

BAKIR MİNERALLERİNİN FLOTASYONUNDA  
KULLANILAN O-O TİPİ ŞELATLANDIRICI  
KOLEKTÖRLERİN ETKİNLİKLERİ

ADEM NECİP  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
2012

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAKIR MİNERALLERİNİN FLOTASYONUNDA KULLANILAN O-O  
TİPİ ŞELATLANDIRICI KOLEKTÖRLERİN ETKİNLİKLERİ

ADEM NECİP

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI  
PROF. DR. HÜLYA YEKELER

SİVAS  
2012

Bu alışma Cumhuriyet Üniversitesi Fen/Sağlık Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanmış ve jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

ye (Danışman) Prof.Dr. Hülya YEKELER

ye Yrd.Doç. Dr. Dilara zbakır IşIN

ye Yrd.Doç. Dr. Mustafa ELİK

ONAY

Bu tez çalışması, 20/12/2012 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen ve yukarıda imzaları bulunan jüri yeleri tarafından kabul edilmiştir

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr.Mustafa DEğİRMENCİ

Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 24.09.2008 tarihli ve 009 sayılı kararı ile kabul edilen Fen/Sağlık Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

## ÖZET

### BAKIR MİNERALLERİNİN FLOTASYONUNDA KULLANILAN O-O TİPİ ŞELATLANDIRICI KOLEKTÖRLERİN ETKİNLİKLERİ

Adem NECİP

Yüksek Lisans Tezi Kimya Bölümü Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hülya YEKELER

2012, 106 sayfa

Bu çalışmada, bakır minerallerinin flotasyonunda kolektör olarak kullanılan; kupferon ( N-nitrosofenilhidroksilamin), neokupferon  $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin), 2-nitroso -1 -naftol, 2,4-pentandion, oktil hidroksamat ve 2-asetil-asetanalit gibi O-O tipi şelat yapıcı moleküllerin etkinlikleri gaz fazında ve su fazında ( $\epsilon = 74.38$  dir), B3LYP/6-31G\*\* ve B3PW91/LANL2DZ temel setleri kullanılarak incelendi.

Mulliken yükleri, dipol momentleri, HOMO ve LUMO enerjileri hesaplanarak yapı-etkinlik ilişkisi incelendi ve elde edilen bulgular deneysel sonuçlarla karşılaştırılarak kullanılan yöntemin uygulanabilirliği tartışıldı. İncelenen O-O tipi şelatlaştırıcıların etkinlikleri; Oktil hidroksamat > kupferon (N-nitrosofenil hidroksilamin) > 2,4-pentandion > neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) > 2 - nitroso -1-naftol > 2-asetil-asetanalit sıralaması şeklinde bulundu. Yapılan teorik çalışma ise deneysel sonuçların uyum içinde olduğu görüldü.

Anahtar kelimeler: DFT, flotasyon, kolektör, O-O tipi şelatlandırıcı, bakır mineralleri

## ABSTRACT

### THE EFFICIENCIES OF O-O TYPE CHELATING REAGENTS AS COLLECTORS IN THE FLOTATION OF COPPER MINERALS

Adem NECİP

Master of Science Thesis, Department of, Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Hülya YEKELER

2012, 106 pages

In this study, the efficiencies of O-O type chelating reagents, namely, cupferron ( N-nitrosofenil hydroxiamine), neocupferron ( $\alpha$ -naphtholhydroxylamine), 2-nitroso-1-naphthol, 2,4-pentanedione, octyl hydroxamate and 2-acetyl-acetanalide used for copper minerals flotation were investigated at the B3PW91/LANL2DZ and B3LYP/6-31G \*\* levels in the gas phase and in water ( $\epsilon=74.38$  ).

Structure-activity relationships were interpreted in terms of Mulliken charges, dipole moments, HOMO and LUMO energies and the applicability of the methods studied were discussed by comparing our findings with the experimental data in the literature. The reactivity order of the O-O type chelating reagents is found to be octyl hydroxamate > cupferron ( N-nitrosofenil hydroxiamine) > 2,4-pentanedione > neocupferron (  $\alpha$ -naphtholhydroxylamine) > 2 – nitroso -1-naftol > 2-acetyl-acetanalide. Theoretically obtained results are in good agreement with the experimental results.

Key words: DFT, flotation, collector, O-O type chelating agent, copper minerals

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerinden yaralandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hülya YEKELER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ders aşamalarında ve Gaussian programının öğreniminde emeği geçen Sayın Y.Doç.Dr. Nihat KARAKUŞ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca bana destek olan ve tez çalışmamda kullandığım bilgisayarın alınmasındaki katkılarından dolayı aileme teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                                                                      |      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖZET .....                                                                                                                                           | I    |
| ABSTRACT.....                                                                                                                                        | II   |
| TEŞEKKÜR.....                                                                                                                                        | III  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                                                                                                                 | VI   |
| ÇİZELGELER DİZİNİ.....                                                                                                                               | VIII |
| 1. GİRİŞ.....                                                                                                                                        | 1    |
| 1.1 Flotasyonun Gelişimi .....                                                                                                                       | 1    |
| 1.2 Flotasyonun Temeli.....                                                                                                                          | 3    |
| 1.3 Kolektörler .....                                                                                                                                | 4    |
| 1.3.1 S-S Tipi Kolektörler .....                                                                                                                     | 8    |
| 1.3.2 N-O Tipi Kolektörler.....                                                                                                                      | 12   |
| 1.3.3 S-N Tipi Kolektörler .....                                                                                                                     | 13   |
| 1.3.4 O-O Tipi Kolektörler.....                                                                                                                      | 16   |
| 1.3.5 N-N Tipi Kolektörler.....                                                                                                                      | 20   |
| 1.4 Alternatif Flotasyon Yöntemleri ve Uygulamaları .....                                                                                            | 21   |
| 2. YÖNTEM VE TEKNİKLER.....                                                                                                                          | 22   |
| 2.1. Moleküler Orbital (MO) Kuramı .....                                                                                                             | 22   |
| 2.1.1 Yarı-deneyssel (Semiempirical) Moleküler Orbital Yöntemleri .....                                                                              | 25   |
| 2.1.2 Ab Initio Moleküler Orbital Yöntemleri .....                                                                                                   | 25   |
| 2.1.3 Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) .....                                                                                                         | 28   |
| 2.2 Temel setler.....                                                                                                                                | 31   |
| 2.3 Çözücü etkisi.....                                                                                                                               | 33   |
| 2.4 Geometri Optimizasyonu .....                                                                                                                     | 37   |
| 2.5 Frekans hesaplamaları.....                                                                                                                       | 40   |
| 2.6 Bu Çalışmanın Amacı ve Kapsamı .....                                                                                                             | 40   |
| 3. BULGULAR.....                                                                                                                                     | 42   |
| 3.1 Bu Çalışmada İncelenen Yapılar.....                                                                                                              | 42   |
| 3.2 Gaz ve Çözücü ( $\epsilon = 74.38$ ) Fazlarda Şelatlandırıcı ve $\text{Cu}^{+2}$ Kompleks Bileşikleri İçin Elde Edilen Bulgular .....            | 54   |
| 3.2.1 Gaz ve Çözücü Fazında Kupferon ( N-nitrosofenilhidroksilamin) Anyonu İçin Elde Edilen Bulgular .....                                           | 54   |
| 3.2.2 Gaz ve Çözücü ( $\epsilon = 74.38$ ) Fazlarda Cu-Kupferon ( N-nitrosofenil hidroksilamin) İçin Elde Edilen Bulgular .....                      | 55   |
| 3.2.3 Gaz Fazında Neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) Anyonu İçin Elde Edilen Bulgular .....                                         | 57   |
| 3.2.4 Gaz ve Çözücü ( $\epsilon = 74.38$ ) Fazlarda Cu-Neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) Kompleksi İçin Elde Edilen Bulgular ..... | 58   |
| 3.2.5 Gaz Fazında 2-nitroso-1-naftol Anyonu İçin Elde Edilen Bulgular.....                                                                           | 60   |
| 3.2.6 Gaz ve Çözücü ( $\epsilon = 74.38$ ) Fazlarda Cu-2-nitroso-1-naftol Kompleksi İçin Elde Edilen Bulgular .....                                  | 62   |
| 3.2.7 Gaz Fazında 2,4-Pentandion Anyonu İçin Elde Edilen Bulgular.....                                                                               | 64   |
| 3.2.8 Gaz ve Çözücü( $\epsilon = 74.38$ ) Fazlarda Cu-2,4-Pentandion Kompleksi İçin Elde Edilen Bulgular .....                                       | 65   |



|                                                                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.9 Gaz ve Çözücü Fazında Oktil Hidroksamat Anyonu İçin Elde Edilen Bulgular.....                                                                         | 67 |
| 3.2.10 Gaz ve Çözücü ( $\epsilon = 74.38$ ) Fazlarda Cu- Oktil Hidroksamat Kompleksi İçin Elde Edilen Bulgular .....                                        | 68 |
| 3.2.11 Gaz ve Çözünürlük Fazında 2-Asetil-Asetanalit Anyonu İçin Elde Edilen Bulgular.....                                                                  | 70 |
| 3.2.12 Gaz ve Çözücü ( $\epsilon = 74.38$ ) Fazlarda Cu-2-Asetil-asetanalit Kompleksi İçin Elde Edilen Bulgular .....                                       | 72 |
| 3.3 İncelenen Flotasyon Moleküllerinin Optimize Geometrilerinin Gaz Fazında ve B3PW91/LANL2DZ Temel Seti Kullanılarak Elde Edilen HOMO- LUMO Çizimleri..... | 74 |
| 3.3.1 Kupferon ( N-nitrosofenilhidroksilamin) HOMO- LUMO Çizimi.....                                                                                        | 74 |
| 3.3.2 Neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) HOMO-LUMO Çizimi.....                                                                             | 75 |
| 3.3.3 2-Nitroso-1-Naftol HOMO- LUMO Çizimi.....                                                                                                             | 76 |
| 3.3.4 2,4-Pentandion HOMO- LUMO Çizimi .....                                                                                                                | 77 |
| 3.3.5 Oktil Hidroksamat HOMO- LUMO Çizimi .....                                                                                                             | 78 |
| 3.3.6 2-Asetil-asetanalit HOMO- LUMO Çizimi .....                                                                                                           | 79 |
| 4.TARTIŞMA VE SONUÇ .....                                                                                                                                   | 80 |
| 5. KAYNAKÇA.....                                                                                                                                            | 88 |
| 6. ÖZGEÇMİŞ .....                                                                                                                                           | 93 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1 N-O Tipi kolektör .....                                                                  | 6  |
| Şekil 1.2 N-S Tipi kolektör.....                                                                   | 6  |
| Şekil 1.3 O-O Tipi kolektör .....                                                                  | 7  |
| Şekil 1.4 N-N Tipi kolektör .....                                                                  | 7  |
| Şekil 1.5 S-S Tipi kolektör .....                                                                  | 8  |
| Şekil 1.6 Ksantat.....                                                                             | 9  |
| Şekil 1.7 Dialkil monotiyo fosfat.....                                                             | 10 |
| Şekil 1.8 Diaril monotiyo fosfat .....                                                             | 10 |
| Şekil 1.9 Etoksi karbonil alkil tiyoüre .....                                                      | 11 |
| Şekil 1.10 Potasyum etil ksantat.....                                                              | 12 |
| Şekil 1.11 Feniltiyodontoik asit.....                                                              | 12 |
| Şekil 1.12 $\alpha$ -Benzinoksim.....                                                              | 13 |
| Şekil 1.13 Difeniltiyokarbazit.....                                                                | 14 |
| Şekil 1.14 Feniltiyoüre.....                                                                       | 14 |
| Şekil 1.15 Rodanin.....                                                                            | 15 |
| Şekil 1.16 Kupferon ( N-nitrosofenilhidroksilamin) .....                                           | 16 |
| Şekil 1.17 Neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) .....                               | 17 |
| Şekil 1.18 2-Nitroso-1-naftol.....                                                                 | 17 |
| Şekil 1.19 2,4-Pentandion.....                                                                     | 18 |
| Şekil 1.20 Oktil hidroksammat .....                                                                | 18 |
| Şekil 1.21 2-Asetil-asetanalit.....                                                                | 19 |
| Şekil 1.22 Dimetilglioksim .....                                                                   | 20 |
| Şekil 1.23 Dietilentriamin.....                                                                    | 20 |
| Şekil 2.1 Çözücü içerisinde tanımlanan moleküler yüzey ve kovuk .....                              | 34 |
| Şekil 2.2 Onsager tepkime alan modeli .....                                                        | 34 |
| Şekil 2.3 Tomassi' i Polarize continuum model (PCM).....                                           | 35 |
| Şekil 2.4 Isodensity PCM (IPCM).....                                                               | 36 |
| Şekil 2.5 Self-Consistent Isodensity PCM (SCIPCM) .....                                            | 36 |
| Şekil 2.6 Potansiyel enerji yüzeyi.....                                                            | 37 |
| Şekil 2.7 Potansiyel enerji yüzeyindeki saddle (eyer) noktası.....                                 | 38 |
| Şekil 2.8 İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye<br>bağımlılığı..... | 39 |
| Şekil 3.1 Kupferon ( N-nitrosofenilhidroksilamin) .....                                            | 43 |
| Şekil 3.2 Kupferon ( N-nitrosofenilhidroksilamin) anyonu.....                                      | 43 |
| Şekil 3.3 Cu- Kupferon (N-nitrosofenilhidroksilamin) kompleksi.....                                | 44 |
| Şekil 3.4 Neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) .....                                | 45 |
| Şekil 3.5 Neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) anyonu.....                          | 45 |
| Şekil 3.6 Cu- Neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) kompleksi.....                   | 46 |
| Şekil 3.7 2-nitroso-1-naftol.....                                                                  | 47 |
| Şekil 3.8 2-nitroso-1-naftol anyonu .....                                                          | 47 |
| Şekil 3.9 Cu-2-nitroso-1-naftol kompleksi .....                                                    | 48 |
| Şekil 3.10 2,4-Pentandion.....                                                                     | 48 |
| Şekil 3.11 2,4-Pentandion anyonu .....                                                             | 49 |
| Şekil 3.12 Cu-2,4-Pentandion kompleksi .....                                                       | 49 |
| Şekil 3.13 Oktil hidroksammat .....                                                                | 50 |

|                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.14 Oktil hidroksamat anyonu .....                                 | 50 |
| Şekil 3.15 Cu- Oktil hidroksamat kompleksi.....                           | 51 |
| Şekil 3.16 2-Asetil-asetanalit.....                                       | 52 |
| Şekil 3.17 2-Asetil-asetanalit anyonu .....                               | 52 |
| Şekil 3.18 Cu-2-Asetil-asetanalit kompleksi .....                         | 53 |
| Şekil 3.19 Kupferon ( <i>N</i> -nitrosofenilhidroksilamin) HOMO .....     | 74 |
| Şekil 3.20 Kupferon ( <i>N</i> -nitrosofenilhidroksilamin) LUMO.....      | 74 |
| Şekil 3.21 Neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) HOMO ..... | 75 |
| Şekil 3.22 Neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) LUMO ..... | 75 |
| Şekil 3.23 2-nitroso-1-naftol HOMO.....                                   | 76 |
| Şekil 3.24 2-nitroso-1-naftol LUMO .....                                  | 76 |
| Şekil 3.25 2,4-Pentandion HOMO.....                                       | 77 |
| Şekil 3.26 2,4-Pentandion LUMO .....                                      | 77 |
| Şekil 3.27 Oktil hidroksamat HOMO .....                                   | 78 |
| Şekil 3.28 Oktil hidroksamat LUMO .....                                   | 78 |
| Şekil 3.29 2-Asetil-asetanalit HOMO.....                                  | 79 |
| Şekil 3.30 2-Asetil-asetanalit LUMO .....                                 | 79 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 3.1 Kupferon ( <i>N</i> -nitrosofenilhidroksilamin) anyonuna ait yapısal parametreler.....                                            | 54 |
| Çizelge 3.2 Kupferon ( <i>N</i> -nitrosofenilhidroksilamin) anyonuna ait Mulliken yükleri .....                                               | 54 |
| Çizelge 3.3 Kupferon ( <i>N</i> -nitrosofenilhidroksilamin) anyonuna ait ZPE,ΔE, ΔH, ΔG, HOMO-LUMO enerji değerleri ve dipol momentleri ..... | 55 |
| Çizelge 3.4 Cu-Kupferon (N-nitrosofenilhidroksilamin) kompleksine ait yapısal parametreler .....                                              | 55 |
| Çizelge 3.5 Cu-Kupferon ( <i>N</i> -nitrosofenilhidroksilamin) kompleksine ait Mulliken yükleri.....                                          | 56 |
| Çizelge 3.6 Cu-Kupferon(N-nitrosofenilhidroksilamin) kompleksine ait ZPE, ΔE, ΔH, ΔG değerleri ve dipol momentleri .....                      | 57 |
| Çizelge 3.7 Neokupferon ( α-naftilnitrosohidroksilamin) anyonuna ait yapısal parametreler.....                                                | 57 |
| Çizelge 3.8 Neokupferon ( α-naftilnitrosohidroksilamin) anyonuna ait Mulliken yükleri .....                                                   | 58 |
| Çizelge 3.9 Neokupferon ( α-naftilnitrosohidroksilamin) anyonuna ait ZPE,ΔE, ΔH, ΔG, HOMO-LUMO enerji değerleri ve dipol momentleri.....      | 58 |
| Çizelge 3.10 Cu-Neokupferon ( α-naftilnitrosohidroksilamin) kompleksine ait yapısal parametreler .....                                        | 58 |
| Çizelge 3.11 Cu-Neokupferon ( α-naftilnitrosohidroksilamin) kompleksine ait Mulliken yükleri.....                                             | 60 |
| Çizelge 3.12 Cu-Neokupferon ( α-naftilnitrosohidroksilamin) kompleksine ait ZPE, ΔE, ΔH, ΔG değerleri ve dipol momentleri .....               | 60 |
| Çizelge 3.13 2-nitroso-1-naftol anyonuna ait yapısal parametreler .....                                                                       | 60 |
| Çizelge 3.14 2-nitroso-1-naftol anyonuna ait Mulliken yükleri.....                                                                            | 61 |
| Çizelge 3.15 2-nitroso-1-naftol anyonuna ait ZPE,ΔE, ΔH, ΔG, HOMO-LUMO enerji değerleri ve dipol momentleri .....                             | 61 |
| Çizelge 3.16 Cu-2-nitroso-1-naftol kompleksine ait yapısal parametreler .....                                                                 | 62 |
| Çizelge 3.17 Cu-2-nitroso-1-naftol kompleksine ait Mulliken yükleri.....                                                                      | 64 |
| Çizelge 3.18 Cu-2-nitroso-1-naftol kompleksine ait ZPE, ΔE, ΔH, ΔG değerleri ve dipol momentleri .....                                        | 64 |
| Çizelge 3.19 2,4-Pentandion anyonuna ait yapısal parametreler .....                                                                           | 64 |
| Çizelge 3.20 2,4-Pentandion anyonuna ait Mulliken yükleri.....                                                                                | 65 |
| Çizelge 3.21 2,4-Pentandion anyonuna ait ZPE,ΔE, ΔH, ΔG, HOMO-LUMO enerji değerleri ve dipol momentleri .....                                 | 65 |
| Çizelge 3.22 Cu-2,4 Pentandion kompleksine ait yapısal parametreler.....                                                                      | 65 |
| Çizelge 3.23 Cu-2,4-Pentandion kompleksine ait Mulliken yükleri.....                                                                          | 66 |
| Çizelge 3.24 Cu-2,4-Pentandion kompleksine ait ZPE, ΔE, ΔH, ΔG değerleri ve dipol momentleri .....                                            | 67 |
| Çizelge 3.25 Oktil hidroksamat anyonuna ait yapısal parametreler .....                                                                        | 67 |
| Çizelge 3.26 Oktil hidroksamat anyonuna ait Mulliken yükleri .....                                                                            | 68 |
| Çizelge 3.27 Oktil hidroksamat anyonuna ait ZPE,ΔE, ΔH, ΔG, HOMO-LUMO enerji değerleri ve dipol momentleri .....                              | 68 |
| Çizelge 3.28 Cu-Oktil hidroksamat kompleksine ait yapısal parametreler.....                                                                   | 68 |

|                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 3.29 Cu-Oktıl hidroksammat kompleksine ait Mulliken yükleri .....                                                                      | 70 |
| Çizelge 3.30 Cu-Oktıl hidroksammat kompleksine ait ZPE, $\Delta E$ , $\Delta H$ , $\Delta G$ değerleri ve dipol momentleri .....               | 70 |
| Çizelge 3.31 2-Asetil-asetanalit anyonuna ait yapısal parametreler .....                                                                       | 70 |
| Çizelge 3.32 2-Asetil-asetanalit anyonuna ait Mulliken yükleri.....                                                                            | 71 |
| Çizelge 3.33 2-Asetil-asetanalit anyonuna ait ZPE, $\Delta E$ , $\Delta H$ , $\Delta G$ , HOMO-LUMO enerji değerleri ve dipol momentleri ..... | 72 |
| Çizelge 3.34 Cu-2-Asetil-asetanalit kompleksine ait yapısal parametreler .....                                                                 | 72 |
| Çizelge 3.35 Cu-2-Asetil-asetanalit kompleksine ait Mulliken yükleri.....                                                                      | 73 |
| Çizelge 3.36 Cu-2-Asetil-asetanalit kompleksine ait ZPE, $\Delta E$ , $\Delta H$ , $\Delta G$ değerleri ve dipol momentleri .....              | 73 |

## 1.GİRİŞ

Flotasyon, gravimetrik yöntemlerle zenginleştirilmesi mümkün olmayan çok ince boyutlu cevherlerin zenginleştirilmesinde kullanılan kimyasal bir ayırma yöntemidir. Bu yöntemde, tanelerin farklı yüzey özelliklerinden ve pulp içerisinde oluşturulan hava kabarcıklarından faydalanılır. Tanelerinin birbirinden ayrılması; hava kabarcığı ile temas eden tanelerin (hidrofoblar) yukarıya doğru, temas edemeyen tanelerin (hidrofiller) ise aşağıya doğru hareketi ile sağlanır (Hacıfazlıoğlu 2007). Başka bir ifade ile flotasyon, cevherleri yüzdürme yoluyla zenginleştirme yöntemidir. Flotasyon, gravite vb. yöntemlerle zenginleştirilmeleri mümkün olmayan, pek çok düşük tenörlü veya karmaşık yapılu cevher yatağının işletilmesinde kullanılarak; madencilik endüstrisinin gelişmesine önemli katkılar sağlamıştır. Günümüzde bakır, çinko, kurşun, gümüş gibi metallerin dünya ihtiyacının büyük bir bölümü flotasyon ile elde edilmektedir (Atak, 1990). Flotasyon verimliliğinde pH, besleme hızı, tane boyutu, kullanılan kimyasallar, cevher ve mineral özellikleri vb. parametreler oldukça etkindirler (Arbiter ve Harris, 1962; Brooks ve Fleming, 1989).

Flotasyon yöntemini oluşturan fiziksel olaylar şunlardır: İnce öğütülmüş bir cevherin su ile karışması sonucu meydana gelen pulpa hava kabarcıkları (köpükler) sokulursa, bazı mineral taneleri hava kabarcıklarına yapışırlar, diğer mineraller ise bu özelliği göstermez ve su içinde oldukları gibi kalırlar. Pulpun içinde yukarıya doğru çıkan hava kabarcıkları kendilerine yapışan mineralleri de yukarıya çıkarırlar. Bu köpük tabakası uygun bir araç ile toplanır. Toplanan köpüğe flotasyon konsantresi denir. Cevherin durumuna göre bir veya birkaç konsantre elde edilebilir.

### 1.1 Flotasyonun Gelişimi

Flotasyona ait ilk önemli buluş 1902 yılında Froment tarafından yapılmıştır. Bu keşif, yağlanmış sülfür minerali tanelerinin, su içinde meydana getirilen gaz kabarcıklarına yapışıp suyun yüzeyine çıkmasından bahsetmektedir. Bu olay, aynı yıl İngiltere’de Delprat tarafından da tespit edilmiş ve pulpun içinde sülfirik asitin kireç taşına etkisiyle meydana gelen gaz

kabarcıklarından yararlanma fikrini ortaya çıkarmıştır. Ancak bu buluşlar endüstriyel açıdan önemli bir sonuç vermemiştir. 1906'da Sulman, Picard ve Ballot, hava kabarcıklarının pulpun kuvvetli ajitasyonu ile meydana getirilebileceğini ve cevher miktarının %1'ini geçmeyecek kadar az yağ kullanmakla flotasyon yapılabileceğini göstermişlerdir. Bu prensiplere dayanan ilk flotasyon makinesi 1910 yılında T.J.Hoover tarafından yapılmış ve 1912-1925 yıllarında önce Avustralya sonra Amerika'da flotasyon sanayisinde başarıyla uygulanmıştır. 1924 yılına kadar flotasyon yöntemi sadece yağ kullanarak, bütün sülfür minerallerini beraberce asitli ortamda yüzdürmekten ileri gidememiştir. Keller ilk defa 1924'de flotasyonda ksantat kullanmıştır. Böylece yağ flotasyonundan kimyasal flotasyona geçilmiştir. Organik ve inorganik kimyasal reaktiflerin kullanılmasıyla, flotasyonda büyük gelişmeler elde edilmiş ve bu yöntem sülfürlü cevherlerde olduğu gibi, diğer cevherlerinde önemli bir kısmına uygulanabilecek hale getirilmiştir.

Flotasyon işleminin gerçekleştirildiği ilk makineler olan mekanik hücreler, cevher zenginleştirmede 1920'li yıllardan beri kullanılmaktadır. Ancak, bu uygulamada tane boyutunun inceliğiyle bu makinelerden yüksek verimli ve yüksek tenörlü konsantreler üretmek neredeyse imkânsızdır. Bu makinelerde üretilen hava kabarcıklarının sayısının az ve boyutunun büyük olması nedeniyle taneciklerin kabarcıklarla çarpışma ve kabarcığa yapışma olasılığı çok düşüktür. Ayrıca, çok ince cevherlerin artan yüzey alanları nedeniyle flotasyonda hem reaktif tüketimi hem de su ile konsantreye gang taşınımı artmaktadır. Yukarıda bahsedilen sakıncaları ortadan kaldırmak ve daha düşük maliyetle daha seçimli konsantreler üretebilmek amacıyla son 40 yıl içerisinde farklı prensiplerle çalışan 100'ün üzerinde flotasyon hücresi geliştirilmiştir.

Yeni geliştirilen bu flotasyon aygıtlarının, “çok sayıda ve çok ince boyutta kabarcık üretebilme” gibi bir ortak özelliği bulunmaktadır. Bu yüzden, bu makinelerde yapılan flotasyona çoğu zaman “mikro kabarcık flotasyonu” da denilmektedir. Bilindiği gibi flotasyonda kabarcık sayısının artırılması ve boyutunun küçültülmesi ile hem verim artmakta hem de çok ince boyutlu taneler daha etkili bir şekilde zenginleştirilebilmektedir.

Madencilikte yüksek tenörlü cevher yataklarının tükenmesi sonucunda; tane boyutu çok ince olan cevherleri işleme zorunluluğu flotasyon teknolojisinin gelişmesinde öncü olmuştur (Hacıfazlıoğlu 2007).

Moleküler yapı-aktiflik ilişkisinin incelenmesi, kimyasalın kullanıma potansiyelinin belirlenmesinde önemli bir seçenektir. Moleküler Orbital (MO) hesaplamaları kullanılarak yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar, yeni kimyasal yapıların sentezinde ve araştırılmasında önemli bir ilerlemeye neden olmuş ve flotasyon kimyasının anlaşılmasına önemli katkılar sağlamıştır (Pradip,1988).

## 1.2 Flotasyonun Temeli

Flotasyonda meydana gelen olaylar fiziksel kimya ve kolloid kimyası alanına girer. Yüzey etkileşmelerinin flotasyona uygun hale gelmesi için çeşitli flotasyon reaktifleri kullanılır.

Köpük oluşturma, havanın su içinde dağılıp oldukça dayanıklı bir durumda kabarcıklar meydana getirmesidir. Havanın su içinde dağılması mekanik ajitasyonla veya basınçlı hava vermekle oluşturulur. Dayanıklılık, elastikiyet, kabarcıkların büyüklüğü, sık veya seyrek oluşu ve köpük özellikleri suda, yüzeye etki eden cinsten maddelerin bulunmasıyla ilgilidir. Yüzeye etki eden maddeler, suya az miktarda karıştırıldıkları zaman suyun yüzey gerilimini değiştiren maddelerdir. Bu maddeler su yüzeyinde adsorbe olurlar ve bu maddelerin hava-su ara yüzeyinde bulunmaları köpüğe elastikiyet ve dayanıklılık verir. Flotasyonda minerallerin hava kabarcıklarına tutunarak yüzeye çıkmaları sağlandığı için, oluşan köpüklerin dayanıklı olması gerekir. Hava ile su arasındaki yüzey gerilimi fazla olduğu için ( $7.2 \cdot 10^{-4} \text{ Nm}^{-1}$ ) bu dayanıklılık yüzey aktif bazı kimyasalların ortama eklenmesiyle sağlanır. Bunun için kullanılan kimyasallara köpürtücü denir.

Flotasyon reaktifleri işlevlerine göre beş sınıfta toplanır: Kolektörler, depresantlar, aktivatörler, düzenleyiciler ve köpürtücüler. Kolektörler; katı-sıvı arayüzeylerinde adsorplanan amfifilik bileşiklerdir. Böylece çözücü yüzeylerinin ıslanılabilirliğini etkilerler. Aktivatörler; kolektörlerle etkileşmeyen türde özel minerallerin üzerinde kolektörlerin adsorpsiyonuna



yardımcı olarak flotasyonda kullanılan kimyasal reaktiflerdir. Aktivatörler olmadan bu minerallere kolektörler tutunamazlar.

Flotasyon reaktifleri konusundaki çalışmalar, araştırmacıları katı partiküllerin hidrofobikliğini arttıran yüzey aktif kimyasalları (kolektörler) ve katı yüzeylerinin suyla etkileşimini arttıran (depresantlar) yüzey aktif kimyasalları geliştirmeye yönlendirmiştir. Marabini ve çalışma arkadaşları, birçok şelat yapıcı molekülleri sentezlediler ve bu molekülleri, molekül yapısının kolektör özelliklerine etkisini incelemek için birçok flotasyon çalışmalarında kullandılar (Marabini, 1988). Elde edilen sonuçlar; alifatik-aromatik yapıdaki şelat yapıcı moleküllerin, iyi kolektör özelliğine sahip olduğu ve bu moleküllerin dizaynında; benzen halkasına para konumunda bağlı alkil (-R) ve alkoksi (-OR) gruplarının olması gerektiği gibi bazı yapısal özelliklerin göz önünde bulundurulması gerektiğini göstermiştir. Ayrıca şelat yapıcı molekülün işlevsel gruplarında, yüzeydeki metal atomlarıyla etkileşen N, O, S ve P gibi elektron alış-verişini kolaylaştıracak atomların bulunmasının önemli bir etken olduğu sonucuna varılmıştır (Paradip, 1997).

### 1.3 Kolektörler

Kolektör, mineral yüzeyine bağlanarak yüzeyi hidrofobik yapan ve mineralin hava kabarcığına yapışmasını sağlayan kimyasal maddedir. Kolektörlerin büyük bir bölümünü organik bileşikler oluşturmaktadır. Kolektörler katyonik veya anyonik karakterli olabilirler.

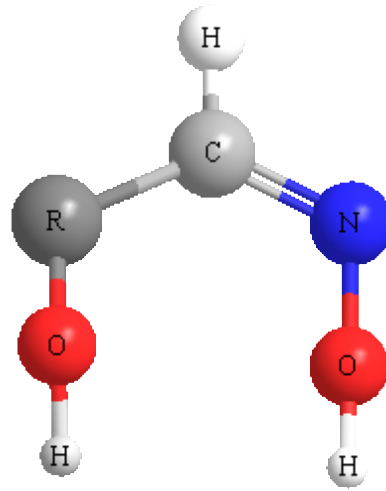
Flotasyonda amaç, bir ya da daha fazla mineralin seçici olarak diğer minerallerden ayrılması olduğundan (Fayed, 1997, Yekeler, 2008,), kolektörlerin seçici olarak bazı mineral yüzeylerine tutunmaları gerekir. Kolektörlerin seçicilikleri aktivatör (canlandırıcı) ve depresant (bastırıcı) denilen bazı düzenleyici maddelerle belirlenir. Kolektör olarak kullanılan bazı kimyasallar başka minerallerin flotasyonunda aynı özelliği göstermeyebilir. Ya da, bir mineral için aktivatör olarak kullanılan bir madde, başka bir mineral için depresant gibi davranabilir. Dolayısıyla, her bir kimyasalın pek çok mineral için etkinliğinin ve seçiciliğinin çok iyi bilinmesi gerekir. Flotasyon

kolektörlerinin çoğu şelat oluşturan bileşiklerdir. Şelat oluşturan organik bileşikler metal iyonlarına karşı oldukça seçicidir. Özellikle flotasyon kolektörleri olarak etkinlikleri önemlidir (Ackerman ve ark.,1999).

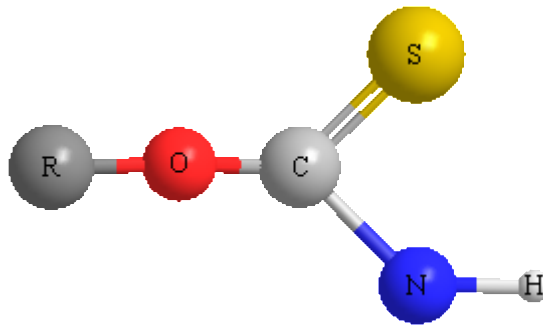
Bir bileşiğin metalle şelat oluşturabilmesi için uygun işlevsel gruba sahip olması gerekir ve bu işlevsel grubun oluşturduğu şelat kapalı halka yapısında geometriye sahip olmalıdır (Somasundaran ve Nagaraj, 1984). Güçlü metal ve mineral seçiciliğine sahip ve çok iyi kolektör özelliği olan yeni kimyasal reaktiflerin araştırılmasında, flotasyon araştırmacıları, metallerle şelat oluşturan organik reaktiflerin seçiciliklerinin ve etkinliklerinin çok iyi olduğunu bulmuşlardır. Kolektör kimyasındaki gelişmelerin büyük çoğunluğu, şelat oluşturmak için gerekli iki tane elektron verici atoma sahip işlevsel grup içeren reaktiflerin bulunması yönündedir (Raghavan S. ve Fuerstenau D.W., 1975, Natarajan R. ve Fuerstenau D.W., 1983).

Şelat tipi kolektör molekülleri S, N, O ve daha az yaygın olarak P gibi, ligant atomlarını içeren atomlara sahip olmalıdır. Bu işlevsel gruplar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar olabilir. Bazik bir grup, metal ile etkileşebilmek için yalın bir çift elektron taşımalıdır. İşlevsel grubu bazik olan önemli yapılar şunlardır:  $-NH_2$  (amin),  $=NH$  (imin),  $-N=$  (heterohalka azotu),  $C=O$  (karbonil),  $-O-$  (eter),  $=N-OH$  (oksim),  $-OH$  (alifatik alkol),  $-S-$  (tiyoeter). İşlevsel grubu asidik olan gruplar şunlardır:  $-COOH$  (karboksilik),  $-SO_3H$  (sülfonik),  $-PO(OH)_2$  (fosfirik),  $-OH$  (enol),  $=N-OH$  (oksim) ve  $-SH$  (tiyoenolik) (Fuerstenau D.W ve Herrana-Urbina,1998).

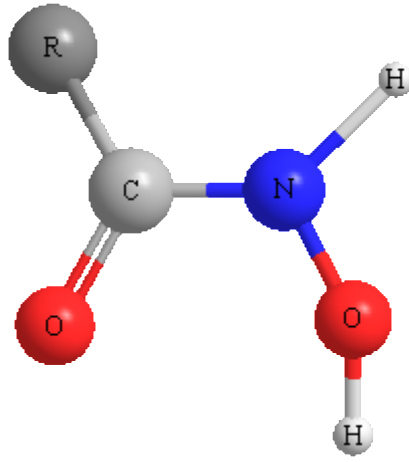
Şelatlaşma reaktifleri, şelat halkasının kapanmasını ve metal katyonuna bağlanmayı sağlayan elektron verici atomun türüne göre de sınıflandırılabilirler. S-S, S-N, N-N, N-O ve O-O gibi iki dişli ligandlar sıklıkla kolektör olarak kullanılırlar (Klimpel,1993). Bu tip ligantlara örnekler aşağıda gösterilmiştir.



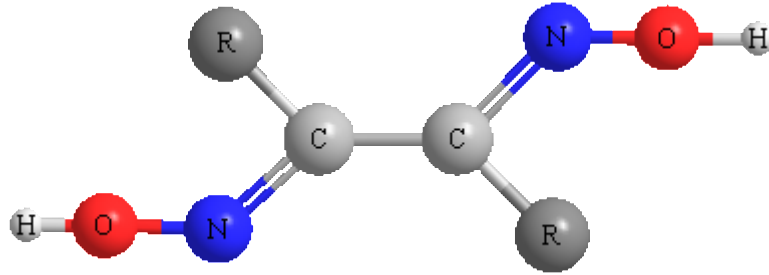
Şekil 1.1 N-O Tipi kolektör



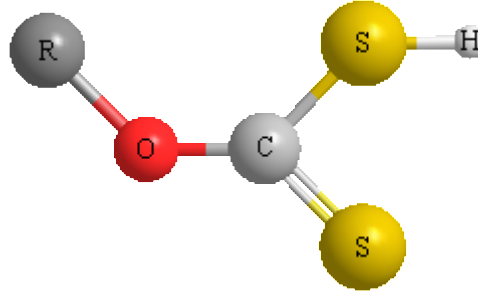
Şekil 1.2 N-S Tipi kolektör



Şekil 1.3 O-O Tipi kolektör



Şekil 1.4 N-N Tipi kolektör



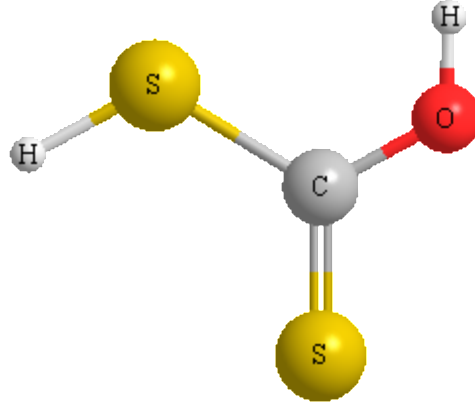
Şekil 1.5 S-S Tipi kolektör

Şelatlaşma tepkimelerinde kullanılan reaktifler seçici ve yüksek kararlılıkları olan yapılardır. Onların yüksek kararlılıkları ve seçiciliği elektronik ve sterik faktörlere bağlıdır. Bir mineralin flotasyonunda kullanılacak şelatlaşma reaktifinin türü, o metale karşı reaktifin seçiciliği ile belirlenir. Şelatlaşma reaktifleri çok fazla hidrofob olmasına rağmen, bu flotasyonu sağlamak için yeterli değildir. Bu kimyasalların belirlenmesinde en önemli faktör, seçiciliğin ve yüksek geri kazanımın sağlanması gibi görünse de, günümüzde mineral endüstrisinde ve teknolojiye yaşanan gelişmeler, çevresel faktörler de seçicilik kadar önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Günümüzde, modern flotasyon uygulamalarında hem inorganik hem de organik reaktifler kullanılmaktadır (Fuerstenau, 2000).

#### 1.3.1 S-S Tipi Kolektörler

Tiyo kolektörleri, sülfür minerallerinin flotasyonla geri kazanımını artırmak için kullanılır. Ksantat, ditiyofosfat, tiyonokarbamat, ksantojen esteri gibi kolektörler en yaygın kullanılanlarıdır. Ksantat güçlü ve genellikle fiyatı düşük bir kolektördür. Bununla birlikte düşük seçiciliği ve kolay bozunması alternatif kolektörler aramayı kaçınılmaz kılmıştır. Tiyo kolektörleri, sülfür minerallerine karşı güçlü bir ilgiye sahip yüzey aktif moleküllerdir. Çünkü kükürt atomu karbona ya da fosfora oksijenden daha iyi bağlanır. Günümüzde, sülfür minerallerinin flotasyonu için yaygın olarak kullanılan ve en çok bilinen

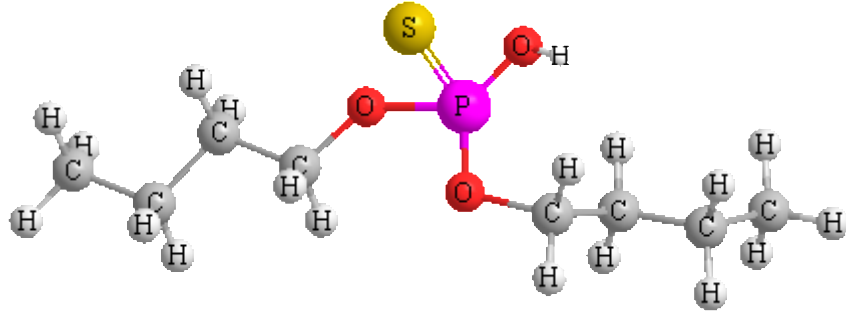
tiyo kolektörü ksantattır (ya da ditiyokarbonat). Bu kolektör iki dişli S-S şelat tipi bir kolektördür.



Şekil 1.6 Ksantat

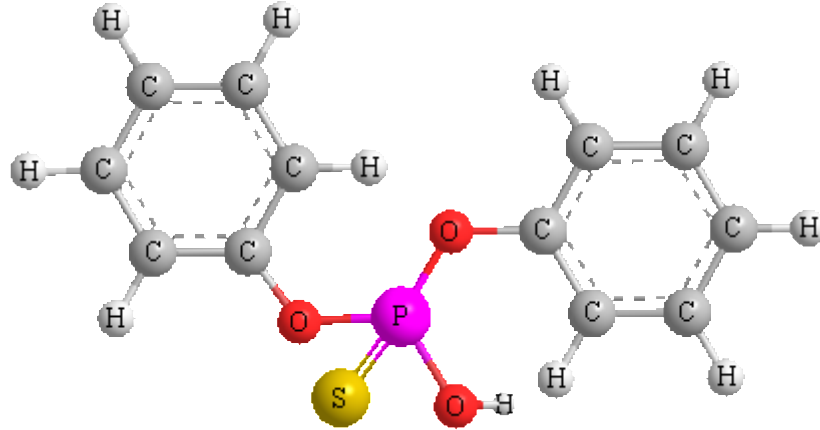
Ksantatlar, sülfür flotasyonunda kullanılan kolektörlerin %70-80'ini oluştururlar. Yükseltgendiklerinde disülfürlere dönüşürler. Kolektör olarak ksantat kullanıldığında oluşan ürüne diksantojen denir. Ayrıca sentetik olarak üretilen diksantojenler de önemli kolektörlerdendir. Sülfür minerallerinin flotasyonunda kullanılan diğer önemli ticari tiyol kolektörleri; tiyokarbamatlar, merkaptanlar, tiyoüreler ve merkaptobenzotiyazollardır. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Dialkil monotiyofosfat bakır ve altın cevherlerinde kullanılır, altın flotasyonunu sağlar.



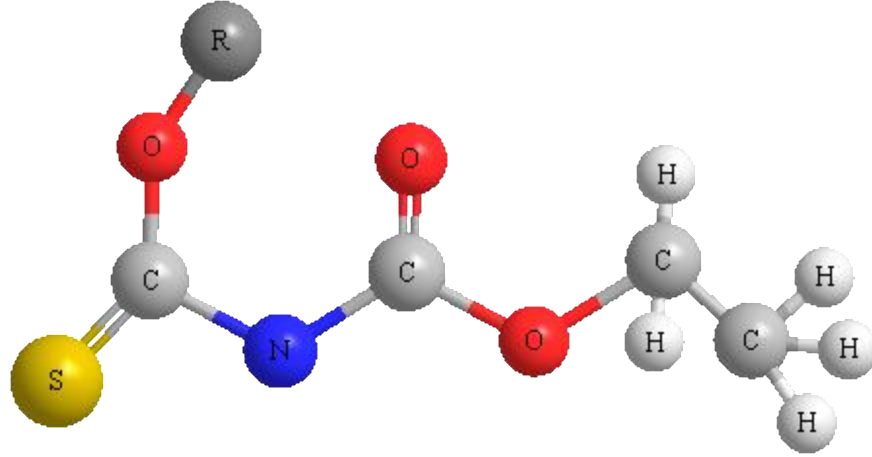
Şekil 1.7 Dialkil monotiyofosfat

Diaril monotiyofosfat bakır ve altın cevherlerinde kullanılır, altın flotasyonu sağlar.



Şekil 1.8 Diaril monotiyofosfat

Etoksi karbonil alkil tiyoüre bakır sülfürler ve değerli metallerin flotasyonunda kullanılır.

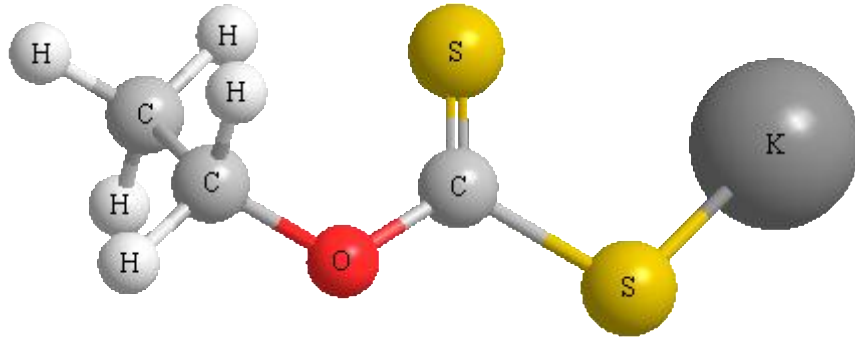


Şekil 1.9 Etoksi karbonil alkil tiyoüre

Kolektör türünün seçimi sülfür minerallerinin flotasyon performansında önemli etkilere sahiptir. Kolektörler iki grupta sınıflandırılabilir; suda çözünmeyen yüksüz kolektörler ve suda çözünen yüklü kolektörler. Suda çözünmeyen yüklü kolektörlere tiyonokarbamatlar ve dialkil sülfürler örnektir ve flotasyon pulpunun doğal pH'ında etkinlikleri en iyidir. Bu hidrofobik kolektörler kalkopirit, molibdenit, pentlandit ve serbest altın gibi doğal olarak yüzen minerallerin flotasyonunda kullanılır ve az miktarda kolektör eklenmesiyle optimum flotasyon sağlanır (Klimpel, 1999).

Bakır şelatları oluşturduğu bilinen merkaptobenzol türevleri, piridin atık olduğu Cu-Pb-Zn sülfür cevheri flotasyonunda kalkopirite karşı seçiciliği olan yeni kolektörler olarak keşfedilmiştir (Marabini, 1993). Bu şelatlaşma reaktifleri, karbon atomuna bağlanmış S ve N atomlarıyla bakır yüzeyine bağlanarak sülfür mineralleriyle 4'lü bakır şelatı oluştururlar. Ortamdaki piritle etkileşmediği, yalnızca bakır sülfüre karşı seçici olduğu bulunan diğer iki dişli liganlar ise süstitüe tiyoürelerdir (Ackerman, 1999).

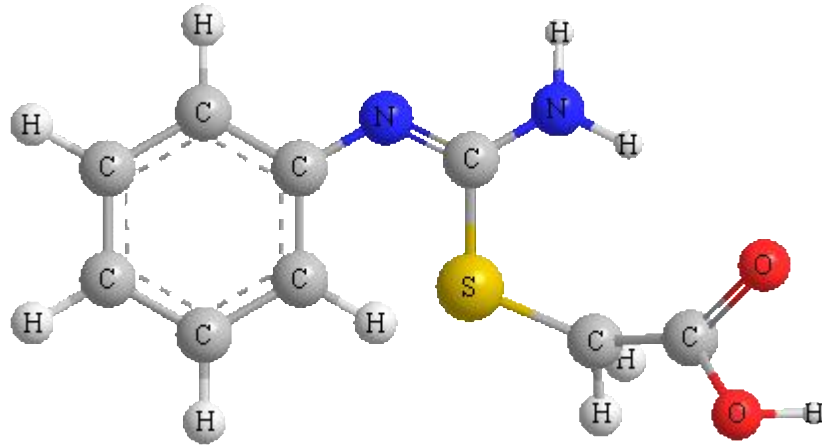




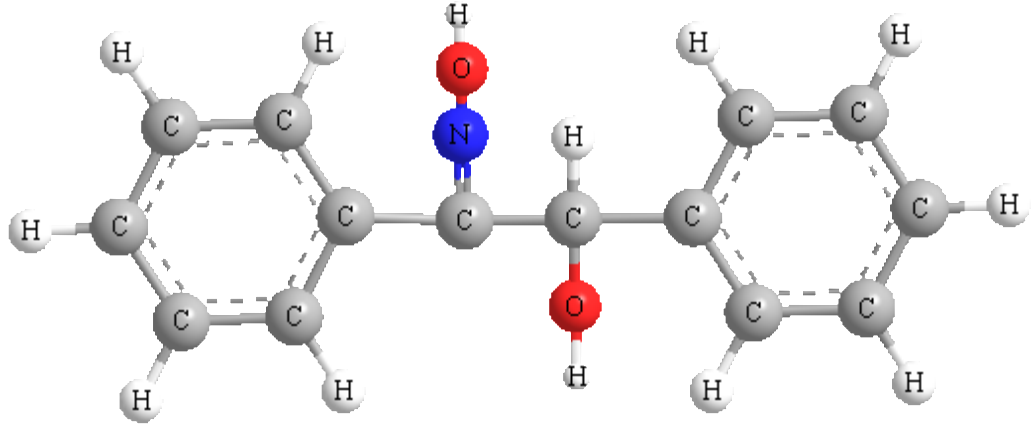
Şekil 1.10 Potasyum etil ksantat

### 1.3.2 N-O Tipi Kolektörler

N-O tipi kolektörlerin zincir yapısında en az bir aromatik halka bulunur. Asidik çözeltiler içinde bazı bakır mineralleri için 8-hidroksikinolin ve salisilaldoksim kolektör olarak kullanılmıştır. N-O şelat reaktifleri bakır sülfür, bakır demir sülfür, bakır karbonat hidroksit flotasyon için kullanılabilir (Fuerstenau D, Herrera-Urbina R 1999). N-O tipi kolektörler, aynı zamanda verem ve tümöre karşı etkinlikleri olan bileşiklerdir.



Şekil 1.11 Feniltiyodontoik asit

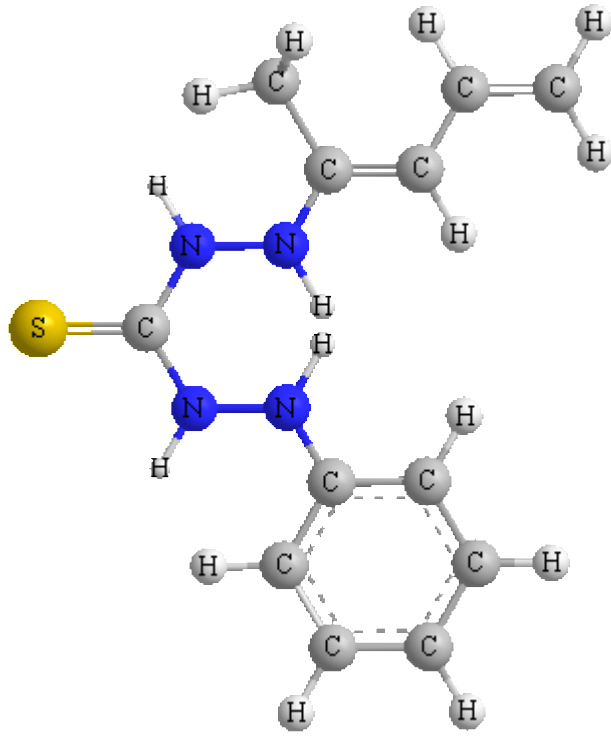


Şekil 1.12  $\alpha$ -Benzinoksim

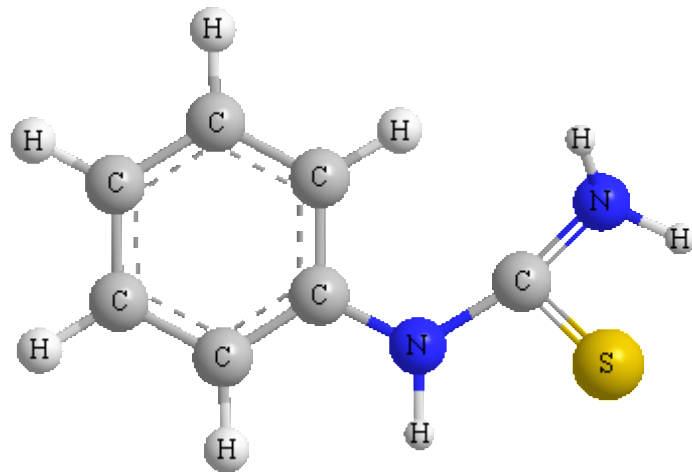
N-O tipi kolektörlerden oksimler nükleofilik özelliklerinden dolayı önemlidir ve kararlılıklarından dolayı  $\text{Cu}^{+2}$  katyonları ile güçlü ve seçici kompleks oluştururlar (Babu M.S.S 2007).

### 1.3.3 S-N Tipi Kolektörler

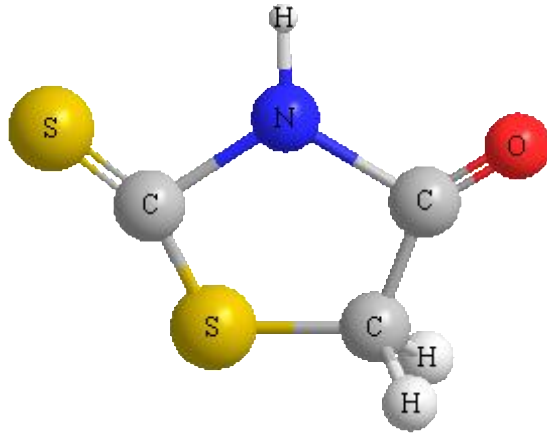
S-N tipi şelat reaktifleri metal kompleksleri için önemlidir ( Akbar A 1974). S-N tipi şelat reaktifleri, işlevsel gruplarındaki S ve N atomlarının metallerle bağlanması sonucu şelat halkaları oluştururlar.



Şekil 1.13 Difentiltiyokarbazit



Şekil 1.14 Feniltiyöre

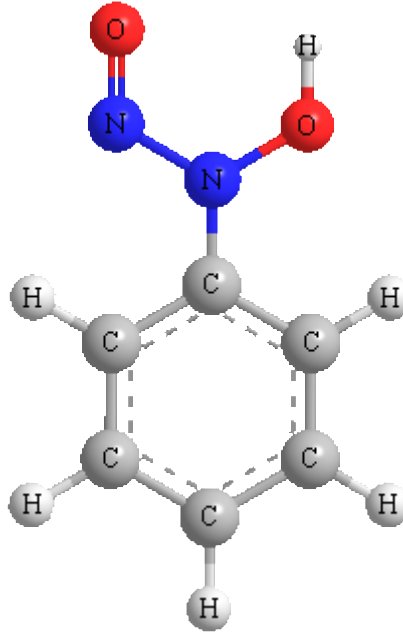


Şekil 1.15 Rodanin

S, N ve O atomlarını içeren heterohalkalı Rodanin gibi S-N tipi kolektör, metal yüzeyi ile seçici olarak etkileşir.

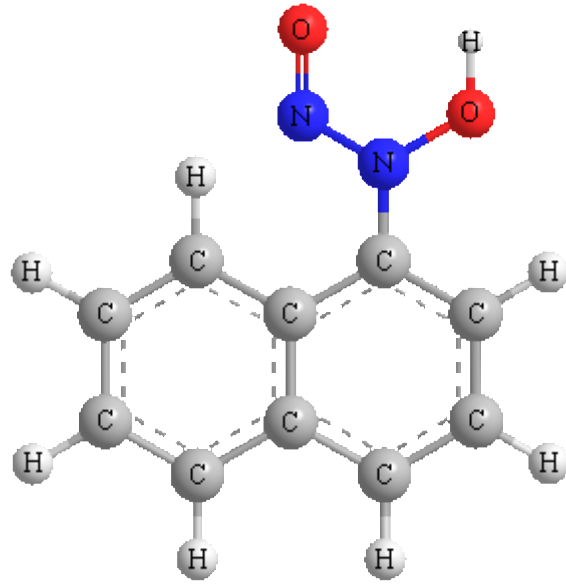
#### 1.3.4 O-O Tipi Kolektörler

Kupferon ( N-nitrosofenilhidroksilamin), asidik çözeltisindeki bakır minerali için seçici bir kolektördür.



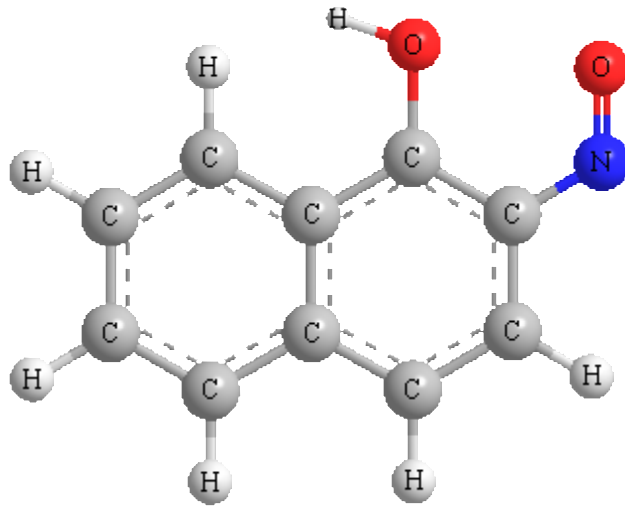
Şekil 1.16 Kupferon ( N-nitrosofenilhidroksilamin)

Neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin); kimyasal yapısı kupferon (N-nitrosofenilhidroksilamin) ile aynıdır. Fakat neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin); asidik çözelti içinde iki aromatik halkası ile kolektör olarak davranır.



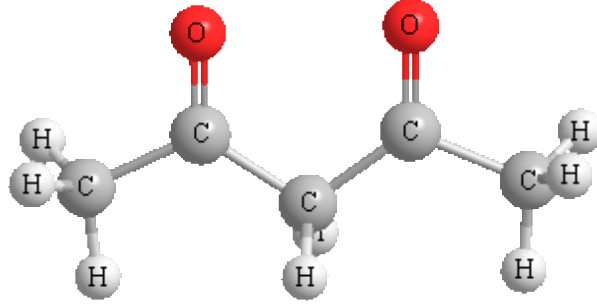
Şekil 1.17 Neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin)

2-Nitroso-1-naftol; bakır minerali için zayıf bir kolektördür.



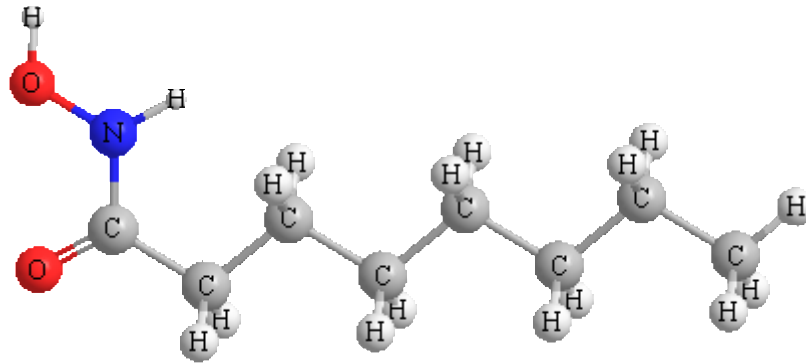
Şekil 1.18 2-Nitroso-1-naftol

Bakır minerali için diğerk bir şelatlaştırıcı reaktif, 2,4-pentandion dur.



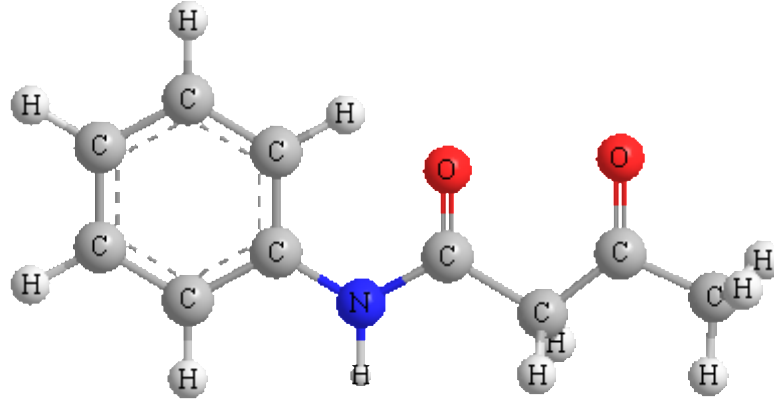
şekil 1.19 2,4-Pentandion

Oktil hidroksammat bakır oksit minerali ve doğal bakır minerali için çok iyi bir kolektördür. Bu reaktifin bakır oksit mineralinin kolektörü olarak kullanılması kararlı bakır şelatu oluşturmasındandır. Sudaki çözünürlüğü yüksektir. Uzun zincir yapısı tepkime ürününün yüzeye tutulmasına yardımcı olur (Fuerstenau ve Hanson,1991).



şekil 1.20 Oktil hidroksammat

2-Asetil-asetanalit de bakır minerallerinin flotasyonunda kullanılan önemli kolektörlerden birisidir.

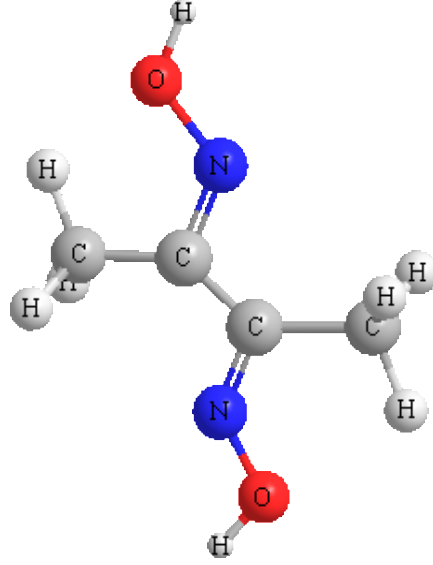


Şekil 1.21 2-Asetil-asetanalit

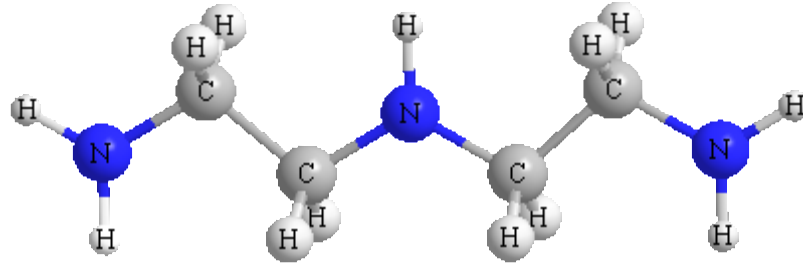


### 1.3.5 N-N Tipi Kolektörler

N-N tipi kolektörlere örnek olarak; dimetilgliksim ve dietilentriamin verebiliriz.



Şekil 1.22 Dimetilgliksim



Şekil 1.23 Dietilentriamin

#### 1.4 Alternatif Flotasyon Yöntemleri ve Uygulamaları

Flotasyonun bulunması 20. yy da madencilik ve metalurjide yaşanan en önemli gelişmelerden biri olarak görülmektedir ve bu yöntem sayesinde katı yakıt kaynaklarının ve cevherlerin ekonomik bir şekilde işlenmesi sağlanmıştır. Madencilik sektöründe cevher ve kömür zenginleştirmede yaygın olarak kullanılan flotasyon yöntemlerinin dışında kimya, gıda ve çevre mühendisliği gibi alanlarda uygulanan flotasyon yöntemleri de mevcuttur. Flotasyon yaygın olarak mineral endüstrisinde kullanılmakla beraber, diğer pek çok alanda da bu yöntemden yararlanılır. Günümüzde flotasyonun kullanıldığı başlıca alanlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Plastiklerin ayrılmasında (Shibata, 1996; Drelich 1999),
- Şehirsel atıklardan plastiklerin geri kazanılmasında (Shen, 2002),
- Yazılı materyallerden mürekkebin uzaklaştırılmasında (kağıtların işlenmesinde) (Moon ve Nagaraj, 1998),
- Atık sularının arıtılmasında (Rubio, 2002),
- Yağlı evsel atıkların arıtılmasında (Zheng ve Zhao, 1993),
- Kirli toprağın temizlenmesinde (Mulleneers, 1999; Szymocha, 2000),
- Karışık iyon-değiştirme reçinelerinin ayrılmasında (Lee, 2002),
- Uçucu küllerden yanmamış karbonun ayrılmasında (Kawatra ve Eisele, 1996),
- Baca gazı temizleyicilerindeki kalıntının bileşenlerine ayrılmasında (Kawatra ve Eisele, 1995),
- Bakır atıklarının işlenmesinde,
- Atık camların geri kazanılmasında,
- Köpük flotasyonu; kağıt ve kağıt hamurlarını üretimi ve katran kum taneciklerinin işlenmesi için kullanılır. Plastiklerin ayrılması, kağıt üzerine mürekkep sürme ve yağların uzaklaştırılması gibi mineralsiz uygulamalar da flotasyon teknolojisi olarak incelenmiştir (Ityokumbul 1999).

## 2. YÖNTEM VE TEKNİKLER

### 2.1. Moleküler Orbital (MO) Kuramı

Kimyasal olayların aydınlatılmasında moleküllerin elektronik yapılarının incelenmesinde kullanılan önemli yöntemlerden biri moleküler orbital (MO) kuramıdır. Moleküler orbital kuramına göre; atomik orbitallerin özelliklerini yitirdikleri varsayılır. Moleküler orbitallerin sayısı kendilerini oluşturan atomik orbitallerin sayısına eşittir.

Moleküler orbital kuramı, elektron çiftlerinin farklı enerjilere sahip moleküler orbitaller arasında dağıldığını kabul eder. Moleküler orbital kuramı, kimyasal olayların birçok yönünü aydınlatmak, moleküllerin elektronik yapılarını çalışmak için kullanılan bir yöntemdir. En basit MO yöntemi olan Hückel yöntemi, sadece  $\pi$  elektronu içeren konjuge sistemlere uygulanır. Hückel moleküler orbital yönteminde, moleküler orbitaller  $\Psi$  ile gösterilen dalga fonksiyonlarıyla ifade edilir.  $\Psi$  matematiksel olarak atomik orbitallerin ( $\Phi_v$ ) doğrusal bileşiminden oluşmuştur. (LCAO-atomik orbitallerin doğrusal bileşimi)

$$\Psi = \sum_v c_v \Phi_v \quad (2.1)$$

Bir moleküler sistemin hali zamandan bağımsız Schrödinger eşitliği ile verilebilir. Schrödinger eşitliği kısaca şöyledir.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

Eşitlik (2.2)'deki H; Hamiltonian işlemcisi (kinetik ve potansiyel enerji işlemcisi),  $\Psi$  ; dalga fonksiyonu, E ise elektronik enerjisidir.

Üç boyutlu uzayda,  $V(x,y,z)$  potansiyel alanı içinde hareket eden m kütleli bir tanecik için zamandan bağımsız Schrödinger eşitliği şu şekilde yazılabilir.

$$\left\{ \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right\} \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z) \quad (2.3)$$

Eşillik (2.3)'deki ilk terim kinetik enerji, ikinci terim potansiyel enerji terimidir.  $\nabla$  Laplace işlemcisidir ve üç boyutlu uzayda;

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.4)$$

şeklinde tanımlanır. (2.1) nolu eşitlik (2.2) nolu eşitlikte yerine konursa; (2.5) nolu denklem elde edilir.

$$\sum_{\nu} c_{\nu} (H - E) \Phi_{\nu} = 0 \quad (2.5)$$

Bu eşitlikte  $\Phi_{\mu}$ , atomik orbitalleriyle çarpılır ve üç boyutlu uzayda integrali alınır, aşağıdaki eşitlik elde edilir

$$\sum_{\nu} c_{\nu} \int \Phi_{\mu} (H - E) \Phi_{\nu} d\nu = 0 \quad (2.6)$$

$H_{\mu\nu}$  ve  $S_{\mu\nu}$  nicelikleri şöyle tanımlanabilir.

$$H_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} H \Phi_{\nu} d\nu \quad (2.7)$$

$$\int \Phi_{\mu} E \Phi_{\nu} d\nu = E \int \Phi_{\mu} \Phi_{\nu} d\nu = E S_{\mu\nu} \quad (2.8)$$

Sonuç olarak;

$$\sum_{\nu} c_{\nu} (H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.9)$$

Her bir atomik orbital için böyle bir eşitlik yazılabilir. Bu şekildeki bir eşitliğin çözümü aşağıdaki gibi bir determinantın çözümünü gerektirir.

$$\begin{vmatrix} H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.10)$$

Bu determinantın çözümü ile tek elektronlu bir sistemin enerjisi hesaplanabilir. Bir moleküldeki elektronları incelemek için yazılan Schrödinger denklemindeki potansiyel enerji ifadesinin çıkarılması oldukça zordur. Çünkü böyle bir potansiyel enerji ifadesi elektron-elektron, elektron-çekirdek ve çekirdek-çekirdek etkileşimleri dikkate alınarak yazılmalıdır. Ayrıca çekirdek ve elektronların kinetik enerji işlemcileri ile çekirdek ve elektronların orbital ve spin hareketlerinden oluşan magnetik momentler arasındaki etkileşimler de göz önüne alınmalıdır. Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger eşitliğinin kesin çözümü mümkün değildir, Ancak bazı yaklaşımlar yapılarak doğruya yakın çözümler bulunabilir. LCAO (Atom Orbitallerinin Doğrusal Bileşimi) yaklaşımı dışında diğer bir yaklaşım ise Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Bu yaklaşımda molekül içindeki çekirdeklerin ve elektronların hareketleri birbirinden ayrılabilir. Born - Oppenheimer yaklaşımında elektronlar ( $r_i$ ), çekirdekler ( $R_i$ ) konum vektör elemanlarıyla gösterilir. Daha sonra moleküler sistem için tam hamiltonian aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$H = T^{elek}(\vec{r}) + T^{çek}(\vec{R}) + V^{çek-elek}(\vec{R}, \vec{r}) + V^{elek}(\vec{r}) + V^{çek}(\vec{R}) \quad (2.11)$$

Çekirdekler elektronlara göre daha yavaş hareket ettiğinden  $T^{çek}$  terimi ihmal edilir.

Schrödinger denkleminin çözümünde çeşitli ihmaller ve yaklaşıtlmalar yapılmaktadır. Örneğin, en basit MO yöntemi olan Hückel yöntemi, sadece konjuge sistemlere ve  $\pi$ - elektronu içeren sistemlere uygulanır. Bu nedenle Hückel moleküler yöntemindeki bu sınırlamalardan dolayı Schrödinger denklemini çözmek kolay iken çok büyük moleküler sistemler için zor olarak görünen bu denklem bilgisayar paket programları ile tam çözümü gerçekleştirilebilmektedir. Schrödinger eşitliğinin çözümüne dayanan kimyasal işlemler hesaplamalı kimya olarak adlandırılır. Hesaplamalı kimyada kullanılan temel yöntemler şunlardır:

#### 2.1.1 Yarı-deneysel (Semiempirical) Moleküler Orbital Yöntemleri

Yarı-deneysel moleküler orbital yöntemleri için deneysel verilerden çıkarılan parametreler kullanılır. İncelenen kimyasal sistem için uygun parametrelere bağılı olarak Schrödinger eşitliği yaklaşık olarak çözülür. Yarı-deneysel MO yöntemlerde hesaplamalar MOPAC, AMPAC, HYPERCHEM ve GAUSSIAN gibi paket programları kullanılarak; CNDO, INDO, MINDO/3, AM1, PM3, ... gibi bir çok hesaplama yöntemleriyle gerçekleştirilir. Bu yöntemler, çok büyük moleküllere kolaylıkla uygulanabilir. Bu nedenle, büyük sistemler için, aşağıda belirtileceğı gibi Hartree-Fock (HF) veya Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT, Density Functional Theory) yöntemleri ile yapılan optimizasyonlarda bir başlangıç yapısı elde etmek için de kullanılabilir.

#### 2.1.2 Ab Initio Moleküler Orbital Yöntemleri

Latince kökenli olan Ab Initio “baştan, başlangıçtan” anlamına gelir. Ab initio MO yöntemi, kuantum mekaniğinin temel kanunlarına dayanır ve matematiksel yaklaşıtlmaların değışimini kullanır. Ab initio MO yöntemi hesaplamalarda deneysel parametreler kullanılmaz, bir sınırlama yoktur ve sonuçların güvenilirliğı oldukça yüksektir. Ab initio MO yöntemi, Schrödinger eşitliğinin çözümünü doğrudan teorik prensiplere dayalı hesaplamalar kullanarak gerçekleştirilir. Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger eşitliğinin çözümünü gerçekleştirmek için Born-Oppenheimer yaklaşımının dışında SCF (Self Consistent Field) geliştirilmiştir. Bu yöntemde

serbest tanecik yöntemi esas alınır ve her elektronun, diğer elektronların ve çekirdeğin oluşturduğu bir elektrostatik alan içerisinde hareket ettiği kabul edilir. Fakat bu uygulama oldukça zordur. 1928 yılında Hartree bu zorluğu yenmek için değişim (variation) yöntemine dayandırılan Hartree-Fock (HF) teorisini geliştirmiştir.

Bu yöntem kısaca SCF yöntemi olarak bilinir. Bu yöntemde, serbest tanecik yöntemi esas alınır ve her elektronun, diğer elektronların ve çekirdeğin yarattığı bir elektrostatik alan içerisinde hareket ettiği kabul edilir. Bu yaklaşımın da uygulanması oldukça zordur. Çünkü incelenen elektron dışındaki diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilinmesi gerekir. Hartree-Fock yönteminde;  $n$  tane elektronu bulunan bir sistemde, incelenecek elektronun dışındaki  $n-1$  tane elektronun her biri için bir dalga fonksiyonu önerilir. Deneme amacıyla önerilen bu fonksiyonlar kullanılarak  $n$  inci elektron için bir dalga fonksiyonu hesaplanır. Hesaplanan bu fonksiyon diğer elektronlar için önerilen fonksiyonlarla birleştirilerek bu kez ikinci elektron için bir dalga fonksiyonu hesaplanır. İkinci elektron için hesaplanan fonksiyon, bu elektron için önerilen ilk fonksiyondan farklıdır. Hesaplanan bu fonksiyona ikinci elektronun birinci geliştirilmiş fonksiyonu denir. İki elektron için hesaplanmış bu dalga fonksiyonlarını diğer elektronlar için önerilen fonksiyonlara katarak üçüncü elektron için birinci geliştirilmiş fonksiyon hesaplanır. İşlem bütün elektronlar için yapılarak birinci geliştirilmiş fonksiyonlar hesaplanır.

Diğer elektronların birinci geliştirilmiş fonksiyonlarını kullanarak ilki için ikinci geliştirilmiş fonksiyon hesaplanır. Bu elektronun ikinci geliştirilmiş fonksiyonu birinci fonksiyondan farklıdır. Hesaplama tekrarlanarak bütün elektronların ikinci, üçüncü, dördüncü, ..... geliştirilmiş fonksiyonları hesaplanır. Yinelemeler sonucunda birbirini izleyen geliştirilmiş fonksiyonlar arasındaki fark giderek küçülür. Aradaki fark yeterince küçüldüğünde, çok elektronlu sistem için aranan fonksiyonların bulunduğu düşünülür. Sonuca fonksiyonların uyumuyla varıldığı için bu yöntem kendisiyle uyumlu alan yöntemi (SCF) denir (Tunalı , 1993)

SCF yönteminde Hückel yönteminden farklı olarak Schrödinger denklemindeki öz fonksiyon işlemcisi olarak H yerine Hartree-Fock işlemcisi olarak bilinen F kullanılır. SCF yönteminde de Hückel yöntemindeki eşitliklere benzer eşitlikler ekle edilir.

$$F\Psi = E\Psi \quad (2.12)$$

$$\sum_{\nu} c_{\nu} (F - E)\Phi_{\nu} = 0 \quad (2.13)$$

$$\sum_{\nu} c_{\nu} \int \Phi_{\mu} (F - E)\Phi_{\nu} d\nu = 0 \quad (2.14)$$

$$H_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} F \Phi_{\nu} d\nu \quad (2.15)$$

$$\int \Phi_{\mu} E \Phi_{\nu} d\nu = E \int \Phi_{\mu} \Phi_{\nu} d\nu = ES_{\mu\nu} \quad (2.16)$$

$$\sum_{\nu} c_{\nu} (F_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.17)$$

$$|F_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}| = 0 \quad (2.18)$$

Ayrıca Hartree-Fock yönteminde, her bir elektronun diğer elektronların oluşturduğu bir elektrik alanı içinde hareket ettiği düşünülür. Hesaplamaları kolaylaştırmak için elektronlar arasındaki etkileşimlerin ortalaması uygun bir şekilde alınarak küresel simetriye sahip bir elektrik alanı oluşturulur. Bu nedenle her elektron sadece kendi koordinatlarının kullanıldığı bir dalga fonksiyonu ile gösterilir. Diğer elektronların etkisi sadece potansiyel enerji fonksiyonunda görülür.

Ab initio ve yarı-deneyssel moleküler orbital yöntemlerinin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Ab initio MO yöntemlerinde, dalga fonksiyonları Slater veya Gaussian tipi orbitaller kullanılarak ifade edilir. Moleküler orbitaller ise temel setlerle tanımlanır.



### 2.1.3 Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT)

DFT, bir atom ya da molekülün temel durum elektronik enerjisinin, elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak ifade edildiği Hohenberg- Kohn (HK) teoremine dayanan bir yöntemdir. Matematiksel anlamda bir fonksiyonun fonksiyonu anlamına gelen fonksiyonel terimi, DFT’de elektron yoğunluğuna bağlı bir fonksiyonele karşılık gelir. Elektron yoğunluğu elektronların koordinatlarına bağlı olduğundan dolayı, enerji de elektron yoğunluğuna bağlı bir fonksiyoneldir. HK, teoremine göre toplam elektronik enerji,

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.19)$$

şeklinde verilir.  $E^T$  elektronların hareketlerinden kaynaklanan kinetik enerji;  $E^V$ ; çekirdek-elektron ve çekirdek-çekirdek etkileşmelerini içeren potansiyel enerji terimi;  $E^J$ , elektron-elektron itme terimi ve  $E^{XC}$  ise elektron korelasyon terimidir. Bu eşitlikte elektron korelasyonu haricindeki enerji terimleri klasik elektron dağılımından kaynaklanan enerjilerdir ve aşağıdaki eşitliklerle tanımlanırlar.

$$E^V = \sum_{\alpha} \int \frac{Z_{\alpha} \rho(1)}{r_{1\alpha}} d\tau_1 \quad (2.20)$$

$$E^J = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_{(1)} \rho_{(2)}}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.21)$$

Bu eşitliklerin her ikisi de elektron yoğunluğuna bağlıdır. Kinetik enerjini değeri tam olarak bilinmemekle beraber, elektron yoğunluğuna bağlı bir eşitlik ile aşağıdaki gibi ifade edilmektedir

$$E^T = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} d\tau \quad (2.22)$$

Kinetik enerji ifadesinde de yoğunluk gradiyenti göz önüne alınarak yapılan iyileştirmeler söz konusudur ancak moleküllerin elektronik yapılarını belirleyebilmek için bu eşitlik çok nadir kullanılmaktadır. Bunun yerine, elektronik yapıları belirleyebilmek amacıyla dalga fonksiyonunun da yer aldığı kinetik enerji eşitliği kullanılır.

$$E^T = -\frac{1}{2} \sum_i \int \Psi_i \nabla^2 \Psi_i d\tau \quad (2.23)$$

$E^{XC}$  ise elektronların spinlerini de göz önüne alarak, hem kuantum mekaniksel değiş-tokuş enerjisini hem de her bir elektronun hareketinden kaynaklanan dinamik korelasyon enerjisini içermektedir. Kuantum mekaniksel anlamda değiş-tokuş enerjisi; HF yönteminde antisimetrik Slater determinantı ile verilmektedir. HF yönteminde ki Coulomb potansiyeli ise elektron korelasyonu gibi düşünülebilir. DFT yöntemlerinde korelasyon fonksiyoneli ile değiş-tokuş fonksiyonelinin bileşiminden  $E^{XC}$  hesaplanır ve yöntem bu kombinasyonun seçimine bağlı olarak oluşur. Örneğin; Lee-Yang ve Parr'ın düzeltilmiş gradiyent korelasyon fonksiyoneli ile; Becke'nin düzeltilmiş gradiyent değiş-tokuş fonksiyonelinin kombinasyonundan BLYP yöntemi elde edilir. DFT hesaplamaları 3 genel sınıfa ayrılır:

1. Lokal yoğunluk yaklaşımı (LDA)
2. Genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı (GGA)
3. HF terimleri ile DFT 'nin hibrit kombinasyonu yaklaşımı

LDA değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelleri yalnızca elektron yoğunluğuna bağlıdır. Örneğin; Slater fonksiyonelleri Lokal fonksiyonellerdir.

$$E_{LDA}^{XC} = -\frac{9}{3} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{3/5} \alpha \int \rho^{4/3} d\tau_1 \quad (2.24)$$

Burada,  $\alpha$ , moleküller için genellikle 0.7 civarında bir değeri olan ve serbest elektron gazı birimine sahip bir sabittir. Moleküllerin ayrışma enerjileri ve yapısal özelliklerinin tanımlanabilmesi için LDA yöntemi yeterince doğru

sonuçlar vermez. Bununla beraber, elektron korelasyon terimine, elektron yoğunluğunun gradiente bağlı düzeltmeler eklenerek daha iyi sonuçlar elde etmek mümkündür. Lokal olmayan etkilerin düzeltilmesi için başka modifikasyonlar kullanılır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanı, Lee-Yang ve Parr parametresi ile Becke değiş-tokuş fonksiyoneli içeren BLYP yöntemleridir. GGA fonksiyonelleri ise hem elektron yoğunluğuna hem de elektron yoğunluğunun gradiente bağlı terimler içerir. GGA yöntemleri moleküllerin yapısal özellikleri ve enerjileri için HF'tan daha iyi sonuçlar vermesine rağmen, daha doğru gradiente düzeltmelerini içeren ve Schrödinger eşitliğinin tam çözümü için sistematik bir prosedürü yoktur. HF ile GGA yöntemlerinin sonuçları arasındaki farklılığın sebebi ise, dalga fonksiyonlarının tanımlarından kaynaklanmaktadır. Düzeltilmiş gradiente yoğunluk fonksiyonel yöntemi olan BLYP, molekül içi bağ ayrışma enerjilerini deneysel değerlerden yalnızca birkaç kJmol<sup>-1</sup>'lik bir farkla hesaplayabilmektedir. Bununla beraber GGA, elektronların Coulomb etkileşimini ihmal ettiğinden dolayı, bazı tepkimeler için tepkime aktivasyon enerjilerini hesaplamada hatalı sonuçlar verebilmektedir. Bu problem DFT değiş-tokuş ve HF (SCF) yönteminin bileşkesinden oluşan hibrit yöntemleri ile giderilmektedir.

B3LYP (Becke, A. D., 1988; Lee, C., 1998) ve B3PW91(Perdew, 1992) gibi yöntemler hibrit yöntemleridir. Buradaki B3, Becke'nin 3 parametrelili hibrit fonksiyonellerini; PW91 ise Perdew ve Wang'ın gradiente düzeltme fonksiyonellerini göstermektedir. HK teoremine göre toplam elektronik enerjinin bulunması için elektron yoğunluğuna bağlı ifadeler kullanılmaktadır. Dalga fonksiyonunu tanımlamak için bu da gerekli bir yol değildir ve yüksek doğrulukla dalga fonksiyonunu tanımlamak zordur. Bununla beraber SCF yönteminden bulunan dalga fonksiyonundan elektron yoğunluğunu tanımlamak daha pratik bir yoldur. Bu amaçla en uygun teori ise Kohn- Sham tarafından önerilmiştir.

$F\Psi = E\Psi$  eşitliğinin çözümünden,

$$F(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \sum_j J_j(1) + E^{XC} \quad (2.25)$$

ve

$$E^{xc} = \frac{\partial E^{xc}}{\partial \rho} \quad (2.26)$$

eşitlikleri bulunur. Kohn- Sham(KS) i  $\Psi$  'deki elektron yoğunluğunu dolu orbitallerin toplamından bulmuşlardır.

$$\rho = \sum_i |\Psi_i|^2 \quad (2.27)$$

KS metodolojisine dayanan DFT yöntemlerinin esas avantajı, elektron yoğunluğunu tanımlamış olmalarından kaynaklanmaktadır. HF yönteminde değiş- tokuş etkisi oldukça iyi olmasına karşın, korelasyon etkisi ihmal edilmiştir. KS-DFT yöntemlerinde ise  $E^{xc}$  terimi, hem değiş- tokuş etkisini hem de korelasyon katkılarını içermektedir. Hatta  $E^{xc}$ 'nin tam tanımı bilinmediğinden dolayı, KS tarafından tanımlanmış olan bu tanımı kullanmak oldukça da popülerdir (Ratner, M. A., 2001).

## 2.2 Temel setler

Temel setler, teorik hesaplamalarda bir sistemdeki moleküler orbitalleri matematiksel olarak ifade ederler

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \left| \Phi_{(1)}(1) \overline{\Phi}_2(2) \Phi_3(3) \dots \Phi_{(n)}(n) \right| \quad (2.28)$$

Standart temel setler, orbitalleri oluşturmak için gaussian fonksiyonlarının doğrusal bileşimini kullanır. Gaussian programı, içerdiği fonksiyon türü ve sayısına göre sınıflandırılabilen birçok temel seti yapısında bulundurur. Minimal temel setler, split valans temel setler, polarize temel setler, difüz fonksiyonlar, yüksek açısallı momentumlu temel setler şeklinde sınıflandırılabilir. Ayrıca temel setler temel fonksiyonların sayısına ve türüne

göre STO-3G, 6-31G, 6-31G\*, 6-31+G\*\*..... gibi çeşitli sembollerle gösterilir. Bir temel setteki temel fonksiyon sayısı ne kadar fazla ise yapılan hesaplamalarda o derece doğruya yakın sonuçlar elde edilir.

Minimal temel setler aşağıdaki örnekte gösterildiği gibi her bir atom için gerekli olan minimum sayıda temel fonksiyon içerir.

H: 1s C: 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz

Minimal bir temel set olan STO-3G temel setindeki "3G" terimi temel fonksiyon başına 3 tane gaussian tipi atomik orbital kullanıldığını, "STO" terimi ise Slater tipi orbitallerin kullanıldığını belirtir.

Split valans temel setler ise minimal temel setlerden farklı olarak bir atomun değerlik orbitallerinin sayısı kadar temel fonksiyonu hesaba katar.

H: 1s, 1s

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

Örneğin, split valans temel set olan 6-31G temel seti 3 farklı temel fonksiyonun doğrusal bileşiminden oluşur. Birinci temel fonksiyonun 6 tane s-tipi atomik gaussian fonksiyonlarından, ikinci temel fonksiyonun 3 tane sp-tipi atomik gaussian fonksiyonlarından, üçüncü temel fonksiyonun ise 1 tane sp-tipi atomik gaussian fonksiyonlarından oluştuğunu belirtir.

Polarize temel seller yukarıda tanımlanan temel setlerden farklı olarak bir atomun temel hali için gerekli olan temel fonksiyonların dışındaki orbitalleri de hesaba katar. Bu temel setler karbon atomlarına d-fonksiyonlarını, geçiş metallerine f-fonksiyonlarını ve bir kısmı da hidrojen atomlarına p-fonksiyonlarını ekler. Örneğin, 6-31 G(d) temel seti ağır atomlara (C, N, O....) d-fonksiyonlarının eklendiğini belirtir. Bu temel set aynı zamanda 6-31G\* sembolüyle de gösterilir.

Difüz fonksiyonları içeren temel setler elektronların nispeten çekirdekten uzak olduğu (anyonlar, uyarılmış haller gibi) sistemler için daha doğru sonuçlar verir. Örneğin, 6-31+G\* (6-31+G(d)) temel seti 6-31G\* temel setine ağır atomlara difüz fonksiyonların eklendiğini belirtir. Buradaki '+' işareti difüze fonksiyonların ilave edildiğini belirtir. Benzer şekilde temel fonksiyon sayısı artırılarak daha büyük temel setler elde edilir. Gaussian programında kullanılan temel setlerin bir kısmı;

STO-3G , Minimal bir temel settir ve büyük sistemler için nicel sonuçların elde edilmesinde kullanılır.

6-31G(d) , Polarize bir temel settir. Ağır atomlara d-fonksiyonlarının eklendiğini belirtir.

6-31(d,p) , Polarize bir temel settir. Ağır atomlara d-fonksiyonlarını eklemenin dışında hidrojen atomlarına p-fonksiyonlarını eklendiğini belirtir.

6-31+G(d) , 6-31G(d) temel setine difüz fonksiyonların ilave edildiğini belirtir.

6-31++G(d), Ağır atomlara difüz fonksiyonları eklemenin dışında hidrojen atomlarına difüz fonksiyonların eklendiğini belirtir.

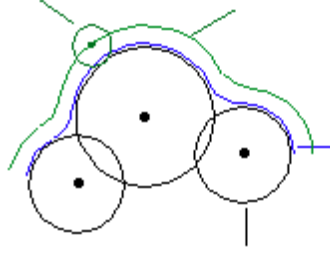
6-311+G(d,p) , 6-31+G(d) temel setine s ve p tipi valans fonksiyonlarının katıldığını belirtir. Ayrıca hidrojen atomlarına difüz fonksiyonlarını ekler.

6-311+G(2d,p) , Difüz fonksiyonlarla birlikte ağır atomlara 2 tane d-fonksiyonun ve hidrojen atomlarına 1 tane p-fonksiyonunun ilave edildiğini belirtir.

6-311+G(2df,2p), Difüz fonksiyonlarla birlikte ağır atomlara 2 tane d fonksiyonu ve 1 tane f fonksiyonunun eklendiğini, hidrojen atomlarına ise 2 tane p-fonksiyonunun ilave edildiğini belirtir.

### 2.3 Çözücü etkisi

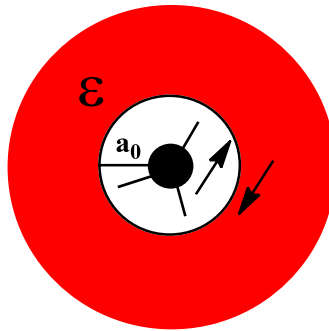
Gaz fazında yapılan hesaplamalar moleküllerin özellikleri hakkında yaklaşık bilgiler verirken, çözücü içerisindeki moleküllerin özelliklerinin tanımlanmasında yetersizdir. Gerçekten moleküllerin özellikleri gaz fazında ve çözücülü ortamda oldukça farklıdır. Ab initio moleküler orbital yöntemi kullanılarak yapılan çözücülü ortamdaki hesaplamalarda, SCRF (self-consistent reaction field) yönteminden yararlanılır. SCRF yaklaşımları, molekülün etrafını sardığı varsayılan boşluğun (cavity) tanımına göre değişir.



Şekil 2.1 Çözücü içerisinde tanımlanan moleküler yüzey ve kovuk

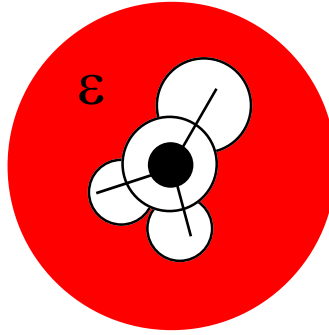
Çözücü ile çözünen arasındaki etkileşmeler çözücü ve çözünen moleküllerinin yük dağılımları arasındaki elektrostatik etkileşmelerden meydana gelir. Bu etkileşmeler, 1936 yılında Onsager tarafından ortaya atılan ve dipol moment değişimlerini içine alan Onsager yöntemiyle tanımlanabilir(Onsager., 1936). Onsager yönteminde çözücü, polarlığın ölçüsü olan dielektrik sabiti ( $\epsilon$ ) ile tanımlanır ve çözünenin çözücü içerisinde  $a_0$  yarıçapında küresel bir boşluğu işgal ettiği kabul edilir.

En basit SCRF yöntemi Onsager Tepkime Alan Modelidir. Bu modelde, çözünen, çözücü alanı içine  $a_0$  yarıçapına sahip sabit bir boşluğu işgal eder. Molekülün dipolü, tepkime ortamında bir dipole neden olur ve çözücü dipolüyle uygulanan elektrik alanı sonuçta, moleküler dipolle etkileşir ve net bir kararlılık sağlar.



Şekil 2.2 Onsager tepkime alan modeli

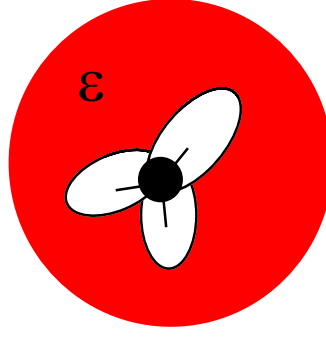
Tomasi's Polarize Continuum Model (PCM) ise boşluğu bir seri kesişen atomik küreler olarak tanımlar. Bu kürelerin yarıçapı moleküldeki atomların çizilen van der Waals yarıçaplarından %20 daha büyüktür. Metod polar ve apolar hidrojen atomları arasındaki ayırımı yapabilir. Sürekli (continuum) çözücünün polarizasyon etkisi sayısal olarak (numerik integrallerin hesaplanması ile) gösterilir.



Şekil 2.3 Tomasi'i Polarize continuum model (PCM)

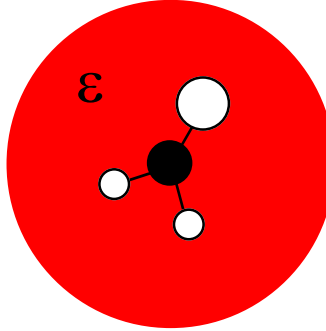
1996 yılında Foresman tarafından önerilen Isodensity PCM (IPCM) yöntemi boşluğu, molekülün isodensity yüzeyi (elektron yoğunluğunun sabit bir değeri ile tanımlanan yüzey) olarak tanımlar. Bu isodensity, mevcut isodensity'nin SCF iterasyon işlemiyle uyumlu (converged) hale getirilmesiyle elde edilir. Sonuçta elde edilen dalga fonksiyonu, yeni elde edilen isodensity'nin hesaplanması için kullanılır. Isodensity yüzeyi, molekülün reaktif olarak şeklini mümkün olan en iyi derecede verdiği için, boşluk için oldukça doğal ve sezgisel bir şekildir. Ancak, isodensity yüzeyiyle ve elektron yoğunluğuyla tanımlanan boşluk etkileşir.





Şekil 2.4 Isodensity PCM (IPCM)

Self-Consistent Isodensity PCM (SCIPCM) modeli bu etkiyi hesaba katmak için geliştirilmiştir. Bu yöntem, SCF probleminin çözümünde solvasyon etkisini içerir. Böylece, solvasyon enerjisini de kapsayan toplam enerjiyi minimize eden elektron yoğunluğu hesaplanmış olur. Yani, solvasyonun etkisi, daha sonradan fazladan bir basamakla hesaplanmak yerine, SCF iterasyon hesaplamasına katılmış olur.



Şekil 2.5 Self-Consistent Isodensity PCM (SCIPCM)

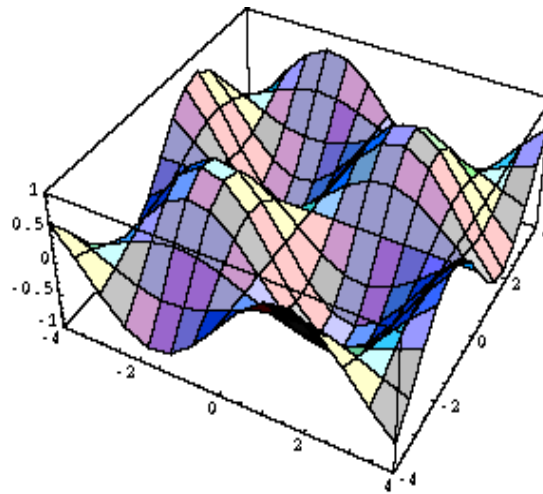
$a_0$  yarıçapı çözünenin deneysel olarak elde edilen molar hacminden ( $V_m$ ) yararlanılarak hesaplanır.  $N$  Avagadro sayısı olmak üzere;  $a_0$  yarıçapı deneysel olarak aşağıda tanımlanan eşitlikle hesaplanır.

$$a_0^3 = 3V_m / 4\pi N \quad (V_m = \text{molekül kütlesi /yoğunluk}) \quad (2.29)$$

## 2.4 Geometri Optimizasyonu

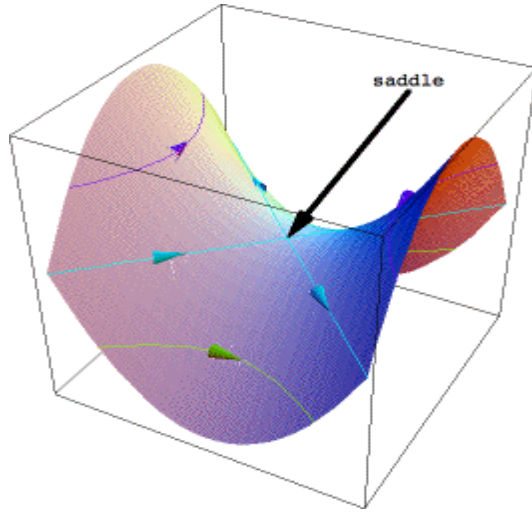
Ab initio moleküler orbital hesaplamalarında en çok kullanılan fonksiyon moleküler geometrilerinin optimize edilmesidir. Geometri optimizasyonu için ilk önce kullanılacak yöntem ve temel set seçilir. Daha sonra optimize edilecek molekülün bağ uzunluklarını, bağ açılarını ve dihedral açılarını tanımlayan internal koordinatlar (Z-matris) ya da kartezyen koordinatlar kullanılarak optimizasyon başlatılır. Optimizasyon işlemlerinde Opt ve Fopt opsiyonları kullanılır.

Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı “potansiyel enerji yüzeyi (PES)” olarak tanımlanır. Bir molekül için potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilinirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulunabilir. Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi  $3N-6$  boyuta sahiptir (doğrusal moleküllerde  $3N-5$ ). Sonuç olarak, bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi çok sayıda minimum ve maksimum içerir bu minimumlara “lokal minimum” denir, lokal minimumların en düşük enerjili olanına “global minimum” adı verilir.



Şekil 2.6 Potansiyel enerji yüzeyi

Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya izomerlere karşılık gelir. Potansiyel enerji yüzeyinde, bir yönde yerel minimum diğer yönde ise yerel maksimum olan noktalar vardır, bunlara eyer noktaları (saddle point) denir. Eyer noktaları iki kararlı yapı arasındaki geçiş haline karşılık gelir.

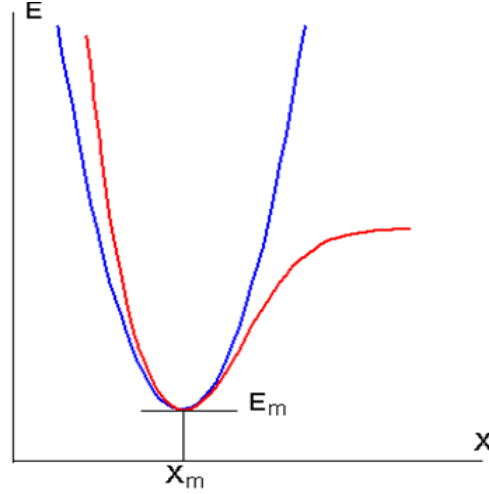


Şekil 2.7 Potansiyel enerji yüzeyindeki saddle (eyer) noktası

Potansiyel enerjinin koordinatlara göre birinci türevi yani gradyentin sıfır olduğu noktalar; minimumlar, eyer noktaları ve maksimumlardır. Kuvvet gradyentin negatiftir o nedenle bu noktalarda kuvvette sıfırdır.

Enerjinin koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Minimumlarda tüm kuvvet sabitleri pozitifdir, eyer noktaları ve maksimumlar bir veya daha fazla negatif işaretli kuvvet sabitine sahiptir. Bunlardan bir tane negatif kuvvet sabiti içerenler önemlidir çünkü birinci dereceden eyer noktalarıdır ve iki minimum arasındaki geçiş halini gösterir.

Geçiş hallerinde, kuvvet sabitlerinden biri negatiftir bu nedenle bir tane “imaginary” titreşim frekansı bulunacaktır, bu titreşime karşılık gelen özvektöre “geçiş vektörü” adı verilir ve reaksiyon koordinatındaki geçiş halini temsil eder.



Şekil 2.8 İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı

İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği şekil 2.8 deki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerji  $E_m$  ve buna karşılık gelen konum  $X_m$  ile gösterilmiştir. Burada potansiyelin Harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir;

Başlangıçta verilen geometri bilgileri kullanılarak her defasında enerji hesaplanır ve enerji minimuma indirilir. Geometri optimizasyonu enerji değeri değişmeyinceye kadar tekrarlanır. Bunun ölçüsü de (PES) boyunca enerji değişiminin sıfır olduğu sabit noktanın bulunmasıdır. Değişimin (gradient) sıfır olduğu noktada optimizasyon tamamlanır. Optimizasyon sonucunda; optimize edilen yapıya ait geometrik parametreler (bağ açısı, bağ uzunluğu, dihedral açı), dipol moment, uzaklık matrisi, atomların yük dağılımları ve toplam enerji elde edilir. Kullanıcının isteğine göre belirli opsiyonlar (key-words) yazılarak istenilen özellikler hesaplanabilir. Çözücülü ortamdaki optimizasyon işlemlerinde gaz fazındaki optimizasyon işlemlerinden farklı olarak kullanılacak yöntem (SCRF), çözücünün dielektrik sabiti ( $\epsilon$ ) ve optimize edilecek olan bileşiğin  $a_0$  yarıçapı tanımlanır.

## 2.5 Frekans hesaplamaları

Potansiyel enerji yüzeyinde (PES) sabit noktanın bulunması optimize edilen molekülün titreşim frekanslarının hesaplanması yapılmaya kadar şüphelidir. Çünkü kararlı bir yapının optimize geometrisi potansiyel enerji yüzeyinde bir minimuma karşılık gelir. Bu nedenle frekans hesaplamaları optimize edilen yapılara uygulanmalıdır. Frekans hesaplamaları geometri optimizasyonu için kullanılan aynı yöntem ve temel setle gerçekleştirilmelidir. Frekans hesaplamalarında Freq opsiyonunu (key-word) kullanılır. Geometrinin doğru geometri olup olmadığı hayali (imaginary) frekansla anlaşılır. Hesaplanan titreşim frekanslarında negatif değer yoksa, optimize edilen yapının doğru geometriye sahip olduğu sonucuna varılır. Ayrıca, frekans hesaplamaları optimize edilen yapıya ait sıfır nokta enerjisi (ZPE), entalpi, entropi gibi termokimyasal özellikleri içerir. Çözücülü ortamdaki frekans hesaplamalarında da geometri optimizasyonunda olduğu gibi kullanılacak yöntem (SCRF), çözücünün dielektrik sabiti ( $\epsilon$ ) ve frekansı hesaplanacak olan bileşiğin  $a_0$  yarıçapı tanımlanır.

## 2.6 Bu Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışma Eylül 2010-Aralık 2012 tarihleri arasında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yapıldı. Çalışmada, farklı moleküler orbital yöntemlerini içeren GAUSSIAN 09W (Frisch ve diğ., 2001) paket programı ve bilgisayara veri girişi ve çizim için Gauss View paket programları kullanılmıştır. Bilgisayar olarak intel core i5 2.48 GHz işlemci, 1 GB bellek, 500 GB harddisk özelliklerine sahip bilgisayar kullanıldı.

Şelat oluşturan bileşiklerin, flotasyon işleminde kullanılan kolektörlerden en önemlisi ve en çok çalışılanı olduğuna yukarıda değinildi. Bu moleküllerin etkinliklerinin iyi bilinmesi kuşkusuz, flotasyon için son derece önemlidir. Ancak, bu konu ile ilgili yıllardır pek çok deneysel çalışma yapılmasına rağmen, teorik çalışmalar son derece sınırlıdır. Flotasyon işleminin ve kullanılan reaktiflerin son derece pahalı olması, bu alanda teorik çalışmaların önemini artırır. Bu çalışmanın amacı; önemli kolektörden olan

potasyum n-oktil hidroksamat, 2,4-pentandion, 2-nitroso-1-naftol, kupferon ( N-nitrosopenilhidroksilamin), neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) ve 2-asetil-asetanalit gibi O-O tipi şelat yapıcı moleküllerinin etkinliğini ve bakır minerallerinin flotasyonunda kullanılabilirliğini teorik olarak incelemek ve elde edilen bulguları deneysel sonuçlarla karşılaştırarak kullanılan yöntemin uygulanabilirliğini tartışmaktır.

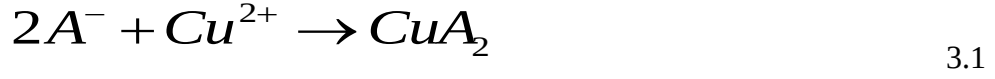
Ön çalışma olarak gaz fazında, incelenen O-O tipi şelatlandırıcılar B3LYP/6-31G\*\* temel seti ile optimize edildi. Optimize edilen yapıların frekans değerleri B3LYP/6-31G\*\* temel seti ile hesaplandı. Daha sonra ise bu çalışmada kullanılan B3PW91/LANL2DZ temel seti ile optimize edilen O-O tipi şelatlandırıcıların frekans değerleri hesaplandı. O-O tipi şelatlandırıcıların  $\text{Cu}^{+2}$  ile oluşturdıkları kompleks yapılar B3PW91/LANL2DZ temel seti ile optimize edilerek frekans değerleri hesaplandı.

Çözücü etkisi, SCRF (self-consistent reaction field) yöntemlerinden Onsager reaksiyon alan yöntemi kullanılarak yapıldı. Çözücü olarak su ( $\epsilon = 74.38$ ) kullanıldı. O-O tipi şelatlandırıcıların  $\text{Cu}^{+2}$  ile oluşturdıkları kompleks yapıların  $a_0$  değerleri ayrı ayrı hesaplandı. Hesaplanan bu değerler ve B3PW91/LANL2DZ temel seti kullanılarak da çözücü faz için hesaplamalar yapıldı. Hesaplanan tüm değerler karşılaştırılarak hangi O-O tipi şelat molekülünün daha aktif ve kararlı olduğuna karar verildi ve bakır mineralinin flotasyonu için uygunluğu değerlendirildi.

### 3. BULGULAR

#### 3.1 Bu Çalışmada İncelenen Yapılar

Yapılan bu çalışmada incelenen şelatlaştırıcıların kimyasal reaksiyonu aşağıda genel bir ifade ile gösterilmiştir.



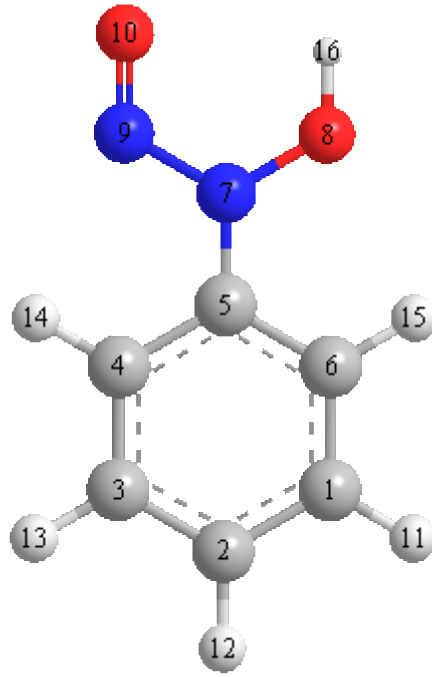
Bütün hesaplamalar gaz ve çözücü fazlarında yapıldı, çözücü fazı olarak su kullanıldı, su fazına ait dielektrik sabiti ise  $\epsilon = 74.38$  dir.

Ayrıca tüm hesaplamalarda B3LYP/6-31G\*\* ve B3PW91/LANL2DZ temel setleri kullanıldı.

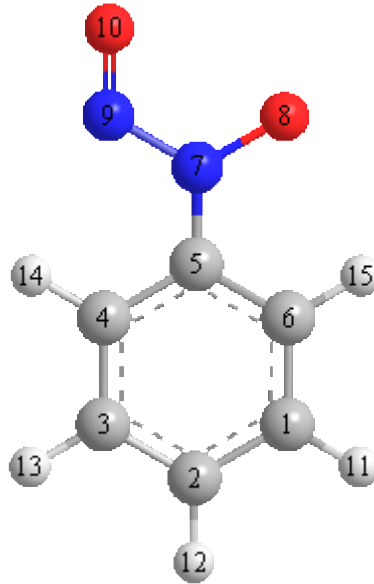
Nötr halindeki molekül için hesaplamalar B3LYP/6-31G\*\* temel seti kullanılarak hesaplandı.

Anyon yapılarının hesaplamaları ise B3PW91/LANL2DZ temel seti kullanılarak hesaplandı

Elde edilen optimize yapıların sonuçları yukarıdaki denklem ve basis sete göre verildi.

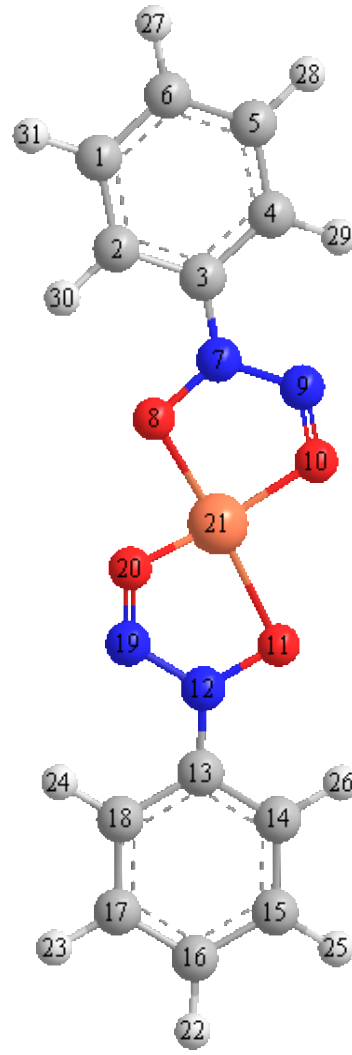


Şekil 3.1 Kupferon ( N-nitrosufenilhidroksilamin)

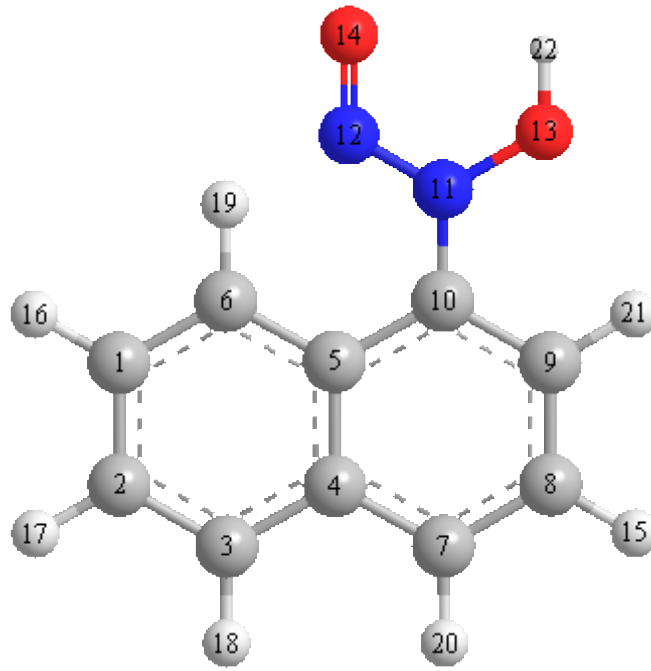


Şekil 3. 2 Kupferon ( N-nitrosufenilhidroksilamin) anyonu

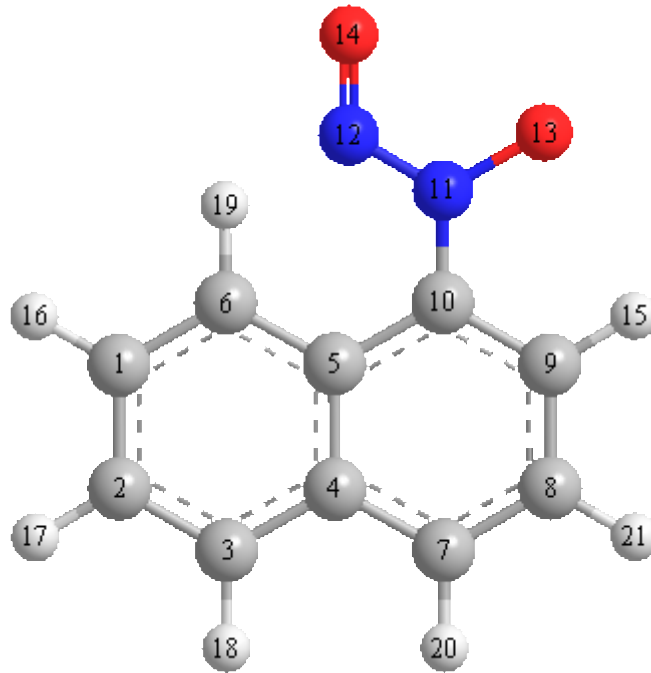




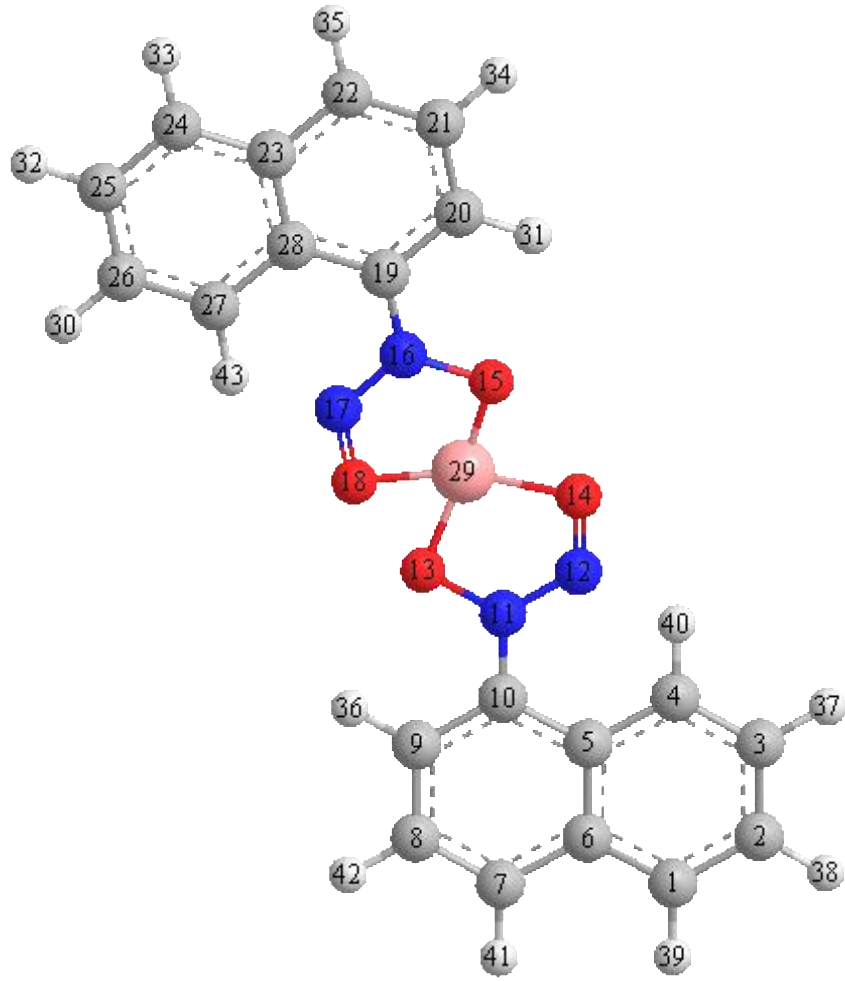
Şekil 3.3 Cu- Kupferon (N-nitrosofenilhidroksilamin) kompleksi



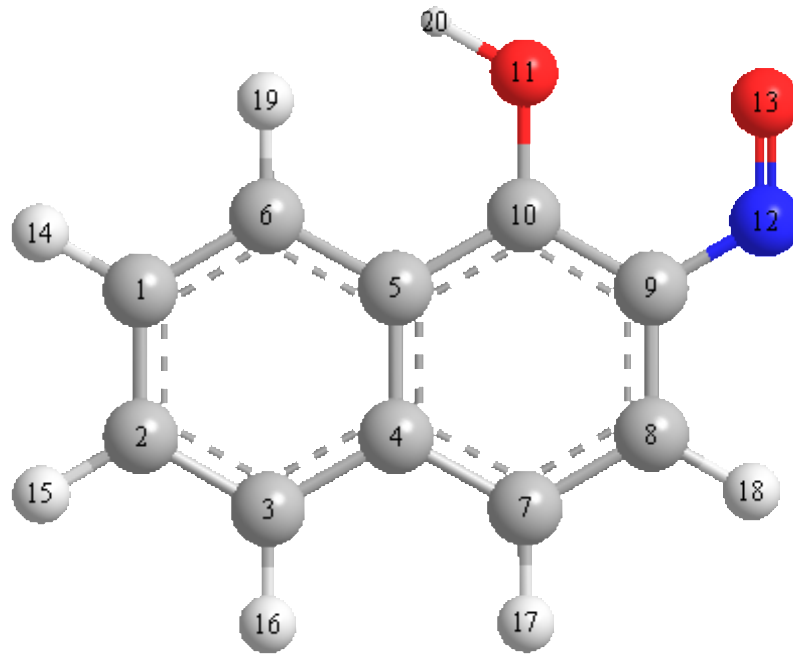
Şekil 3.4 Neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin)



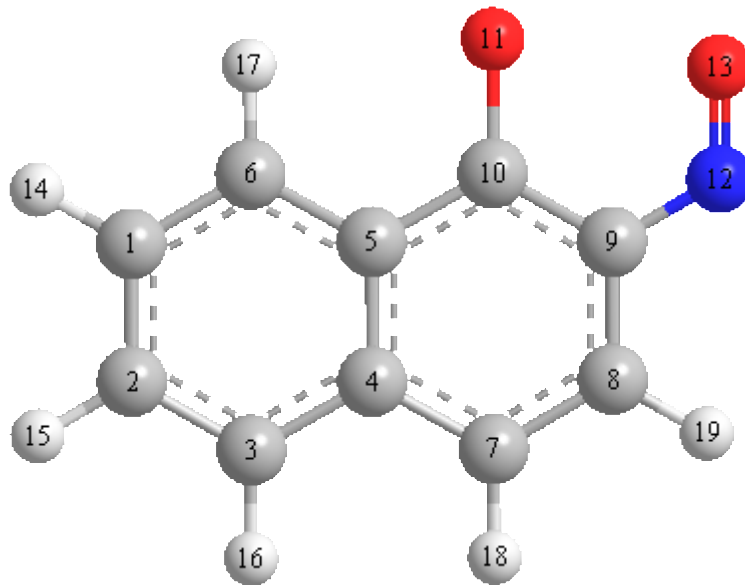
Şekil 3.5 Neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) anyonu



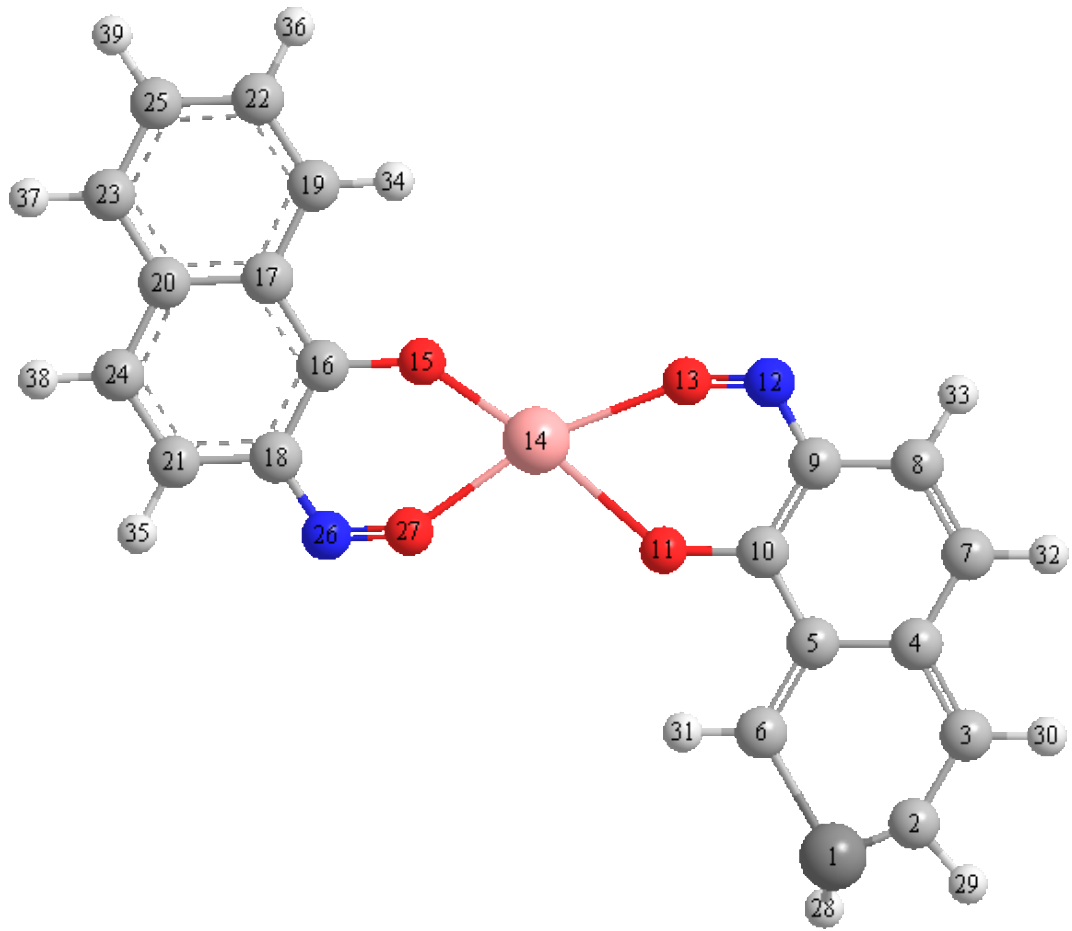
Şekil 3.6 Cu- Neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) kompleksi



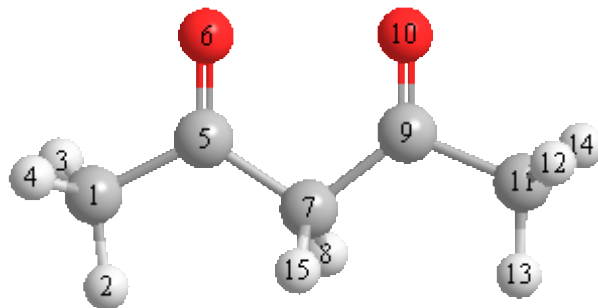
Şekil 3.7 2-nitroso-1-naftol



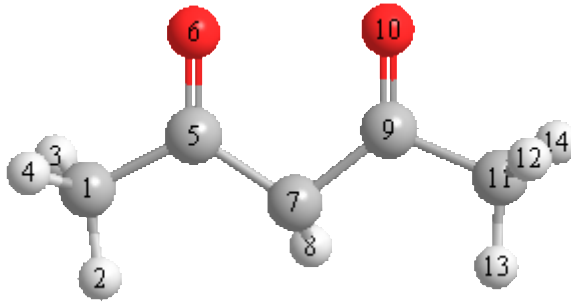
Şekil 3.8 2-nitroso-1-naftol anyonu



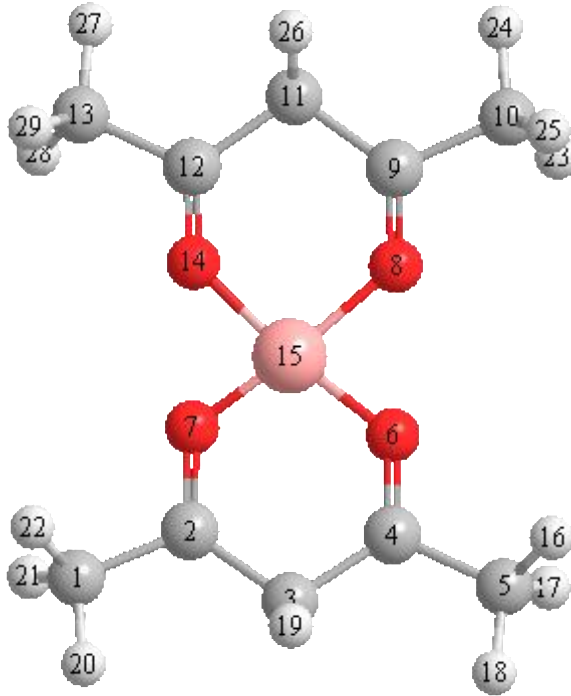
Şekil 3.9 Cu-2-nitroso-1-naftol kompleksi



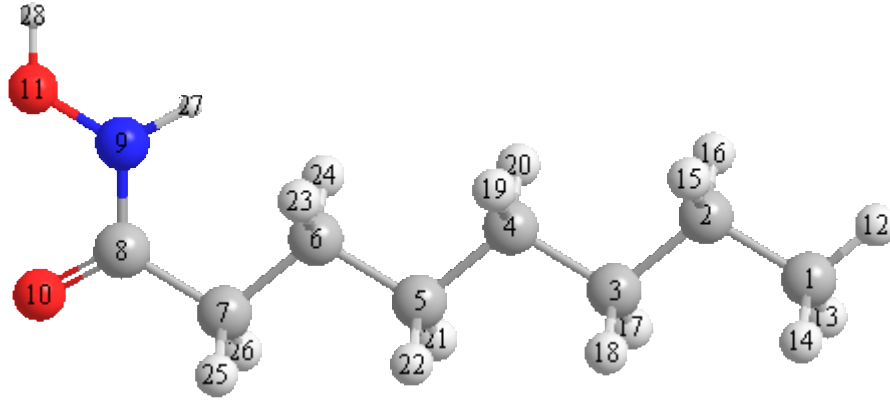
Şekil 3.10 2,4-Pentandion



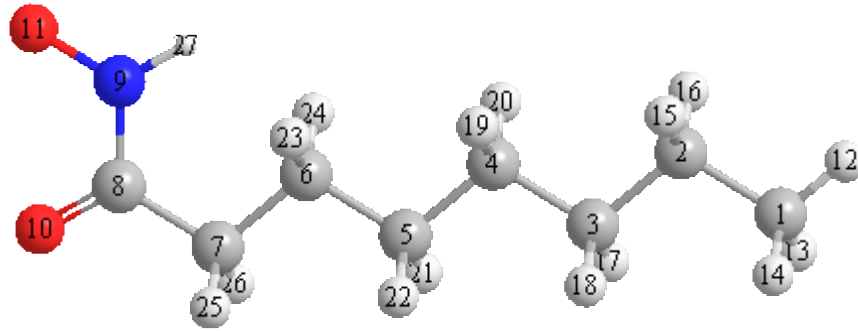
Şekil 3.11 2,4-Pentandion anyonu



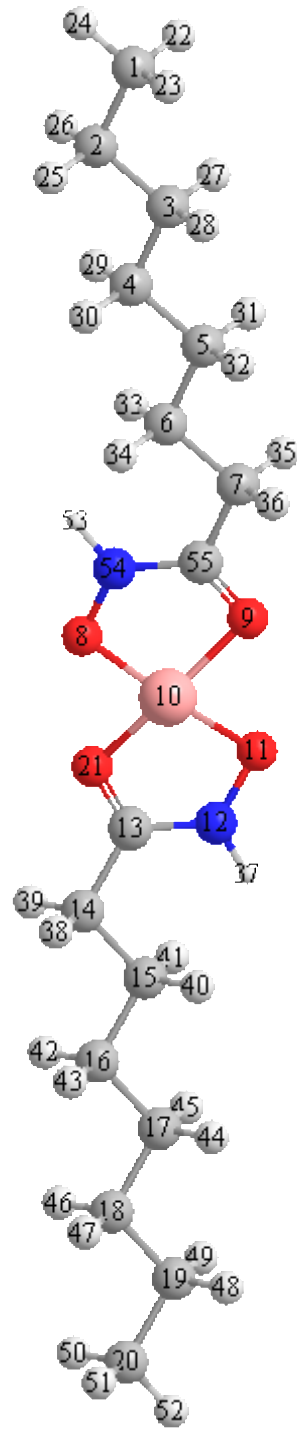
Şekil 3.12 Cu-2,4-Pentandion kompleksi



Şekil 3.13 Oktil hidroksammat

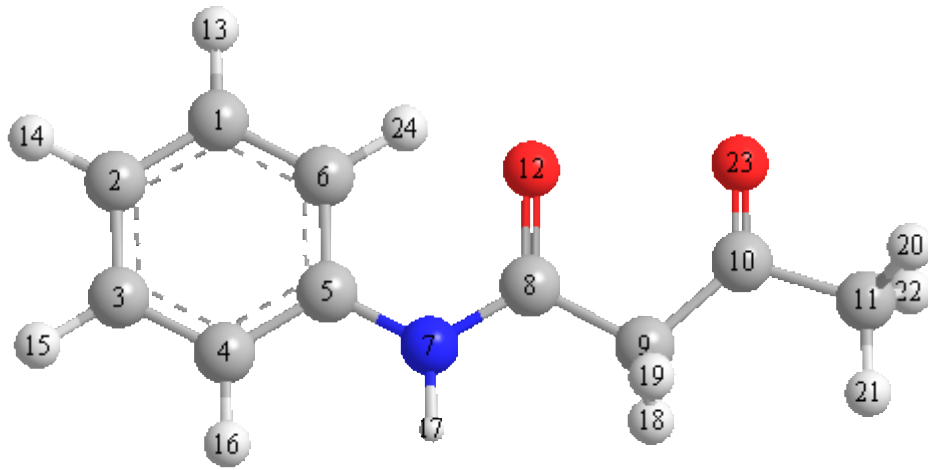


Şekil 3.14 Oktil hidroksammat anyonu

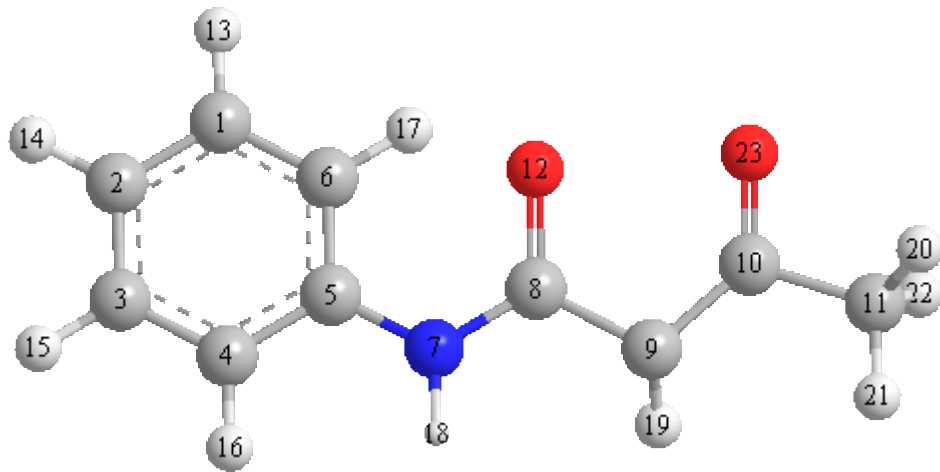


Şekil 3.15 Cu- Oktil hidroksamat kompleksi

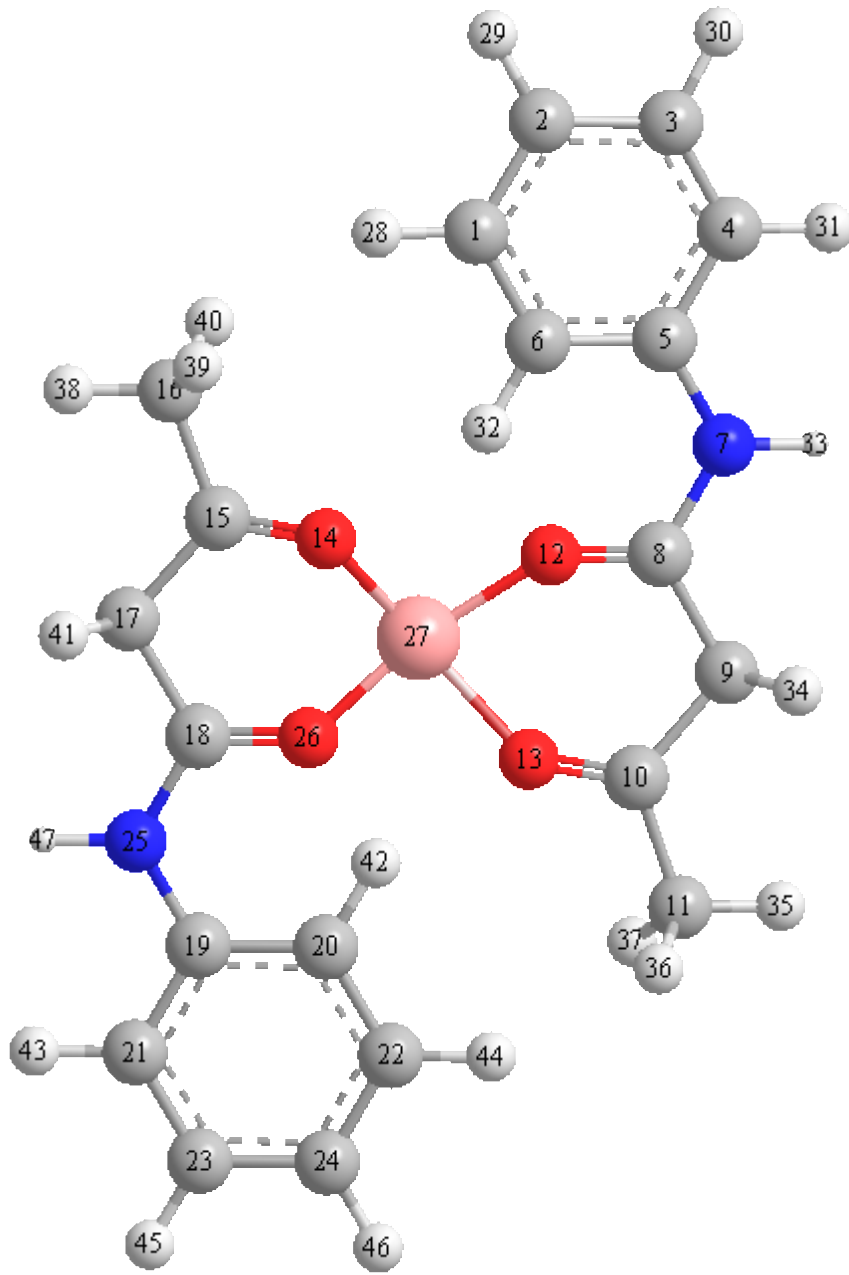




Şekil 3.16 2-Asetil-asetanalit



Şekil 3.17 2-Asetil-asetanalit anyonu



Şekil 3.18 Cu-2-Asetil-asetanalit kompleksi

### 3.2 Gaz ve Çözücü ( $\epsilon = 74.38$ ) Fazlarda Şelatlandırıcı ve $\text{Cu}^{+2}$ Kompleks Bileşikleri İçin Elde Edilen Bulgular

#### 3.2.1 Gaz ve Çözücü Fazında Kupferon ( *N*-nitrosofenilhidroksilamin) Anyonu İçin Elde Edilen Bulgular

Çizelge 3.1 Kupferon ( *N*-nitrosofenilhidroksilamin) anyonuna ait yapısal parametreler

| Parametre*        | B3PW91/LANL2DZ | B3LYP/6-31G** | Su ( $\epsilon = 74.38$ )<br>$a_0 = 5,21\text{\AA}^0$ |
|-------------------|----------------|---------------|-------------------------------------------------------|
| r(5,7)            | 1.424          | 1.413         | 1.434                                                 |
| r(7,8)            | 1.344          | 1.372         | 1.346                                                 |
| r(7,9)            | 1.370          | 1.318         | 1.361                                                 |
| r(9,10)           | 1.294          | 1.251         | 1.304                                                 |
| r(8,16)           |                | 1.004         |                                                       |
| <(4,5,7)          | 123.305        | 119.656       | 123.032                                               |
| <(5,7,8)          | 119.328        | 118.44        | 119.121                                               |
| <(8,7,9)          | 126.214        | 117.361       | 125.967                                               |
| <(7,9,10)         | 115.344        | 111.943       | 115.454                                               |
| <(7,8,16)         |                | 97.432        |                                                       |
| $\tau$ (3,4,5,7)  | -179.999       | 179.998       | -179.999                                              |
| $\tau$ (14,4,5,7) | 0.005          | -0.001        | 0.000                                                 |
| $\tau$ (7,5,6,1)  | 179.999        | 180.001       | 179.999                                               |
| $\tau$ (7,5,6,15) | 0.000          | 0.001         | 0.000                                                 |
| $\tau$ (4,5,7,8)  | 179.998        | 179.979       | 179.995                                               |
| $\tau$ (4,5,7,9)  | -0.003         | -0.029        | -0.005                                                |
| $\tau$ (6,5,7,8)  | -0.001         | -0.022        | -0.004                                                |
| $\tau$ (6,5,7,9)  | 179.998        | 179.970       | 179.996                                               |
| $\tau$ (5,7,8,16) |                | 179.990       |                                                       |
| $\tau$ (9,7,8,16) |                | -0.001        |                                                       |
| $\tau$ (5,7,9,10) | -180.0         | -179.994      | -180.001                                              |
| $\tau$ (8,7,9,10) | -0.001         | -0.002        | -0.001                                                |

\* Bu ve bundan sonraki bütün çizelgelerde bağ açıları derece ( $^\circ$ ), bağ uzunlukları angstrom ( $\text{\AA}$ ) birimiyle verilmiştir. Mulliken yük yoğunlukları Debye (D) ile verilmiştir.

Çizelge 3.2 Kupferon ( *N*-nitrosofenilhidroksilamin) anyonuna ait Mulliken yükleri

|      | B3PW91/LANL2DZ | B3LYP/6-31G** | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|------|----------------|---------------|---------------------------|
| 7 N  | -0.096         | -0.106        | -0.077499                 |
| 8 O  | -0.505         | -0.419        | -0.497697                 |
| 9 N  | -0.068         | 0.155         | -0.065610                 |
| 10 O | -0.379         | -0.320        | -0.459683                 |

Çizelge 3.3 Kupferon ( *N*-nitrosofenilhidroksilamin) anyonuna ait ZPE,ΔE, ΔH, ΔG, HOMO-LUMO enerji değerleri ve dipol momentleri

|              | B3PW91/LANL2DZ | B3LYP/6-31G** | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|--------------|----------------|---------------|---------------------------|
| ZPE          | 0.105592       | 0.105205      |                           |
| ΔE           | -491.150378    | -491.399432   | -491.399432               |
| ΔH           | -491.149434    | -491.398488   | -491.398488               |
| ΔG           | -491.191369    | -491.440424   | -491.440424               |
| HOMO         | -0.26355       | 0.00855       | -0.02021                  |
| LUMO         | -0.17353       | 0.12555       | 0.10158                   |
| Dipol moment | 9.339          | 3.192         | 11.3617                   |

Bu ve bundan sonraki çizelgelerde ΔE ,ΔG, ZPE ve ΔH değerleri hartree birimleriyle verilmiştir.

### 3.2.2 Gaz ve Çözücü ( $\epsilon = 74.38$ ) Fazlarda Cu-Kupferon ( *N*-nitrosofenil hidroksilamin) İçin Elde Edilen Bulgular

Çizelge 3.4 Cu-Kupferon (N-nitrosofenilhidroksilamin) kompleksine ait yapısal parametreler

| Parametre   | Gaz fazı | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|-------------|----------|---------------------------|
| r(7,8)      | 1.373    | 1.373                     |
| r(7,9)      | 1.310    | 1.310                     |
| r(8,21)     | 1.940    | 1.940                     |
| r(9,10)     | 1.334    | 1.334                     |
| r(10,21)    | 1.966    | 1.966                     |
| r(11,12)    | 1.373    | 1.373                     |
| r(11,21)    | 1.940    | 1.940                     |
| r(12,13)    | 1.437    | 1.437                     |
| r(12,19)    | 1.310    | 1.310                     |
| r(19,20)    | 1.333    | 1.333                     |
| r(20,21)    | 1.966    | 1.966                     |
| <(3,7,8)    | 117.700  | 117.700                   |
| <(3,7,9)    | 120.891  | 120.891                   |
| <(8,7,9)    | 121.410  | 121.409                   |
| <(7,8,21)   | 109.805  | 109.805                   |
| <(7,9,10)   | 112.675  | 112.675                   |
| <(9,10,21)  | 114.982  | 114.982                   |
| <(12,11,21) | 109.810  | 109.810                   |
| <(11,12,19) | 121.405  | 121.405                   |
| <(13,12,19) | 120.894  | 120.894                   |
| <(12,19,20) | 112.676  | 112.676                   |
| <(19,20,21) | 114.980  | 114.980                   |
| <(8,21,10)  | 81.129   | 81.129                    |

|                      |          |          |
|----------------------|----------|----------|
| <(8,21,20)           | 98.871   | 98.871   |
| <(10,21,11)          | 98.871   | 98.871   |
| <(11,21,20)          | 81.128   | 81.128   |
| $\tau$ (2,3,7,8)     | -179.967 | -179.967 |
| $\tau$ (2,3,7,9)     | 0.030    | 0.020    |
| $\tau$ (4,3,7,8)     | 0.031    | 0.032    |
| $\tau$ (4,3,7,9)     | -179.973 | -179.973 |
| $\tau$ (3,7,8,21)    | -179.990 | -179.990 |
| $\tau$ (9,7,8,21)    | 0.014    | 0.014    |
| $\tau$ (3,7,9,10)    | 180.003  | 180.003  |
| $\tau$ (8,7,9,10)    | -0.002   | -0.002   |
| $\tau$ (7,8,21,10)   | -0.015   | -0.015   |
| $\tau$ (7,8,21,20)   | 179.960  | 179.960  |
| $\tau$ (7,9,10,21)   | -0.012   | -0.012   |
| $\tau$ (9,10,21,8)   | 0.015    | 0.015    |
| $\tau$ (9,10,21,11)  | 179.980  | 179.980  |
| $\tau$ (21,11,12,13) | -19.987  | -179.987 |
| $\tau$ (21,11,12,19) | 0.020    | 0.020    |
| $\tau$ (12,11,21,10) | 179.957  | 179.957  |
| $\tau$ (12,11,21,20) | -0.017   | -0.017   |
| $\tau$ (11,12,13,14) | 179.977  | 179.977  |
| $\tau$ (11,12,13,15) | -0.021   | -0.021   |
| $\tau$ (19,12,13,14) | -0.030   | -0.030   |
| $\tau$ (19,12,13,15) | 179.970  | 179.970  |
| $\tau$ (11,12,19,20) | -0.009   | -0.009   |
| $\tau$ (13,12,19,20) | 179.999  | 179.999  |
| $\tau$ (12,19,20,21) | -0.007   | -0.007   |
| $\tau$ (19,20,21,8)  | 179.979  | 179.979  |
| $\tau$ (19,20,21,11) | 0.014    | 0.014    |

Çizelge 3.5 Cu-Kupferon ( *N*-nitrosofenilhidroksilamin) kompleksine ait Mulliken yükleri

|       | Gaz fazı  | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|-------|-----------|---------------------------|
| 7 N   | -0.024844 | -0.024939                 |
| 8 O   | -0.444479 | -0.444233                 |
| 9 N   | 0.084153  | 0.084186                  |
| 10 O  | -0.394747 | -0.394895                 |
| 11 O  | -0.444183 | -0.444271                 |
| 12 N  | -0.024796 | -0.024947                 |
| 19 N  | 0.084118  | 0.084189                  |
| 20 O  | -0.395098 | -0.394852                 |
| 21 Cu | 0.697438  | 0.697344                  |

Çizelge 3.6 Cu-Kupferon(*N*-nitrosobenilhidroksilamin) kompleksine ait ZPE,  $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  değerleri ve dipol momentleri

|              | Gaz fazı     | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|--------------|--------------|---------------------------|
| ZPE          | 0.218854     | 0.218722                  |
| $\Delta E$   | -1178.473305 | -1178.473416              |
| $\Delta H$   | -1178.472361 | -1178.472472              |
| $\Delta G$   | -1178.541305 | -1178.541531              |
| Dipol moment | 0.0175       | 0.0001                    |

### 3.2.3 Gaz Fazında Neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) Anyonu İçin Elde Edilen Bulgular

Çizelge 3.7 Neokupferon (  $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) anyonuna ait yapısal parametreler

| Parametre           | B3PW91/LANL2DZ | B3LYP/6-31G** | Su ( $\epsilon = 74.38$ )<br>$a_0 = 5.54$ |
|---------------------|----------------|---------------|-------------------------------------------|
| r(10,11)            | 1.433          | 1.420         | 1.446                                     |
| r(11,12)            | 1.375          | 1.321         | 1.365                                     |
| r(11,13)            | 1.341          | 1.378         | 1.346                                     |
| r(12,14)            | 1.289          | 1.250         | 1.300                                     |
| r(13,22)            |                | 1.003         |                                           |
| r(14,22)            |                | 1.705         |                                           |
| $\angle(5,10,11)$   | 127.338        | 121.044       | 127.190                                   |
| $\angle(9,10,11)$   | 113.539        | 117.158       | 113.595                                   |
| $\angle(10,11,12)$  | 117.554        | 125.117       | 117.935                                   |
| $\angle(10,11,13)$  | 118.910        | 117.190       | 118.588                                   |
| $\angle(12,11,13)$  | 123.534        | 116.743       | 123.477                                   |
| $\angle(11,12,14)$  | 114.960        | 111.986       | 115.111                                   |
| $\angle(11,13,22)$  |                | 97.521        |                                           |
| $\tau(4,5,10,11)$   | -179.988       | -179.517      | 179.978                                   |
| $\tau(6,5,10,11)$   | 0.022          | 1.814         | -0.019                                    |
| $\tau(8,9,10,11)$   | 179.987        | -179.920      | -179.990                                  |
| $\tau(21,9,10,11)$  | -0.004         | 0.300         | -0.004                                    |
| $\tau(5,10,11,12)$  | 0.025          | 40.952        | 0.091                                     |
| $\tau(5,10,11,13)$  | -179.977       | -150.605      | -179.942                                  |
| $\tau(9,10,11,12)$  | -179.987       | -140.658      | -179.937                                  |
| $\tau(9,10,11,13)$  | 0.009          | 27.784        | 0.031                                     |
| $\tau(10,11,12,14)$ | 179.981        | 172.239       | -180.006                                  |
| $\tau(13,11,12,14)$ | -0.014         | 3.750         | 0.028                                     |
| $\tau(10,11,13,22)$ |                | -170.949      |                                           |
| $\tau(11,12,13,22)$ |                | -1.523        |                                           |

Çizelge 3.8 Neokupferon (  $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) anyonuna ait Mulliken yükleri

|      | B3PW91/LANL2DZ | B3LYP/6-31G** | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|------|----------------|---------------|---------------------------|
| 11 N | -0.105         | -0.074        | -0.076851                 |
| 12 N | -0.057         | 0.136         | -0.060509                 |
| 13 O | -0.485         | -0.420        | -0.491258                 |
| 14 O | -0.361         | -0.426        | -0.439007                 |

Çizelge 3.9 Neokupferon (  $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) anyonuna ait ZPE,  $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ , HOMO-LUMO enerji değerleri ve dipol momentleri

|              | B3PW91/LANL2DZ | B3LYP/6-31G** | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|--------------|----------------|---------------|---------------------------|
| ZPE          | 0.153013       | 0.151771      |                           |
| $\Delta E$   | -644.660080    | - 644.995408  | - 644.995408              |
| $\Delta H$   | -644.659136    | - 644.994464  | - 644.994464              |
| $\Delta G$   | -644.707579    | - 645.040145  | - 645.040145              |
| HOMO         | -0.26305       | -0.00434      | -0.03360                  |
| LUMO         | -0.19798       | 0.08517       | 0.06756                   |
| Dipol moment | 11.0470        | 3.2810        | 13.7003                   |

### 3.2.4 Gaz ve Çözücü ( $\epsilon = 74.38$ ) Fazlarda Cu-Neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) Kompleksi İçin Elde Edilen Bulgular

Çizelge 3.10 Cu-Neokupferon (  $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) kompleksine ait yapısal parametreler

| Parametre   | Gaz fazı | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|-------------|----------|---------------------------|
| r(10,11)    | 1.449    | 1.442                     |
| r(11,12)    | 1.317    | 1.312                     |
| r(11,13)    | 1.387    | 1.377                     |
| r(12,14)    | 1.340    | 1.333                     |
| r(13,29)    | 1.942    | 1.935                     |
| r(14,29)    | 1.969    | 1.961                     |
| r(15,16)    | 1.387    | 1.377                     |
| r(15,29)    | 1.941    | 1.935                     |
| r(16,17)    | 1.317    | 1.312                     |
| r(16,19)    | 1.449    | 1.442                     |
| r(17,18)    | 1.340    | 1.333                     |
| r(18,29)    | 1.968    | 1.961                     |
| <(10,11,13) | 116.65   | 116.677                   |
| <(12,11,13) | 120.107  | 120.204                   |
| <(11,12,14) | 113.058  | 112.979                   |
| <(11,13,29) | 110.624  | 110.676                   |

|                      |          |          |
|----------------------|----------|----------|
| <(12,14,29)          | 115.242  | 115.310  |
| <(16,15,29)          | 110.725  | 110.675  |
| <(15,16,17)          | 119.990  | 120.205  |
| <(15,16,19)          | 116.663  | 116.677  |
| <(17,16,19)          | 123.337  | 123.088  |
| <(16,17,18)          | 113.102  | 112.979  |
| <(17,18,29)          | 115.261  | 115.309  |
| <(13,29,14)          | 80.954   | 80.811   |
| <(13,29,18)          | 99.098   | 99.189   |
| <(14,29,15)          | 99.033   | 99.187   |
| <(15,29,18)          | 80.914   | 80.812   |
| $\tau$ (8,9,10,11)   | 179.864  | 179.833  |
| $\tau$ (36,9,10,11)  | 0.134    | 0.123    |
| $\tau$ (5,10,11,12)  | -14.117  | -15.628  |
| $\tau$ (5,10,11,13)  | 167.635  | 166.309  |
| $\tau$ (9,10,11,12)  | 166.66   | 165.330  |
| $\tau$ (9,10,11,13)  | -11.587  | -12.731  |
| $\tau$ (10,11,12,14) | -179.504 | -179.568 |
| $\tau$ (13,11,12,14) | -1.314   | -1.572   |
| $\tau$ (10,11,13,29) | 179.057  | 179.291  |
| $\tau$ (12,11,13,29) | 0.752    | 1.169    |
| $\tau$ (11,12,14,29) | 1.228    | 1.192    |
| $\tau$ (11,13,29,14) | -0.021   | -0.333   |
| $\tau$ (11,13,29,18) | 179.976  | 179.862  |
| $\tau$ (12,14,29,13) | -0.665   | -0.462   |
| $\tau$ (12,14,29,15) | 179.086  | 179.611  |
| $\tau$ (29,15,16,17) | 0.325    | 1.172    |
| $\tau$ (29,15,16,19) | 179.323  | 179.289  |
| $\tau$ (16,15,29,14) | -179.898 | 179.861  |
| $\tau$ (16,15,29,18) | 0.104    | -0.334   |
| $\tau$ (15,16,17,18) | -0.748   | -1.575   |
| $\tau$ (19,16,17,18) | -179.676 | -179.567 |
| $\tau$ (15,16,19,20) | 173.130  | 166.276  |
| $\tau$ (15,16,19,21) | -6.448   | -12.762  |
| $\tau$ (17,16,19,20) | -7.910   | -15.666  |
| $\tau$ (17,16,19,21) | 172.513  | 165.295  |
| $\tau$ (16,17,18,29) | 0.805    | 1.195    |
| $\tau$ (17,18,29,13) | 179.246  | 179.611  |
| $\tau$ (17,18,29,15) | -0.505   | -0.464   |



Çizelge 3.11 Cu-Neokupferon (  $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) kompleksine ait Mulliken yükleri

|       | Gaz fazı  | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|-------|-----------|---------------------------|
| 11 N  | -0.037260 | -0.037249                 |
| 12 N  | 0.074574  | 0.074564                  |
| 13 O  | -0.448858 | -0.448852                 |
| 14 O  | -0.400553 | -0.400568                 |
| 15 O  | -0.452214 | -0.452212                 |
| 16 N  | -0.032211 | -0.032215                 |
| 17 N  | 0.074050  | 0.074033                  |
| 18 O  | -0.402632 | -0.402615                 |
| 29 Cu | 0.704053  | 0.704049                  |

Çizelge 3.12 Cu-Neokupferon (  $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) kompleksine ait ZPE,  $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  değerleri ve dipol momentleri

|              | Gaz fazı     | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|--------------|--------------|---------------------------|
| ZPE          | 0.313109     | 0.313875                  |
| $\Delta E$   | 1485.487257  | -1485.486812              |
| $\Delta H$   | -1485.486313 | -1485.485868              |
| $\Delta G$   | -1485.564518 | -1485.568903              |
| Dipol moment | 0.1058       | 0.2154                    |

### 3.2.5 Gaz Fazında 2-nitroso-1-naftol Anyonu İçin Elde Edilen Bulgular

Çizelge 3.13 2-nitroso-1-naftol anyonuna ait yapısal parametreler

| Parametre           | B3PW91/LANL2DZ | B3LYP/6-31G** | Su ( $\epsilon = 74.38$ )<br>$a_0 = 5.57 \text{ Å}^0$ |
|---------------------|----------------|---------------|-------------------------------------------------------|
| r(5,6)              | 1.413          | 1.415         | 1.414                                                 |
| r(5,10)             | 1.498          | 1.431         | 1.498                                                 |
| r(9,10)             | 1.464          | 1.419         | 1.467                                                 |
| r(10,11)            | 1.276          | 1.321         | 1.278                                                 |
| r(11,20)            |                | 1.019         |                                                       |
| r(12,13)            | 1.290          | 1.262         | 1.298                                                 |
| r(13,20)            |                | 1.539         |                                                       |
| $\angle (5,10,9)$   | 115.002        | 119.793       | 115.252                                               |
| $\angle (9,10,11)$  | 125.645        | 120.534       | 125.263                                               |
| $\angle (10,11,20)$ |                | 104.254       |                                                       |
| $\angle (9,12,13)$  | 119.829        | 116.532       | 120.388                                               |
| $\tau (10,5,6,17)$  | 0.000          | 0.002         | 0.004                                                 |
| $\tau (4,5,10,9)$   | 0.002          | 0.013         | 0.026                                                 |

|                     |          |          |          |
|---------------------|----------|----------|----------|
| $\tau$ (4,5,10,11)  | -180.000 | -180.024 | -180.031 |
| $\tau$ (6,5,10,9)   | -179.998 | 180.012  | 180.021  |
| $\tau$ (6,5,10,11)  | -0.001   | -0.025   | -0.036   |
| $\tau$ (8,9,10,5)   | -0.002   | -0.01    | -0.025   |
| $\tau$ (8,9,10,11)  | 179.999  | 180.027  | 180.035  |
| $\tau$ (12,9,10,5)  | 179.998  | -180.013 | -180.027 |
| $\tau$ (12,9,10,11) | 0.001    | 0.024    | 0.033    |
| $\tau$ (10,9,12,13) | 0.001    | -0.021   | -0.011   |
| $\tau$ (5,10,11,20) |          | 180.025  |          |
| $\tau$ (9,10,11,20) |          | -0.011   |          |

Çizelge 3.14 2-nitroso-1-naftol anyonuna ait Mulliken yükleri

|      | B3PW91/LANL2DZ | B3LYP/6-31G** | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|------|----------------|---------------|---------------------------|
| 11 O | -0.334         | -0.545        | -0.344                    |
| 12 N | -0.068         | -0.090        | -0.082                    |
| 13 O | -0.345         | -0.372        | -0.384                    |

Çizelge 3.15 2-nitroso-1-naftol anyonuna ait ZPE,  $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ , HOMO-LUMO enerji değerleri ve dipol momentleri

|              | B3PW91/LANL2DZ | B3LYP/6-31G** | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|--------------|----------------|---------------|---------------------------|
| ZPE          | 0.136523       | 0.135285      |                           |
| $\Delta E$   | -589.415373    | - 589.726481  | - 589.726481              |
| $\Delta H$   | -589.414429    | - 589.725536  | - 589.725536              |
| $\Delta G$   | -589.460057    | - 589.771211  | - 589.771211              |
| HOMO         | -0.26613       | -0.01396      | -0.03735                  |
| LUMO         | -0.20396       | 0.09292       | 0.06569                   |
| Dipol moment | 9.4970         | 4.3070        | 11.6408                   |

3.2.6 Gaz ve Çözücü (  $\epsilon = 74.38$ ) Fazlarda Cu-2-nitroso-1-naftol Kompleksi  
İçin Elde Edilen Bulgular

Çizelge 3.16 Cu-2-nitroso-1-naftol kompleksine ait yapısal parametreler

| Parametre          | Gaz fazı | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|--------------------|----------|---------------------------|
| r(9,10)            | 1.455    | 1.455                     |
| r(9,12)            | 1.361    | 1.361                     |
| r(10,11)           | 1.299    | 1.299                     |
| r(11,14)           | 1.924    | 1.924                     |
| r(12,13)           | 1.311    | 1.311                     |
| r(13,14)           | 1.975    | 1.975                     |
| r(14,15)           | 1.924    | 1.924                     |
| r(14,27)           | 1.975    | 1.975                     |
| r(15,16)           | 1.299    | 1.299                     |
| r(16,18)           | 1.455    | 1.455                     |
| r(18,21)           | 1.448    | 1.448                     |
| r(18,26)           | 1.361    | 1.361                     |
| r(26,27)           | 1.311    | 1.311                     |
| <(8,9,10)          | 119.881  | 119.881                   |
| <(8,9,12)          | 114.374  | 114.374                   |
| <(10,9,12)         | 125.744  | 125.744                   |
| <(5,10,9)          | 117.919  | 117.911                   |
| <(5,10,11)         | 118.776  | 118.776                   |
| <(9,10,11)         | 123.312  | 123.312                   |
| <(10,11,14)        | 129.308  | 129.308                   |
| <(9,12,13)         | 121.381  | 121.381                   |
| <(12,13,14)        | 130.814  | 130.814                   |
| <(11,14,13)        | 89.439   | 89.439                    |
| <(11,14,27)        | 90.561   | 90.561                    |
| <(13,14,15)        | 90.557   | 90.557                    |
| <(15,14,27)        | 89.442   | 89.442                    |
| <(14,15,16)        | 129.305  | 129.305                   |
| <(15,16,17)        | 118.775  | 118.775                   |
| <(15,16,18)        | 123.312  | 123.312                   |
| <(17,16,18)        | 117.912  | 117.912                   |
| <(16,18,21)        | 119.881  | 119.881                   |
| <(16,18,26)        | 125.745  | 125.745                   |
| <(21,18,26)        | 114.373  | 114.373                   |
| <(18,26,27)        | 121.381  | 121.381                   |
| $\tau$ (4,5,10,9)  | -0.001   | -0.001                    |
| $\tau$ (4,5,10,11) | -179.999 | -179.999                  |
| $\tau$ (6,5,10,9)  | -180.000 | -180.000                  |
| $\tau$ (6,5,10,11) | 0.001    | 0.001                     |
| $\tau$ (7,8,9,10)  | -0.000   | -0.000                    |

|                     |          |          |
|---------------------|----------|----------|
| $\tau(7,8,9,12)$    | 179.999  | 179.999  |
| $\tau(33,8,9,10)$   | -180.000 | -180.000 |
| $\tau(33,8,9,12)$   | -0.001   | -0.000   |
| $\tau(8,9,10,5)$    | 0.000    | 0.000    |
| $\tau(8,9,10,11)$   | 179.999  | -180.000 |
| $\tau(12,9,10,5)$   | -179.999 | -179.999 |
| $\tau(12,9,10,11)$  | -0.000   | -0.000   |
| $\tau(8,9,12,13)$   | -180.000 | 179.999  |
| $\tau(10,9,12,13)$  | -0.001   | -0.001   |
| $\tau(5,10,11,14)$  | 180.001  | -179.999 |
| $\tau(9,10,11,14)$  | 0.002    | 0.002    |
| $\tau(10,11,14,13)$ | -0.002   | -0.002   |
| $\tau(10,11,14,27)$ | 179.990  | 179.990  |
| $\tau(10,11,15,16)$ |          | -180.002 |
| $\tau(9,12,13,14)$  | 0.000    | 0.000    |
| $\tau(12,13,14,11)$ | 0.000    | 0.000    |
| $\tau(12,13,14,15)$ | 179.99   | 179.996  |
| $\tau(12,13,27,26)$ | 179.997  | 179.997  |
| $\tau(13,14,15,16)$ | -180.003 | 179.996  |
| $\tau(27,14,15,16)$ | 0.005    | 0.005    |
| $\tau(11,14,27,26)$ | 179.989  | 179.989  |
| $\tau(15,14,27,26)$ | -0.006   | -0.006   |
| $\tau(14,15,16,17)$ | 179.996  | 179.996  |
| $\tau(14,15,16,18)$ | -0.003   | -0.003   |
| $\tau(15,16,17,19)$ | 0.000    | 0.000    |
| $\tau(15,16,17,20)$ | 180.000  | -179.999 |
| $\tau(18,16,17,19)$ | -179.999 | 180.000  |
| $\tau(18,16,17,20)$ | 0.000    | 0.000    |
| $\tau(15,16,18,21)$ | -180.000 | -180.000 |
| $\tau(15,16,18,26)$ | -0.000   | -0.000   |
| $\tau(17,16,18,21)$ | -0.001   | -0.001   |
| $\tau(17,16,18,26)$ | 179.999  | 179.999  |
| $\tau(16,18,21,24)$ | 0.001    | 0.001    |
| $\tau(16,18,21,35)$ | -179.999 | 180.000  |
| $\tau(26,18,21,24)$ | -179.999 | 180.001  |
| $\tau(26,18,21,35)$ | 0.000    | 0.000    |
| $\tau(16,18,26,27)$ | -0.000   | -0.000   |
| $\tau(21,18,26,27)$ | -180.000 | 179.999  |
| $\tau(18,26,27,14)$ | 0.005    | 0.005    |

Çizelge 3.17 Cu-2-nitroso-1-naftol kompleksine ait Mulliken yükleri

|       | Gaz fazı  | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|-------|-----------|---------------------------|
| 11 O  | -0.441430 | -0.446017                 |
| 12 N  | 0.023137  | 0.035999                  |
| 13 O  | -0.398000 | -0.359825                 |
| 14 Cu | 0.689545  | 0.661595                  |
| 15 O  | -0.454191 | -0.446016                 |
| 26 N  | 0.038421  | 0.036001                  |
| 27 O  | -0.369632 | -0.359836                 |

Çizelge 3.18 Cu-2-nitroso-1-naftol kompleksine ait ZPE,  $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  değerleri ve dipol momentleri

|              | Gaz fazı     | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|--------------|--------------|---------------------------|
| ZPE          | 0.280219     | 0.280358                  |
| $\Delta E$   | -1374.982184 | -1374.987562              |
| $\Delta H$   | -1374.981240 | -1374.986618              |
| $\Delta G$   | -1375.055999 | -1375.061867              |
| Dipol moment | 0.5150       | 0.0008                    |

### 3.2.7 Gaz Fazında 2,4-Pentandion Anyonu İçin Elde Edilen Bulgular

Çizelge 3.19 2,4-Pentandion anyonuna ait yapısal parametreler

| Parametre         | B3PW91/LANL2DZ | B3LYP/6-31G** | Su ( $\epsilon = 74.38$ )<br>$a_0 = 4.97 \text{ Å}^0$ |
|-------------------|----------------|---------------|-------------------------------------------------------|
| r(5,6)            | 1.279          | 1.210         | 1.283                                                 |
| r(5,7)            | 1.429          | 1.529         | 1.430                                                 |
| r(7,9)            | 1.429          | 1.529         | 1.430                                                 |
| r(7,15)           |                | 1.101         |                                                       |
| r(9,10)           | 1.279          | 1.210         | 1.280                                                 |
| r(9,11)           | 1.548          | 1.528         | 1.551                                                 |
| <(1,5,6)          | 115.879        | 120.699       | 115.549                                               |
| <(6,5,7)          | 128.605        | 124.451       | 128.785                                               |
| <(7,9,10)         | 128.605        | 124.455       | 128.691                                               |
| <(10,9,11)        | 115.879        | 120.697       | 115.549                                               |
| < (8,7,15)        |                | 103.243       |                                                       |
| < (9,7,15)        |                | 108.066       |                                                       |
| $\tau$ (2,1,5,6)  | -179.932       | 179.933       | -180.048                                              |
| $\tau$ (3,1,5,6)  | -58.261        | 58.131        | -60.118                                               |
| $\tau$ (4,1,5,6)  | 58.404         | -58.271       | 59.338                                                |
| $\tau$ (6,5,7,8)  | 179.987        | -124.480      | 179.970                                               |
| $\tau$ (5,7,9,10) | -0.024         | -0.163        | -0.030                                                |

|                     |          |          |          |
|---------------------|----------|----------|----------|
| $\tau$ (8,7,9,10)   | 179.981  | 124.293  | 179.634  |
| $\tau$ (10,9,11,12) | 58.370   | 58.4158  | 59.338   |
| $\tau$ (10,9,11,13) | -179.962 | -179.801 | -180.004 |
| $\tau$ (10,9,11,14) | -58.289  | -57.984  | -60.118  |
| $\tau$ (1,5,7,15)   |          | -55.640  |          |
| $\tau$ (6,5,7,15)   |          | 124.432  |          |

Çizelge 3.20 2,4-Pentandion anyonuna ait Mulliken yükleri

|      | B3PW91/LANL2DZ | B3LYP/6-31G** | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|------|----------------|---------------|---------------------------|
| 6 O  | -0.372         | -0.406        | -0.396916                 |
| 10 O | -0.372         | -0.407        | -0.392128                 |

Çizelge 3.21 2,4-Pentandion anyonuna ait ZPE,  $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ , HOMO-LUMO enerji değerleri ve dipol momentleri

|              | B3PW91/LANL2DZ | B3LYP/6-31G** | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|--------------|----------------|---------------|---------------------------|
| ZPE          | 0.109694       | 0.108762      |                           |
| $\Delta E$   | -344.933974    | - 345.107998  | - 345.107998              |
| $\Delta H$   | -344.933030    | - 345.107053  | - 345.107053              |
| $\Delta G$   | -344.975233    | - 345.149540  | - 345.149540              |
| HOMO         | -0.31686       | -0.00441      | -0.02224                  |
| LUMO         | -0.16194       | 0.17998       | 0.15810                   |
| Dipol moment | 5.9129         | 5.0142        | 6.5775                    |

### 3.2.8 Gaz ve Çözücü( $\epsilon = 74.38$ ) Fazlarda Cu-2,4-Pentandion Kompleksi İçin Elde Edilen Bulgular

Çizelge 3.22 Cu-2,4 Pentandion kompleksine ait yapısal parametreler

| Parametre       | Gaz fazı | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|-----------------|----------|---------------------------|
| r(2,6)          | 1.304    | 1.304                     |
| r(4,7)          | 1.304    | 1.304                     |
| r(6,15)         | 1.941    | 1.941                     |
| r(7,15)         | 1.941    | 1.941                     |
| r(8,9)          | 1.304    | 1.304                     |
| r(8,15)         | 1.941    | 1.941                     |
| r(12,14)        | 1.304    | 1.304                     |
| r(14,15)        | 1.941    | 1.941                     |
| $\angle(1,2,6)$ | 115.018  | 115.018                   |
| $\angle(3,2,6)$ | 124.512  | 124.512                   |
| $\angle(3,4,7)$ | 124.512  | 124.512                   |
| $\angle(5,4,7)$ | 115.018  | 115.018                   |

|                      |          |          |
|----------------------|----------|----------|
| <(2,6,15)            | 128.498  | 128.498  |
| <(4,7,15)            | 128.498  | 128.498  |
| <(9,8,15)            | 128.497  | 128.497  |
| <(8,9,10)            | 115.018  | 115.018  |
| <(8,9,11)            | 124.512  | 124.512  |
| <(11,12,14)          | 124.512  | 124.512  |
| <(13,12,14)          | 115.018  | 115.018  |
| <(12,14,15)          | 128.498  | 128.498  |
| <(6,15,7)            | 90.717   | 90.717   |
| <(6,15,8)            | 89.282   | 89.282   |
| <(7,15,14)           | 89.282   | 89.282   |
| <(8,15,14)           | 90.717   | 90.717   |
| $\tau$ (1,2,6,15)    | 179.981  | 179.981  |
| $\tau$ (3,2,6,15)    | -0.014   | -0.014   |
| $\tau$ (3,4,7,15)    | -0.005   | -0.005   |
| $\tau$ (5,4,7,15)    | 179.995  | 179.995  |
| $\tau$ (2,6,15,7)    | 0.010    | 0.010    |
| $\tau$ (2,6,15,8)    | -179.951 | -179.951 |
| $\tau$ (4,7,15,6)    | -0.001   | -0.001   |
| $\tau$ (4,7,15,14)   | -179.965 | -179.965 |
| $\tau$ (15,8,9,10)   | -180.006 | 179.994  |
| $\tau$ (15,8,9,11)   | -0.004   | -0.004   |
| $\tau$ (9,8,15,6)    | -179.962 | -179.963 |
| $\tau$ (9,8,15,14)   | 0.002    | 0.002    |
| $\tau$ (11,12,14,15) | -0.013   | -0.013   |
| $\tau$ (13,12,14,15) | 179.989  | 179.989  |
| $\tau$ (12,14,15,7)  | -179.955 | -179.955 |
| $\tau$ (12,14,15,8)  | 0.006    | 0.006    |

Çizelge 3.23 Cu-2,4-Pentandion kompleksine ait Mulliken yükleri

|       | Gaz fazı  | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|-------|-----------|---------------------------|
| 6 O   | -0.441169 | -0.441190                 |
| 7 O   | -0.441190 | -0.441187                 |
| 8 O   | -0.441191 | -0.441188                 |
| 14 O  | -0.441159 | -0.441192                 |
| 15 Cu | 0.675663  | 0.675756                  |

Çizelge 3.24 Cu-2,4-Pentandion kompleksine ait ZPE,  $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  değerleri ve dipol momentleri

|               | Gaz fazı    | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|---------------|-------------|---------------------------|
| ZPE           | 0.227938    | 0.227849                  |
| $\Delta E$    | -886.076885 | -886.076957               |
| $\Delta H$    | -886.075941 | -886.076013               |
| $\Delta G$    | -886.143546 | -886.143696               |
| Dipole moment | 0.0012      | 0.0008                    |

### 3.2.9 Gaz ve Çözücü Fazında Oktil Hidroksammat Anyonu İçin Elde Edilen Bulgular

Çizelge 3.25 Oktil hidroksammat anyonuna ait yapısal parametreler

| Parametre           | B3PW91/LANL2DZ | B3LYP/6-31G** | Su ( $\epsilon = 74.38$ )<br>$a_0 = 5.74 \text{ Å}^0$ |
|---------------------|----------------|---------------|-------------------------------------------------------|
| r(8,9)              | 1.355          | 1.367         | 1.352                                                 |
| r(8,10)             | 1.285          | 1.232         | 1.298                                                 |
| r(9,11)             | 1.373          | 1.404         | 1.397                                                 |
| r(9,10)             | 1.025          | 1.011         | 1.024                                                 |
| r(11,28)            |                | 0.984         |                                                       |
| <(7,8,9)            | 113.735        | 116.184       | 115.367                                               |
| <(7,8,10)           | 119.094        | 124.256       | 123.362                                               |
| <(9,8,10)           | 127.168        | 119.463       | 121.271                                               |
| <(8,9,11)           | 128.758        | 115.447       | 127.879                                               |
| <(8,9,27)           | 115.188        | 120.950       | 114.361                                               |
| <(11,9,27)          | 116.048        | 110.742       | 117.761                                               |
| <(9,11,28)          |                | 100.187       |                                                       |
| $\tau$ (6,7,8,9)    | -131.866       | -133.407      | -180.005                                              |
| $\tau$ (6,7,8,10)   | 48.604         | 50.194        | -0.005                                                |
| $\tau$ (25,7,8,9)   | -7.945         | -8.953        | -56.232                                               |
| $\tau$ (26,7,8,9)   | 109.474        | 106.772       | 56.221                                                |
| $\tau$ (26,7,8,10)  | -70.055        | -69.627       | -123.779                                              |
| $\tau$ (7,8,9,11)   | -179.489       | 172.193       | 0.001                                                 |
| $\tau$ (7,8,9,27)   | 1.408          | 34.232        | 180.001                                               |
| $\tau$ (10,8,9,11)  | -0.005         | -11.224       | 180.001                                               |
| $\tau$ (10,8,9,27)  | -179.107       | -149.186      | 0.001                                                 |
| $\tau$ (8,9,11,28)  |                | 6.329         |                                                       |
| $\tau$ (27,9,11,28) |                | 148.444       |                                                       |



Çizelge 3.26 Oktil hidroksammat anyonuna ait Mulliken yükleri

|      | B3PW91/LANL2DZ | B3LYP/6-31G** | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|------|----------------|---------------|---------------------------|
| 9 N  | -0.274         | -0.324        | -0.300192                 |
| 10 O | -0.439         | -0.464        | -0.470761                 |
| 11 O | -0.573         | -0.406        | -0.617542                 |

Çizelge 3.27 Oktil hidroksammat anyonuna ait ZPE,  $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ , HOMO-LUMO enerji değerleri ve dipol momentleri

|              | B3PW91/LANL2DZ | B3LYP/6-31G** | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|--------------|----------------|---------------|---------------------------|
| ZPE          | 0.237169       | 0.235419      |                           |
| $\Delta E$   | -519.161127    | -519.436295   | -519.436295               |
| $\Delta H$   | -519.160183    | -519.435351   | -519.435351               |
| $\Delta G$   | -519.216470    | -519.491619   | -519.491619               |
| HOMO         | -0.30756       | 0.05500       | -0.00043                  |
| LUMO         | -0.10035       | 0.16674       | 0.18712                   |
| Dipol moment | 20.8648        | 3.2089        | 18.6156                   |

### 3.2.10 Gaz ve Çözücü ( $\epsilon = 74.38$ ) Fazlarda Cu- Oktil Hidroksammat Kompleksi İçin Elde Edilen Bulgular

Çizelge 3.28 Cu-Oktil hidroksammat kompleksine ait yapısal parametreler

| Parametre  | Gaz fazı | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|------------|----------|---------------------------|
| r(8,10)    | 1.947    | 1.946                     |
| r(8,54)    | 1.406    | 1.406                     |
| r(9,10)    | 1.972    | 1.973                     |
| r(9,55)    | 1.303    | 1.303                     |
| r(10,11)   | 1.946    | 1.947                     |
| r(10,21)   | 1.974    | 1.972                     |
| r(11,12)   | 1.403    | 1.404                     |
| r(12,13)   | 1.330    | 1.330                     |
| r(12,38)   | 1.011    | 1.011                     |
| r(13,14)   | 1.506    | 1.506                     |
| r(13,21)   | 1.306    | 1.305                     |
| r(37,55)   | 1.086    | 1.086                     |
| r(54,55)   | 1.325    | 1.325                     |
| <(10,8,54) | 109.130  | 109.200                   |
| <(10,9,55) | 110.783  | 110.718                   |
| <(8,10,9)  | 83.485   | 83.473                    |
| <(8,10,21) | 96.417   | 96.115                    |
| <(9,10,11) | 96.252   | 96.556                    |

|                      |          |          |
|----------------------|----------|----------|
| <(11,10,21)          | 83.844   | 83.855   |
| <(10,11,12)          | 107.820  | 107.753  |
| <(11,12,13)          | 119.291  | 119.297  |
| <(11,12,38)          | 114.976  | 115.013  |
| <(13,12,38)          | 125.732  | 125.689  |
| <(12,13,14)          | 121.984  | 122.012  |
| <(12,13,21)          | 117.413  | 117.394  |
| <(14,13,21)          | 120.602  | 120.593  |
| <(10,21,13)          | 111.630  | 111.699  |
| <(7,54,55)           | 129.676  | 129.721  |
| <(8,54,55)           | 116.782  | 116.775  |
| <(9,55,54)           | 119.817  | 119.831  |
| <(37,55,54)          | 119.727  | 119.702  |
| $\tau$ (6,7,54,55)   | 0.004    | 0.003    |
| $\tau$ (35,7,54,55)  | 122.834  | 122.845  |
| $\tau$ (36,7,54,55)  | -122.822 | -122.838 |
| $\tau$ (54,8,10,9)   | -0.001   | 0.001    |
| $\tau$ (54,8,10,21)  | -179.985 | -179.999 |
| $\tau$ (54,8,11,12)  | -179.999 | -179.999 |
| $\tau$ (10,8,54,7)   | -179.999 | -179.999 |
| $\tau$ (10,8,54,55)  | -0.001   | -0.001   |
| $\tau$ (55,9,10,8)   | 0.002    | -0.001   |
| $\tau$ (55,9,10,11)  | -179.982 | -179.993 |
| $\tau$ (55,9,21,13)  | -179.984 | -179.994 |
| $\tau$ (10,9,55,37)  | 179.998  | 179.999  |
| $\tau$ (10,9,55,54)  | -0.003   | 0.001    |
| $\tau$ (9,10,11,12)  | -179.985 | -179.999 |
| $\tau$ (21,10,11,12) | -0.001   | 0.001    |
| $\tau$ (8,10,21,13)  | -179.982 | -179.993 |
| $\tau$ (11,10,21,13) | 0.002    | -0.001   |
| $\tau$ (10,11,12,13) | -0.000   | -0.001   |
| $\tau$ (10,11,12,38) | 179.998  | 179.999  |
| $\tau$ (11,12,13,14) | -179.997 | -179.998 |
| $\tau$ (11,12,13,21) | 0.002    | 0.000    |
| $\tau$ (38,12,13,14) | 0.004    | 0.001    |
| $\tau$ (38,12,13,21) | 0.002    | -180.000 |
| $\tau$ (12,13,14,15) | -0.023   | -0.007   |
| $\tau$ (12,13,14,39) | 123.532  | 123.566  |
| $\tau$ (12,13,14,40) | -123.578 | -123.582 |
| $\tau$ (21,13,14,15) | 179.977  | 179.993  |
| $\tau$ (21,13,14,39) | -56.467  | -56.431  |
| $\tau$ (21,13,14,40) | 56.422   | 56.419   |
| $\tau$ (12,13,21,10) | -0.003   | 0.000    |
| $\tau$ (14,13,21,10) | 179.996  | 179.999  |
| $\tau$ (7,54,55,9)   | 180.001  | 179.998  |
| $\tau$ (7,54,55,37)  | 0.000    | -0.000   |

|                    |          |         |
|--------------------|----------|---------|
| $\tau(8,54,55,9)$  | 0.002    | 0.000   |
| $\tau(8,54,55,37)$ | -179.998 | 180.001 |

Çizelge 3.29 Cu-Oktıl hidroksammat kompleksine ait Mulliken yükleri

|       | Gaz fazı  | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|-------|-----------|---------------------------|
| 8 O   | -0.459491 | -0.459390                 |
| 9 O   | -0.431754 | -0.433043                 |
| 10 Cu | 0.618282  | 0.616028                  |
| 11 O  | -0.440104 | -0.444202                 |
| 12 N  | -0.298476 | -0.293773                 |
| 21 O  | -0.448581 | -0.446966                 |

Çizelge 3.30 Cu-Oktıl hidroksammat kompleksine ait ZPE,  $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  değerleri ve dipol momentleri

|              | Gaz fazı     | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|--------------|--------------|---------------------------|
| ZPE          | 0.482185     | 0.482669                  |
| $\Delta E$   | -1234.544475 | -1234.544003              |
| $\Delta H$   | -1234.543531 | -1234.543059              |
| $\Delta G$   | -1234.635025 | -1234.640008              |
| Dipol moment | 1.4999       | 1.8173                    |

### 3.2.11 Gaz ve Çözünü Fazında 2-Asetil-Asetanalit Anyonu İçin Elde Edilen Bulgular

Çizelge 3.31 2-Asetil-asetanalit anyonuna ait yapısal parametreler

| Parametre | B3PW91/LANL2DZ | B3LYP/6-31G** | Su ( $\epsilon = 74.38$ )<br>$a_0 = 5.75 \text{ Å}^0$ |
|-----------|----------------|---------------|-------------------------------------------------------|
| r(7,8)    | 1.453          | 1.374         | 1.442                                                 |
| r(7,18)   | 1.012          | 1.010         | 1.012                                                 |
| r(8,9)    | 1.430          | 1.455         | 1.438                                                 |
| r(8,12)   | 1.268          | 1.253         | 1.270                                                 |
| r(9,10)   | 1.425          | 1.367         | 1.420                                                 |
| r(23,24)  |                | 1.005         |                                                       |
| <(5,7,8)  | 129.770        | 130.007       | 130.216                                               |
| <(5,7,18) | 115.835        | 114.746       | 115.279                                               |
| <(8,7,18) | 114.394        | 115.246       | 114.506                                               |
| <(7,8,9)  | 111.605        | 115.899       | 111.611                                               |
| <(7,8,12) | 118.637        | 122.116       | 119.311                                               |
| <(9,8,12) | 129.755        | 121.984       | 129.079                                               |
| <(8,9,10) | 127.679        | 119.942       | 128.648                                               |

|                      |          |          |           |
|----------------------|----------|----------|-----------|
| <(8,9,19)            | 116.510  | 120.716  | 115.933   |
| <(10,9,19)           | 115.809  | 119.341  | 115.418   |
| <(9,10,11)           | 115.446  | 123.785  | 115.050   |
| <(9,10,23)           | 128.372  | 122.668  | 129.269   |
| <(11,10,23)          |          | 113.545  |           |
| $\tau$ (4,5,7,8)     | 179.998  | 179.888  | 179.997   |
| $\tau$ (4,5,7,18)    | -0.000   | -0.047   | -0.001    |
| $\tau$ (6,5,7,8)     | -0.001   | -0.123   | -0.004    |
| $\tau$ (6,5,7,18)    | 179.999  | 179.941  | 179.999   |
| $\tau$ (5,7,8,9)     | -180.001 | -179.964 | -179.998  |
| $\tau$ (5,7,8,12)    | 0.007    | 0.038    | 0.009     |
| $\tau$ (18,7,8,9)    | -0.002   | -0.028   | -0.000    |
| $\tau$ (18,7,8,12)   | -179.993 | 179.973  | -179.994  |
| $\tau$ (7,8,9,10)    | 180.007  | -179.989 | -179.993  |
| $\tau$ (7,8,9,19)    | 0.007    | -0.005   | 0.006     |
| $\tau$ (12,8,9,10)   | -0.002   | 0.009    | -0.000    |
| $\tau$ (12,8,9,19)   | -180.003 | -179.997 | -180.001  |
| $\tau$ (8,9,10,11)   | 179.998  | 179.987  | -180.0078 |
| $\tau$ (8,9,10,23)   | 0.000    | 0.002    | 0.007     |
| $\tau$ (19,9,10,23)  | 180.000  | 180.008  | 180.007   |
| $\tau$ (9,10,11,20)  | 0.010    | 0.027    | 0.015     |
| $\tau$ (9,10,11,21)  | -121.667 | -121.256 | -121.575  |
| $\tau$ (9,10,11,22)  | 121.689  | 121.309  | 121.605   |
| $\tau$ (24,10,11,20) |          | 180.014  |           |
| $\tau$ (24,10,11,21) |          | 58.730   |           |
| $\tau$ (9,10,24,23)  |          | -0.000   |           |
| $\tau$ (11,10,24,23) |          | -179.987 |           |

Çizelge 3.32 2-Asetil-asetanalit anyonuna ait Mulliken yükleri

|      | B3PW91/LANL2DZ | B3LYP/6-31G** | Su ( $\epsilon = 7.438$ ) |
|------|----------------|---------------|---------------------------|
| 7 N  | -0.554         | -0.653        | -0.553590                 |
| 8 C  | 0.308          | 0.647         | 0.296060                  |
| 9 C  | -0.544         | -0.250        | -0.529825                 |
| 10 C | 0.234          | 0.372         | 0.228192                  |
| 12 O | -0.366         | -0.601        | -0.370968                 |
| 23 O | -0.369         | -0.532        | -0.400718                 |

Çizelge 3.33 2-Asetil-asetanalit anyonuna ait ZPE,ΔE, ΔH, ΔG, HOMO-LUMO enerji değerleri ve dipol momentleri

|              | B3PW91/LANL2DZ | B3LYP/6-31G** | Su ( ε = 74.38) |
|--------------|----------------|---------------|-----------------|
| ZPE          | 0.181063       | 0.179076      |                 |
| ΔE           | -591.840390    | -592.155017   | -592.155017     |
| ΔH           | -591.839446    | -592.154073   | -592.154073     |
| ΔG           | -591.892128    | -592.207528   | -592.207528     |
| HOMO         | -0.29886       | -0.02246      | -0.04626        |
| LUMO         | -0.16486       | 0.12073       | 0.11116         |
| Dipol moment | 9.9127         | 3.4006        | 12.0657         |

### 3.2.12 Gaz ve Çözücü ( ε = 74.38) Fazlarda Cu-2-Asetil-asetanalit Kompleksi İçin Elde Edilen Bulgular

Çizelge 3.34 Cu-2-Asetil-asetanalit kompleksine ait yapısal parametreler

| Parametre    | Gaz fazı | Su ( ε = 74.38) |
|--------------|----------|-----------------|
| r(7,8)       | 1.378    | 1.378           |
| r(5,7)       | 1.418    | 1.418           |
| r(7,33)      | 1.012    | 1.012           |
| r(8,12)      | 1.298    | 1.298           |
| r(10,13)     | 1.315    | 1.315           |
| r(12,27)     | 1.942    | 1.942           |
| r(12,32)     | 2.139    | 2.139           |
| r(13,27)     | 1.930    | 1.930           |
| r(14,15)     | 1.315    | 1.315           |
| r(14,27)     | 1.930    | 1.930           |
| r(18,25)     | 1.378    | 1.378           |
| r(18,26)     | 1.298    | 1.298           |
| r(19,25)     | 1.418    | 1.418           |
| r(25,47)     | 1.012    | 1.012           |
| r(26,27)     | 1.942    | 1.942           |
| r(26,42)     | 2.140    | 2.139           |
| <(7,8,12)    | 118.487  | 118.487         |
| <(8,12,27)   | 128.394  | 128.394         |
| <(10,13,27)  | 127.828  | 127.828         |
| <(15,14,27)  | 127.836  | 127.836         |
| <(25,18,26)  | 124.309  | 118.488         |
| <(12,27,13)  | 91.234   | 91.234          |
| <(12,27,14)  | 88.771   | 88.771          |
| <(13,27,26)  | 88.767   | 88.767          |
| <(14,27,26)  | 91.227   | 91.227          |
| τ (5,7,8,12) | 0.010    | 0.011           |

|                      |          |          |
|----------------------|----------|----------|
| $\tau$ (33,7,8,12)   | 0.006    | -179.993 |
| $\tau$ (7,8,12,27)   | -179.956 | -179.956 |
| $\tau$ (9,8,12,27)   | 0.042    | 0.042    |
| $\tau$ (9,10,13,27)  | 0.018    | 0.018    |
| $\tau$ (11,10,13,27) | -179.995 | -179.995 |
| $\tau$ (8,12,27,13)  | -0.023   | -0.023   |
| $\tau$ (8,12,27,14)  | 179.933  | 179.933  |
| $\tau$ (10,13,27,12) | -0.006   | -0.006   |
| $\tau$ (10,13,27,26) | 179.954  | 179.954  |
| $\tau$ (27,14,15,16) | -179.913 | -179.913 |
| $\tau$ (27,14,15,17) | 0.086    | 0.086    |
| $\tau$ (15,14,27,26) | -0.109   | -0.109   |
| $\tau$ (26,18,25,19) | -0.013   | -0.013   |
| $\tau$ (17,18,26,27) | -0.032   | -0.032   |
| $\tau$ (25,18,26,27) | 179.979  | 179.979  |
| $\tau$ (18,26,27,13) | -179.959 | -179.959 |
| $\tau$ (18,26,27,14) | 0.083    | 0.083    |

Çizelge 3.35 Cu-2-Asetil-asetanalit kompleksine ait Mulliken yükleri

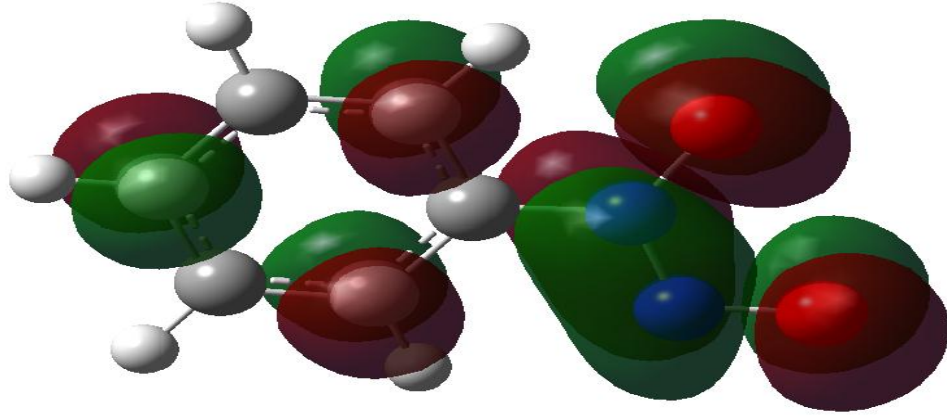
|       | Gaz fazı  | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|-------|-----------|---------------------------|
| 7 N   | -0.534159 | -0.530134                 |
| 12 O  | -0.479649 | -0.479162                 |
| 13 O  | -0.476973 | -0.476807                 |
| 14 O  | -0.477503 | -0.476820                 |
| 25 N  | -0.534086 | -0.530134                 |
| 26 O  | -0.479237 | -0.479139                 |
| 27 Cu | 0.729050  | 0.730233                  |

Çizelge 3.36 Cu-2-Asetil-asetanalit kompleksine ait ZPE,  $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  değerleri ve dipol momentleri

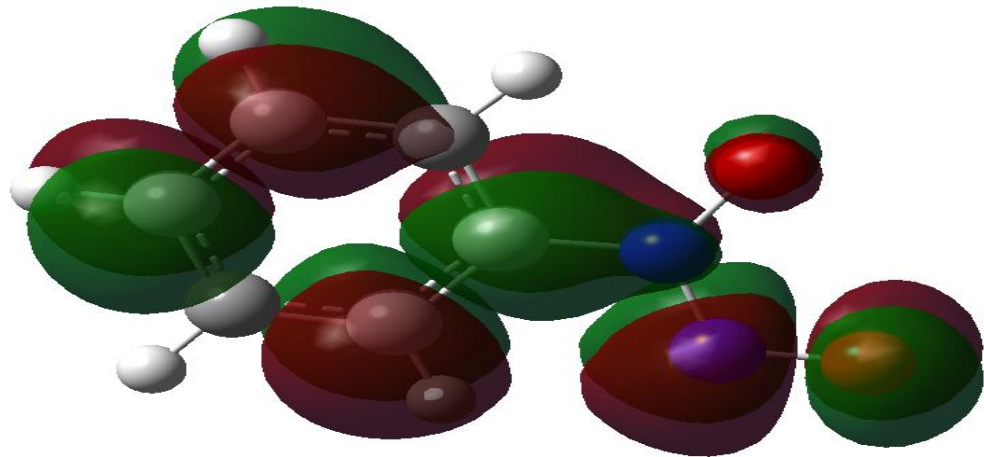
|              | Gaz fazı     | Su ( $\epsilon = 74.38$ ) |
|--------------|--------------|---------------------------|
| ZPE          | 0.371113     | 0.371548                  |
| $\Delta E$   | -1379.873206 | -1379.872878              |
| $\Delta H$   | -1379.872262 | -1379.871934              |
| $\Delta G$   | -1379.955588 | -1379.871934              |
| Dipol moment | 0.2251       | 0.0041                    |

### 3.3 İncelenen Flotasyon Moleküllerinin Optimize Geometrilerinin Gaz Fazında ve B3PW91/LANL2DZ Temel Seti Kullanılarak Elde Edilen HOMO- LUMO Çizimleri

#### 3.3.1 Kupferon ( N-nitrosofenilhidroksilamin) HOMO- LUMO Çizimi

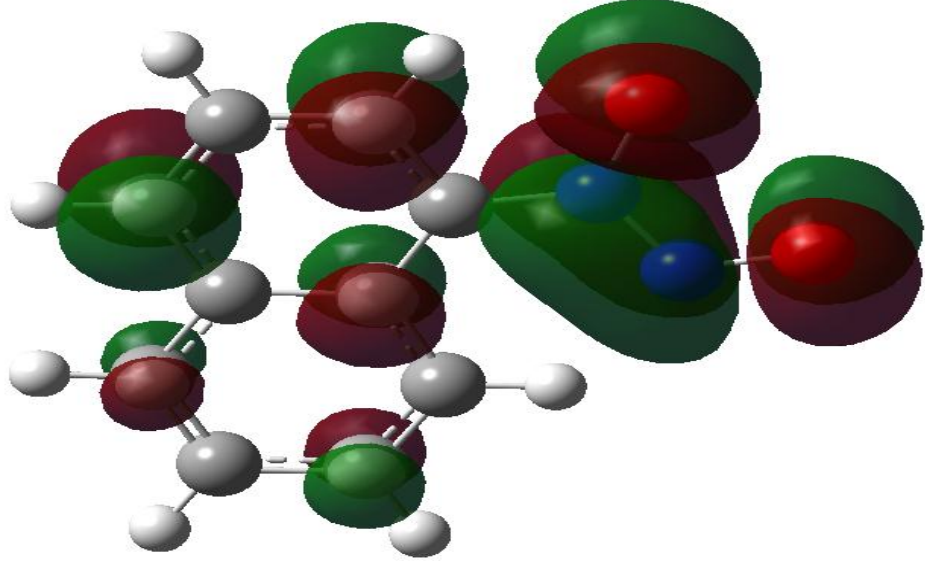


Şekil 3.19 Kupferon ( *N*-nitrosofenilhidroksilamin) HOMO

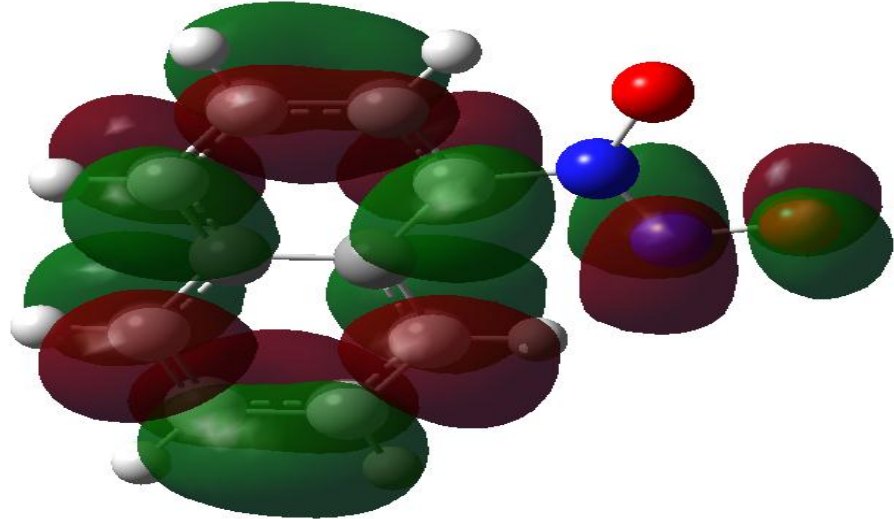


Şekil 3.20 Kupferon ( *N*-nitrosofenilhidroksilamin) LUMO

### 3.3.2 Neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) HOMO-LUMO Çizimi



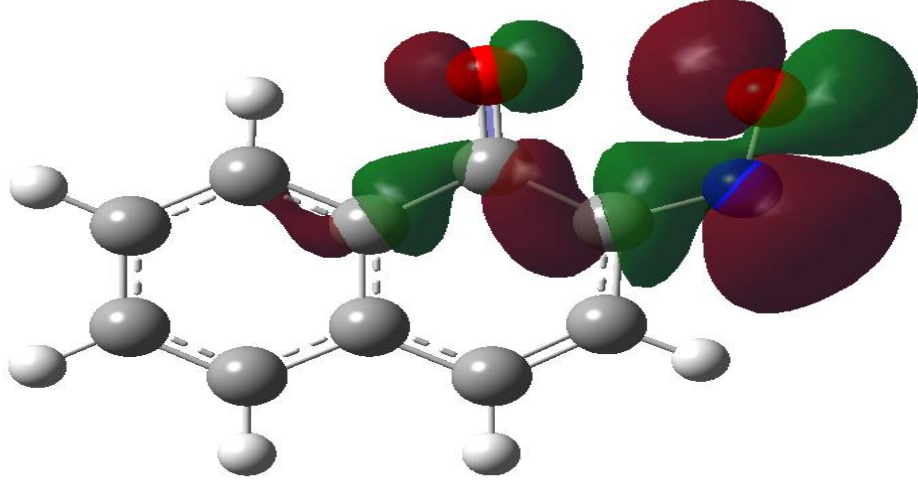
Şekil 3.21 Neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) HOMO



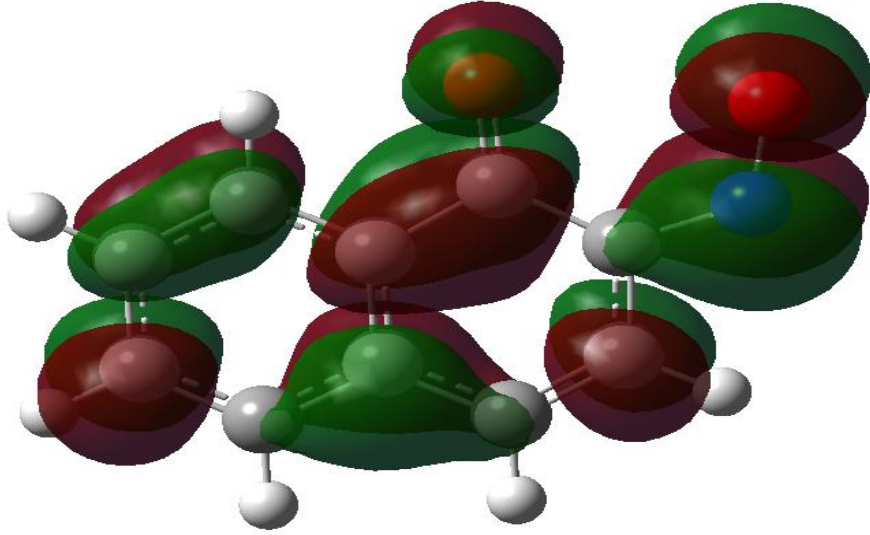
Şekil 3.22 Neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) LUMO



### 3.3.3 2-Nitroso-1-Naftol HOMO- LUMO Çizimi

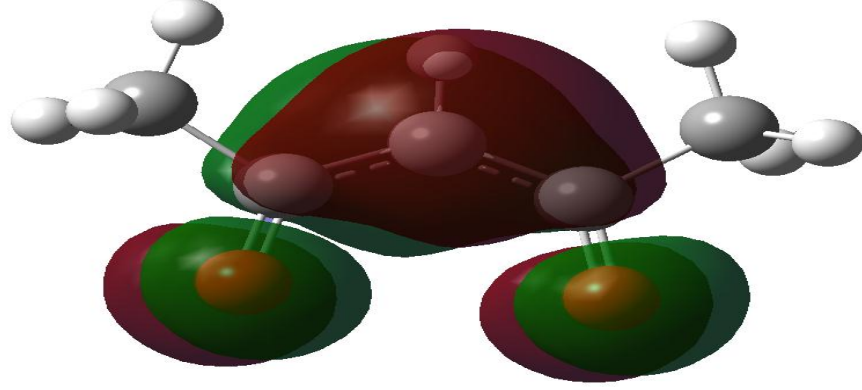


Şekil 3.23 2-nitroso-1-naftol HOMO

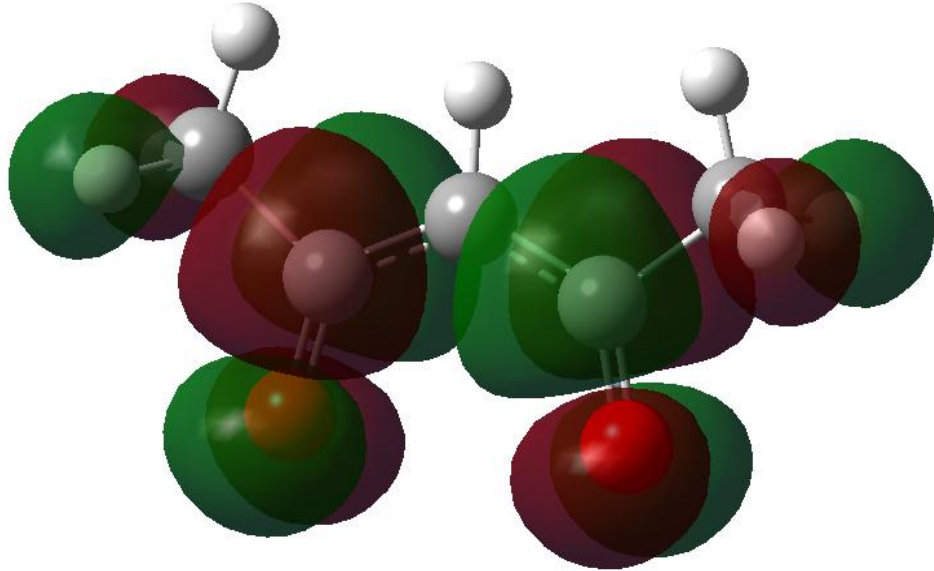


Şekil 3.24 2-nitroso-1-naftol LUMO

### 3.3.4 2,4-Pentandion HOMO- LUMO Çizimi

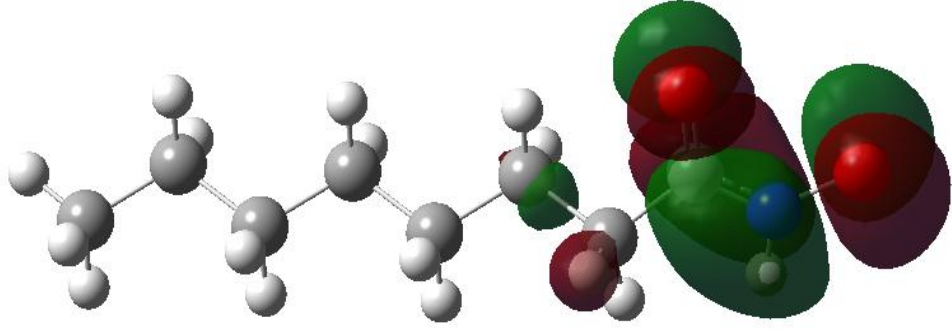


Şekil 3.25 2,4-Pentandion HOMO

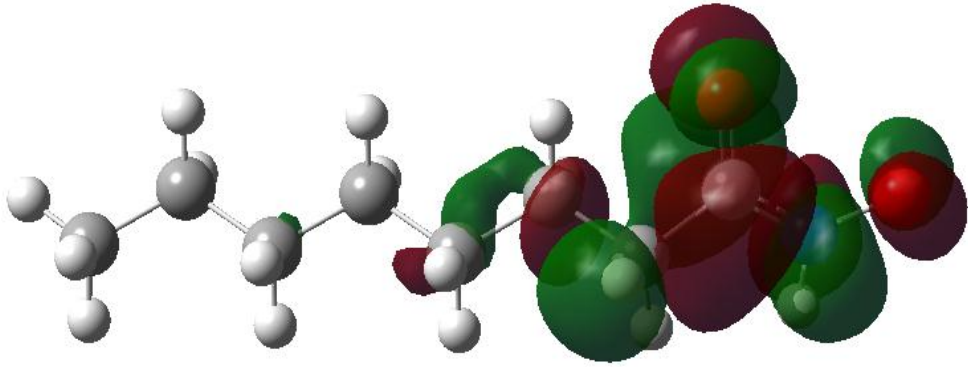


Şekil 3.26 2,4-Pentandion LUMO

### 3.3.5 Oktil Hidroksamat HOMO- LUMO Çizimi

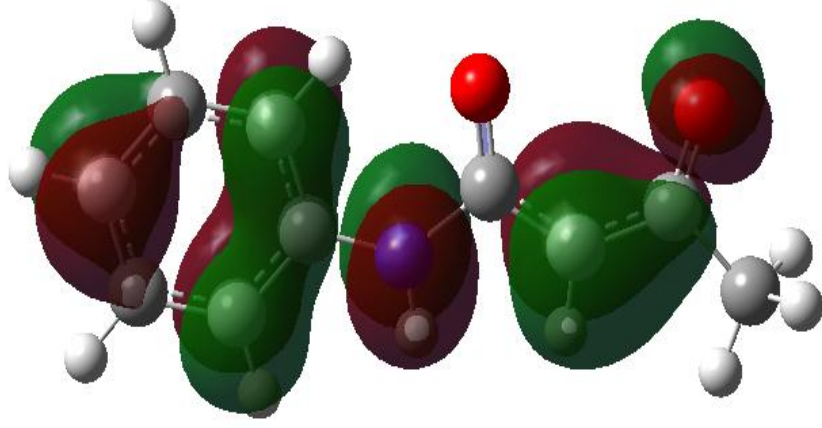


Şekil 3.27 Oktil hidroksamat HOMO

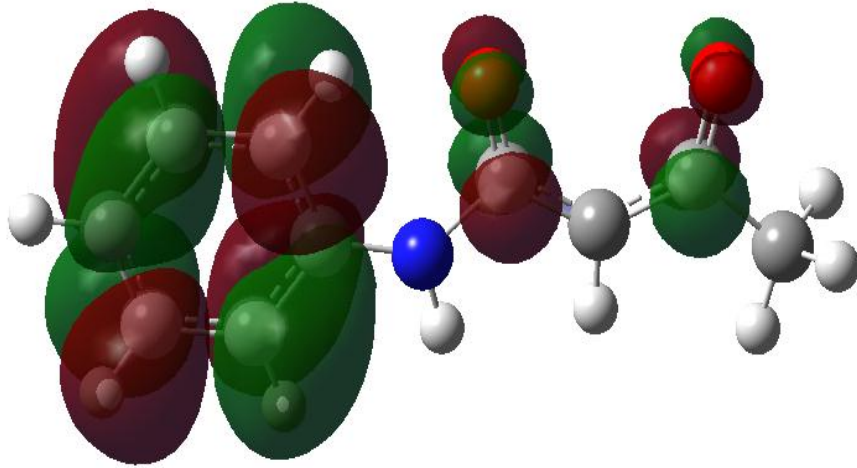


Şekil 3.28 Oktil hidroksamat LUMO

### 3.3.6 2-Asetil-asetanalit HOMO- LUMO Çizimi



Şekil 3.29 2-Asetil-asetanalit HOMO



Şekil 3.30 2-Asetil-asetanalit LUMO

#### 4.TARTIŞMA VE SONUÇ

Çok dişli bir ligant iki verici atomu ile merkezi atoma bağlandığında merkezi atomuda içeren halkalı yapılar oluşur. Bu yapılara şelat halkalar denir. Şelat oluşturan bileşikler flotasyonda etkinliği ve seçiciliği fazla olan bileşiklerdir. Bir ligantın metal ile şelat oluşturabilmesi için, uygun işlevsel gruplara sahip olması ve bu işlevsel gruplardaki N, O, S ve P gibi atomlarla metal arasında kapalı bir heterohalka oluşturması gerekir. Bu çalışmada incelenen O-O tipi şelatlandırıcılardan olan kupferon (N-nitrosopenilhidroksilamin, neokupferon (  $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin), 2-nitroso-1-naftol, 2,4-pentandion, oktil hidroksamat, 2-asetil-asetanalit  $\text{Cu}^{+2}$  ile O atomları üzerinden halkalı yapı oluşturur.

Yapılan bu çalışmada incelenen O-O tipi şelatlaştırmacıların yapısal parametreleri olan bağ uzunlukları, bağ açıları, tetrahedral bağ açıları ve Mulliken yük yoğunlukları, HOMO, LUMO enerjileri B3PW91/LANL2DZ basis seti kullanılarak hesaplandı. Kupferon ( N-nitrosopenilhidroksilamin), neokupferon (  $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin), 2-nitroso-1-naftol, 2,4-pentandion, oktil hidroksamat, 2-asetil-asetanalitin hesaplanan yapısal parametreleri daha önceden yapılmış olan denysel çalışmaların hesaplanan yapısal parametreler ile uyumlu olup olmadığına bakıldı.

Mulliken yük yoğunluklarına bakarak kompleks oluşumu için metal atomunun hangi atomları tercih edeceğini, öngörebiliriz. Ayrıca, kimyasal tepkimeler değerlik elektronları ile gerçekleştiği için, moleküllerdeki HOMO ve LUMO orbitalleri, bunların şekli ve enerji değerleri de moleküllerin etkinliği hakkında bilgi verir. Bu çalışmada hesaplanan HOMO enerji değerleri karşılaştırılarak incelenen O-O tipi şelatlaştırmacıların aktiflikleri arasında bir sıralama yapıldı ve bu sıralama daha önceden yapılmış olan deneyisel çalışmalardaki aktiflik sıralaması ile karşılaştırılıp bulguların uyumluluklarına bakıldı. Son olarak da kompleks için gerekli enerji değerleri hesaplanarak kompleks oluşum enerjisi ile kolektörlerin etkinliği arasındaki ilişki değerlendirildi.

Bu çalışmada incelenen O-O tipi şelatlandırıcıların yapısal parametreleri, deneysel olanlarla karşılaştırıldığında şu sonuçlar elde edilmiştir:

O-O tipi şelatlandırıcılardan olan 2- nitroso- 1 - naftol molekülünün bağ uzunlukları C-O 1.276 Å<sup>0</sup>, N-O 1.290 Å<sup>0</sup> ve C-C-N-O tetrahedral açısı ise 0.001 Å<sup>0</sup> olarak hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalarda ise 2- nitroso- 1 - naftol molekülü için bu değerler sırası ile 1.238 Å°, 1.362 Å° ve 0.6° olarak hesaplanmıştır ( Odabasoglu, M. 2005). Bu çalışmada Cu-2- nitroso-1-naftol kompleksi için hesaplanan yapısal parametre değerleri şöyledir: Cu-O<sub>1</sub> 1.924 Å°, Cu-O<sub>2</sub> 1.975 Å°, C-O 1.299 Å° ve O-C-Cu bağ açısı 129.308<sup>0</sup> dir. Deneysel çalışmada ise Cu- 2-nitroso- 1- naftol kompleksi için bu değerler sırası ile 1.927 Å° , 1.975 Å°, 1.305 Å° ve bağ açısı ise 127.09<sup>0</sup> olarak bulunmuştur( Butcher, J. 2003). Başka bir O-O tipi şelatlandırıcısı olan 2,4-pentandion molekülünde ise hesaplanan değerler şöyledir: O-C 1.279 Å°, C-C 1.429 Å°, O<sub>2</sub>-C<sub>2</sub> 1.279 Å° olarak hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalar da ise bu değerler sırası ile 1.295 Å°, 1.411 Å°, 1.282 Å° olarak bulunmuştur. Cu- 2,4-pentandion kompleksi için Cu-O bağ uzunlukları birbirine eşit ve 1.941 Å° olarak hesaplandı. Deneysel çalışmada ise 1.93 Å° olarak bulunmuştur ( Hummel, 2009). Diğer bir O-O tipi şelatlandırıcısı olan oktil hidroksamat için ise bu çalışmamızda bağ uzunluk değerleri C=O 1.285 Å°, C-N 1.355 Å° , N-O 1.373 Å° bulunmuştur. Yapılan deneysel çalışmada ise bu değerler sırası ile 1.22 Å°, 1.37 Å°, 1.37 Å° ve abinitio hesaplamalarda 1.22 Å°, 1.34 Å°, 1.44 Å° ve yapılan deneysel çalışmada ise 1.285 Å° , 1.355 Å° , 1.373 Å° olarak saptanmıştır( Pradip, 2003). Bu çalışmada hesaplanan değerler ile deneysel olarak bulunan değerlerin birbirine yakın ve uyumlu olduğu görülür.

Metal atomları elektrofilik olduklarından, ligant bileşiğindeki elektron verici atomların üzerlerindeki elektron yoğunluğu şelatlaşma için önemlidir. Metal atomları elektrofil yapıda olduğu için elektronyoğunluğu fazla olan atomlara bağlanmayı tercih eder. O atomunun elektronegatifliği oluşacak kompleksi önemli ölçüde etkilemektedir.

Bu çalışmada incelenen O-O tipi şelatlandırıcılardan kupferon ( N-nitrosopenilhidroksilamin) in Mulliken yük yoğunlukları için Çizelge 3.2, Çizelge 3.5, neokupferon (α-naftilnitrosohidroksilamin) in Mulliken yük

yoğunlukları için Çizelge 3.8, Çizelge 3.11, 2- nitroso-1-naftol ün Mulliken yük yoğunlukları için Çizelge 3.14, Çizelge 3.17, 2,4-pentandion un Mulliken yük yoğunlukları için Çizelge 3.20, Çizelge 3.23, oktil hidroksamat ın Mulliken yük yoğunlukları için Çizelge 3.26, Çizelge 3.29, 2-asetil-asetanalit in Mulliken yük yoğunlukları için Çizelge 3.32, Çizelge 3.35 incelendiğinde O atomunun daha elektronegatif olduğu görülmektedir. Oktil hidroksamat molekülüne ait Mulliken yük değerleri N -0.274 D, O<sub>1</sub> -0.595 D, O<sub>2</sub> -0.573 D olarak hesaplandı. Litaretürlerde bu değerler sırası ile -0.305 D , -0.595 D, -0.588 D olarak bulunmuştur ( Prapid, 2003). İki çalışmaya göre de metalin yani Cu<sup>+2</sup> nin O atomu ile şelat oluşturacağı görülmektedir. Çünkü elektron yoğunluğu daha da fazladır. Zaten kolektörlerin yapıları incelendiğinde de bu yapının N atomu yerine O atomu ile şelat oluşturacağı ön görülebilir. Ön görülen bu durum da yapılan çalışmalarda doğrulanmıştır. Ayrıca HOMO çizimleri incelendiğinde yük yoğunluğunun genelde fonksiyonel gruplar üzerinde olduğu görülmektedir. Fakat bazı moleküler için yük yoğunluğu halkasal yapıyada dağılmış durumdadır. Bu durum ise  $\pi$  elektronlarının halkasal yapıda rezonansa katılmasından dolayıdır.

O-O tipi şelatlandırıcıların kolektör olarak etkinliğini belirleyebilecek bir diğer etken de HOMO ve LUMO enerjileridir. Metal atomları elektrofilik olduğuna göre, kolektör bileşiğin elektron vermesi, yani, HOMO enerjisinin yüksek olması gerekir. HOMO enerji değeri, molekülün aktivitesi hakkına bilgi verecektir. O-O tipi şelatlandırıcılar Cu<sup>+2</sup> ile tepkimeye girdiğinde O-O tipi şelatlandırıcının HOMO su ile Cu<sup>+2</sup> iyonu ile etkileşecektir.

Bu çalışmada B3PW91/LANL2DZ basis seti kullanılarak hesaplanan HOMO değerleri aşağıdaki gibidir;

Kupferon ( N-nitrosofenilhidroksilamin) = -8.615 kcal/mol,

Neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) = -15.5183 kcal/mol,

2- Nitroso-1-naftol = -19.5726 kcal/mol,

2,4-Pentandion = -15.0414 kcal/mol,

Oktil hidroksamat = 23.19275 kcal/mol,

2-Asetil-asetanalit = -24.956 kcal/mol,

Bu değerlere bakarak incelenen O-O tipi şelatlandırıcıların aktifliklerini;

Oktil hidroksamat > kupferon ( N-nitrosofenilhidroksilamin) > 2,4-pentandion > neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) > 2-nitroso -1-naftol > 2-asetil-asetanalit olarak sıralamak mümkündür.

B3LYP/6-31G\*\* basis seti kullanılarak hesaplanan HOMO değerleri aşağıdaki gibidir;

Kupferon (N-nitrosofenilhidroksilamin) = 5.365204 kcal/mol,

Neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) = -2.723390 kcal/mol,

2- Nitroso-1-naftol = -8.760029 kcal/mol,

2,4-Pentandion = -2.767316 kcal/mol,

Oktil hidroksamat = 34.513011 kcal/mol,

2-Asetil-asetanalit = -14.093858 kcal/mol,

Oktil hidroksamat > kupferon ( N-nitrosofenilhidroksilamin) > neokupferon (  $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) > 2,4-pentandion > 2 – nitroso -1-naftol > 2-asetil-asetanalit olarak sıralamak mümkündür. Yukarıdaki sonuçlar incelendiğinde B3PW91/LANL2DZ ve B3LYP/6-31G\*\* basis setlerinde hesaplanan değerlerin uyumlu olduğu görölmektedir.

Deneyisel çalışmalarda bakır mineralinin farklı pH değerlerinde temas açıları saptanmıştır. Saptanan bu temas açıları pH 4 için kupferon ( N-nitrosofenilhidroksilamin) = 40<sup>0</sup>, neokupferon (  $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) = 20<sup>0</sup>, 2,4-pentandion = 0<sup>0</sup> ve oktil hidroksamat = 95<sup>0</sup>, pH 6 için ise 2-Asetil-asetanalit = 45<sup>0</sup> ve oktil hidroksamat = 90<sup>0</sup>, pH 9 da ise 2-Asetil-asetanalit = 45<sup>0</sup>, 2,4-pentandion = 0<sup>0</sup> ve oktil hidroksamat = 90<sup>0</sup> olarak verilmiştir (Fuerstenau, 1999). Temas açısı büyük olan molekül daha aktif bir moleküldür. Bu değerler göz önüne alınarak aktiflik sıralaması yapılırsa ; pH 4 için,



Oktil hidroksamat > kupferon ( N-nitrosofenilhidroksilamin) > neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) > 2,4-pentandion

pH 6 için,

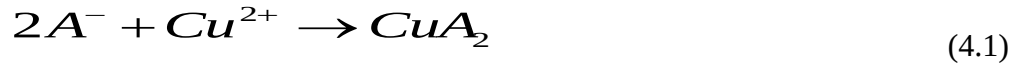
Oktil hidroksamat > 2-asetil-asetanalit

pH 9 için ise

Oktil hidroksamat > 2-asetil-asetanalit > 2,4-pentandion olduğu görülmektedir.

Tüm bu değerler incelendiğinde O-O tipi şelatlandırıcıların aktiflik sıralamasının bu çalışmadaki aktiflik sıralaması ile uyum içinde olduğunu söyleriz.

Son olarak ise O-O tipi şelatlandırıcıların kompleks oluşumu için gerekli olan enerji değerleri



4.1 denklemi göz önüne alınarak;

$$\Delta G^0 = \Delta G^0_{CuA_2} - ( \Delta G^0_{Cu^{+2}} + 2 \Delta G^0_{A^-} ) \quad (4.2)$$

4.2 eşitliği kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan bu değerler ise aşağıdaki gibidir;

Kupferon ( N-nitrosofenilhidroksilamin) = -646,6064966 kcal/mol,

Neokupferon (  $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) = -640,8290166 kcal/mol,

2 -Nitroso-1-naftol = -632,3733261 kcal/mol,

2,4-Pentandion = -668,263732 kcal/mol,

Oktil hidroksamat = -677,0413349 kcal/mol,

2-Asetil-asetanalit = -654,6166554 kcal/mol olarak hesaplanmıştır.

Enerji değerleri büyükten küçüğe doğru sıraladığımız zaman sıralama aşağıdaki gibidir;

2-Nitroso-1-naftol > neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) > kupferon (N-nitrosofenilhidroksilamin) > 2-asetil-asetanalit > 2,4-pentandion > oktil hidroksamat olarak sıralarız. Bu sıralama göz önüne alındığında enerji değeri düşük olan oktil hidroksamat kolektörü daha kararlı bir yapıya sahiptir. Deneysel çalışmada aktiflik sıralaması oktil hidroksamat > kupferon (N-nitrosofenilhidroksilamin) > neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) > 2,4-pentandion olarak bulunmuştur. Bu çalışmada bu dört kolektör için enerji değerleri arasındaki sıralama ise neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) > kupferon (N-nitrosofenilhidroksilamin) > 2,4-pentandion > oktil hidroksamat olarak hesaplanmıştır. Bu çalışma ve deneysel çalışmalarda aktiflik sıralamalarını karşılaştırdığımızda bu sıralamanın deneysel çalışma ile uyum içinde olduğunu görmekteyiz.

O-O tipi şelatlandırıcıların bu aktifliklerindeki sıralama da şunları söyleyebiliriz;

İncelenen moleküllere dikkat edildiğinde şelat oluşurken beş veya altı üyeli halkalar oluşmaktadır. Kupferon (N-nitrosofenilhidroksilamin), neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin), oktil hidroksamat beş üyeli, 2-nitroso-1-naftol, 2,4-pentandion, 2-asetil-asetanalit altı üyeli halkalar oluşturmuştur. Buna göre kupferon (N-nitrosofenilhidroksilamin) ve neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) moleküllerinin kararlılıklarının daha yüksek olmasını bekleriz fakat durum böyle değildir. Çünkü şelat halkada rezonansın olması durumun da altılı halka daha kararlı kompleks vermektedir. Beş halkalı şelat oluşturan kupferon (N-nitrosofenilhidroksilamin) ve neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) kompleksleri için ise kupferon (N-nitrosofenilhidroksilamin) daha karardır. Çünkü  $\pi$  elektronları kupferon (N-nitrosofenilhidroksilamin) de tek benzen halkası üzerinde rezonansa katılırken neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) da ise çift benzen halkası üzerinde rezonansa katılmıştır. Dolayısı ile kupferon (N-nitrosofenilhidroksilamin), neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) den daha aktif olacaktır. O-O tipi şelatlandırıcılardan oktil hidroksamat ve 2-asetil-asetanalit benzer fonksiyonel gruplar içermektedir. 2-Asetil-asetanalit molekülünde rezonans etkiden dolayı O atomu üzerindeki elektronlar

çekilecektir. Oktil hidroksamatta ise O atomları üzerindeki elektron yoğunluğu indüktif etkiden dolayı artacaktır. Dolayısı ile de oktil hidroksamatin 2-asetil-asetanalitten daha kararlı olmasını bekleriz. Bu durum yapılan bu çalışmada hesaplanan değerler ile deneysel çalışmalardaki değerler ile de uyumlu olduğunu göstermektedir.

Şimdiye kadar tartışılan bütün sonuçlar gaz fazı için değerlendirildi. Fakat flotasyon sulu ortamda gerçekleştiği için su fazında yapılan hesaplamalarda bizim için önemlidir. Su fazında B3PW91/LANL2DZ basis seti kullanılarak hesaplanan yapısal parametreler, Mulliken yükleri ve HOMO, LUMO enerji değerleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucu yapısal parametrelerde atomlar arasında meydana gelen bağ kısalmaları ve bağ uzamaları yorumlanmıştır.

Bu çalışmada incelenen O-O tipi şelatlandırıcılardan çözücü fazında hesaplanan yapısal parametreler kupferon ( N-nitrosofenilhidroksilamin) için Çizelge 3.6, neokupferon (  $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) için çizelge 3.12, 2-nitroso-1-naftol için çizelge 3.18, 2,4-pentandion için çizelge 3.24, oktil hidroksamat için çizelge 3.30, 2-asetil-asetanalit için çizelge 3.36, verilen sayısal değerler incelendiğinde kupferon ( N-nitrosofenil hidroksilamin) molekülünün N-N bağında ve neokupferon (  $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) molekülünün N-N bağında kısalma ; kupferon ( N-nitrosofenil hidroksilamin) molekülünün N-O bağında, neokupferon (  $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) molekülünün N-O ve H-O bağlarında , 2-nitroso-1-naftol molekülünün N-O ve H-O bağlarında, 2,4-pentandion molekülünün C-O bağlarında, oktil hidroksamat molekülünün C-O ve N-O bağlarında , 2-asetil-asetanalit molekülünün C-O bağında uzamalar meydana gelmiştir. Bu bağlardaki atomların oluşturduğu açısallık değerler ise bağ kısalması olan atomların bağ açısı artarken , bağ uzaması olan atomların oluşturduğu bağ açısı azalmıştır. Su fazında hesaplanan dipol momentlere bakıldığında dipol momentlerin arttığı görülmektedir. Çünkü polar su molekülleri içinde polar-polar etkileşimler polarite ve dipol momenti artırıcı etki göstermiştir.

Bu çalışmada su fazında B3PW91/LANL2DZ basis seti kullanılarak hesaplanan HOMO değerleri aşağıdaki gibidir;

Kupferon ( N-nitrosofenil hidroksilamin) = -12,681967 kcal/mol,  
Neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) = -21,084319 kcal/mol,  
2-Nitroso-1-naftol = -23,437479 kcal/mol,  
2,4-Pentandion = -13,955811 kcal/mol,  
Oktil hidroksamat = -0,269829 kcal/mol,

2-Asetil-asetanalit = -29,028589 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere bakarak incelenen O-O tipi şelatlandırıcıların su fazındaki aktifliklerini;

Oktil hidroksamat > kupferon ( N-nitrosofenil hidroksilamin) > 2,4-pentandion > neokupferon (  $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) > 2-nitroso-1-naftol > 2-asetil-asetanalit olarak sıralamak mümkündür. Bu sıralama gaz fazı ile de uyumluluk göstermektedir.

4.2 denklemi göz önüne alınarak hesaplanan enerji değerleri aşağıdaki gibidir.

Kupferon (N-nitrosofenil hidroksilamin) = -657,108496 kcal/mol,  
Neokupferon ( $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) = -653,940828 kcal/mol,  
2 -Nitroso-1-naftol = -646,415734 kcal/mol,  
2,4-Pentandion = -678,718040 kcal/mol,  
Oktil hidroksamat = -687,401517 kcal/mol,  
2-Asetil-asetanalit = -612,483158 kcal/mol olarak hesaplanmıştır.

Enerji değerleri büyükten küçüğe doğru sıraladığımız zaman sıralama aşağıdaki gibidir;

2-Asetil-asetanalit > 2-nitroso-1-naftol > neokupferon (  $\alpha$ -naftilnitrosohidroksilamin) > kupferon ( N-nitrosofenil hidroksilamin) > 2,4-pentandion > oktil hidroksamat olduğu görülmektedir. Bu sonuçların gaz fazı ile uyumlu olduğunu söyleyebiliriz.

Sonuç olarak bu değerlere bakarak incelenen kolektörler içerisinde en aktif kolektörün oktil hidroksamat en zayıf kolektörün ise 2-asetil-asetanalit olduğunu söyleriz. Böylece oktil hidroksamat molekülü  $\text{Cu}^{+2}$  ile diğer kolektörlere göre daha kararlı ve daha iyi bir şelat oluşturur.

## 5. KAYNAKÇA

- Ackerman, P.K, Harris, G.H., Klimpel, R.R., Aplan, F.F.,1999.Use of Chelating Agents as Collectors in The Flotation of Copper Sulfides and Pyrite. Mineral Metallurgical Processing 16-1. pp.27-36.
- Akbar Ali, M., Livingston, S.E., 1974. Metal Complexes Of Sulphur-Nitrogen Chelating Agents. Coordination Chemistry Reviews 13, pp. 101-132.
- Arbiter, N., and Harris, C.C., 1962. Flotation Machines, Froth Flotation 50th Anniversary Volume, AIMME, pp. 342.
- Atak, S., 1990. Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması. İstanbul Teknik Üniversitesi Vakfı Yayınları. Kitap Yayın No: 34.
- Babu, M.S.S.; Reddy, K.H.; Krishna, P.G., 2007, Synthesis, Characterization, DNA Interaction and Cleavage Activity of New Mixed Ligand Copper(II) Complexes With Heterocyclic Bases Polyhedron, 26 , pp. 572-580.
- Becke, A. D.,1988, Density Functional Exchange Energy Approximation With Correct Asymptotic Behavior, *Physical Review A*, V. 38: 6, pp. 3098-3100.
- Brooks, M.J., and Fleming,, I.T.R. 1989. Modernization Of The Nchanga Flotation Plant: A Comparison Of Flotation Cells And Columns. Mining Mag. Pp. 161 ,34.
- Drelich , J. Kim, J.H., Payne, T.,Miller, J.D., and Kobler, R.W.,1999. Purification Of Polyethylene Terephthalate From Polyvinyl Chloride Bt Froth Flotation For The Plastics(solf-drink bottle)Recycling Industry. Separation and Purification Technology, 15, pp. 9-17.
- Dr Yihan Shao Q-Chem User's Guide.Version 3.2. 2009. January 2009.
- Fayed, M.E, Otten, L., 1997. Handbook of Powder Science and Techonology Second Ed. Champan and Hall, New York, USA.
- Fuerstenau, D.W. Herrera-Urbina R., D.W. McGlashan 1999 Studies On The Applicability Of Chelating Agents As Universal Collectors For Copper Minerals International Of Mineral Processing 58, pp. 15-33.

- Fuerstenau, D.W., and Hanson, J.S.,1991,The Electrochemical and Flotation Behavior Of Chalcocite and Mixed Oxide/Sulfide Copper Minerals, International Journal Of Mineral Processing 33, pp. 33-47.
- Fuerstenau. D.W.,Herra Urbina, R., and McGashan, D.W., 2000. Studies On The Applicability Of Chelating Agents As Universal Collectors For Copper Minerals. International Journal Of Mineral Processing, 58, pp. 15-33.
- Gauss View 2.1., 2000, Gaussian Inc., Pittsburg PA.
- Hacızfazlıoğlu, H., 2007. Alternatif Flotasyon Yöntemlerinin Tanıtılması, Madencilik, 46, pp. 23-41.
- Ityokumbul ve Trubelja, 1999. Flotation Techonology in Nonmineral Applications, Advanced in Flotation Techonology, pp 10.
- J. Butcher, Garry M. Mockler ve McKern, 2003. (Piperidine-*N*)[*N*-(salicylidene)phenylalaninato-*N,O*]copper(II).
- Katritzky, A.R-. ve Amber, A.P., 1963, Physical Methods in Heterocyclic, Chemistry, Acedemic Press, New York.
- Kawatra, S. K., and Eisele, T.C., 1995, Separation of the Components of Flue-Gas Scrubber Sludge, Proceedings Of The XIX International Mineral Processing Congress, 4, pp. 163-166.
- Kawatra, S. K., and Eisele, T.C., 1996, Production of inorganic pellet binders from fly-ash, Final Technical Report, ICCI Project Number: 95-1/3.1A-1.
- Klimpel, R.R., and Fee, B.F., 1993, Some Recent Results in Using New Chemical Reagents to Expand the Capabilities of Froth Flotation Processes, in Flotation Plants Are They Optimized?, pp. 55-67
- Klimpel, R.R., 1999, Industrial Experinces in the Evaluation of Various Flotation Reagent Schemes For The Recovery of Gold, Minerals and Metallurgical Processing, 16 19, pp. 1-11
- Lee, J.S., Nagaraj, D.R., Coe, J.E., 1998. Practical Aspects of Oxide Copper Recovery With Alkyl Hydroxamates. Miner. Eng. 11 (10), pp. 929-939.

- Lee, K., Archibald, D., McLean, J., Reuter, M.A., 2009. Flotation of Mixed Copper Oxide and Sulfide Minerals With Xanthate and Hydroxamate Collectors. *Miner. Eng.* 22, pp. 395–401.
- Lipczynska-Kochany, E., Iwamura, H., 1982. Oxygen-17 Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Structures of Benzohydroxamic Acids and Benzohydroxamate Ions in Solution. *J. Org. Chem.* 47, pp. 5277–5282.
- Marabini, A., Alesse, V., and Barbaro, M., 1988, New Synthetic Collectors for Selective Flotation of Zinc and Lead Oxidized Minerals|| 16th Intl. Min. Proc. Cong., Stockholm, E. Forssberg, ed., Elsevier, Amsterdam, pp. 1197-1208
- Marabini, A., Alesse, V., and Belardi, G., 1993, A New Reagent for Selective Flotation of Copper Sulfides, *Proceedings XVIII International Mineral Processing Congress*, 3, pp. 561-56.
- Michael Hummel, Egon Rubatscher, Klaus Wurst, Gerhard Laus, Peter Jaitner and Herwig Schottenberger, 2009. Crystal Structure Of 3-(4-azidophenyl)pentane-2,4-dione,  $C_{11}H_{11}N_3O_4$ , University of Innsbruck, Faculty of Chemistry and Pharmacy, Innrain 52a, 6020 Innsbruck, Austria,
- M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2001.

- Moon, Th., and Nagarajan, R., 1998, Deinking Xerographic And Laser-Printed Paper Using Block Copolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 132, pp. 275-288.
- Mulleneers, H.A.E., Koopal, L.K., Swinkels, G.C.C., Brüning, H., and Rulkens, W.H., 1999, Flotation Of Soot particles from a sandy soil sludge, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 151, pp. 293-301.
- Nagaraj, D.R., 1997. Development of New Flotation Chemicals, *Transaction of The Indian Institute of Metals*, 50, 4, pp.275-287.
- Ochterski, J. W., 2000., *Thermochemistry in Gaussian.*, Gaussian, Inc.,
- Odabaşoğlu, M, Albayrak, Ç., Büyükgüngör, O., 2005. 2,6-Dimethyl-1,4-Benzoquinone 4-Monoxime, *Acta Crystallographica Section C, Crystal Structure Communications Online*, 61, pp. 240-242.
- Paradip, 1997. The Science of Reagents Design An Historical Perspective, *Transactions Indian Institute of Metals*, 50(6), pp. 481-494
- Pradip, Beena Rai, 2003. Molecular Modeling And Rational Design Of Flotation Reagents, *Int. J. Miner. Process.* 72, pp. 95– 110.
- Perdew, J., Wang, Y., 1992, Accurate And Simple Analytic Representation Of The Electron- Gas Correlation Energy, *Physical Review B*, V. 45: 23, s. 13244- 13249.
- Perrin, D.D., 1979. Stability Constants Of Metal-ion Complexes, 2nd edn. IUPAC Chemical Data Series, No. 22, Part B, Organic Ligands, pp. 1263.
- Ratner, M. A., Schatz, G. C., 2001, *Quantum Mechanics in Chemistry*, Prentice Hall, Inc., New Jersey, s. 173.
- Rubio, J. Souza, M.L., and Smith, R.W., 2002, Overview Of Flotation As a Wastewater treatment Technique, *Minerals Engineering*, 15, pp. 139-155.
- Ryaboi, V.I., Shenderovich, V.A., Strizhev, E.F., 1980. *Russ. J. Phys. Chem.* 54, 730-731..
- Shen, H., Pugh, R.J., and Forssberg, E., 2002, Floatability, Selectivity And Flotation Separation Of Plastics By Using a Surfactant, *Colloids*



and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 196, pp. 63-70.

- Shibata, J., Matsumoto, S., Yamamoto, H., Kusaka, E., and Pradip, 1996, Flotation Separation Of Plastics Using Selective Depressants, International Journal of Mineral Processing, 48, pp. 127-134.
- Sillen, L.G., Martell, A.E., 1964. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Special Publication No. 17. The Chemical Society, London, pp. 754.
- Somasundaran P., Nagaraj, D.R., 1984, Chemistry and Applications of Chelating Agents in Flotation and Flocculation, Reagents in the Mineral Industry, M.J. Jones and R. Oblatt Eds., Institute of Mining and Metallurgy: London, pp. 209-220
- Szymocha, K., Pawlak, W., and Kramer, J., 2000, Novel and Efficient Technology For Contaminated Soil Cleanup, Proceedings Of The XXI International Mineral Processing Congress, Paolo Massacci (ed.), Vol. B, pp. B13-9-B13- 16
- Tunalı N. K., ve Özkar S., 1993. Anorganik Kimya: İkinci Baskı, Gazi Üniversitesi Yayın No: 185.
- Urbina Herrera, R. 2003, Recent Developments and Advances in Formulations and Applications of Chemical Reagents Used in Froth Flotation, Mineral Processing & Extractive Metall. Rev., 24, pp. 139-182.
- Yekeler M., 2008. Fine Particle Technology and Characterization, Research Signpost.
- Yoshimura T., Miyake C., and Imoto S., 1972. Ultraviolet and Infrared of Cupferron and Neocupferron, Bulletin of The Chemical Society, 45, pp.1424-1430.
- Zheng, Y.Y., and Zhao, C.C., 1993, Study of kinetics on induced-air flotation for oil-water separation, Separation Science and Technology, 28 (5), pp. 1233-1240.

## 6. ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Erzurum’da doğdu. İlkokul, ortaokulu ve lise öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 2009 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden kimyager olarak mezun oldu. 2010 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim dalında yüksek lisansa başladı.