123.7
A(14,13,15)	119.6	119.6876	119.0
A(13,15,16)	109.8	113.9737	108.5
A(13,15,17)	111.0	113.9722	109.1
A(16,15,17)	109.5	114.9964	107.9
D(6,1,2,3)	-0.943	-0.0098	-1.384
D(6,1,2,9)	179.1	179.9873	178.1
D(8,1,2,3)	179.3	179.9912	179.1
D(8,1,2,9)	-0.564	-0.0118	-1.383
D(2,1,6,5)	1.013	0.0058	0.227
D(8,1,6,5)	-179.3	-179.9951	179.7
D(1,2,3,4)	-0.254	0.001	1.316
D(1,2,3,7)	-175.7	-179.9785	177.2
D(9,2,3,4)	179.7	-179.9961	-178.2
D(9,2,3,7)	4.206	0.0245	-2.3
D(2,3,4,5)	1.273	0.0108	-0.221
D(2,3,4,10)	-178.1	-179.9893	179.9
D(7,3,4,5)	177.1	179.9925	-175.8
D(7,3,4,10)	-2.299	-0.0076	4.406
D(2,3,7,12)	145.40	179.9107	-31.48
D(2,3,7,13)	-33.09	-0.1171	148.7
D(4,3,7,12)	-30.08	-0.0692	144.1
D(4,3,7,13)	151.4	179.9031	-35.79
D(3,4,5,6)	-1.260	-0.0154	-0.986
D(3,4,5,11)	179.2	179.9913	179.3
D(10,4,5,6)	178.1	179.9847	178.9
D(10,4,5,11)	-1.415	-0.0086	-0.825

D(4,5,6,1)	0.112	0.007	0.984
D(11,5,6,1)	179.7	-179.9994	-179.3
D(3,7,13,14)	-176.5	-179.9814	-177.7
D(3,7,13,15)	-18.76	0.089	-9.605
D(12,7,13,14)	5.000	-0.0082	2.419
D(12,7,13,15)	162.7	-179.9378	170.5
D(7,13,15,16)	136.9	112.6075	133.1
D(7,13,15,17)	-101.9	-112.6568	-109.6
D(14,13,15,16)	-66.81	-67.3178	-59.15
D(14,13,15,17)	54.38	67.4179	58.20
R= Bağ uzunluğu (Å), A= Bağ açısı (°), D=Dihedral açısı (°)			

Tablo 4.14: Cu(INH)Cl₂ H kompleksinin optimize geometri parametreleri

DFT/B3LYP-LANL2DZ			
Tanımı	Değeri	Tanımı	Değeri
R(1,2)	1.3933	R(1,6)	1.0836
R(1,20)	1.3688	R(2,3)	1.4155
R(2,7)	1.0858	R(3,4)	1.4109
R(3,15)	1.5022	R(4,5)	1.3967
R(4,8)	1.0846	R(5,9)	1.0836
R(5,20)	1.3644	R(10,11)	1.0158
R(10,12)	1.4283	R(10,15)	1.3768
R(12,13)	1.0236	R(12,14)	1.025
R(12,17)	2.1786	R(15,16)	1.2557
R(16,17)	2.303	R(17,18)	2.2681
R(17,19)	2.2103	R(20,21)	1.0207
A(2,1,6)	123.1424	A(2,1,20)	119.4534
A(6,1,20)	117.4042	A(1,2,3)	119.0101
A(1,2,7)	120.7212	A(3,2,7)	120.2664
A(2,3,4)	120.0373	A(2,3,15)	116.0589
A(4,3,15)	123.8393	A(3,4,5)	119.0511
A(3,4,8)	122.0143	A(5,4,8)	118.9074
A(4,5,9)	123.1406	A(4,5,20)	119.4553
A(9,5,20)	117.4025	A(11,10,12)	118.284
A(11,10,15)	122.3725	A(12,10,15)	116.2313
A(10,12,13)	111.2698	A(10,12,14)	112.6004
A(10,12,17)	107.752	A(13,12,14)	112.8081
A(13,12,17)	104.717	A(14,12,17)	107.1624
A(3,15,10)	118.1131	A(3,15,16)	119.7698
A(10,15,16)	122.0212	A(15,16,17)	104.8173
A(12,17,16)	73.7819	A(12,17,18)	95.2481
A(12,17,19)	99.1767	A(16,17,18)	87.0794
A(16,17,19)	110.8053	A(18,17,19)	159.5509
A(1,20,5)	122.9908	A(1,20,21)	118.4548
A(5,20,21)	118.5537	D(6,1,2,3)	179.6573
D(6,1,2,7)	0.2156	D(20,1,2,3)	-0.3719

D(20,1,2,7)	-179.8136	D(2,1,20,5)	0.2942
D(2,1,20,21)	-179.4003	D(6,1,20,5)	-179.7334
D(6,1,20,21)	0.5722	D(1,2,3,4)	0.0624
D(1,2,3,15)	177.2526	D(7,2,3,4)	179.5067
D(7,2,3,15)	-3.303	D(2,3,4,5)	0.3321
D(2,3,4,8)	178.4109	D(15,3,4,5)	-176.6288
D(15,3,4,8)	1.45	D(2,3,15,10)	126.845
D(2,3,15,16)	-49.6672	D(4,3,15,10)	-56.0836
D(4,3,15,16)	127.4042	D(3,4,5,9)	179.1104
D(3,4,5,20)	-0.4186	D(8,4,5,9)	0.9712
D(8,4,5,20)	-178.5578	D(4,5,20,1)	0.1095
D(4,5,20,21)	179.8037	D(9,5,20,1)	-179.4463
D(9,5,20,21)	0.2479	D(11,10,12,13)	-24.7342
D(11,10,12,14)	103.0455	D(11,10,12,17)	-138.9935
D(15,10,12,13)	135.819	D(15,10,12,14)	-96.4013
D(15,10,12,17)	21.5597	D(11,10,15,3)	-5.6638
D(11,10,15,16)	170.7653	D(12,10,15,3)	-165.3518
D(12,10,15,16)	11.0773	D(10,12,17,16)	-27.8552
D(10,12,17,18)	57.556	D(10,12,17,19)	-136.9857
D(13,12,17,16)	-146.4039	D(13,12,17,18)	-60.9926
D(13,12,17,19)	104.4657	D(14,12,17,16)	93.5569
D(14,12,17,18)	178.9681	D(14,12,17,19)	-15.5736
D(3,15,16,17)	141.5054	D(10,15,16,17)	-34.866
D(15,16,17,12)	33.429	D(15,16,17,18)	-62.8991
D(15,16,17,19)	127.2795		
R= Bağ uzunluğu (Å), A= Bağ açısı (°), D=Dihedral açısı (°)			

Tablo 4.15: İsoniyazid molekülünün hesaplanan dalgasayıları, deneysel dalgasayıları ve titreşim kiplerinin toplam enerji dağılımları (TED) değerleri

V _{deneysel} ^a (cm ⁻¹) IR	DFT-B3LYP /6-31G++(d,p) [31]			DFT-B3LYP/LANL2DZ	
	V _{hesap} ^b (cm ⁻¹)	V _{hesap} ^c (cm ⁻¹)	TED (≥%10)	V _{hesap} (cm ⁻¹)	TED (≥%10)
	43	41	(87) τCCCO	28	(90)τCCCO
	125	119	(35) γCC, (30) τCCNH, (21) γNH, (16) γ _{halka}	142	(40)τCCNH,(20)γNH, (17)γCC, (12)γ _{halka}
	132	127	(18) γCC, (17) γNH, (15) τCCNH, (15) τCCCO, (11) δCCN, (10) δCCN	169	(31)γ _{halka} ,(30)γCC, (19)γNH, (14)τCCNH
	197	194	(49) δCCC, (20) δCCN, (13) γNH	208	(52)δCCC ,(40)δCCN
	264	260	(34) δCCN, (15) δCCN, (14) γ _{halka} , (11) τCCNH	293	(43)δCCN ,(21)δCCC ,(19)δCCN
	312	304	(52) τ(NH ₂), (12) δCCC	358	(59)τCCNH,(15)τCCNH, (14)γ _{halka}
	378	371	(25) νCC, (25) δ _{halka} , (18) γ _{halka} , (15)δCO	395	(36)δ _{halka} ,(30)νCC, (16)δCO
	389	377	(100) γ _{halka}	401	(100)γ _{halka}
	463	446	(52) γ _{halka} , (15) δCCN, (15) γCC	475	(60)γ _{halka} ,(23)γCC, (10)γCO
	565	554	(30) δCO, (11) νNC	550	(46)δCO, (10)νNC
	605	593	(18) δCO, (14) τ(NH ₂), (13) δ _{halka} , (12) γNH, (11) τCCNH	602	(34)ωHN ₂ , (17)νNN, (13)δCCN ,(10)δ _{halka}

659	658	636	(21) $\gamma\mathbf{NH}$, (12) $\nu\mathbf{NN}$, (11) $\tau\mathbf{CCNH}$, (11) $\delta\mathbf{CCN}$	685	(82) δ_{halka}
672	681	671	(47) δ_{halka} , (32) $\gamma\mathbf{CO}$, (10) γ_{halka}	686	(35) $\gamma\mathbf{NH}$, (26) $\tau\mathbf{CNNH}$, (17) $\tau\mathbf{CCNH}$, (11) γ_{halka}
	721	684	(39) δ_{halka} , (25) $\gamma\mathbf{CO}$, (15) γ_{halka}	696	(48) $\omega\mathbf{NH_2}$, (23) $\delta\mathbf{CNN}$, (11) $\delta\mathbf{CCN}$
	749	729	(51) γ_{halka} , (17) δ_{halka}	730	(40) $\gamma\mathbf{CO}$, (38) γ_{halka} , (13) $\gamma\mathbf{NH}$
744	765	734	(34) γ_{halka} , (26) δ_{halka} , (14) $\nu\mathbf{CC}$	739	(45) δ_{halka} , (23) $\nu\mathbf{CC}$, (16) $\nu\mathbf{CC}_{\text{halka}}$
845	852	799	(46) $\omega\mathbf{NH_2}$, (37) $\gamma\mathbf{CH}$	789	(69) γ_{halka} , (20) $\gamma\mathbf{CO}$
	890	823	(44) $\gamma\mathbf{CH}$, (32) $\omega\mathbf{NH_2}$, (10) $\gamma\mathbf{CC}$	889	(84) $\gamma\mathbf{CH}$, (15) $\gamma\mathbf{CC}$
887	893	861	(100) $\gamma\mathbf{CH}$	942	(100) $\gamma\mathbf{CH}$
	983	949	(100) $\gamma\mathbf{CH}$	992	(63) $\nu\mathbf{CC}_{\text{halka}}$, (34) δ_{halka}
967	1001	968	(100) $\gamma\mathbf{CH}$	1040	(100) $\gamma\mathbf{CH}$
994	1012	989	(66) ν_{halka} , (32) δ_{halka}	1046	(100) $\gamma\mathbf{CH}$
		1090	(41) ν_{halka} , (30) $\delta\mathbf{CCH}$, (29) δ_{halka}	1089	(39) ν_{halka} , (21) $\delta\mathbf{CCH}$, (14) $\nu\mathbf{NN}$
1062	1103	1070	(27) ν_{halka} , (25) $\nu\mathbf{NN}$, (15) $\delta\mathbf{CCH}$	1092	(43) δ_{halka} , (35) ν_{halka} , (17) $\delta\mathbf{CCH}$
	1115	1081	(41) ν_{halka} , (36) $\delta\mathbf{CCH}$	1117	(44) ν_{halka} , (39) $\delta\mathbf{CCH}$
1140	1201	1159	(35) $\nu\mathbf{NN}$, (15) ν_{halka} , (13) $\nu\mathbf{CC}$, (12) δ_{halka}	1219	(42) $\nu\mathbf{NN}$, (16) $\nu\mathbf{CC}$, (11) ν_{halka}
1121	1246	1210	(62) $\delta\mathbf{CCH}$, (36) ν_{halka}	1249	(62) $\delta\mathbf{CCH}$, (36) ν_{halka}
	1295	1250	(97) ν_{halka}	1274	(100) $\rho\mathbf{NH_2}$
1257	1308	1286	(97) $\rho\mathbf{NH_2}$	1300	(97) ν_{halka}
1322	1352	1317	(75) $\delta\mathbf{CCH}$, (16) ν_{halka}	1359	(76) $\delta\mathbf{CCH}$, (17) ν_{halka}

1331	1388	1347	(36) ν NC, (16) ν CC, (12) δ CCH, (11) δ CO	1409	(42) ν NC, (17) δ CCH, (12) ν NN, (12) ν CC
1411	1443	1402	(60) δ CCH, (34) ν_{halka}	1440	(57) δ CCH, (31) ν_{halka}
	1474	1429	(68) δ CNH, (11) ν C0	1475	(61) δ CNH, (32) ν C0
1492	1527	1483	(65) δ CCH, (31) ν_{halka}	1508	(66) δ CCH, (27) ν_{halka}
1554	1603	1553	(75) ν_{halka}	1580	(65) ν_{halka} , (10) ν C0
1602	1640	1590	(63) ν_{halka} , (23) δ CCH	1624	(64) ν_{halka} , (21) δ CCH
1633	1694	1619	(92) δ NH ₂	1642	(40) ν C0, (18) δ CNH, (15) ν_{halka}
1662	1739	1682	(73) ν C0	1711	(90) δ NH ₂
3009	3172	3033	(100) ν CH	3207	(100) ν CH
3050	3176	3037	(100) ν CH	3213	(100) ν CH
	3223	3082	(100) ν CH	3251	(99) ν CH
3105		3245	(100) ν CH	3284	(100) ν CH
3173		3480	(100) ν NH ₂	3522	(100) ν NH ₂
3208		3534	(100) ν NH	3530	(100) ν NH
3301		3579	(100) ν NH ₂	3654	(100) ν NH ₂

^a ATR yöntemi kullanılarak ölçülen

^b Ölçeklendirilmemiş dalgasayıları

^c Ölçeklendirilmiş kuantum mekanik yöntem (SQM) kullanılarak ölçeklendirilmiş dalgasayıları

ν : bağ gerilmesi; τ : torsiyon, δ : düzlem içi açı bükülmesi, γ : düzlem dışı açı bükülmesi, ρ : salıma (rocking) ve ω : sallanma (wagging) titreşim hareketlerini ifade ediyor.

Deneyisel dalgasayılarına karşılık gelen kip işaretlemeleri tabloda koyu olarak işaretlenmiştir.

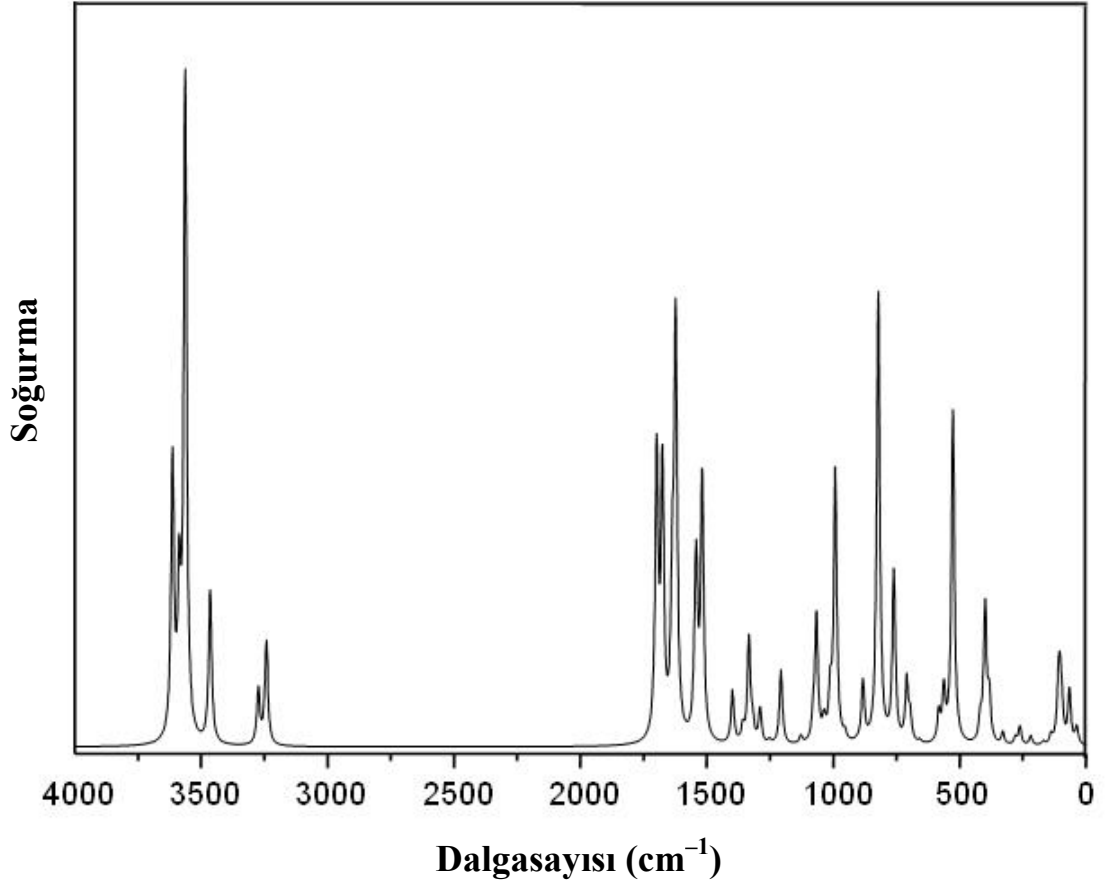
Tablo 4.16: Cu(INH)Cl₂ H kompleksi için deneysel dalgasayıları, hesaplanan dalgasayıları ve titreşim kiplerinin toplam enerji dağılımları (TED) değerleri

V _{deneysel} (cm ⁻¹) IR	DFT/B3LYP-LANL2DZ	
	V _{hesap} (cm ⁻¹)	TED (≥%10)
	25	(51)τ(C15-C3), (32)τ _{halka} (5m) , (10)ρ(CuCl ₂)
	36	(44)τ(C15-C3), (29)τ _{halka} (5m), (11) τ(CuCl ₂)
	43	(47)τ(CuCl ₂), (19)ρ(CuCl ₂), (13)v(Cu17-O16)
	65	(31)δ(CuCl ₂), (24)τ _{halka} (5m), (11)ρ(CuCl ₂)
	95	(77)ω(CuCl ₂), (18)v(Cu17-O16)
	103	(28)δ(CuCl ₂), (15)τ(CuCl ₂), (14)ρ(CuCl ₂)
	109	(28)γ(C15), (21)τ _{halka} (5m), (15)δ(CuCl ₂) , (14)τ _{halka} (6m)
	138	(38)v(Cu17-O16), (20)τ(CuCl ₂), (18)ρ(CuCl ₂), (10)ω(CuCl ₂)
	168	(23)ρ(C15) , (16)ρ(CuCl ₂), (12)τ _{halka} (5m), (12)δ(CuCl ₂)
232	218	(42)v(Cu17-N12), (24)δ _{halka} (5m), (12)τ _{halka} (5m)
	261	(32)τ _{halka} (5m), (26)τ _{halka} (6m), (16)v(Cu17-N12), (10)ρ(C15)
267	279	(96)v(CuCl₂)
	329	(20)τ _{halka} (5m), (17)δ _{halka} (6m), (15)v(N10-C15), (15)v(C3-C15), (11)ρ(C15)
	382	(25)τ _{halka} (6m), (15)δ _{halka} (6m), (13)v(N10-C15), (13)v(C3-C15), (13)ρ(C15), (10)δ _{halka} (5m)
389	399	(94)v(CuCl₂)
	411	(100)τ _{halka} (6m)
	418	(50)δ _{halka} (5m), (19)v(Cu17-N12)
	526	(99)γ(NH) _{halka}
	562	(36)τ _{halka} (6m), (21)ρ(C3), (19)γ(C15)
	582	(54)ρ(NH ₂), (23)τ(NH ₂)
681	657	(88)δ _{halka} (6m)
719	695	(49)δ _{halka} (6m), (15)δ _{halka} (5m)
	709	(31)γ(C3), (28)τ _{halka} (6m), (10)τ _{halka} (5m)
776	760	(68)τ _{halka} (6m)
	821	(45)γ(N20-H21), (30)γ(CH) _{halka} , (13)γ(C15)
	882	(42)δ _{halka} (5m), (15)v _{halka}
914	908	(99)γ(CH) _{halka}
	953	(57)γ(CH) _{halka} , (43)γ(N20-H21)

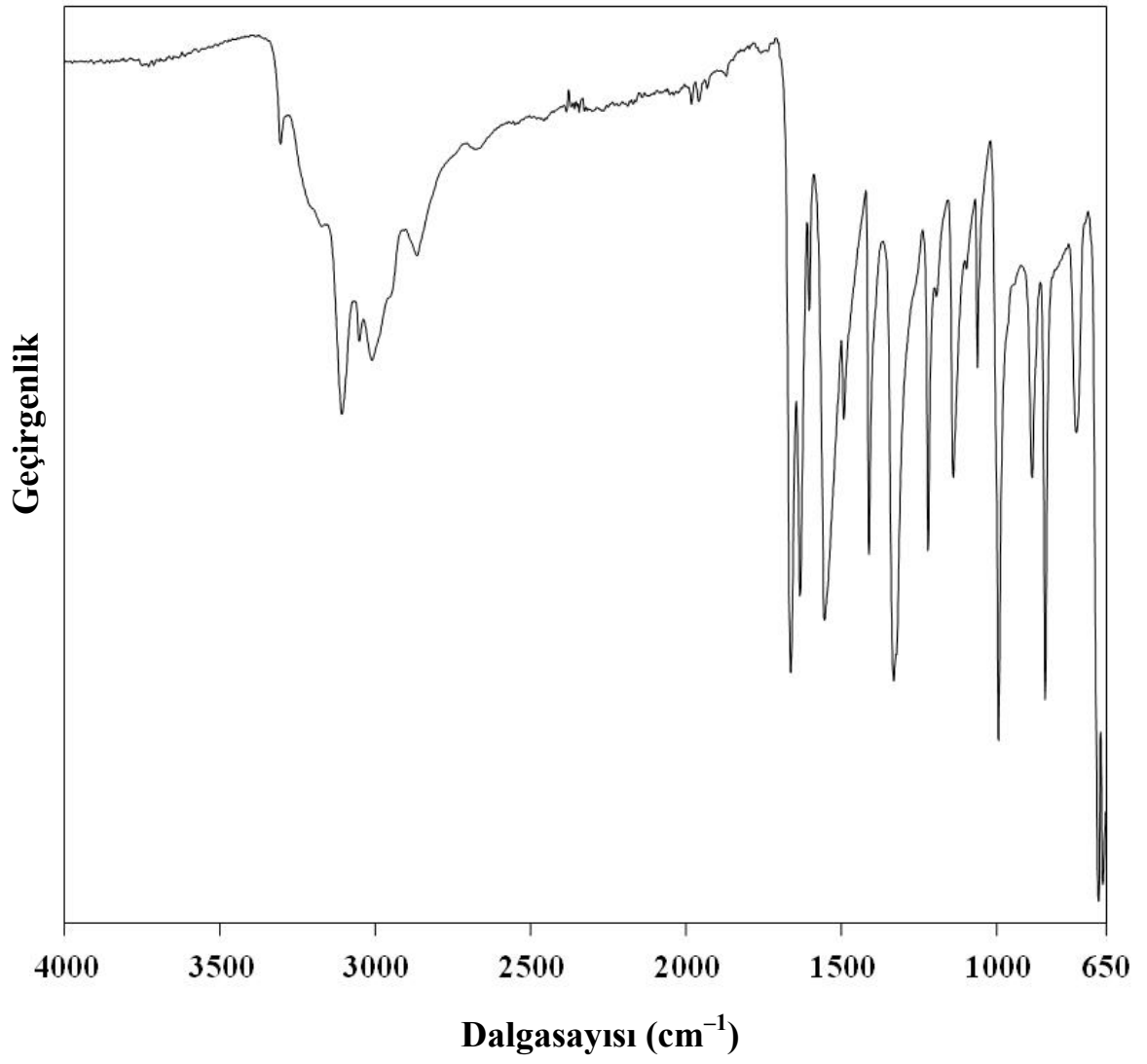
	991	(46) $\omega(\text{NH}_2)$, (25) $\nu(\text{N10-N12})$, (12) $\delta_{\text{halka}}(5\text{m})$
995	1011	(66) ν_{halka} , (26) $\delta_{\text{halka}}(6\text{m})$
	1033	(100) $\gamma(\text{CH})_{\text{halka}}$
	1037	(88) $\gamma(\text{CH})_{\text{halka}}$, (12) $\gamma(\text{N20-H21})$
	1066	(30) $\delta_{\text{halka}}(6\text{m})$, (21) $\nu(\text{N10-N12})$, (21) $\nu(\text{N10-C15})$, (15) $\omega(\text{NH}_2)$
1076	1079	(53) ν_{halka} , (22) $\delta_{\text{halka}}(6\text{m})$, (18) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$
	1127	(56) ν_{halka} , (34) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$
	1206	(34) $\nu(\text{N10-N12})$, (12) ν_{halka}
1268	1251	(72) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$, (28) ν_{halka}
	1289	(61) $\tau(\text{NH}_2)$, (26) $\rho(\text{NH}_2)$
	1318	(50) ν_{halka} , (32) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$, (17) $\delta(\text{N20-H21})$
1365	1333	(25) $\nu(\text{C3-C15})$, (21) $\nu(\text{N10-C15})$, (18) $\delta(\text{NH})_{\text{halka}}$
1428	1357	(55) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$, (34) ν_{halka}
	1398	(43) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$, (42) ν_{halka} , (14) $\delta(\text{N20-H21})$
	1518	(36) $\delta(\text{NH})_{\text{halka}}$, (31) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$, (14) ν_{halka} , (10) $\nu(\text{N10-C15})$
	1541	(28) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$, (24) $\delta(\text{NH})_{\text{halka}}$, (19) ν_{halka} , (12) $\nu(\text{N10-C15})$
	1545	(44) ν_{halka} , (33) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$, (14) $\delta(\text{N20-H21})$
1702	1622	(53) $\nu(\text{C=O})$, (14) $\delta(\text{N20-H21})$, (10) ν_{halka}
	1635	(36) ν_{halka} , (28) $\delta(\text{N20-H21})$, (16) $\nu(\text{C=O})$
	1675	(63) ν_{halka} , (23) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$, (10) $\delta_{\text{halka}}(6\text{m})$
1686	1698	(75) $\delta(\text{NH}_2)$, (15) $\omega(\text{NH}_2)$
	3241	(99) $\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$
	3250	(100) $\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$
	3273	(99) $\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$
	3276	(99) $\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$
	3464	(100) $\nu(\text{NH}_2)$
	3563	(100) $\nu(\text{NH})_{\text{halka}}$
	3586	(97) $\nu(\text{NH}_2)$
	3613	(97) $\nu(\text{N10-H11})$
ν: bağ gerilmesi; τ: torsiyon, δ: düzlem içi açı bükülmesi, γ: düzlem dışı açı bükülmesi, ρ: salıma (rocking) ve ω: sallanma (wagging) titreşim hareketlerini ifade ediyor Deneyssel dalgasayılarına karşılık gelen kip işaretlemeleri tabloda koyu olarak işaretlenmiştir.		

Tablo 4.17: Dimer isoniyazid molekülünün B3LYP/6-31++G(d,p) hesaplaması ile elde edilmiş hesaplanan dalgasayıları ve titreşim kiplerinin toplam enerji dağılımları (TED) değerleri (NH₂, C=O ve CN bağ gerilmeleri titreşimleri ve NH₂ makas hareketi için) [31]

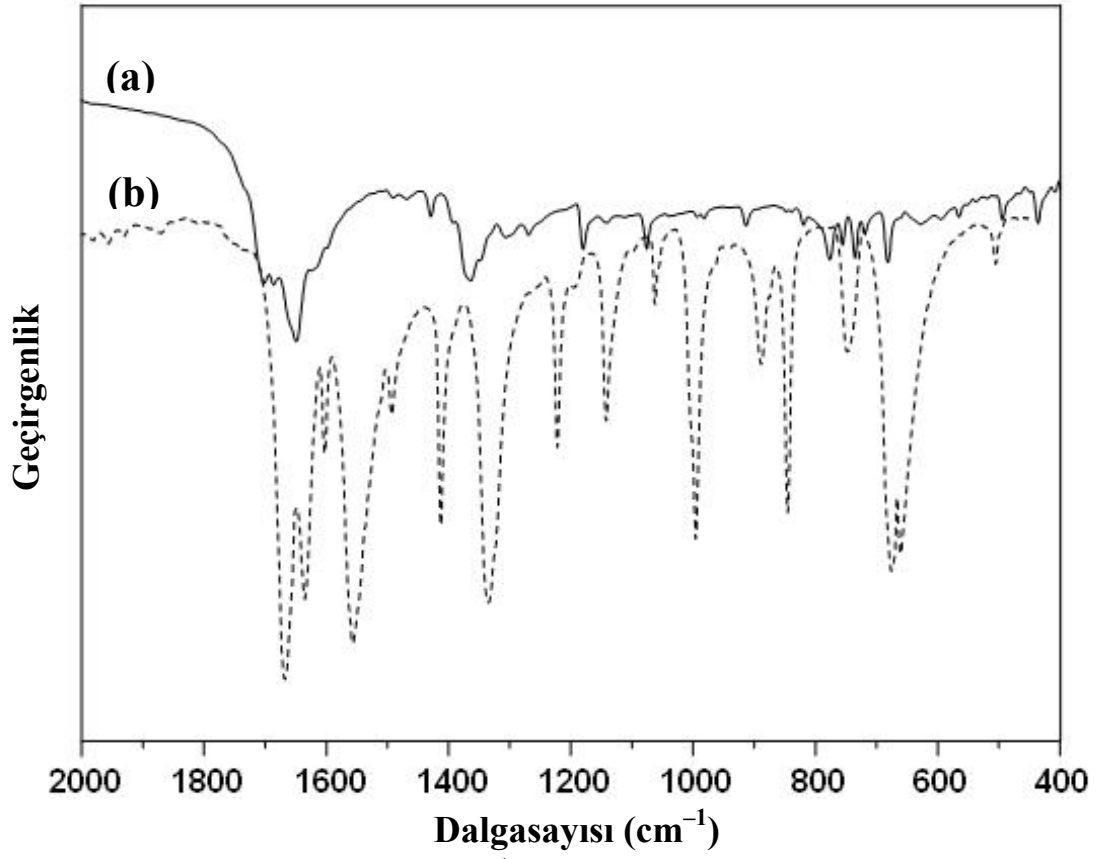
DFT/B3LYP-6-31++G(d,p)	
ν_{hesap} (cm ⁻¹)	TED ($\geq\%10$)
1450	(27) δ CH, (25) ν CN, (19) ν_{halka}
1458	(40) ν CN, (16) δ CH, (11) ν_{halka}
1545	(48) δ NH, (27) ν CO, (10) δ CNN
1552	(47) ν CO, (29) δ NH, (9) δ CNN
1672	(42) δ NH ₂ , (28) ν C0, (18) δ NH
1684	(62) δ NH ₂ , (27) ν C0
1720	(51) δ NH ₂ , (20) δ NH, (12) ν C0
1732	(30) δ NH ₂ , (30) ν C0, (11) ν CN, (10) δ NH
3251	(97) ν NH
3293	(99) ν NH
3473	(100) ν NH ₂
3473	(100) ν NH ₂
3561	(100) ν NH ₂
3561	(100) ν NH ₂
v: bağ gerilmesi; τ : torsiyon , δ : düzlem içi açı bükülmesi titreşim hareketlerini ifade ediyor.	



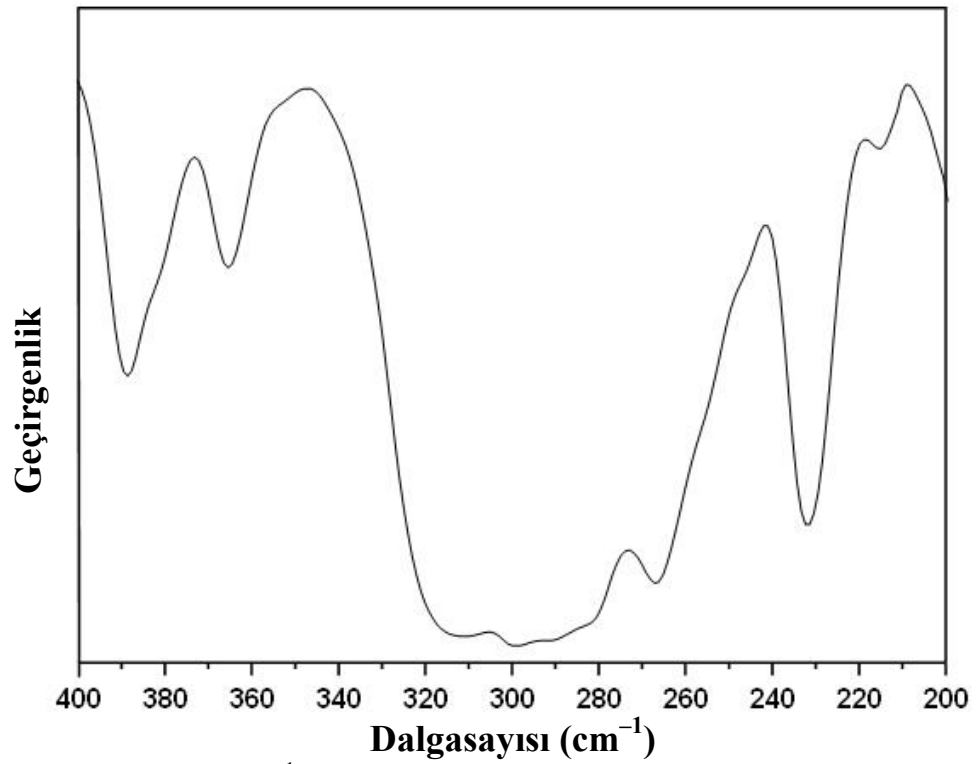
Şekil 4.26: Cu(INH)Cl₂ H kompleksine ait IR benzetim spektrumu



Şekil 4.27: İsoniyazid molekülüne ait IR spektrumu



Şekil 4.28: 2000-400 cm⁻¹ aralığındaki IR spektrumu (a) Cu(INH)Cl₂ HCl kompleksine ait (b) İsoniyazid molekülüne ait



Şekil 4.29: 400-200 cm⁻¹ aralığındaki Cu(INH)Cl₂ HCl kompleksine ait IR spektrumu

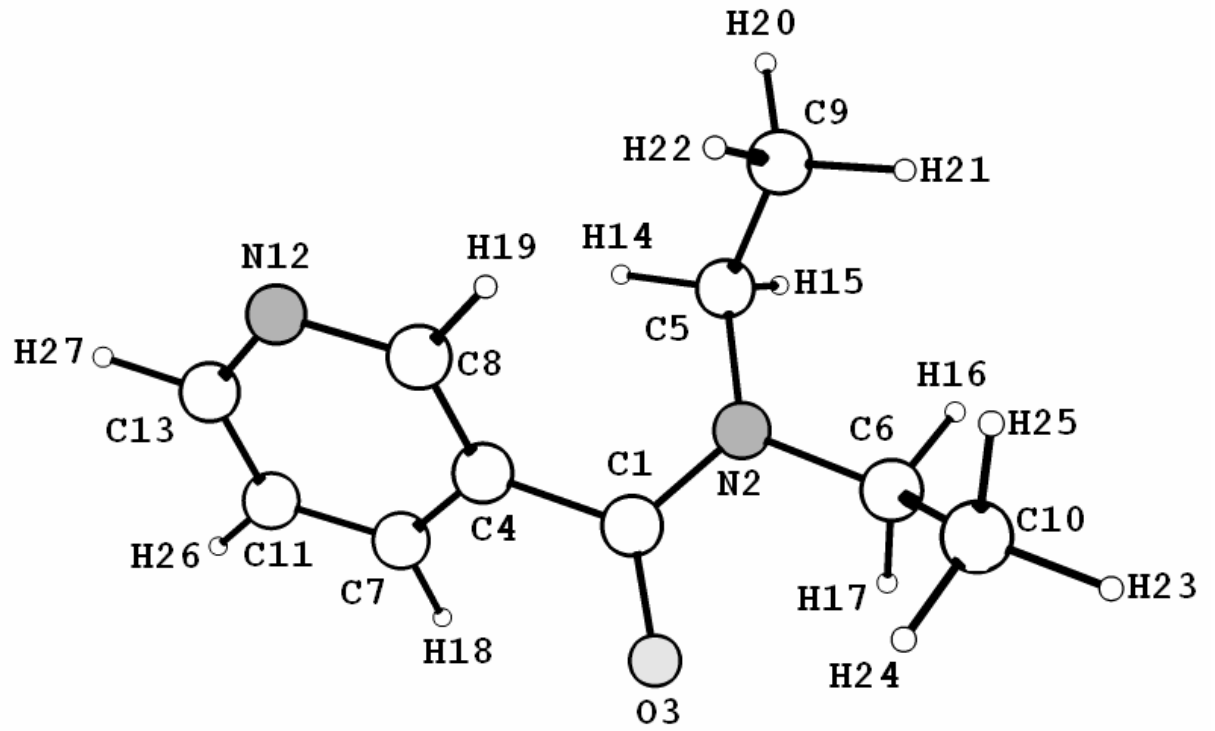
Tablo 4.18: İsoniyazid molekülü ve Cu(INH)Cl₂ HCl kompleksinin IR spektrumlarından elde edilen deneysel dalgasayılarının karşılaştırılması

Kip	İsoniyazid (INH)		Cu(INH)Cl ₂ HCl
	ν_{deneysel}^a (cm ⁻¹) IR [31]	ν_{deneysel}^b (cm ⁻¹) IR	ν_{deneysel}^c (cm ⁻¹) IR
$\delta(\text{CO})$		505	494
$\gamma(\text{NH})$	659	661	
δ_{halka}	672	676	681
δ_{halka}			719
γ_{halka}	744	747	776
$\omega(\text{NH}_2)$	845	845	820
$\gamma(\text{CH})$	887	890	914
$\gamma(\text{CH})$	967	963	
Halka nefes alma	994	995	995
ν_{halka}	1062	1062	1076
$\nu(\text{NN})$	1140	1142	
$\delta(\text{CCH})$	1121	1222	1268
$\rho(\text{NH}_2)$	1257		
$\delta(\text{CCH})$	1322		
$\nu(\text{NC})$	1331	1334	1365
$\delta(\text{CCH})$	1411	1413	1428
ν_{halka}	1554	1557	1649
ν_{halka}	1602	1602	
$\delta(\text{NH}_2)$	1633	1635	1686
$\nu(\text{CO})$	1662	1667	1702
^a ATR metodu kullanılarak ölçülen. ^b KBr disk metodu kullanılarak ölçülmüş. ^c KBr disk metodu kullanılarak ölçülen. ν : bağ gerilmesi; δ : düzlem içi açı bükülmesi, γ : düzlem dışı açı bükülmesi, ρ : salınma (rocking) ve ω : sallanma (wagging) titreşim hareketlerini ifade ediyor			

4.6. NİKETAMİD MOLEKÜLÜ

Kuantum kimyasal hesaplamalar Gaussian 03 paket programı kullanılarak yapıldı. Niketamid molekülünün optimize geometrisi ve titreşim dalgasayıları DFT/B3LYP metodu, 6-31G++(d,p) ve Z3PolX baz kümeleri kullanılarak hesaplandı. Niketamid molekülünün geometrik yapısı Şekil 4.30'da ve optimize geometri parametreleri ise Tablo 4.19'de verilmektedir. SCALE2 programı kullanarak niketamid molekülünün titreşim kiplerinin toplam enerji dağılımları hesaplandı (TED) ve titreşim kipleri belirlendi. Niketamid molekülü için TED değerleri, deneysel ve teorik titreşim dalgasayıları sırasıyla Tablo 4.20'da verilmiştir. Teorik IR ve Raman benzetim spektrumları Lorentz profili ve 7 cm^{-1} yarı değer genişliği kullanılarak çizdirildi. Teorik IR ve Raman benzetim spektrumları Şekil 4.31'de verilmiştir.

Niketamid molekülünün FT-IR spektrumu, ATR tekniği kullanılarak Perkin Elmer FT-IR spektrometersinde $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi. Toz halindeki örnekler pyrex tüpün içine konuldu ve örneklerin FT-Raman spekturumları Bruker RFS 100/S spektrometresi kullanılarak (Nd: YAG-Lazer, 1064 nm , 200 mW) kaydedildi. Yapılara ait FT-IR ve FT-Raman spektrumları Şekil 4.32'de verilmiştir.



Şekil 4.30: Niketamid molekülünün optimize geometrisi

Tablo 4.19: Niketamid molekülünün optimize geometri parametreleri

DFT/B3LYP					
	Z3PolX	6-31G++(d,p)		Z3PolX	6-31G++(d,p)
Tanımı	Değeri	Değeri	Tanımı	Değeri	Değeri
R(1,2)	1.3729	1.3718	A(7,11,13)	118.6747	118.5719
R(1,3)	1.2555	1.2349	A(7,11,26)	121.0676	121.1106
R(1,4)	1.5007	1.5071	A(13,11,26)	120.2552	120.314
R(2,5)	1.4702	1.469	A(8,12,13)	117.5149	117.4254
R(2,6)	1.476	1.4748	A(11,13,12)	123.1533	123.3732
R(4,7)	1.4056	1.4004	A(11,13,27)	120.7387	120.5548
R(4,8)	1.406	1.402	A(12,13,27)	116.1049	116.0697
R(5,9)	1.5333	1.5313	D(3,1,2,5)	165.6405	162.6864
R(5,14)	1.0964	1.0901	D(3,1,2,6)	-3.0048	-1.46
R(5,15)	1.1048	1.0994	D(4,1,2,5)	-15.2882	-18.7791
R(6,10)	1.5326	1.5309	D(4,1,2,6)	176.0665	177.0744
R(6,16)	1.1	1.0942	D(2,1,4,7)	137.9661	136.9402
R(6,17)	1.1005	1.0943	D(2,1,4,8)	-48.3169	-50.0632
R(7,11)	1.3989	1.3922	D(3,1,4,7)	-42.9397	-44.4808
R(7,18)	1.0915	1.0854	D(3,1,4,8)	130.7773	128.5158
R(8,12)	1.3487	1.3392	D(1,2,5,9)	119.7987	124.5259
R(8,19)	1.0938	1.0874	D(1,2,5,14)	-3.7727	1.3779
R(9,20)	1.1007	1.0953	D(1,2,5,15)	-118.7345	-113.7804
R(9,21)	1.1009	1.0945	D(6,2,5,9)	-71.6226	-71.4
R(9,22)	1.1015	1.0943	D(6,2,5,14)	164.806	165.4521
R(10,23)	1.1011	1.0958	D(6,2,5,15)	49.8442	50.2938
R(10,24)	1.0996	1.0927	D(1,2,6,10)	-78.235	-80.8124
R(10,25)	1.1021	1.0948	D(1,2,6,16)	159.5305	157.2091
R(11,13)	1.4042	1.3981	D(1,2,6,17)	43.4479	40.9781
R(11,26)	1.092	1.0855	D(5,2,6,10)	112.198	113.7655
R(12,13)	1.3493	1.3394	D(5,2,6,16)	-10.0365	-8.2131
R(13,27)	1.0945	1.0878	D(5,2,6,17)	-126.1192	-124.444
A(2,1,3)	121.2254	121.6773	D(1,4,7,11)	176.1456	175.6759
A(2,1,4)	120.0123	119.6717	D(1,4,7,18)	-2.9998	-3.7023
A(3,1,4)	118.756	118.6352	D(8,4,7,11)	2.0844	2.2732
A(1,2,5)	125.167	124.7869	D(8,4,7,18)	-177.0609	-177.105

A(1,2,6)	116.6284	116.4477	D(1,4,8,12)	-175.0948	-174.5556
A(5,2,6)	117.2787	116.9527	D(1,4,8,19)	3.0606	4.0736
A(1,4,7)	118.6199	118.6642	D(7,4,8,12)	-1.331	-1.4895
A(1,4,8)	123.2686	123.3804	D(7,4,8,19)	176.8243	177.1396
A(7,4,8)	117.8255	117.6014	D(2,5,9,20)	178.2496	178.9776
A(2,5,9)	113.7834	113.893	D(2,5,9,21)	58.709	59.5772
A(2,5,14)	108.9014	108.6699	D(2,5,9,22)	-61.8521	-61.2007
A(2,5,15)	108.1026	107.8995	D(14,5,9,20)	-58.981	-58.6678
A(9,5,14)	110.3706	110.1196	D(14,5,9,21)	-178.5216	-178.0683
A(9,5,15)	109.1913	109.4278	D(14,5,9,22)	60.9173	61.1539
A(14,5,15)	106.191	106.551	D(15,5,9,20)	57.3903	58.134
A(2,6,10)	113.1804	113.3478	D(15,5,9,21)	-62.1502	-61.2664
A(2,6,16)	107.3617	107.1058	D(15,5,9,22)	177.2886	177.9557
A(2,6,17)	108.3964	108.1742	D(2,6,10,23)	-179.3682	-179.7791
A(10,6,16)	110.5196	110.3746	D(2,6,10,24)	61.2536	61.0518
A(10,6,17)	109.5068	109.6294	D(2,6,10,25)	-59.4218	-59.857
A(16,6,17)	107.6991	108.0364	D(16,6,10,23)	-58.9132	-59.6422
A(4,7,11)	118.9995	118.9999	D(16,6,10,24)	-178.2914	-178.811
A(4,7,18)	119.4345	119.5107	D(16,6,10,25)	61.0332	60.2798
A(11,7,18)	121.5603	121.4864	D(17,6,10,23)	59.5743	59.2474
A(4,8,12)	123.7962	123.9879	D(17,6,10,24)	-59.8039	-59.9217
A(4,8,19)	120.5288	120.25	D(17,6,10,25)	179.5207	179.1694
A(12,8,19)	115.6514	115.7491	D(4,7,11,13)	-1.2464	-1.4246
A(5,9,20)	110.4874	109.7961	D(4,7,11,26)	179.3227	179.2566
A(5,9,21)	111.6424	111.6352	D(18,7,11,13)	177.8801	177.9409
A(5,9,22)	111.6006	111.3576	D(18,7,11,26)	-1.5508	-1.378
A(20,9,21)	107.4702	107.7276	D(4,8,12,13)	-0.3517	-0.2487
A(20,9,22)	107.7759	108.2063	D(19,8,12,13)	-178.5891	-178.934
A(21,9,22)	107.677	107.9821	D(7,11,13,12)	-0.4917	-0.371
A(6,10,23)	110.5947	109.8775	D(7,11,13,27)	-179.8265	-179.792
A(6,10,24)	110.4842	110.4112	D(26,11,13,12)	178.944	178.953!
A(6,10,25)	111.4671	111.4009	D(26,11,13,27)	-0.3908	-0.4678
A(23,10,24)	107.8838	108.1191	D(8,12,13,11)	1.2886	1.2092
A(23,10,25)	107.8268	108.2215	D(8,12,13,27)	-179.348	-179.345
A(24,10,25)	108.463	108.7216			
R= Bağ uzunluğu (Å), A= Bağ açısı (°), D=Dihedral açısı (°)					

Tablo 4.20: Niketamid molekülü için deneysel ve hesaplanan titreşim dalgasayıları, toplam enerji dağılımı (TED) değerleri

ν_{deneysel}^a (cm^{-1}) IR	ν_{deneysel}^b (cm^{-1}) IR [70]	ν_{deneysel}^c (cm^{-1}) IR [71]	ν_{deneysel} (cm^{-1}) Raman	DFT/B3LYP- 6-31G++(d,p)		DFT/B3LYP- Z3PolX	TED(≥ 10)
				ν_{hesap}^d (cm^{-1})	ν_{hesap}^e (cm^{-1})		
				45	43	48	(76) $\tau(\text{C4C1})$
				54	52	61	(64) $\tau(\text{N2C1})$, (11) $\tau(\text{C4C1})$
				84	81	92	(24) $\tau(\text{C6N2})$, (21) $\tau(\text{C5N2})$, (17) $\gamma(\text{NC}_3)$, (12) $\delta(\text{C4C1N2})$
				86	83	96	(46) $\tau(\text{C6N2})$, (21) $\tau(\text{C5N2})$
				117	113	126	(38) $\tau(\text{C5N2})$, (21) $\gamma(\text{C1C4})$, (16) $\gamma(\text{NC}_3)$, (13) γ_{halka}
				150	145	154	(41) $\gamma(\text{NC}_3)$, (15) $\tau(\text{C6N2})$
				206	199	211	(34) $\tau(\text{C9C5})$, (13) $\delta(\text{NC}_3)$, (12) $\tau(\text{C10C6})$, (11) γ_{halka}
			217	220	212	213	(38) $\tau(\text{C9C5})$, (23) $\delta(\text{C1C4})$
				231	223	225	(55) $\tau(\text{C10C6})$, (17) $\delta(\text{C1C4})$
			287	293	283	296	(22) $\delta(\text{C4C1N2})$, (16) γ_{halka} , (12) $\nu(\text{C4C1})$, (10) δ_{halka}
			325	309	298	307	(25) $\delta(\text{NC}_3)$, (23) $\delta(\text{N2C5C9})$, (15) $\tau(\text{C10C6})$
			370	372	359	375	(29) γ_{halka} , (25) $\delta(\text{CO})$, (11) $\nu(\text{C4C1})$, (10) δ_{halka}
				384	371	390	(37) $\delta(\text{N2C5C9})$, (12) $\delta(\text{NC}_3)$
			397	406	392	408	(86) γ_{halka} , (11) $\delta(\text{NC}_3)$
			433	427	412	427	(44) $\delta(\text{NC}_3)$, (24) γ_{halka}
				476	459	485	(31) $\gamma(\text{N2C6C10})$, (16) γ_{halka}

		574		568	548	567	(17) δ (C4C1N2), (14) γ_{halka} , (12) γ (C1C4), (12) δ (CO)
	617	617	620	625	603	618	(74) δ_{halka}
	645	644	645	652	629	642	(34) δ_{halka} , (15) ν (C5N2)
710		711		718	693	721	(48) γ_{halka} , (22) δ_{halka}
725		726	728	735	709	738	(37) γ_{halka} , (21) δ_{halka} , (10) γ (CO)
745		746	749	749	723	755	(48) γ (CO), (23) γ (CH) $_{\text{halka}}$, (11) γ_{halka}
				784	757	786	(51) ρ (CH ₂) , (36) δ (C ₂ H ₃)
787		789	787	796	768	795	(47) ρ (CH ₂) , (39) δ (C ₂ H ₃)
820		821	823	835	806	867	(54) γ (CH) $_{\text{halka}}$
874	874	875	875	882	851	884	(20) γ (C ₂ H ₃), (17) γ (CH) $_{\text{halka}}$, (13) ν (C6N2)
943	942	943	946	949	916	952	(35) ν_{halka} , (34) γ (C ₂ H ₃), (10) ν (C9C5)
960	955	969		956	923	983	(100) γ (CH) $_{\text{halka}}$
1005		1003	1005	981	947	1017	(48) γ (CH) $_{\text{halka}}$, (20) δ_{halka} , (11) ν (C9C5), (10) ν_{halka}
1026	1026	1027		1007	972	1023	(50) γ (CH) $_{\text{halka}}$, (27) δ_{halka} , (14) ν_{halka}
				1017	981	1032	(26) ν_{halka} , (20) ν (C9C5), (19) δ_{halka}
1038	1038	1038	1039	1038	1002	1057	(56) ν_{halka} , (13) δ (CH) $_{\text{halka}}$
1070	1069	1070	1081	1061	1024	1079	(100) δ (CH) $_{\text{halka}}$
				1086	1048	1080	(38) δ (C ₂ H ₃), (33) ν_{halka}
				1106	1067	1095	(56) δ (C ₂ H ₃), (14) ν (C9C5), (11) γ (N2C6C10)
1100	1101	1102	1102	1120	1081	1109	(48) δ (C ₂ H ₃), (22) ρ (CH ₂)
				1124	1085	1114	(24) δ (C ₂ H ₃), (20) ρ (CH ₂), (15) ν_{halka} , (12) ν (C1N2)

1186	1186	1187	1187	1140	1100	1133	(49) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$, (24) ν_{halka} , (20) $\nu(\text{C10C6})$
1205	1212	1206	1204	1213	1171	1208	(27) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$, (18) ν_{halka} , (12) $\gamma(\text{C}_2\text{H}_3)$
1220	1221	1221	1223	1231	1188	1223	(41) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$, (24) ν_{halka}
				1248	1204	1237	(26) $\nu(\text{C5N2})$, (20) $\delta(\text{C}_2\text{H}_3)$, (13) $\tau(\text{CH}_2)$, (12) $\rho(\text{CH}_2)$
1287	1288	1290	1291	1298	1253	1299	(38) $\tau(\text{CH}_2)$, (32) ν_{halka}
1315	1316	1316		1313	1267	1311	(55) ν_{halka} , (27) $\tau(\text{CH}_2)$
				1347	1300	1335	(61) $\tau(\text{CH}_2)$
1349	1349	1349		1363	1315	1346	(87) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$
				1383	1335	1356	(84) $\omega(\text{CH}_2)$, (14) $\delta(\text{C}_2\text{H}_3)$
1364	1365	1364		1399	1350	1372	(71) $\omega(\text{CH}_2)$, (21) $\delta(\text{C}_2\text{H}_3)$
1383	1383	1384		1414	1365	1393	(87) $\delta(\text{C}_2\text{H}_3)$
				1422	1372	1397	(86) $\delta(\text{C}_2\text{H}_3)$
1410	1412	1412	1414	1449	1398	1434	(49) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$, (43) ν_{halka}
1429	1427	1432		1452	1401	1443	(50) $\delta(\text{CH}_2)$, (16) $\nu(\text{C1N2})$
1457	1461	1459	1456	1486	1434	1460	(55) $\delta(\text{CH}_2)$, (26) $\delta(\text{C}_2\text{H}_3)$
				1494	1442	1467	(98) $\delta(\text{C}_2\text{H}_3)$
	1469			1499	1447	1471	(84) $\delta(\text{C}_2\text{H}_3)$, (15) $\delta(\text{CH}_2)$
				1501	1448	1473	(44) $\delta(\text{C}_2\text{H}_3)$, (23) $\delta(\text{CH}_2)$
				1511	1458	1485	(47) $\delta(\text{C}_2\text{H}_3)$, (41) $\delta(\text{CH}_2)$
1483	1481	1483	1483	1514	1461	1488	(89) $\delta(\text{C}_2\text{H}_3)$
1570				1517	1464	1505	(34) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$, (20) ν_{halka} , (10) $\nu(\text{C4C1})$

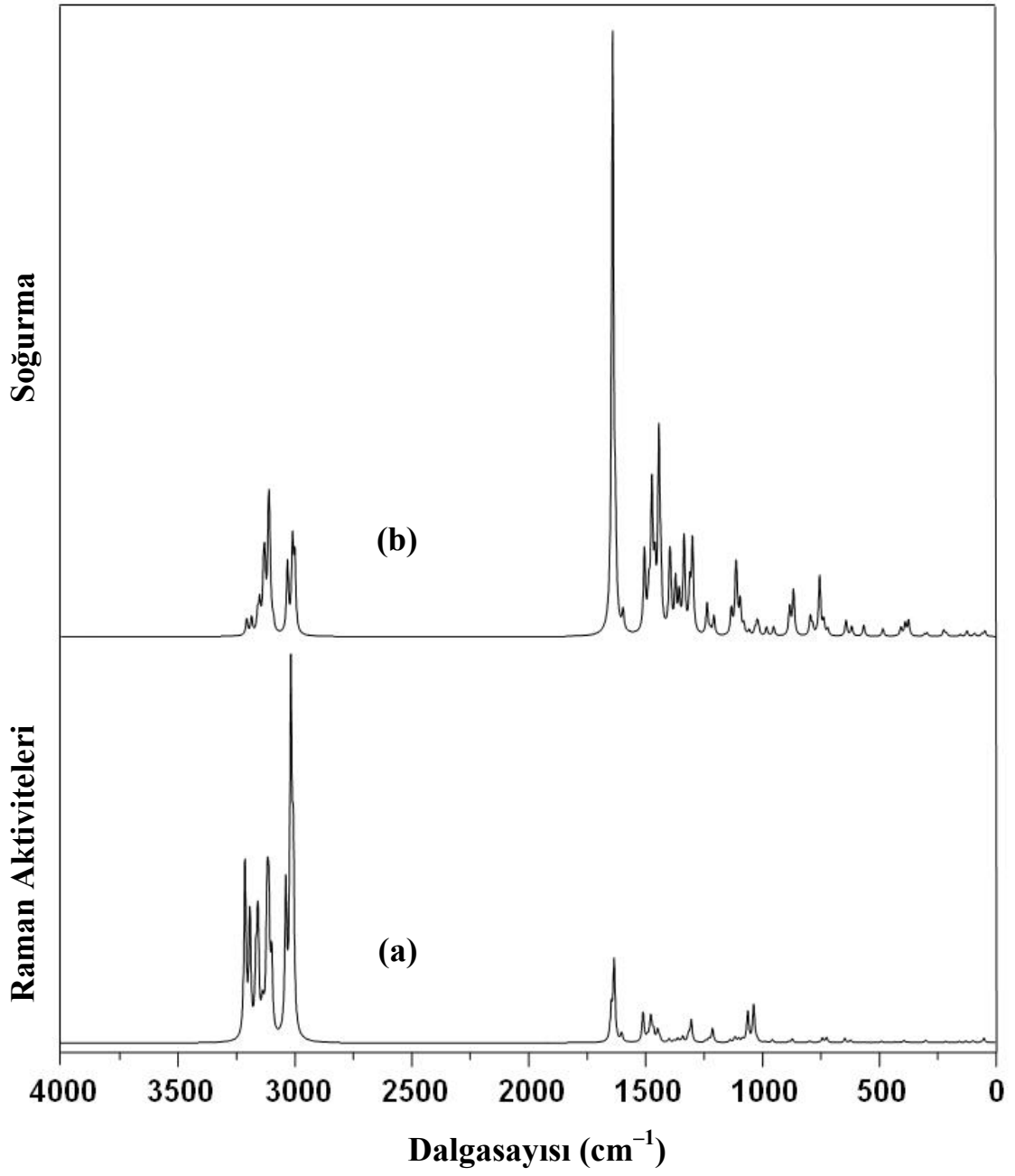
1589	1590	1589	1589	1611	1555	1596	(67) ν_{halka} , (17) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$
				1636	1579	1629	(41) ν_{halka} , (28) $\nu(\text{C10C6})$, (17) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$
1624	1640	1633	1627	1693	1634	1641	(71) $\nu(\text{CO})$
2877	2877	2876	2876	3016	2910	3000	(99) $\nu(\text{CH}_2)$
				3044	2937	3009	(100) $\nu(\text{CH}_3)$
				3045	2938	3011	(100) $\nu(\text{CH}_3)$
2937	2937	2936	2937	3061	2954	3032	(99) $\nu(\text{CH}_2)$
				3103	2994	3092	(75) $\nu(\text{CH}_2)$, (26) $\nu(\text{CH}_3)$
2975	2977	2975	2973	3112	3003	3105	(66) $\nu(\text{CH}_3)$, (35) $\nu(\text{CH}_2)$
				3115	3006	3110	(83) $\nu(\text{CH}_3)$, (17) $\nu(\text{CH}_2)$
				3120	3011	3113	(99) $\nu(\text{CH}_3)$
				3139	3029	3129	(62) $\nu(\text{CH}_2)$, (38) $\nu(\text{CH}_3)$
				3144	3034	3134	(88) $\nu(\text{CH}_3)$, (13) $\nu(\text{CH}_2)$
				3173	3062	3151	(100) $\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$
3034	3036	3032		3179	3068	3160	(100) $\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$
			3056	3201	3089	3186	(100) $\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$
				3215	3102	3206	(99) $\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$

^a ATR metodu kullanılarak ölçülen; ^b CCl_4 kullanılarak ölçülmüş; ^c Sıvı film metodu (LF) kullanılarak ölçülmüş.

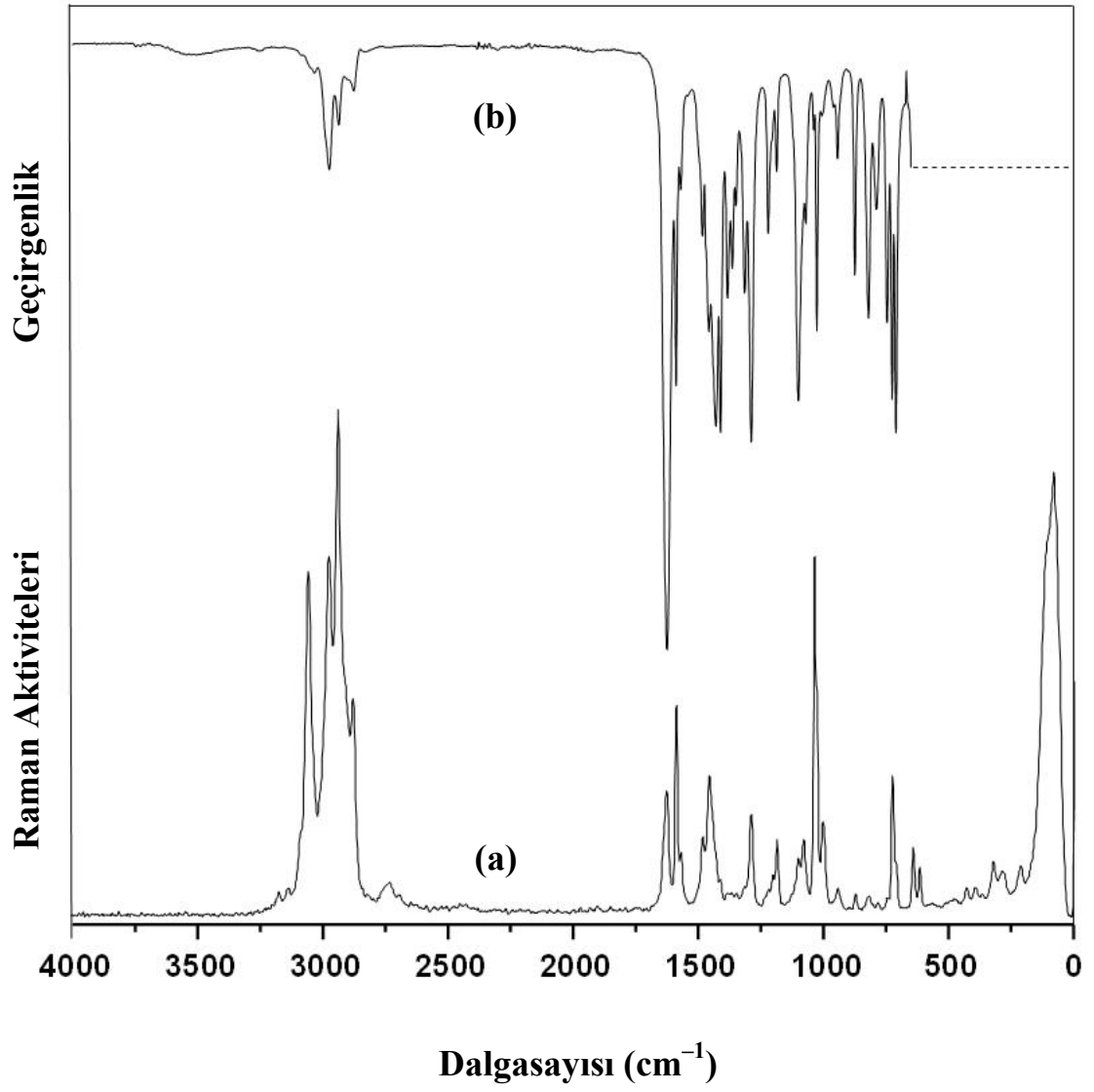
^d Ölçeklendirilmemiş dalgasayıları; ^e 0.965 çarpanı ile ölçeklendirilmiş dalgasayıları

ν : bağ gerilmesi; τ : torsiyon, δ : düzlem içi açılı bükülmesi, γ : düzlem dışı açılı bükülmesi, ρ : salıma (rocking) ve ω : sallanma (wagging) titreşim hareketlerini ifade ediyor.

Deneyssel dalgasayılarına karşılık gelen kip işaretlemeleri tabloda koyu olarak işaretlenmiştir.



Şekil 4.31: Niketamid molekülü için (a) Raman ve (b) IR benzetim spektrumları



Şekil 4.32: Niketamid molekülü için deneysel (a) Raman ve (b) IR spektrumları

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. 1,3-BİS(2-BENZİMİDAZİL)-2-TİYAPROPAN(L) LİGAND VE $[Zn(L)X_2]$ ($X = Cl, Br, I$) KOMPLEKSLERİ

Kuantum kimyasal hesaplamalar Gaussian 03 programı kullanılarak yapıldı. Optimize geometriler ve titreşim dalgasayıları ligand ve $[Zn(L)Cl_2]$ kompleksi için DFT/B3LYP metodu ve LANL2DZ baz kümesi ile hesaplandı. $[Zn(L)Cl_2]$ kompleksi için optimize geometri sonuçları Zn atomu etrafında tetrehedral yapının oluştuğunu gösterdi. Optimize geometri hesapları sonucunda $(Zn-Cl_{36})$, $(Zn-Cl_{35})$ ve $(Zn-N)$ bağ uzunlukları sırasıyla 2.348 Å, 2.307 Å ve 1.926 Å; N-Zn-N and Cl-Zn-Cl bağ açıları 106.9-112.7° arasında değişen değerlerde bulundu. Optimize geometri parametreleri, $[Zn(L)Cl_2]$ kompleksinin Cs simetrisine sahip olduğunu gösterdi. (C-S) bağ uzunlukları kompleks için 1.929 Å, ligand için ise $(C_{12}-S)$ 1.922 Å ve (C_1-S) 1.930 Å olarak bulundu. $(C_{12}-S-C_1)$ bağ açısı ligand ve kompleks için sırasıyla 99.84° ve 100.93° olarak bulundu.

Titreşim kipleri, toplam enerji dağılımlarına (TED) bakılarak belirlendi. Toplam enerji dağılımlarının hesaplanmasında Scale2 paket programı kullanıldı. Hesaplamalarda ligand and $[Zn(L)Cl_2]$ kompleksi için sırasıyla 93 ve 105 adet doğal iç koordinat seti tanımlandı. Moleküllerin titreşim kipleri dokuz adet moleküler titreşim hareketi ile belirlendi (gerilme, düzlem içi açılı bükülmesi, düzlem dışı açılı bükülmesi, torsiyon, salıma, kıvrılma, sallanma, makas ve kelebek).

Ligand ve $[Zn(L)Cl_2]$ kompleksi için hesaplanan dalgasayıları ve TED değerlerine dayalı normal kiplerin detaylı tanımlanması Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'te verilmiştir. Deneysel ve teorik spektrumları karşılaştırmak için, teorik IR ve Raman benzetim spektrumları Lorentz profili ve 7 cm^{-1} yarı değer genişliği kullanılarak çizdirildi. Deneysel IR ve Raman spektrumları katı fazdaki örnekler için kayıt edilmesine rağmen, teorik IR ve Raman benzetim spektrumları deneysel spektrumlarla karşılaştırıldığında

oldukça benzer olduğu görülmektedir. Hesaplanan ve deneysel sepektrumlar arasında bazı farklılar olmasına rağmen, ab initio hesaplamalarının büyük moleküllerin deneysel titreşim spektrumlarının yorumlanmasında önemli bir araç olduğu tatrtışılmazdır.

Yapısal benzerlikten dolayı $[Zn(L)X_2]$ ($X = Cl, Br, I$) komplekslerinden sadece $[Zn(L)Cl_2]$ kompleksi için teorik olarak titreşim dalgasayıları hesaplandı ve titreşim modları TED ile belirlendi. Elde edilen sonuçlar brom ve iyot içeren komplekslerin deneysel titreşim spektrumlarının yorumlanmasında kullanıldı. Bu üç kompleks için titreşimsel spektrumlardaki en belirgin farklılık çinko-halojen ve çinko-azot bükülme ve gerilme titreşimlerinin gözlemlendiği düşük dalgasayısı bölgesindedir [72,73]. Bir başka deyişle $[Zn(L)X_2]$ ($X = Cl, Br, I$) kompleksleri için deneysel spektrumlardaki $\nu > 800$ cm^{-1} bölgesi ve bu bölgedeki band şiddetleri benzer ve belirleyicidir. Ligand ve $[Zn(L)Cl_2]$ kompleksi için imin grubun N-H gerilme titreşimlerinin TED değerlerinin oldukça saf olduğu görülmektedir. Ligand için IR spektrumdaki 3365 cm^{-1} 'deki omuz (N-H) gerilme titreşimlerine aittir. Üç komplekste ise 3300 cm^{-1} bölgesindeki geniş ve orta şiddetteki bandlar (N-H) gerilme titreşimlerine aittir. Bu koordinasyonun N19 ve N6 atomlarının her ikisinin vasıtasıyla olduğunu gösterir. Raman spektrumunda (N-H) gerilme titreşimlerine ait badların şiddetleri çok zayıf olduğundan dolayı gözlemlenemedi.

Halkaya ve alifatik gruplara ait (C-H) gerilmeleri için TED değerlerine bakıldığında oldukça saf olduğu görülmektedir. $3116-2954$ cm^{-1} bölgesindeki bandlar (C-H) gerilme titreşimlerine ait olarak işaretlenebilir. Bu bandlardan 6 tanesi ligand ve 4 tanesi kompleks için gözlemlendi. Ligand ve kompleks için spektrumların bu bölgesindeki farklılıklar özellikle kompleksin oluşumu sonrasındaki yapıdaki halka (C-H) gerilmelerinden kaynaklanır.

Ligand ve kompleks için TED değerlerine bakıldığında aromatik C-C gerilmelerinde belirgin bir farklılık olduğu görülmektedir. Ligandta bir çok kip (C-C) gerilme titreşimiyle alakalıdır. Fakat bu titreşimler (N-H), (C-H) düzlem içi aç bükülmesi ve (C-N) gerilme titreşimleriyle yüksek katkıda karışım halindedir. $[Zn(L)Cl_2]$ kompleksinde ise (C-C) gerilme titreşimlerinin TED değerlerinin saf ve karakteristik olduğu görülmektedir. Hesaplanan ve IR ve Raman spektrumlarında gözlemlenen

dalgasayılarının oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Bu bandlar IR ve Raman spektrumlarında 1620 cm^{-1} civarında gözlemlenir. Bu bandlar daha önce yapılan yayınlardaki işaretlemelerle oldukça uyumludur. (C=N) asimetrik gerilme titreşimi 1600 cm^{-1} gözlemlenmesi beklenir. Ligand için IR spektrumundaki 1590 cm^{-1} 'deki band (C=N) gerilme titreşimine aittir. Bu band $[\text{Zn}(\text{L})\text{Cl}_2]$, $[\text{Zn}(\text{L})\text{Br}_2]$ ve $[\text{Zn}(\text{L})\text{I}_2]$ komplekslerinde sırasıyla 1596 , 1595 , 1595 cm^{-1} 'e kaymış olarak gözlemlendi. Tablo 4.3'teki kompleks için TED değerlerine bakıldığında bu modun yüksek katkıda (C-H), (N-H) düzlem içi bükülme titreşimleri ve (C-C) gerilme titreşimleriyle karışım içinde olduğu görülmektedir. Ligandta ise bu kip (C-H) aromatik düzlem içi açılı bükülmesi ve (C-C) gerilme titreşimleriyle karışım halindedir.

Ligand için Raman spektrumundaki 1452 ve 1442 cm^{-1} 'deki şiddetli bandlar ve IR spektrumunda 1443 cm^{-1} 'deki oldukça şiddetli band TED değerlerine göre CH_2 makas titreşimi olarak işaretlenebilir. Kompleks için Raman ve IR spektrumundaki 1452 cm^{-1} 'deki band koordine olmuş ligandın imin azotları ile karbon atomları arasındaki (C=N) simetrik gerilme titreşimi olarak işaretlenebilir. Hesaplanan dalgasayıları ve TED değerlerine bakıldığında 1295 cm^{-1} 'e karşılık gelen titreşim hareketi için (C-C) ve (C-N) gerilmelerinin katkısı olduğu görülmektedir. Bu band Raman ve IR spektrumlarında sırasıyla 1278 ve 1279 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. C=N, C-N ve C-C gerilmeleri için Raman ve IR spektrumlarındaki dalgasayılarında benzer değişimler diğer komplekslerde gözlemlendi. Bu tür değişimler daha önce yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir [74,75].

Kompleks ve özellikle ligand için orta frekans bölgesinde (CH_2) sallanma, (C-H) düzlem dışı açılı bükülmesi ve (CH_2) salınma titreşim hareketlerinin etkin olduğu görülmektedir. Bu hareketleri içeren kiplere karşılık gelen hesaplanmış dalgasayıları deneysel dalgasayılarıyla uyumlu olarak bulundu.

Düşük frekans bölgesi (Zn-N) ve (Zn-X) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) bağ gerilmelerine ait bandları içerir. TED değerlerine göre $[\text{Zn}(\text{L})\text{Cl}_2]$ kompleksi için 342 ve 304 cm^{-1} 'deki iki band $\nu_{\text{as}}(\text{Zn-Cl})$ ve $\nu_{\text{s}}(\text{Zn-Cl})$ gerilme titreşimlerine ait olduğu tahmin edilebilir. $[\text{Zn}(\text{L})\text{X}_2]$ kompleksleri için uzak-IR spektrumundaki $340\text{-}250$ geniş ($320, 307$) ($\text{X} = \text{Cl}$); $288, 221$

(X = Br) ve 248 cm^{-1} (X = I) 'deki bandlar, antisimetrik ve simetrik metal-halojen gerilme titreşimlerinden ileri gelir. Bu gerilme titreşimleriyle ilgili bandlar Raman spektrumunda $323,290\text{ (Cl)}$; $288, 219\text{ (Br)}$ ve $202, 160\text{ cm}^{-1}\text{ (I)}$, olarak işaretlenebilir [7].

(Zn-N) simetrik ve antisimetrik gerilme titreşimlerinin $300\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlemlenmesi beklenir [76,77,78]. İncelediğimiz komplekslerin yapısına bakıldığında ligandtaki azot serbest olmayıp 8-üyelı kelat halkasına aittir. $[\text{Zn(L)Cl}_2]$ için (Zn-N) gerilme titreşimleri TED değerleri (274 ve cm^{-1} 'deki) bu titreşimlerin saf olmayıp kelat halkası ve (Zn-Cl) titreşimleriyle karışım içinde olduğunu göstermektedir. IR spektrumundaki $275, 250\text{ cm}^{-1}$ ve Raman spektrumundaki 251 'deki bandlar (Zn-N) gerilme titreşimlerine ait olarak işaretlenebilir. (Zn-N) gerilmeleri için benzer değerlerin $[\text{Zn(L)Br}_2]$ ve $[\text{Zn(L)I}_2]$ kompleksleri için gözlemlenmesi beklenir.

TED değerlerine göre ligandın Raman spektrumundaki düşük frekans bölgesinde (CSC) düzlem içi açılı bükülmesi, (C-S) torsiyon ve (C-C) torsiyon titreşim hareketlerinin etkin olduğu görülmektedir. $[\text{Zn(L)Cl}_2]$ kompleksi için ayrıca bu titreşim hareketlerine ek olarak kelat halkası ve çinko-halojen açılı bükülmesi ve torsiyon titreşim hareketleri etkindir.

5.2. $[(\mu_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{NHCC}_6\text{H}_4)\text{PdCl}]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ KOMPLEKSİ

Kuantum kimyasal hesaplamalar Gaussian 03 programı kullanılarak yapıldı. $[(\mu_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{NHCC}_6\text{H}_4)\text{PdCl}]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ kompleksinin optimize geometrisi DFT/B3LYP metodu, 3-21G ve LANL2DZ baz kümeleri ve titreşim dalgasayıları ise DFT/B3LYP metodu LANL2DZ baz kümesi kullanılarak hesaplandı. Optimize geometri sonuçları kompleksin C_2 simetrisine sahip olduğunu gösterdi. 3-21G ve LANL2DZ baz kümeleri kullanılarak elde edilen optimize geometri hesapları sonucunda sırasıyla düzlem kare dört üyelı halkadaki (Pd-S) bağ uzunlukları 2.4546 Å , 2.4529 Å - 2.4459 Å , 2.4375 Å ; (Pd-Cl) bağ uzunluğu 2.4311 Å , 2.4227 Å ve (Pd-N) bağ uzunluğu 2.0794 Å , 2.067 Å olarak bulundu. Düzlem kare dört üyelı halkanın düzlemden sapması ise sırasıyla 47.8506° ve 45.4099° olarak bulundu. Pd_2S_2 halkasındaki bağ açıları sırasıyla (S-Pd-S) için $80.5253^\circ, 80.1316^\circ$ ve (Pd-S-Pd) için

76.9026°, 79.8848° olarak bulundu. (N–Pd–S) bağ açısı sırasıyla 91.7157° , 92.3363° ; (Cl–Pd–N) bağ açısı sırasıyla 122.4552°, 122.4552° ve (Cl–Pd–S) bağ açısı sırasıyla 94.0923°, 94.0089° olarak bulundu.

Titreşim kipleri, toplam enerji dağılımlarına (TED) bakılarak belirlendi. Toplam enerji dağılımlarının hesaplanmasında Scale2 paket programı kullanıldı. Hesaplamalarda 132 adet doğal iç koordinat seti tanımlandı. Moleküllerin titreşim kipleri dokuz adet moleküler titreşim hareketi ile belirlendi (gerilme, düzlem içi açılı bükülmesi, düzlem dışı açılı bükülmesi, torsiyon, salıma, kıvrılma, sallanma, makas ve kelebek).

$[(\mu_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{NHCC}_6\text{H}_4)\text{PdCl}]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ kompleksi için hesaplanan dalgasayıları ve TED değerlerine dayalı normal kiplerin detaylı tanımlanması Tablo 4.5 ve Tablo 4.6 verilmiştir. Deneysel ve teorik spektrumları karşılaştırmak için, teorik IR ve Raman benzetim spektrumları Lorentz profili ve 7 cm^{-1} yarı değer genişliği kullanılarak çizdirildi. Deneysel IR ve Raman spektrumları katı fazdaki örnekler için kayıt edilmesine rağmen, teorik IR ve Raman benzetim spektrumları deneysel spektrumlarla karşılaştırıldığında oldukça benzer olduğu görülmektedir. Hesaplanan ve deneysel sepektrumlar arasında bazı farklılıklar olmasına rağmen, ab initio hesaplamalarının büyük moleküllerin deneysel titreşim spektrumlarının yorumlanmasında önemeli bir araç olduğu tatrtışılmazdır.

IR spektrumdaki 3500 ve 3440 cm^{-1} 'deki iki band (N-H) gerilme titreşimlerine aittir. Raman spektrumunda (N-H) gerilme titreşimlerine ait badların şiddetleri çok zayıf olduğundan dolayı gözlemlenemedi.

Halkaya ve alifatik gruplara ait (C-H) gerilmeleri için TED değerlerine bakıldığında %99 ve %100 yüzdelerle oldukça saf olduğu görülmektedir. IR spektrumundaki 3174 cm^{-1} 'deki band, Raman spektrumundaki 3077 , 2975 ve 2915 cm^{-1} 'deki bandlar (C-H) gerilme titreşimlerine ait olarak işaretlenebilir.

(C-C) gerilme titreşimlerinin TED değerlerinin saf ve karakteristik olduğu görülmektedir. Hesaplanan dalgasayılarının, IR ve Raman spektrumlarında gözlemlenen

dalga sayıları ile oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. (C=N) asimetrik gerilme titreşimi IR ve Raman spektrumlarında sırasıyla 1596 ve 1597 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Bu gerilme için TED değerlerinde bakıldığında (C=N) antisimetrik gerilme titreşiminin altı üyeli halkadaki gerilme ve (NH) düzlem içi açılı bükülmesi ile karışım halinde olduğu görülmektedir.

IR spektrumundaki 1467 cm^{-1} 'deki band TED değerlerine göre CH_2 makas titreşimi olarak işaretlenebilir. CH_2 makas titreşimleri için TED değerleri %80 civarındaki yüzdelere oldukça saftır. Raman ve IR spektrumundaki sırasıyla 1454 ve 1455 cm^{-1} 'deki bandlar (C=N) simetrik gerilme titreşimi olarak işaretlenebilir. Hesaplanan dalga sayıları ve TED değerlerine bakıldığında 1302 ve 1303 cm^{-1} 'e karşılık gelen titreşim hareketi için (C-C), (C-N) gerilmelerinin ve (CH) düzlem içi açılı bükülmesinin katkısı olduğu görülmektedir. Bu band Raman ve IR spektrumlarında sırasıyla 1269 ve 1282 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. C=N, C-N ve C-C gerilmeleri için Raman ve IR spektrumlarındaki bu tür değişimler daha önce yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir [74,75].

TED değerlerine bakıldığında orta frekans bölgesinde (CH_2) sallanma, (C-H) düzlem dışı açılı bükülmesi ve (CH_2) salınma titreşim hareketlerinin etkin olduğu görülmektedir. Raman spektrumundaki 1008 cm^{-1} 'e karşılık gelen titreşim hareketi (CH) düzlem dışı açılı bükülmesidir. (C=S) gerilme titreşimi IR ve Raman spektrumlarında sırasıyla 663 ve 655 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Bu gerilme titreşimi için TED değeri %83 'le oldukça saftır.

(Pd-S) ve (Pd-Cl) gerilmelerinin kiplerine karşılık gelen dalga sayılarının belirlenmesinde yardımcı olması açısından halojen olarak Br ve F atomları göz önüne alınarak teorik frekans hesaplamaları tekrarlandı. (Pd-S) bağ gerilmelerinin 450-300 cm^{-1} aralığında ve (Pd-Cl) bağ gerilmelerinin 350-280 cm^{-1} gözlemlendiği önceki çalışmalarda rapor edilmiştir [79,80,81,82,83]. TED değerlerine bakıldığında antisimetrik (Pd-Cl) bağ gerilmelerinin (Pd-S) bağ gerilmeleri ile karışım halinde olduğu görülmektedir. Simetrik (Pd-Cl) bağ gerilmeleri ise (Pd-N) bağ gerilmesi, (Pd-S) bağ gerilmesi ve 6-üyeli halkanın düzlem dışı açılı bükülmesi ile karışım halindedir. 341 cm^{-1} 'deki band (Pd-Cl) antisimetrik bağ gerilmesi olarak işaretlenebilir. IR

spektrumundaki 284 cm^{-1} ve Raman spektrumundaki 274 cm^{-1} 'deki bandlar (Pd-Cl) simetrik bağ gerilmelerine ait olarak işaretlenebilir. TED değerlerine bakıldığında (Pd-S) simetrik bağ gerilme titreşimlerinin yüzdesi %48-51 olduğu görülmektedir. IR spektrumundaki 302 cm^{-1} ve Raman spektrumundaki 300 cm^{-1} 'deki bandlar (Pd-S) simetrik bağ gerilmelerine ait olarak işaretlenebilir. Raman spektrumundaki 231 cm^{-1} 'deki band (Pd-S) simetrik bağ gerilmelerine, 210 cm^{-1} band ise (Pd-N) bağ gerilmesine ait olarak işaretlenebilir.

5.3. 2-BENZİMİDAZOLPROPIYONİK ASİT MOLEKÜLÜ VE $\text{Zn(2-BENZİMİDAZOLPROPIYONİK ASİT)}_2\text{Cl}_2$ KOMPLEKSİ

Kuantum kimyasal hesaplamalar Gaussian 03 paket programı kullanılarak yapıldı. 2-Benzimidazolpropiyonik asit molekülünün optimize geometrisi ve titreşim dalgasayıları DFT/B3LYP metodu, 6-31G++(d,p) baz kümesi kullanılarak hesaplandı. Molekülün başlangıç geometrisi oluşturulurken 1,3-bis(2-benzimidazol)-2-tiyapropan molekülünün geometri parametreleri kullanıldı. Molekülünün geometrik yapısı Şekil 4.14'te ve optimize geometri parametreleri ise Tablo 4.7'de verilmektedir. Optimize geometri parametrelerinin daha önce elde edilen geometri parametreleriyle uyumlu olduğu görüldü.

2-Benzimidazolpropiyonik asit molekülünün titreşim kipleri, toplam enerji dağılımlarına (TED) bakılarak belirlendi. Toplam enerji dağılımlarının hesaplanmasında ve hesaplanan dalgasayılarının ölçeklendirilmesinde uygulanan SQM metodu için Scale2 paket programı kullanıldı. Hesaplamada 2-Benzimidazolpropiyonik asit molekülü için 66 adet doğal iç koordinat tanımlandı. Hesaplanan dalgasayıları deneysel dalgasayılarından genelde daha büyük değerdedir. Bu baz setlerinin yetersizliğinden ve titreşimsel anharmonikliğinin ihmal edilmesinden dolayıdır. Bu yüzden 6-31G++(d,p) baz seti hesaplanan dalgasayıları SQM metodu kullanılarak ölçeklendirildi. Ölçeklendirme çarpanları için daha önceki çalışmalarda elde edilen değerler kullanılmıştır [49,50,84]. 2-Benzimidazolpropiyonik asit için ölçeklendirilmiş dalgasayıları, Raman and FT-IR spektrumları için deneysel dalgasayıları ve TED değerlerine dayalı normal kiplerin detaylı tanımlanması Tablo 4.8'de verilmiştir. Deneysel ve teorik spektrumları karşılaştırmak için, teorik IR ve

Raman benzetim spektrumları Lorentz profili ve 7 cm^{-1} yarı değer genişliği kullanılarak çizdirildi. Benzetim spektrumları Şekil 4.15'te verilmektedir.

(C-H) gerilme titreşimlerinin ve alifatik (CH_2) gerilmelerinin TED değerlerinin oldukça saf olduğu görülmektedir. IR spektrumundaki $3074, 3040, 2958, 2919\text{ cm}^{-1}$ ve Raman spektrumundaki $3074, 3062, 2958, 2926, 2917\text{ cm}^{-1}$ deki bandlar halka (C-H) gerilme titreşimlerine aittir. IR spektrumundaki $2869, 2760, 2695$ ve 2567 cm^{-1} deki bandlar alifatik (CH_2) gerilme titreşimlerine aittir. IR spektrumundaki 1633 cm^{-1} ve Raman spektrumundaki 1634 cm^{-1} 'deki bandlar halka ($\text{C}=\text{O}$) gerilmesine aittir. IR spektrumundaki 1430 cm^{-1} ve 1400 cm^{-1} deki bandlar, Raman spektrumundaki 1407 cm^{-1} 'deki band CH_2 makas titreşimine ait olarak işaretlenebilir. IR spektrumundaki 1275 ve 1185 cm^{-1} 'deki bandlar ve Raman spektrumundaki 1275 cm^{-1} 'deki band CH_2 kıvrılma titreşimine ait olarak işaretlenebilir. IR spektrumundaki 1172 cm^{-1} 'deki band ve Raman spektrumundaki 1110 cm^{-1} 'deki band CH_2 sallanma titreşimine ait olarak işaretlenebilir. TED değerleri CH_2 sallanma titreşiminin CH_2 kıvrılma ve CH düzlem içi bükülmesiyle karışım halinde olduğunu gösterdi. IR spektrumundaki 1005 cm^{-1} 'deki band CH_2 salınma titreşim hareketine karşılık işaretlenebilir. IR spektrumundaki $954, 933, 848, 756, 742\text{ cm}^{-1}$ ve Raman spektrumundaki $961, 931, 435\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandlar düzlem dışı CH bükülme hareketine karşılık işaretlenebilir. IR spektrumundaki 874 cm^{-1} ve Raman spektrumundaki 870 cm^{-1} 'deki bandlar CO gerilme titreşimine karşılık işaretlenebilir. CO düzlem dışı açı bükülme hareketine karşılık gelen band IR spektrumunda 665 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

İki adet 2-Benzimidazolpropiyonik asitin halkasındaki N atomları ZnCl_2 'deki Zn atomuyla bağ yaparak tetrahedral yapıda bir kompleks oluşur. $\text{Zn}(\text{2-Benzimidazolpropiyonik asit})_2\text{Cl}_2$ kompleksinin IR spektrumu ve Raman spektrumları incelendiğinde IR spektrumundaki $355, 320\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandlar ve Raman spektrumundaki $362, 321\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandlar ZnCl_2 gerilme titreşimlerine aittir. IR spektrumundaki $225, 202\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandlar ve Raman spektrumundaki $236, 216\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandlar ZnN gerilme titreşimlerine aittir.

5.4. MERKAPTOPURİN(6-mp) MOLEKÜLÜ VE Pd(6-Hmp)₂Cl₂ KOMPLEKSİ:

Kuantum kimyasal hesaplamalar Gaussian 03 paket programı kullanılarak yapıldı. 6-Merkaptopurin molekülünün optimize geometrisi ve titreşim dalgasayıları DFT/B3LYP metodu, 6-31G++(d,p) ve Z3PolX baz kümeleri kullanılarak hesaplandı. Pd(6-mp)₂H₂O ve Pt(6-mp)₂H₂O komplekslerinin optimize geometrileri ve titreşim dalgasayıları ise DFT/B3LYP metodu, LANL2DZ baz kümesi kullanılarak hesaplandı. 6-merkaptopurin molekülünün “thione” ve “thiol” olarak iki tautomeri vardır. Gerek serbest molekül gerekse kompleksler için yapılan hesaplamalarda thiol tautomer yapısının daha kararlı olduğu görüldü. Yani C1-S12 bağı, tekli bağ karakterindedir. Serbest molekülde bu bağ uzunluğu Z3PolX ve 631g++(d,p) baz kümeleri ile yapılan hesaplamalarda sırasıyla 1.7952 ve 1.7659 Å olarak bulundu. Pd(6-mp)₂H₂O ve Pt(6-mp)₂H₂O kompleksleri bu bağ uzunluğu değerinin koordinasyon nedeniyle kısaldığı görüldü. Hesaplamalar serbest molekülün C_s, Pd(6-mp)₂H₂O ve Pt(6-mp)₂H₂O komplekslerinin ise C_{2h} simetrisine sahip olduğunu gösterdi.

6-merkaptopurin molekülünün, Pd(6-mp)₂H₂O ve Pt(6-mp)₂H₂O komplekslerinin toplam enerji dağılımlarına (TED) bakılarak belirlendi. Serbest molekül için DFT/B3LYP metodu, 6-31G++(d,p) sonucu elde edilen titreşim dalgasayılarının ölçeklendirilmesinde SQM metodu kullanıldı. SQM metodunun uygulanmasında ve TED değerlerinin elde edilmesinde Scale2 paket programı kullanıldı. Hesaplamada 6-Mercaptapurin molekülü için 36, Pd(6-mp)₂H₂O ve Pt(6-mp)₂H₂O kompleksleri için ise 69 adet doğal iç koordinat tanımlandı. Ölçeklendirme çarpanları için daha önceki çalışmalarda elde edilen değerler kullanılmıştır [49,50,84]. Z3PolX baz setiyle daha önce yapılan çalışmalarda, dalgasayı değerlerinin ve band şiddetlerinin deneysel spektrumlarla oldukça uyumlu olduğunu rapor edilmiştir [85,86]. Bu yüzden Z3PolX baz setiyle elde edilen titreşim dalgasayılarna herhangi bir ölçeklendirme uygulanmadı. 6-Mercaptapurin için hesaplanan dalgasayıları, ölçeklendirilmiş dalgasayıları, Raman and IR spektrumları için deneysel dalgasayıları ve TED değerlerine dayalı normal kiplerin detaylı tanımlanması Tablo 4.10’da verilmiştir. Deneysel ve teorik spektrumları karşılaştırmak için, teorik IR ve Raman benzetim spektrumları Lorentz profili ve 7 cm⁻¹ yarı değer genişliği kullanılarak çizdirildi. Komplekslere ait hesaplanan dalgasayıları Tablo 4.10’da verilmiştir.

IR spektrumundaki 3428 cm^{-1} deki band çözünmemiş sudan kaynaklanan (O-H) gerilme titreşim hareketine karşılık gelmektedir [52]. IR spektrumundaki 3150 cm^{-1} 'deki band (N-H) gerilme titreşim hareketine karşılık gelmektedir IR spektrumundaki 3095 , 3060 cm^{-1} ve Raman spektrumundaki 3096 , 3051 cm^{-1} 'deki bandlar (C-H) gerilme titreşimlerine aittir. IR spektrumundaki 2615 cm^{-1} 'deki band (S-H) gerilme titreşimlerine ait olarak işaretlenebilir. IR spektrumundaki 865 cm^{-1} ve Raman spektrumundaki 879 cm^{-1} 'deki bandlar düzlem içi (C-S-H) açılı bükülmesi titreşim hareketine ait olarak işaretlenebilir. Raman spektrumundaki 437 cm^{-1} 'deki band (C-S) gerilmesi, 305 cm^{-1} 'deki band (C-S) torsiyonu ve 209 cm^{-1} deki band düzlem içi (C-S) açılı bükülmesine aittir.

Serbest molekülde Raman spektrumundaki 437 cm^{-1} 'deki band (C-S) gerilmesine aittir. Bu band $\text{Pd(6-Hmp)}_2\text{Cl}_2$ kompleksinin Raman spektrumunda 428 cm^{-1} 'e kaydı ve şiddetinin düştüğü gözlemlendi. Kompleksin Raman spektrumunda serbest molekülden farklı olarak 368 cm^{-1} ve 321 cm^{-1} 'de iki yeni bant gözlemlendi. Bu bantlar uzak-IR spektrumunda ise 328 cm^{-1} ve 315 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Bu bandlar (Pd-Cl) gerilme titreşimlerine aittir. (Pd-Cl) titreşimlerinin Hem IR hemde Raman spektrumunda gözlemlenmiş olması daha önceki çalışmalardan farklı olarak elde edilen komplekste Cl atomlarının da koordinasyona katıldığı ve kompleksin terslenme merkezine sahip olmadığını gösterdi (cis izomeri). Komplekse ait Raman spektrumunda 236 cm^{-1} 'deki band (Pd-S) ve 192 cm^{-1} 'deki band (Pd-N) gerilme titreşimlerine aittir. IR spektrumundaki 250 cm^{-1} 'deki band (Pd-S), 235 ve 202 cm^{-1} 'deki bandlar (Pd-N) gerilme titreşimlerine aittir. Serbest moleküle ait Raman spektrumundaki 209 cm^{-1} 'deki band düzlem içi (C-S) bükülmesine aittir. Komplekse ait Raman spektrumunda bu band gözlemlenmedi. Bu koordinasyonda S atomunun Pd atomu ile bağ yapması ile açıklanabilir.

5.5. İSONİYAZİD(INH) MOLEKÜLÜ VE $\text{Cu(INH)Cl}_2\text{ HCl}$ KOMPLEKSİ

Bu tezde isoniyazid molekülünün [28,29,30,31] ve $\text{Cu(INH)Cl}_2\text{ H}$ kompleksinin optimize geometrisi ve titreşim dalgasayıları, Gaussian 03 paket programıyla DFT/B3LYP metodu ve LANL2DZ baz kümesi kullanılarak hesaplanmıştır.

$\text{Cu}(\text{INH})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}$ optimizasyon sonucu elde edilen teorik geometri parametrelerinin özellikle bağ uzunlukları ve bağ açıları için deneysel parametrelerle uyumlu olduğu görülmüştür [33]. İsoniyazid molekülünün ve $\text{Cu}(\text{INH})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}$ kompleksinin titreşim kipleri toplam enerji dağılımlıyla (TED) belirlenmiştir. Hesaplama isoniyazid molekülü için 45 adet doğal iç koordinat ve $\text{Cu}(\text{INH})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}$ kompleksi için 57 adet doğal iç koordinat tanımlandı. $\text{Cu}(\text{INH})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}$ kompleksinin teorik IR ve Raman benzetim spektrumları Lorentz profili ve 7 cm^{-1} yarı değer genişliği kullanılarak çizdirildi.

İsoniyazid molekülünün IR spektrumundaki 3301 , 3208 and 3173 cm^{-1} 'deki bandlar N-H gerilme titreşimlerine aittir. İsoniyazid molekülünün IR spektrumundaki 1662 cm^{-1} 'deki band C=O (karboksil) gerilme titreşimine aittir (amid I). Bu band $\text{Cu}(\text{INH})\text{Cl}_2$ 'nin IR spektrumunda 1702 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Hidrazid (CONHNH_2) grubuna ait NH_2 makas titreşimi isoniyazid molekülünün IR spektrumunda 1633 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Bu band $\text{Cu}(\text{INH})\text{Cl}_2 \cdot \text{HCl}$ 'nin IR spektrumunda ise 1686 cm^{-1} 'de gözlemlendi. İsoniyazid molekülünün IR spektrumundaki 1331 cm^{-1} 'deki band C-N gerilme titreşimine aittir. Bu band $\text{Cu}(\text{INH})\text{Cl}_2$ 'nin IR spektrumunda 1365 cm^{-1} 'de gözlemlendi. İsoniyazid molekülünün halka nefes alma titreşimi ile ilgili band IR spektrumunda 994 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Bu band $\text{Cu}(\text{INH})\text{Cl}_2 \cdot \text{HCl}$ 'nin IR spektrumunda 995 cm^{-1} 'de şiddeti oldukça zayıf olarak gözlemlendi. Bu bandın şiddetinin zayıf olarak gözlenmiş olması koordinasyon etkisi olarak düşünülebilir. $\text{Cu}(\text{INH})\text{Cl}_2$ 'nin IR spektrumunda 848 cm^{-1} 'deki band NH_2 sallanma titreşimine ait olarak işaretlenebilir. $\text{Cu}(\text{INH})\text{Cl}_2 \cdot \text{HCl}$ 'nin IR spektrumundaki 389 ve 267 cm^{-1} 'deki bandlar CuCl_2 bağ gerilmelerine, 232 cm^{-1} 'deki band hesaplama sonuçlarına göre Cu-N bağ gerilmesine ait olarak işaretlenebilir.

[31]'de isoniyazid monomer ve dimer yapısı karşılaştırıldığında N-H, C=O, C-N gerilme titreşimleri ve NH_2 makas titreşimlerine ait dalgasayıları değerlerinde kayma olduğu ve bu titreşimlerin hidrojen bağlanması etkisiyle önemli derecede birbiriyle karışım halinde oldukları rapor edilmiştir (Tablo 4.17). [31]'deki bu sonuçlar, isoniyazid dimer yapısındaki isoniyazid monomerlerin hidrazid grubun karbonil oksijenlerinden ve N-H hidrojenleri vasıtasıyla moleküller arası hidrojen bağlanmaya iştirak ettiğini göstermektedir. $\text{Cu}(\text{INH})\text{Cl}_2 \cdot \text{HCl}$ kompleksi için bu sonuç koordinasyonun

neden CuCl_2 , isoniyazid moleküldeki hidrazid grubunun karbonil oksijeni ve NH_2 azotu vasıtasıyla oluştuğunun bir göstergesidir.

5.6. NİKETAMİD MOLEKÜLÜ

Kuantum kimyasal hesaplamalar Gaussian 03 paket programı kullanılarak yapıldı. Niketamid molekülünün optimize geometrisi ve titreşim dalgasayıları DFT/B3LYP metodu, 6-31G++(d,p) ve Z3PolX baz kümeleri kullanılarak hesaplandı. Niketamid molekülünün başlangıç yapısı isoniyazid molekülünün optimize geometri parametreleri kullanılarak oluşturuldu ve daha sonra optimize geometrisi hesaplandı. Optimize geometri hesapları sonucunda halkadaki (C-C) ve (C-N) bağ uzunlukları sırasıyla 1.4 Å ve 1.35 Å civarında bulundu. (C1-O3), (C1-C4), (C1-N2) bağ uzunlukları sırasıyla Z3PolX baz seti için 1.2555 Å, 1.5007 Å ve 1.3129 Å; 6-31G++(d,p) baz seti için ise sırasıyla 1.2349 Å, 1.5071 Å ve 1.3718 Å olarak bulundu. (N2-C5) ve (N2-C6) bağ uzunlukları 1.47 civarında bulundu. Halkaya, alifatik (CH_2) ve (CH_3) gruplarına ait (C-H) bağ uzunlukları 1.09-1.10 Å civarında bulundu. (O3-C1-C4-C7) dihedral açısı Z3PolX ve 6-31G++(d,p) baz setleri için sırasıyla -42.9397° ve -44.4808° , (N2-C1-C4-C8) dihedral açısı ise Z3PolX ve 6-31G++(d,p) baz setleri için sırasıyla -48.3169° ve -50.0632° bulunmuştur.

Niketamid molekülünün titreşim kipleri, toplam enerji dağılımlarına (TED) bakılarak belirlendi. Toplam enerji dağılımlarının hesaplanmasında Scale2 paket programı kullanıldı. Hesaplama niketamid molekülü için 75 adet doğal iç koordinat tanımlandı. Hesaplanan dalgasayıları deneysel dalgasayılarından genelde daha büyük değerdedir. Bu baz setlerinin yetersizliğinden ve titreşimsel anharmonikliğinin ihmal edilmesinden dolayıdır. Bu yüzden 6-31G++(d,p) baz seti hesaplanan dalgasayıları 0.965 ölçeklendirme çarpanı ile ölçeklendirildi. Z3PolX baz setiyle daha önce yapılan çalışmalarda, dalgasayı değerlerinin ve band şiddetlerinin deneysel spektrumlarla oldukça uyumlu olduğunu rapor edilmiştir [85,86]. Bu yüzden Z3PolX baz setiyle elde edilen titreşim dalgasayılara herhangi bir ölçeklendirme uygulanmadı. Niketamid için hesaplanan dalgasayıları, ölçeklendirilmiş dalgasayıları, Raman and IR spektrumları için deneysel dalgasayıları ve TED değerlerine dayalı normal kiplerin detaylı tanımlanması Tablo 4.20’de verilmiştir. Deneysel ve teorik spektrumları karşılaştırmak

için, teorik IR ve Raman benzetim spektrumları Lorentz profili ve 7 cm^{-1} yarı değer genişliği kullanılarak çizdirildi.

Gerek halka, gerekse alifatik (CH_2) ve (CH_3) gruplarına ait (C-H) gerilme titreşimlerinin TED değerlerinin oldukça saf olduğu görülmektedir. IR spektrumdaki 3034 cm^{-1} ve Raman spektrumundaki 3056 cm^{-1} 'deki bandlar halka (C-H) gerilme titreşimlerine aittir. IR spektrumdaki 2977 cm^{-1} , 2937 cm^{-1} ve 2877 cm^{-1} 'deki bandlar; Raman spektrumundaki 2973 cm^{-1} , 2937 cm^{-1} ve 2876 cm^{-1} 'deki bandlar alifatik (CH_2) ve (CH_3) gruplarına ait (C-H) gerilme titreşimlerine aittir. IR spektrumdaki 1640 cm^{-1} ve Raman spektrumundaki 1627 cm^{-1} 'deki bandlar halka (C=O) gerilmesine aittir. IR spektrumundaki 1461 cm^{-1} ve 1427 cm^{-1} 'deki bandlar, Raman spektrumundaki 1456 cm^{-1} 'deki band CH_2 makas titreşimine ait olarak işaretlenebilir. IR spektrumundaki 1364 cm^{-1} deki band CH_2 sallanma titreşimine ait olarak işaretlenebilir. TED değerleri CH_2 kıvrılma hareketinin halka titreşimiyle karışım halinde olduğunu gösterdi. IR spektrumundaki 1316 cm^{-1} ve 1288 cm^{-1} , Raman spektrumundaki 1291 cm^{-1} 'deki band bu titreşim hareketine karşılık işaretlenebilir. IR spektrumundaki 1038 cm^{-1} ve Raman spektrumundaki 1039 cm^{-1} 'deki bandlar halka nefes alma hareketine karşılık gelmektedir. İsoniyazidte ise halka gerilmesine karşılık gelen gelen bandlar IR ve Raman spektrumlarında sırasıyla 996 cm^{-1} ve 1002 cm^{-1} 'de gözlenmişti. Dalgasayılarındaki bu kayma N(2) atomuna bağlı alifatik (CH_2) ve (CH_3) gruplarından kaynaklanmaktadır. TED değerlerine göre IR spektrumundaki 789 cm^{-1} ve Raman spektrumundaki 796 cm^{-1} 'deki banlar CH_2 sallanma ve (CH_3) düzlem içi açılı bükülme hareketlerinin karışımına ait olduğunu göstermektedir. (C=O) düzlem dışı açılı bükülmesine ait bandlar IR ve Raman spektrumlarında sırasıyla 746 cm^{-1} ve 749 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

Sonuç olarak niketamid molekülünün optimize geometri parametreleri DFT/B3LYP metodu, 6-31G++(d,p) ve Z3PolX baz kümeleri kullanılarak hesaplandı. Niketamid molekülüne ait IR ve Raman spektrumları kuantum kimyasal hesaplamalar yardımıyla detaylı bir şekilde yorumlandı. Deneysel spektrumlar göz önüne alındığında, gerek dalgasayıları gerekse band şiddetleri için Z3PolX baz kümesiyle elde edilen sonuçların herhangi bir ölçeklendirme işlemi uygulanmaksızın 6-31G++(d,p) baz kümesiyle elde edilen sonuçlardan daha iyi olduğu görüldü.

KAYNAKLAR

- [1] GOKER, H., KUS, C., BOYKIN, D. W., YILDIZ, S., ALTANLAR, N., 2002, 'Synthesis of some new 2-substituted-phenyl-1H-benzimidazol-5-carbonitriles and their potent activity against Candida species', N. Bioorg. Med. Chem., 10, 2589-2596.
- [2] OZDEN, S., KARATAS, H., YILDIZ, S., GOKER, H., 2004, 'Synthesis and Potent Antimicrobial Activity of Some Novel 4(5,6-Dichloro-1H-benzimidazol-2-yl)-N-substituted benzamides, Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem', Arch. Pharm., 337, 556-562.
- [3] LOZYTSKA, R., CHIKHICHIN, D., LOZITSKY, V., FEDCHUK, A., KUZ'MIN, V., ARTEMENKO, A., SHITIKOVA, L., MUDRIK, L., GRIDINA, T. AND MURATOV, E., 2007, 'Benzimidazol with Broad Spectrum of Antiviral Action', Antiviral Research, Volume 74, Issue 3, Page A80.
- [4] PODUNAVAC-KUZMONOVIĆ, S.O., LEOVAC, L.M., PERIŠIĆJANJIC, N.U., ROGAN, J., BALAZ, J., Serb, J., 1999, 'Complexes cobalt(II), zinc(II) and copper(II) with some newly synthesized benzimidazol derivatives and their antibacterial activity', Chem. Soc., 64 (5-6), 381.
- [5] AGH-ATABAY, N.M., DULGER, B., GUCIN, F., 2003, 'Synthesis and investigation of antimicrobial activity of some bisbenzimidazol-derived chelating agents', EUR J MED CHEM, 38, 10, 875-881.
- [6] AGH-ATABAY, N.M., DULGER, B., GUCIN, F., 2003, 'Structural characterization and antimicrobial activity of 1,3-bis(2-benzimidazolyl)-2-thiapropane ligand and its Pd(II) and Zn(II) halide complexes', European Journal of Medicinal Chemistry, No. 40, 1096-1102.
- [7] AGH-ATABAY, N.M., TULU, M., Somer, M., Hacıoğlu, D., Yılmaz, A., 2007, 'FT-Raman, FT-IR and NMR spectra, vibrational assignments and density functional studies of 1,3-bis(benzimidazol-2-yl)-2-thiapropane ligand and its Zn(II) halide complexes', Struct Chem, DOI 10.1007/s11224-007-9238-y, (Kabul edildi).

- [8] SOMER, M., ERTEK, H., AGH-ATABAY, N.M., BORRMANN, H., KRISTALLOGR, Z., 2005, "Crystal structure of 2-(3-benzimidazol-2-yl)-2-ethanethiolato-N,S,S)-chloropalladium(II)], μ bis[[$(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{HCCH}_2\text{CH}_2\text{S})\text{PdCl}$] $]$ $_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ", NCS, 220, 441-442.
- [9] AGH-ATABAY, N.M., SOMER, M., SENEL, M., DULGER, B., GUCIN, F., 2007, 'Raman, FT-IR, NMR spectroscopic data and antimicrobial activity of bis[μ_2 -(benzimidazol-2-yl)-2-ethanethiolato-N,S,S-chloro-palladium(II)] dimer, [$(\mu_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{NHNCC}_6\text{H}_4)\text{PdCl}$] $]$ $_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ complex', European Journal of Medicinal Chemistry , Vol. 42, No. 8, in press
- [10] BOSTROM, B., ERDMANN, G., 1993, 'Cellular pharmacology of 6-merkaptopurine in acute lymphoblastic leukemia', Am. J. Pediatr. Hematol. Oncol.,15(1), 80-86.
- [11] DERVIEUX, T., MEDARD, Y., VERPILLAT, P., GUIGONIS, V., DUVAL, M., LESCOEUR, B., SUCIU, S., VILMER, E., JACQZ-AIGRAIN, E., 2001, 'Possible implication of thiopurine S-methyltransferase in occurrence of infectious episodes during maintenance therapy for childhood lymphoblastic leukemia with merkaptopurine', Leukemia, 15(11), 1706–12.
- [12] DERVIEUX, T., CHU, Y., SU, Y., PUI, C.-H., EVANS, W.E., RELLING, M.V., 2002, 'HPLC Determination of Thiopurine Nucleosides and Nucleotides in Vivo in Lymphoblasts following Merkaptopurine Therapy, Clin. Chem., 48(1), 61–68.
- [13] JACQZ-AIGRAIN, E., NAFA, S., MÉDARD, Y., BESSA, E., LESCOEUR, B., VILMER, E., 1997, 'Pharmacokinetics and distribution of 6-merkaptopurine administered intravenously in children with lymphoblastic leukaemia.', Eur.J.Clin. Pharmacol., 53, 71–74.
- [14] NISHIDA, A., KUBOTA, T., YAMADA, Y., HIGASHI, K., KITAMURA K., NAKAHARA K., IGA, T., 2002, 'Thiopurine S-methyltransferase activity in Japanese subjects: metabolic activity of 6-merkaptopurine 6-methylation in different TPMT genotypes', Clin. Chim. Acta, 323, 147–150.
- [15] ZIMM, S., COLLINS, J.M., RICCARDI, R., O'NEILL, D., NARANG, P.K., CHABNER, B., POPLACK, D.G., 1983, 'Variable bioavailability of oral merkaptopurine. Is maintenance chemotherapy in acute lymphoblastic leukemia being optimally delivered?', N.Engl.J. Med., 308, 1005–1009.

- [16] INNOCENTI, F., BOCCI, G., FOGLI, A., et al., 1999, *Cancer Chemother Pharmacol*, 43, 133.
- [17] DRERVIEUR, J., 1998, *Clin. Chem.*, 44, 2511.
- [18] MI, T., 1997, *J. Controlled Release*, 44, 19.
- [19] ROSENBERG, B., VAN CAMP, L.V., TROSKO, JE., MANSOUR, V., 1969, *Nature*, 222, 385.
- [20] DAS, M., LIVINGSTONE, S.E., 1978, *Cancer*, 38, 325.
- [21] HADJILIADIS, N., THEOPHANIDES, T., 1975, *Inorg. Chim. Acta*, 15, 167.
- [22] DUBLER, E., GYR, E., 1988, *Inorg. Chem.*, 27, 1466.
- [23] ALBERTO, V., CHEN, S.-P., EJEH, D. AND HOSTEN, C., 2001, 'Normal-mode Analysis of the Raman-active Modes of Anti-tumor Agent 6-Merkaptopurine' *Journal of Raman Spectroscopy*, 32 (1), 1-8.
- [24] SZEGHALMI, A.V., LEOPOLD, L., PINZARU, S., CHIS, V., SILAGHI-DUMITRESCU, I., SCHMITT, M., POPP J., KIEFER, W., 2005, 'Adsorption of 6-merkaptopurine and 6-merkaptopurine riboside on silver colloid: a pH dependent surface enhanced Raman spectroscopy and density functional theory study. Part I. 6-Merkaptopurine', *Journal of molecular structure*, 735-36, 103-113.
- [25] ŁAKOMSKA, I., PAZDERSKI, L., SITKOWSKI, J., KOZERSKI, L., PEŁCZYŃSKA, M., NASULEWICZ, A., OPOLSKI, A., SZŁYK, E., 2004, 'Multinuclear NMR spectroscopy and antiproliferative activity in vitro of platinum(II) and palladium(II) complexes with 6-merkaptopurine', *Journal of molecular structure*, 707, 1-3, 241-247.
- [26] BARIYANGA, J., LUYT, A.S., 2001, 'Synthesis, Fourier transform infrared, nuclear magnetic resonance and thermal analysis of sodium and platinum complexes of 6-merkaptopurine', *Journal of Molecular Structure*, 559, 49–54.
- [27] KLOPMAN, D. FERCU, 1996, *J. Jacob, Chemical Physics*, 204, 181-193.
- [28] WANG, Y., LI, Y.-S., WU, J., ZHANG, Z., AN, D. (2000), "Surface Enhanced Raman Spectra of Some Anti-Tubercle Basillus Drugs", *Spectrochimica Acta* 56 A, 2637-2644.
- [29] YILMAZ, A., BAKILER., M., AKYUZ., S., 2004, 'Experimental and Theoretical Study of Vibrational Spectra of Isanozid', *EUCMOS XXVII Book of abstracts*, p.366, Poster Presentation.

- [30] AKALIN, E., AKYUZ, S., (2007), "VIBRATIONAL STRUCTURE OF FREE AND HYDROGEN BONDED COMPLEXES OF ISONIYAZID: FT-IR, FT-RAMAN AND DFT STUDY", JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE, V. 834-836, ISS. 0, P. 492-497.
- [31] YILMAZ, A., BOLUKBASI, O., BAKILER, M., 2007, 'An experimental and theoretical vibrational spectra of isoniyazide', Journal of Molecular Structure, (Baskıda).
- [32] SORKIN, E., ROTH, W., ERLLENMEYER, H. HELU., 1952, Chim. Acta.
- [33] ALBERT, A., 1953, 'The affinity of isonicotinic hydrazide for metals', Experientia, 9(10), 370.
- [34] HANSON, JONATHAN C., CAMERMAN, N., CAMERMAN, A., 1981, 'Structure of a copper-isoniyazid complex', J. Med. Chem, 24(11), 369 – 1371.
- [35] JOHANSEN, K., LENFANT, C., 1968, 'RESPIRATION IN THE AFRICAN LUNGFISH PROTOPTERUS AETHIOPICUS II.CONTROL OF BREATHING', J.Exp.Biol., 49, 453-468.
- [36] KUM, C., ŞANLI, Y., 2003, 'Niketamid ve Diprofilin Kombinasyonunun Bazı İn Vivo Hemodinamik Değişkenler Üzerine Etkileri', Turk J.Vet.Anim. Sci., 27 617-625.
- [37] Gaussian 03, Revision C.02, 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., TOMASI, J., BARONE, V., MENNUCCI, B., COSSI, M., SCALMANI, G., REGA, N., PETERSSON, G. A., NAKATSUJI, H., HADA, M., EHARA, M., TOYOTA, K., FUKUDA, R., HASEGAWA, J., ISHIDA, M., NAKAJIMA, T., HONDA, Y., KITAO, O., NAKAI, H., KLENE, M., LI, X., KNOX, J. E., HRATCHIAN, H. P., CROSS, J. B., BAKKEN, V., ADAMO, C., JARAMILLO, J., GOMPERTS, R., STRATMANN, R. E., YAZYEV, 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., CIOŚLOWSKI, J., STEFANOV, B. B., LIU, G., LIASHENKO, A., PISKORZ, P., KOMAROMI, I., MARTIN, R. L., FOX, D. J., KEITH, T., AL-LAHAM, M. A., PENG, C. Y., NANAYAKKARA, A., CHALLACOMBE, M., GILL, P. M. W., JOHNSON, B., CHEN, W., WONG, M. W., GONZALEZ, C., AND POPLE, J. A., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [38] PULAY, P., TOROK, F., 1965, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 47, 273.
- [39] KERESZTURY, G., JALSOVSZKY, G., 1971, *J. Mol. Struct.*, 10, 304.
- [40] PONGOR, G., 1978, Scale2, Department of Theoretical Chemistry, Eotvos Lorand University, Budapest.
- [41] PONGOR, G., FOGARASI, G., MAGDO, I., BOGGS, J.E., KERESZTURY, G., IGNATYEV, I.S., 1992, *Spectrochim. Acta*, 48A, 111.
- [42] FOGARASI, G., ZHOU, X., TAYLOR, P.W., PULAY, P., 1992, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 8191.
- [43] YILMAZ A., 2002, “Kiyotorfin Dipeptidinin Sıcaklığa Bağlı FT-IR Spektroskopisi İle İncelenmesi”, Y.Lisans Tezi, İstanbul Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [44] CHANG, R., 1971, *Basic Principles of Spectroscopy*, McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Japan, ISBN:0882756133.
- [45] SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER F.X., 1997, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc, New York, ISBN: 0-471-13457-0.
- [46] ERDIK, E., 1998, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Ankara, ISBN:975-7313-04-1.
- [47] February 26, 2007, GridChem User's Manual, https://www.gridchem.org/doc_train/users_manual/manual_ws.pdf, [Ziyaret Tarihi: 12.Temmuz.2007].
- [48] Pulay, P., Fogarasi, G., Pongor, G., Boggs, J.E., Vargha, A., 1983, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7037.
- [49] RAUHUT, G., PULAY, P., 1995, *J. Phys. Chem.*, 99, 3093.
- [50] RAUHUT, G., PULAY, P., 1995, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 4167.
- [51] BARROW, G. M., 1962, *Molecular Spectroscopy*, Mc. Graw-Hill, New York, ISBN:0070859043.

- [52] NAKAMATO, K., 1986, Infared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds , Fourth Edition , John Wiley & Sons, U.S.A, ISBN:0-471-01066-9.
- [53] AKYUZ, S., 1977, “Dianilin Metal Tetraşyanonikel ve Dianilin Metal Tetraşyanoplatin Komplekslerinin IR ve Ra Spektroskopik Yöntemleri ile İncelenmesi.”, Doçentlik Tezi, Hacettepe Üniv., Müh. Fak., Ankara.
- [54] YAKAR, A.E., 1999, ‘Sepiyolit ve Bentonitik Killerin Bazı Molekülleri Yüzeysel Soğurmasının Kırmızı-Altı Spektroskopisi ile incelenmesi’, Doktora Tezi, İ.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [55] GÜNDÜZ, T., 1999, İnrümental analiz, Beşinci baskı, Gazi Kitabevi Ankara, ISBN: 975-7313-43-2.
- [56] JASCO Corp.,1994, Model FT/IR-300E Fourier Transform Infrared Spectrometer Hardware Manual,Tokyo.
- [57] WILSON, E.B.,DECIUS, J.C., CROSS, P.C., 1995, Molecular Vibrations, Mc.Graw- Hill, New York, ISBN: 0-486-63941-X.
- [58] ZEREN, M.AYHAN, 1998, Atomlar Moleküller, İstanbul, ISBN:975-511-184-0
- [59] ATKINS , P.W., FRIEDMAN, R.S.,1997 , Molecular Quantum Mechanics, Third Edition, Oxford, New York, ISBN: 0-19-855948-8.
- [60] JENSEN F., 1999, “Introduction to Computational Chemistry”, John Wiley & Sons, England, ISBN-13: 978-0-470-01187-4.
- [61] FRISCH, Æ., FRISCH, M.J., 1999, Gaussian’98 User’s Reference, Second Edition, Gaussian Inc., U.S.A, ISBN: 0-9636769-7-0.
- [62] FORESMAN J.B., FRISCH Æ, 1996, “Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods”, Second Edition, Gaussian Inc., U.S.A, ISBN: 0-9636769-3-8.
- [63] BÖLÜKBAŞI, O.,2002, “Nikotinamid Molekülünün Titreşimsel Spektrumunun Deneysel Ve Teorik Yöntemler İle İncelenmesi ”, Y.Lisans Tezi, İstanbul Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü., İstanbul.
- [64] SZABO, A., OSTLUND, N.S., 1989, “Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory”, Mc. Graw-Hill, New York, ISBN: 0-486-69186-1

- [65] BRINCK, T, 2005, "Quantum Chemistry Laboration 1: Theoretical Background, Computer exercises for the following courses: Computational Physics for F, Quantum Chemistry and Spectroscopy for K"
- [66] OCHTERSKI J.W., 1999, "Vibrational Analysis in Gaussian", www.gaussian.com/g_whitepap/vib/vib.pdf, [Ziyaret Tarihi: 12.Temmuz.2007].
- [67] DURIG JAMES R., 1978, 'Vibrational Spectra and Structure', Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York.
- [68] PULAY, P., MEYER, W., 1971, J. Mol. Spectrosc., 40 59.
- [69] FOGARASI, G., PULAY, P., MOLT, K. and SAWODNY, W., 1977, Mol. Phys., 33, 1565.
- [70] Spectral Database for Organic Compounds (SDBS), <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/IMG.cgi?imgdir=ir&fname=NIDA8386&sdb sno=10863> , [Ziyaret Tarihi: 12.Temmuz.2007].
- [71] Spectral Database for Organic Compounds, SDBS., <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/IMG.cgi?imgdir=ir&fname=NIDA4116&sdb sno=10863>, [Ziyaret Tarihi: 12.Temmuz.2007].
- [72] B. ELLIS, R, 1966, J. Electrochem. Soc., 113, 485.
- [73] EL-AKHRAS, Z., 1977, Dissertation, Technical University Clausthal.
- [74] NAKAMOTO, K., 1977, Infrared, Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds, Part B, Fifth Edition, John Wiley & Sons, U.S.A, p. 38, ISBN: 978-0-471-16392-3.
- [75] VAN DER POEL, H., VAN KOTEN, G., VRIEZE, K, 1980, Inorg. Chem., 19, 1145.
- [76] DEMERTZI, D., NICHOLLS, D., 1983, Inorg. Chim. Acta, 73.
- [77] AKYÜZ, S., DAVIS, J.E.D., DEMPSTER, A.B., HOLMES, K.T., 1976, J. Chem. Soc., 1746.
- [78] FERRARO, J. R., 1971, Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds, Plenum Press, New York..
- [79] ALVERDI, V., GIOVAGNINI, L., MARZANO, C., SERAGLIA, R., BETTIO, F., SITRAN, S., GRAZIANI, R., FREGONA, D., 2004, J. Inorg. Biochem., 98, 1117.

- [80] NAKAMOTO, K., 1977, *Infrared, Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds, Part B*, Fifth Edition, John Wiley & Sons, U.S.A, p. 204-210, ISBN: 978-0-471-16392-3.
- [81] PIOVESANA, O., BELLITTO, C., FLAMINI, A., ZANAZZI, P.F., 1979, *Inorg. Chem.*, 18, 2258.
- [82] ADAMS, D.M., CHANDLER, P.J., 1969, *J. Chemical. Soc. A.*, 588.
- [83] NAKAMOTO, K., 1977, *Infrared, Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds, Part B*, Fifth Edition, John Wiley & Sons, U.S.A, p. 184-185, ISBN: 978-0-471-16392-3.
- [84] KALINCSAK, F., PONGOR, G., 2002, *Spectrochim. Acta Part A*, 58, 99–1011.
- [85] OAKES, R.E., BELL, S.E.J., BENKOVA, Z., SADLEJ, A.J., 2004, *J. Comput. Chem.* 26, 154.
- [86] BENKOVA, Z., SADLEJ, A.J., OAKES, R.E., BELL, S.E.J., 2004, *J. Comput. Chem.*, 26, 145.

ÖZGEÇMİŞ

25.06.1978 yılı İstanbul doğumluyum. Lisans öğrenimimi 1995-1999 yılları arasında İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde tamamladım. Yüksek lisans öğrenimime 2001 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilimdalı Atom ve Molekül Fiziği Programında başladım. 2003 yılında “Kiyotorfin Dipeptitinin Sıcaklığa Bağlı FT-IR Spektroskopisi ile İncelenmesi” başlıklı yüksek lisans tezimi tamamladım. 2003 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilimdalı Atom ve Molekül Fiziği programında Doktora öğrenimime başladım. 2001 yılından bu yana İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktayım. 1 Temmuz - 23 Eylül 2006 tarihleri arasında “ Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids’te ” teorik olarak çalışmalar yapmak amacıyla burslu olarak olarak üç ay süre ile bulundum.

Yayınlar:

- 1) **A.Yilmaz**, S.Akyüz, 2005, “Theoretical and Experimental Vibrational Spectra of Kyotorpin Dipeptide”, J.Molecular Structure, 744-747, 951-960.
- 2) E. Akalın, **A.Yilmaz**, S. Akyüz, 2005, “Vibrational Analysis of Isonicotinamide”, J. of Molecular Structure, 744-747, p. 881-886.
- 3) Meric Bakiler, Olcay Bolukbasi ve **A. Yilmaz**, 2007, “An experimental and theoretical study of vibrational spectra of picolinamide, nicotinamide, and isonicotinamide” , Journal of Molecular Structure, 826, 6-16.
- 4) **A.Yilmaz**, Olcay Bolukbasi ve Meric Bakiler, “An experimental and theoretical vibrational spectra of isoniyazide”, Journal of Molecular Structure, (Baskıda).
- 5) N.M.AGH-ATABAY, M.TULU, M.Somer, D.Haciu, **A.Yilmaz**, ‘FT-Raman, FT-IR and NMR spectra, vibrational assignments and density functional studies of 1,3-bis(benzimidazol-2-yl)-2-thiapropene ligand and its Zn(II) halide complexes’, Struct Chem, DOI 10.1007/s11224-007-9238-y, (Kabul edildi).