



T.C.

NİĞDE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

BİYOLOJİK AKTİVİTEYE SAHİP BAZI N-SUBSTİTUE  
TİYOSEMİKARBAZON TÜREVLERİNİN VE  
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLERİ,  
YAPILARININ AYDINLATILMASI VE TEORİK ÇALIŞMA

LOKMAN ULUDAĞ

Aralık 2014



T.C.  
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANA BİLİM DALI

BİYOLOJİK AKTİVİTEYE SAHİP BAZI N-SUBSTİTUE  
TİYOSEMİKARBAZON TÜREVLERİNİN VE  
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLERİ,  
YAPILARININ AYDINLATILMASI VE TEORİK ÇALIŞMA

LOKMAN ULUDAĞ

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ

Aralık 2014

**Lokman ULUDAĞ** tarafından **Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ** danışmanlığında hazırlanan “**Biyolojik Aktiviteye Sahip Bazı N-Substitue Tiyosemikarbazon Türevlerinin ve Metal Komplekslerinin Sentezleri, Yapılarının Aydınlatılması ve Teorik Çalışma**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Ana Bilim Dalı**’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : (Prof.Dr. Fatma KANDEMİRLİ) (Kastamonu Üniversitesi) | 

Üye : (Doç.Dr. Emel BAYOL) (Niğde Üniversitesi) | 

Üye : (Yrd.Doç.Dr. Can Doğan VURDU) (Kastamonu Üniversitesi) | 

**ONAY:**

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından .../.../20... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun .../.../20... tarih ve ..... sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

**Doç. Dr. Murat BARUT**  
**MÜDÜR**

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

İmza

Lokman ULUDAĞ



## ÖZET

### BİYOLOJİK AKTİVİTEYE SAHİP BAZI N-SUBSTİTUE TİYOSEMİKARBAZON TÜREVLERİNİN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLERİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI VE TEORİK ÇALIŞMA

ULUDAĞ, Lokman

Niğde Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman

:Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ

Aralık 2014, 194 sayfa

Tiyosemikarbazon türevleri kimyasal özelliğinden dolayı antitümör, antibakteriyel, ve antiviral gibi biyolojik aktiviteye sahip olduğu için ilgi çekicidir. İsatın türevleriyle geçiş metallerinin birçok koordinasyon bileşiği, liganttan daha fazla biyolojik aktivite özelliğine sahiptir.

Bu çalışmada; 1-(isatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon, 1-(5'-floroisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon, 1-(5'-metoksiisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon ligandları ve bunların Zn(II) kompleksleride sentezlenerek yapıları FT-IR, UV-Visible, elementel analiz (CHNS), <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR yöntemleriyle aydınlatıldı

Ligandların reaksiyon mekanizması, yarı deneysel metot AM1 ile çalışıldı. Ligandlar ile elde edilen Zn(II) komplekslerinin elektronik ve geometrik parametreleri teorik olarak B3LYP metodu 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) ve 6-31G(2d,2p) temel setleri kullanılarak hesaplandı. Ligandların ve Zn(II) komplekslerinin NBO (doğal bağ orbitali) analiz çalışması yapıldı.

*Anahtar sözcükler: Antiviral, İsatın tiyosemikarbazon, Zn(II) kompleksi, biyolojik aktivite, B3LYP*

## SUMMARY

### SYNTHESIS, STRUCTURAL DETERMINATION, AND THEORETICAL STUDY OF SOME ISATIN THIOSEMICARBAZONES DERIVATIVES AND THEIR METAL COMPLEXES HAVING BIOLOGICAL ACTIVITY

ULUDAĞ, Lokman

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Professor Dr. Fatma KANDEMİRLİ

December 2014, 194 pages

Thiosemicarbazone derivatives are of considerable interest because of their chemistry and potentially beneficial biological activities, such as antitumor, antibacterial, antiviral and antimalarial activities. Many coordination compounds of transition metals with isatin derivatives show greater activity than the ligands alone.

In this study, being synthesized 1-(isatin)-4-(3'-methoxyphenyl)-3-thiosemicarbazone, 1-(5'-floroisatin)-4-(3'- methoxyphenyl)-3-thiosemicarbazone, 1-(5'-methoxyisatin)-4-(3'-methoxyphenyl)-3- thiosemicarbazone and their Zn(II) complexes were synthesized and their structure were characterized by elemental analysis, infrared, ultraviolet, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR. Reaction mechanism of ligands were studied by semi-empirical method-AM1. The electronic and geometric parameters of ligands and their metal complexes were calculated at the level of the B3LYP method by using 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) ve 6-31G(2d,2p) basis sets. NBO analysis of ligands were studied and theoretical and experimental FT-IR, UV and NMR studies for ligands and their Zn(II) were carried on.

*Keywords : Antiviral, , Isatin thiosemicarbazone, Zn(II) complex, Biological activity, B3LYP*

## ÖN SÖZ

Bu yüksek lisans çalışmasında, biyolojik aktiviteye sahip günümüzün ölümcül bulaşıcı hastalıklara karşı antiviral etkili olabilecek 1-(isatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon, 1-(5'-floroisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon ligantları ve bu ligantların  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ile reaksiyonu sonucunda, yeni Zn(II) kompleksleri elde edilerek moleküllerin yaklaşık yapıları bilgisayarda, GAUSSIAN 09 yazılımı ile DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) ve 6-31G(2d,2p) temel setleriyle optimize edildi.

Sentezlenen moleküllerin; moleküler yapı analizleri (bağ uzunlukları, bağ açıları), Mulliken yük değerleri, moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzde değişimleri, NBO verici-alıcı etkileşimleri ve FT-IR, UV-Visible, elementel analiz (CHNS),  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR yöntemleriyle ve ligandların Zn(II) kompleksleri sentezlenerek komplekslerin yapıları FT-IR, UV-Visible,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR yöntemleriyle aydınlatıldı. Ayrıca elde edilen deneysel ve teorik veriler arasındaki uyum incelendi.

Yüksek lisans tez çalışmamın yürütülmesi esnasında, çalışmalarına yön veren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans tez çalışmam esnasında tecrübelerine başvurduğum Doç. Dr. Özlem SARIÖZ, Doç. Dr. Emel BAYOL, Yrd. Doç. Dr. Halit MUĞLU, Yrd. Doç. Dr. Can Doğan VURDU, Doç. Dr. Zekeriya YERLİKAYA Yrd. Doç. Dr. Demet ÖZKIR, ve Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine müteşekkir olduğumu ifa etmek isterim

Bu tezi, sadece bu çalışmam boyunca değil, tüm öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi koruyuculuğumu üstlenen babam Yahya ULUDAĞ'a, annem Hamiyet ULUDAĞ'a, kardeşim Harun ULUDAĞ ve 23.07.2013 yılında elim trafik kazasıyla hayata gözlerini yuman dostum İsa YAYILAKAN'a ithaf ediyorum.

Bu çalışmaya KÜBAP-01/2013-31 numaralı proje ile finansal destek sağlayan Kastamonu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
SUMMARY.....	v
ÖN SÖZ .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xiii
SİMGE VE KISALTMALAR.....	xvii
BÖLÜM I GİRİŞ .....	1
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Tiyosemikarbazid Türevi Bileşikleri .....	3
2.1.1 Tiyosemikarbazid sentezi .....	5
2.2 Tiyosemikarbazon Türevi Bileşikleri .....	6
2.2.1 Tiyosemikarbazonların sentezi .....	7
2.3 Tiyosemikarbazonların Biyolojik Aktiviteleri.....	8
2.4 Tiyosemikarbazon ve Metal Komplekleri .....	9
2.4.1 Zn(II) kompleksleri.....	10
2.5 İsatın-3-Tiyosemikarbazonların Tıbbi Uygulama Alanları .....	11
2.6 Tiyosemikarbazonların Adlandırılmaları.....	16
2.7 Tiyosemikarbazonların Spektroskopik Özellikleri.....	16
2.7.1 IR spektrumları .....	16
2.7.2 <sup>1</sup> H- NMR spektrumları.....	17
2.7.3 <sup>13</sup> C-NMR spektrumları .....	18
2.7.4 UV-Vis Spektroskopisi .....	18
2.8 Önceki Çalışmalar.....	19
BÖLÜM III HESAPLAMALI KİMYA PRENSİPLERİ VE UYGULAMALARI .....	21

3.1 Moleküler Orbital Teorisi .....	21
3.1.1 Hidrojen atomu .....	23
3.1.2 Hidrojen molekülü .....	23
3.2 Atomik Orbitallerin Çizgisel Bileşimi (LCAO) Yöntemi .....	25
3.3 Hückel Yaklaşımı .....	29
3.4 $\pi$ Yaklaşımı .....	33
3.4.1 Propenil radikali.....	34
3.5 Delokalizasyon Enerjisi .....	46
3.6 Bağ Enerjisi ve Moleküler Orbitallerin Sınıflandırılması.....	48
3.7 MO Heseplamaların Kullanım Alanları.....	49
3.7.1 Yük yoğunluğu (chargedensity).....	49
3.7.2 Bağ mertebesi (bondorder) .....	51
3.7.3 Mulliken populasyon analizi .....	52
3.8 Pertürbasyon Moleküler Orbital (PMO) Teorisi.....	53
3.8.1 Reaktivlik .....	54
3.9 Moleküler Titreşim Spektroskopisi .....	58
3.10 Moleküler Titreşim Türleri .....	59
3.11 Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar .....	61
3.11.1 Geometri optimizasyonu.....	61
3.11.2 Titreşim frekansı hesaplamaları.....	62
3.12 Geçiş Hali Teorisi .....	65
3.12 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi .....	67
3.13 Basis Set (Temel Kümeler).....	68
<b>BÖLÜM İV ANALİZ VE BULGULAR.....</b>	<b>72</b>
4.1 3-Metoksifenil Tiyosemikarbazidin sentezi.....	72
4.2 1-(isatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon sentezi (H <sub>2</sub> I3MFT) .....	72
4.3 1-(5'-floroisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon sentezi (H <sub>2</sub> 5FI3MFT) .	73

4.4 1-(5'-metoksiisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon sentezi (H <sub>2</sub> 5MI3MFT) .....	74
4.5 Bis(1-(isatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon) çinko(II) Sentezi Zn[HI3MFT] <sub>2</sub> .....	75
4.6 Bis(1-(5'-floroisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon) çinko(II) Sentezi Zn [H5FI3MFT] <sub>2</sub> .....	76
4.7 Bis(1-(5'-metoksiisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon) çinko(II) Sentezi Zn[5MI3MFTH] <sub>2</sub> .....	77
4.8 Hesapsal Yöntem .....	78
4.8.1 Ligant moleküllerinin reaksiyon mekanizmasının teorik incelenmesi .....	78
4.8.2 Moleküler yapı analizi .....	86
4.8.3 Mulliken yük değerleri.....	93
4.8.4 Elektronik özellikler .....	97
4.8.5 HOMO-LUMO enerjileri.....	98
4.8.6 Toplam yüzey elektron yoğunlukları haritası (mep).....	102
4.9 Deneysel ve Hesaplanan IR İşaretleri .....	103
4.10 UV Çalışması.....	113
4.11 Natural Bağ Orbital (NBO) Analizi.....	118
BÖLÜM V SONUÇ.....	155
5.2 UV Spektrumlarının Değerlendirilmesi .....	157
5.2 <sup>1</sup> H-NMR Spektrumlarının değerlendirilmesi.....	157
5.2.1 Zn[HI3MFT] <sub>2</sub> molekülü için <sup>1</sup> H-NMR yorumu.....	158
5.2.2 H <sub>2</sub> 5FI3MFT ve Zn[H5FI3MFT] <sub>2</sub> molekülleri için <sup>1</sup> H-NMR yorumu .....	159
5.2.3 H <sub>2</sub> 5MI3MFT ve Zn[H5MI3MFT] <sub>2</sub> molekülleri için <sup>1</sup> H-NMR yorumu .....	160
5.3 IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	161
5.4 Ligantların Zn(II) ile Koordinasyonunun Yapı Analizi.....	162
5.5 Sentezlenen Moleküllerde Aktif Bölgeler .....	166
KAYNAKLAR .....	167

Ek-A NMR SONUÇLARI.....	179
Ek-B FT-IR SONUÇLARI.....	184
Ek-C Zn[HI3MFT] <sub>2</sub> molekülü için B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile yapılan hesaplamalardan elde edilen HOMO, LUMO gösterimleri .....	192
ÖZ GEÇMİŞ.....	194

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Bazı grup frekansları .....	58
Çizelge 3.2. Gaussian programında kullanılan temel setlerin bazıları .....	71
Çizelge 4.1. Ligant moleküllerinin reaksiyon mekanizmasında bağ uzunluğu değişimi	80
Çizelge 4.2. Ligant moleküllerin reaksiyon mekanizmasında Mulliken yük değişimi...	81
Çizelge.4.3. Zn[I3MFTH] <sub>2</sub> “A”, Zn[I3MFTH] <sub>2</sub> “B”, Zn[5MI3MFTH] <sub>2</sub> “C” kompleks moleküllerin DFT/B3LYP metodu, 6-31G(2d,2p) seti ile hesaplanan bağ uzunlukları .....	91
Çizelge 4.4. Zn[I3MFTH] <sub>2</sub> “A”, Zn[I3MFTH] <sub>2</sub> “B”, Zn[5MI3MFTH] <sub>2</sub> “C” kompleks moleküllerinin DFT/B3LYP metodu, 6-31G(2d,2p) seti ile hesaplanan bağ açıları .....	92
Çizelge 4.5. Zn[I3MFTH] <sub>2</sub> “A”, Zn[I3MFTH] <sub>2</sub> “B”, Zn[5MI3MFTH] <sub>2</sub> “C” kompleks moleküllerin DFT/B3LYP metodu, 6-31G(2d,2p) seti ile hesaplanan Mulliken yüklerinin karşılaştırılması.....	96
Çizelge 4.6. B3LYP metodu 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) ve 6-31G(2d,2p) setleri ile hesaplanan elektronik yapı parametre değerleri .....	97
Çizelge 4.7. H <sub>2</sub> I3MFT molekülü için deneysel ve hesaplanan IR işaretlemeleri .....	104
Çizelge 4.8. H <sub>2</sub> 5FI3MFT molekülü için deneysel ve hesaplanan IR işaretlemeleri.....	106
Çizelge 4.9. H <sub>2</sub> 5MI3MFT molekülü için deneysel ve hesaplanan IR işaretlemeleri ...	108
Çizelge 4.10. Zn[H3MFT] <sub>2</sub> molekülü için deneysel ve hesaplanan IR işaretlemeleri	110
Çizelge 4.11. Zn[H5FI3MFT] <sub>2</sub> molekülü için deneysel ve hesaplanan IR işaretlemeleri.....	111
Çizelge 4.12. Zn[H5MI3MFT] <sub>2</sub> molekülü için deneysel ve hesaplanan IR işaretlemeleri.....	112
Çizelge 4.13. H <sub>2</sub> I3MFT, H <sub>2</sub> 5FI3MFT, H <sub>2</sub> 5MI3MFT molekülleri için deneysel ve hesaplanan UV-visible spektrum değerleri (nm), uyarılma enerjileri (eV), salınım kuvvetleri f (au) ve bant boşluğu üzerindeki tüm geçiş .....	114
Çizelge 4.14. Kompleks molekülleri için deneysel ve hesaplanan UV-visible spektrum değerleri (nm), uyarılma enerjileri (eV), salınım kuvvetleri (f) ve bant boşluğu üzerindeki tüm geçişleri .....	117

Çizelge 4.15. H <sub>2</sub> I3MFT molekülü için atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri .....	119
Çizelge 4. 16. H <sub>2</sub> I3MFT molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri.....	120
Çizelge 4.17. H <sub>2</sub> 5FI3MFT molekülü için atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri .....	122
Çizelge 4.18. H <sub>2</sub> 5FI3MFT molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri .....	123
Çizelge 4.19. H <sub>2</sub> 5MI3MFT molekülü için atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri .....	126
Çizelge 4.20. H <sub>2</sub> 5MI3MFT molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri .....	128
Çizelge 4.21. Zn[H3MFT] <sub>2</sub> molekülü için atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri .....	131
Çizelge 4.22. Zn[H3MFT] <sub>2</sub> molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri .....	134
Çizelge 4.23. Zn[H5FI3MFT] <sub>2</sub> molekülü için atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri .....	139
Çizelge 4.24. Zn[H5FI3MFT] <sub>2</sub> molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri .....	142
Çizelge 4.25. Zn[H5MI3MFT] <sub>2</sub> molekülü için atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri .....	147
Çizelge 4.26. Zn[H5MI3MFT] <sub>2</sub> molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri .....	150
Çizelge 5.1 Sentezlenen moleküllerin IR spektrumlarının karşılaştırılması.....	161

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. trans(N1-S)- ve cis(N1-S)- tiyosemikarbazid (a ve b).....	3
Şekil 2.2. cis-Tiyosemikarbazid katyonunun kristal yapısı .....	3
Şekil 2.3. Protonlanmış tiyosemikarbazidin izomerleri.....	4
Şekil 2.4. Karbonil kondenzasyon bileşiklerinin aldehid veya ketonlar ile reaksiyonu ...	4
Şekil 2.5. Tiyosemikarbazid delokalizasyonu .....	5
Şekil 2.6. Tiyosemikarbazit bileşiklerinin sentez reaksiyonu.....	5
Şekil 2.7. Tiyosemikarbazit bileşiklerinin sentez reaksiyonu.....	5
Şekil 2.8. <i>Tiyon</i> ve <i>tiyol</i> molekülleri.....	6
Şekil 2.9. Tiyosemikarbazonların genel eldesi .....	7
Şekil 2.10. Tiyosemikarbazonların oluşum mekanizması .....	7
Şekil 2.11. Tiyosemikarbazonun metale bidentat bağlanış bağlanışı .....	10
Şekil 2.12. Disübstitüe ürelerde lipofilik C bölgesi.....	12
Şekil 2.13. Antikonvülsan aktivite için genel bağlanma yöresi modeli.....	12
Şekil 2.14. İyi bilinen sekiz nükleosid olmayan ters transkriptaz inhibitörlerinden (NNRTIs) türetilen farmakonfor mesafe haritasının şematik gösterimi ....	14
Şekil 2.15. 1, 5b ve 8b moleküllerinin karşılaştırılması ile türetilen model .....	14
Şekil 2.16. HIV-RT farmakonfor haritasında ligandın bağlı yapısını gösteren NNBS şeması.....	15
Şekil 2.18. 4-(2-florofenil)-1-(2-oksoindolin-3-ylidin) tiyosemikarbazon bileşiği .....	19
Şekil 2.19. 4-(3-florofenil)-1-(2-oksoindolin-3-ylidin) tiyosemikarbazon bileşiği .....	19
Şekil 2.20. 1-(2-oksoindolin-3-ylidin)-4-(2-triflorometil) bileşiği .....	19
Şekil 2.21. isatin-3-tiyosemikarbazonların yapısı.....	20
Şekil 2.22. heterosiklik tiyosemikarbazonların genel yapısı.....	20
Şekil 2.23. İsatın-3-(N-fenil)tiyosemikarbazonun yapısı .....	20
Şekil 3.1. Moleküler titreşim türleri.....	60
Şekil 3.2. Örnek potansiyel enerji yüzeyi .....	62
Şekil 4.1. H <sub>2</sub> I3MFT molekülü için Reaktant, geçiş durumları, ara durum ve ürünlerin optimize edilmiş yapıları .....	79
Şekil 4.2. H <sub>2</sub> 5FI3MFT molekülü için Reaktant, geçiş durumları, ara durum ve ürünlerin optimize edilmiş yapıları .....	79

Şekil 4.3. H <sub>2</sub> MI <sub>3</sub> MFT molekülü için Reaktant, geçiş durumları, ara durum ve ürünlerin optimize edilmiş yapıları .....	79
Şekil 4.4. H <sub>2</sub> I <sub>3</sub> MFT molekülü için IRC boyunca toplam enerji değişimi .....	83
Şekil 4.5. H <sub>2</sub> FI <sub>3</sub> MFT molekülü için IRC boyunca toplam enerji değişimi .....	84
Şekil 4.6. H <sub>2</sub> MI <sub>3</sub> MFT molekülü için IRC boyunca toplam enerji değişimi .....	85
Şekil 4.7. H <sub>2</sub> I <sub>3</sub> MFT molekülü için DFT/B3LYP metodu 6-311G(d,p) setine göre hesaplanan moleküller arası etkileşime maruz kalan atomların modellenen kristal yapısı ve atom numaraları.....	87
Şekil 4.8. H <sub>2</sub> I <sub>3</sub> MFT molekülünün ref. 1'den alınan deneysel ve DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan bağ uzunlukları (Å).....	87
Şekil 4.9. H <sub>2</sub> I <sub>3</sub> MFT molekülünün ref. 1'den alınan deneysel ve DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan bağ açıları.....	87
Şekil 4.10. H <sub>2</sub> FI <sub>3</sub> MFT molekülü için DFT/B3LYP metodu 6-311G(d,p) setine göre hesaplanan moleküller arası etkileşime maruz kalan atomların modellenen kristal yapısı ve atom numaraları.....	88
Şekil 4.11. H <sub>2</sub> FI <sub>3</sub> MFT molekülünün DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p) ve 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan bağ uzunlukları (Å).....	88
Şekil 4.12. H <sub>2</sub> FI <sub>3</sub> MFT molekülünün DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p) ve 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan bağ açıları.....	88
Şekil 4.13. H <sub>2</sub> MI <sub>3</sub> MFT molekülü için DFT/B3LYP metodu 6-311G(d,p) setine göre hesaplanan moleküller arası etkileşime maruz kalan atomların modellenen kristal yapısı ve atom numaraları.....	89
Şekil 4.14. H <sub>2</sub> MI <sub>3</sub> MFT molekülünün DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p) ve 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan bağ uzunlukları (Å).....	89
Şekil 4.15. H <sub>2</sub> MI <sub>3</sub> MFT molekülünün DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p) ve 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan bağ açıları.....	89
Şekil 4.16. Zn[HI <sub>3</sub> MFT] <sub>2</sub> molekülü için B3LYP metodu 6-31G(2d,2p) setine göre hesaplanan moleküller arası etkileşime maruz kalan atomların modellenen kristal yapısı ve atom numaraları.....	90
Şekil 4.17. Zn[H <sub>2</sub> FI <sub>3</sub> MFT] <sub>2</sub> B3LYP metodu 6-31G(2d,2p) setine göre hesaplanan moleküller arası etkileşime maruz kalan atomların modellenen kristal yapısı ve atom numaraları .....	90

Şekil 4.18. Zn[5MI3MFTH] <sub>2</sub> B3LYP metodu 6-31G(d2,2p) setine göre hesaplanan moleküller arası etkileşime maruz kalan atomların modellenen kristal yapısı ve atom numaraları .....	90
Şekil 4.19. H <sub>2</sub> I3MFT molekülü için, DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan Mulliken yük yoğunluğunun atomlar üzerine dağılımı	93
Şekil 4.20. H <sub>2</sub> I3MFT molekülü için, DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan teorik Mulliken yüklerinin karşılaştırılması .....	93
Şekil 4.21. H <sub>2</sub> 5FI3MFT molekülü için, DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan Mulliken yük yoğunluğunun atomlar üzerine dağılımı .....	94
Şekil 4.22. H <sub>2</sub> 5FI3MFT molekülü, DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan teorik Mulliken yüklerinin karşılaştırılması .....	94
Şekil 4.23. H <sub>2</sub> 5MI3MFT molekülü, DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan Mulliken yük yoğunluğunun atomlar üzerine dağılımı	95
Şekil 4.24. H <sub>2</sub> 5MI3MFT molekülü, DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan teorik Mulliken yüklerinin karşılaştırılması .....	95
Şekil 4.25. H <sub>2</sub> I3MFT molekülü için B3LYP metodu 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setlerinde, HOMO ve LUMO orbitallerine yakın 4 moleküler orbitalin (MO) enerjileri .....	99
Şekil 4.26. H <sub>2</sub> I3MFT molekülü için B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile yapılan hesaplamalardan elde edilen a) HOMO, b) LUMO gösterimleri ve enerji değerleri .....	99
Şekil 4.27. H <sub>2</sub> 5FI3MFT molekülü için B3LYP metodu 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile HOMO ve LUMO orbitallerine yakın 4 moleküler orbitalin (MO) enerjileri .....	100
Şekil 4.28. H <sub>2</sub> 5FI3MFT molekülü için B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile yapılan hesaplamalardan elde edilen a) HOMO, b) LUMO gösterimleri ve enerji değerleri .....	100
Şekil 4.29. H <sub>2</sub> 5MI3MFT molekülü için B3LYP metodu 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setlerinde, HOMO ve LUMO orbitallerine yakın 4 moleküler orbitalin (MO) enerjileri .....	101
Şekil 4.30. H <sub>2</sub> 5MI3MFT molekülü için B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile yapılan hesaplamalardan elde edilen a) HOMO, b) LUMO enerji değerleri .....	101

Şekil 4.31. Sentezlenen moleküller için B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan toplam yüzey elektron yoğunlukları .....	102
Şekil 5.1. Tiyosemikarbazit türevi bileşiklerin reaksiyon mekanizması .....	156
Şekil 5.2. N-süstitüe tiyosemikarbazon türevlerinin reaksiyon mekanizması .....	156
Şekil 5.3. H <sub>2</sub> I3MFT ligantının Zn(II) ile koordinan bölgesindeki bağ uzunlukları değişimi.....	163
Şekil 5.4. H <sub>2</sub> I3MFT ligantının Zn(II) ile koordinan bölgesindeki bağ açıları değişimi.....	163
Şekil 5.5. H <sub>2</sub> I3MFT ligantının Zn(II) ile koordinan bölgesindeki torsiyon açıları değişimi.....	163
Şekil 5.6. H <sub>2</sub> 5I3MFT ligantının Zn(II) ile koordinan bölgesindeki bağ uzunlukları değişimi.....	164
Şekil 5.7. H <sub>2</sub> 5I3MFT ligantının Zn(II) ile koordinan bölgesindeki bağ açıları değişimi.....	164
Şekil 5.8. H <sub>2</sub> 5I3MFT ligantının Zn(II) ile koordinan bölgesindeki torsiyon açıları değişimi.....	164
Şekil 5.9. H <sub>2</sub> 5MI3MFT ligantının Zn(II) ile koordinan bölgesindeki bağ uzunlukları değişimi.....	165
Şekil 5.10. H <sub>2</sub> 5MI3MFT ligantının Zn(II) ile koordinan bölgesindeki bağ açıları değişimi.....	165
Şekil 5.11. H <sub>2</sub> 5FI3MFT ligantının Zn(II) ile koordinan bölgesindeki torsiyon açıları değişimi.....	165
Şekil 5.12. Sentezlenen moleküllerde aktif bölgeler .....	166

## SİMGE VE KISALTMALAR

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
H <sub>2</sub> I3MFT	1-(isatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon
H <sub>2</sub> 5FI3MFT	1-(5'-floroisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon
H <sub>2</sub> 5MI3MFT	1-(5'-metoksiisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon
Zn[HI3MFT] <sub>2</sub>	Bis(1-(isatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon) çinko(II)
Zn[H5FI3MFT] <sub>2</sub>	Bis(1-(5'-floroisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon) çinko(II)
Zn[H5MI3MFT] <sub>2</sub>	Bis(1-(5'-metoksiisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon) çinko(II)

# BÖLÜM I

## GİRİŞ

Heterosiklik moleküller doğada bol bulunmaları ve yaşamda farklı yerlerde kullanılmaları sebebiyle büyük önem taşırlar. Karbonhidratlar, nükleik asitler, peptid ve proteinler heterosiklik moleküllere örnek olarak verilebilir. Bu moleküller, ilaç ve boya sanayinde kullanılmaları ayrıca bir çoğunun sentetik olarak elde edilmeleri sebebiyle önemlerini daha da arttırmıştır (Kon, 2006).

Kanser tedavisi için çok ciddi miktarda bütçelerin harcandığı bilinmektedir. Ayrıca bütün bu büyük harcamalara karşın kanser, kesin tedavi ile sonuçlanan hastalıklar arasında yer almamaktadır. Çok sayıda araştırma grupları yeni ilaç molekülü geliştirme çabalarını sürdürmektedir.

Bu araştırmaların indol ana yapısı üzerinde sürdürülme nedenleri;

-Bu yapıların yaşam için gerekli olan biyolojik moleküllerin yapısında yer alması ve bu moleküllerin biyolojik fonksiyonların yürütülmesinde anahtar rolü oynadığının belirlenmiş olmasıdır (Zirek Vekil, 2010).

-Üzerinde birçok çalışma yapılmış olan ve halen antineoplastik (vinblastinsülfat, vinkristinsülfat, vinorelbinditartarat, lanreotid), antiemetik (tropisetron HCl), antihiperkolesterol (fluvastatin sodyum), antihipertansif (indapamid), antiinflamatuvar (indometazin, asemetazin,), antiaritmik (pindolol), antimigren (eletriptan HBr, naratriptan HCl, rizatriptan, sumatriptan), etkileri nedeni ile kullanılmakta olan bazı ilaçların da yapısında yer alan indol halka sisteminin canlı organizmanın tanıdığı bir yapı olmasıdır (RXMedia Pharma, 2009).

Yaşamda bu derece yaygın olarak karşılaşılan bu moleküllerin detaylı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir. Bu incelemeler sentez için olabileceği gibi olası biyolojik etkinliklerinin ve kullanılabilmesi için de yapılmaktadır. Bu incelemeler deneysel olabileceği gibi teorik çalışmalar şeklinde, bilgisayar teknolojisine paralel olarak geliştirilen paket programlarla başarılı çalışmalar yapılmıştır (Kon, 2006).

1960'lı yıllarda Hansch'ın (1964), geliştirmiş olduğu bir yöntemle moleküllerin fizikokimyasal özellikleri ile biyolojik aktiviteleri arasında bir ilişki olduğu ilk defa somut bir şekilde ortaya konuldu. Bundan sonra bilim adamları bir takım istatistiksel analiz yöntemleri (küme, faktör ve temel bileşen analizi) kullanarak molekülün elektronik, sterik ve hidrofobik özellikleri ile biyolojik aktivitesi arasında ilişkiye dair çok sayıda çalışmalar yapmaya başladılar (Hansch ve Fujita, 1964). Bilim, fiziksel evrenin tüm yönlerini bir modelleme yaparak inceler. Bunlardan biri de moleküler modellemedir (Demir, 2006).

Moleküler modelleme; bir molekülün özelliklerinin fizik yasalarından hareketle bilgisayarla hesaplanmasıdır. Moleküler modellemenin geniş bir uygulama alanı vardır (Höltje vd., 2003).

Bilimsel gelişmeler içinde materyal kullanımı ve seçimi çok önemlidir. Kullandığımız materyal ne kadar uygunsa sonuca o kadar kolay gidebiliriz. Sonuçlar da gerçek değerlerine o kadar yakın olur (Demir, 2006).

Kimyasal araştırmalarda, moleküllerin yapılarını ve diğer özelliklerini belirlemek açısından hesaplama çok önemlidir. Hesaplamalar ve deneysel yöntemler arasında dayandıkları temel ilkeler açısından pek çok benzerlikler yer almasına karşın çok önemli bir fark vardır. Deneysel yöntemleri gerçekleştirebilmek için depolarda şişelenmiş maddelere ihtiyaç vardır. Hesaplamalar ise şimdiye kadar elde edilmemiş, hatta gerçek koşullarda oluşmayan bileşikler için bile kolayca uygulanabilmektedir. Zamanımıza kadar yapılan hesaplamaların çoğunluğu bilinen ve kararlı maddeler hakkında ekstra bilgilerin hesaplama yoluyla kontrolü ile sınırlıdır.

Halbuki bugün bilgisayar programları ile yapılan hesaplamalar sonucu edinilen bilgiler, deneysel yöntemlere kıyasla daha fazla dikkate değer nitelikte olduğunu ortaya koymuştur. Hesaplama sonuçlarının güvenilir olmayabileceği şeklinde itirazlar olsa da yaygın olarak kullanılan yöntemlerin iyi ve zayıf yönleri bilinmektedir.

Son zamanlarda paket program kullanılan daha pratik hesaplamalara ağırlık verilmektedir. Bunlar kimyasal amaçlara yönelik bugünün standart yöntemleridir (Kon, 2006).

## BÖLÜM II GENEL BİLGİLER

### 2.1 Tiyosemikarbazid Türevi Bileşikleri

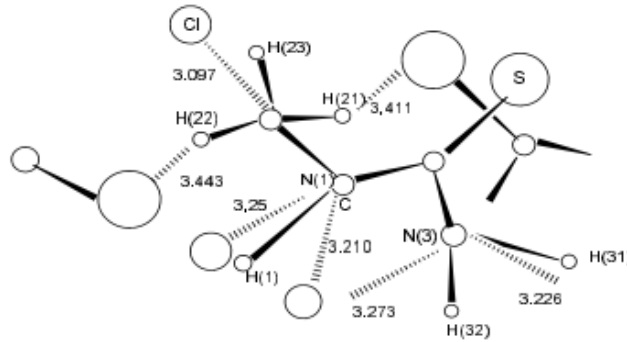
Primer bir hidrazid olan tiyosemikarbazid su ve etil alkolde çözünebilir, ince uzun ya da plakalar halinde kristallenebilir ve kristal yapısına bağlı olarak erime noktasının 170°C ile 181°C arasında değiştiği bir bileşiktir (Gatterman-Wieland, 1975; Glatta ve Pitha, 1933).

İlk kez 1969'da tiyosemikarbazid molekülünün üç boyutlu kristal yapısı incelenmiş ve serbest halde *trans* konfigürasyonda olduğu belirlenmiştir. Tiyosemikarbazidin iki dişli ligand olarak davrandığı şelat bileşiklerinde ve terminal hidrazin amino grubunun protonlandığı durumlarda, molekül yapısı *cis* konfigürasyonunu tercih etmektedir (Campbell, 1975; Coghi vd., 1976).



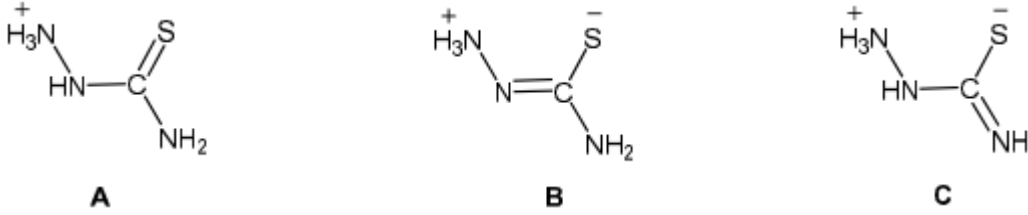
**Şekil 2.1.** *trans*(N1-S)- ve *cis*(N1-S)- tiyosemikarbazid (a ve b)

Tiyosemikarbazid normal halde *trans* formunda iken hidrazin azot atomunun protonlanmış halinde molekülün hidrazin kısmı C-N imin bağı etrafında 180° dönerek *cis* formuna geçer. Terminal azot atomunun protonlanması serbest tiyosemikarbazide oranla molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının etkileşimini engeller. Dolayısıyla NH<sub>3</sub><sup>+</sup> grubu için daha geniş bir alan sağlanmış olur (Şekil 2.2).



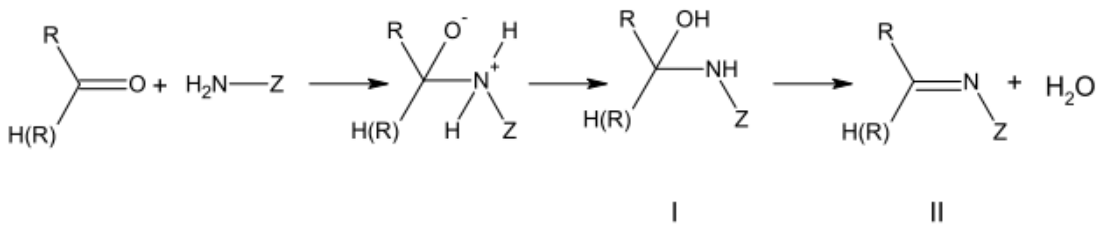
**Şekil 2.2.** *Cis*-Tiyosemikarbazid katyonunun kristal yapısı

Hidrazin azot atomunun protonlanması daha çok A yapısına katkıda bulunduğu anlamına gelebilir (Şekil 2.3). Ancak farklı atomlardan protonlanmış moleküllere bakıldığında kükürt atomunun hidrojen bağı yapmaması ve etkili negatif yük meydana getirmesi ise B ve C yapılarının uygun olduğunu işaret etmektedir (Şekil 2.3). Ayrıca NH<sub>2</sub> grubunun protonlanmasının önemli bir etkisi de C–N bağında kısılmaya N–N bağında da uzamaya neden olmaktadır (Glatta ve Pitha, 1933).



**Şekil 2.3.** Protonlanmış tiyosemikarbazidin izomerleri

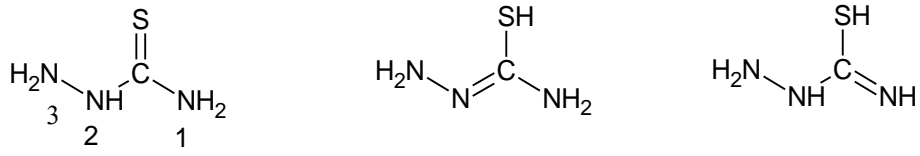
Karbonil bileşiklerinin H<sub>2</sub>N-Z şeklindeki amonyak türevleri ile verdiği karbonil-imin bileşikleri genellikle kararlı bileşiklerdir ve bunların çoğu kolay kristallenip, kesin erime noktası gösterirler. Aldehid veya ketonları tanımak için kullanılırlar. Bu amaç için kullanılan kimi bileşikler şunlardır: hidroksilamin, hidrazin, fenilhidrazin, 2,4-dinitrofenilhidrazin, semikarbazid. Bu moleküllerden oluşan karbonil kondenzasyon bileşiklerinden (Solomons, 1992; Tüzün, 1999) Semikarbazon ve oksim oluşum mekanizması ayrıntılı bir şekilde araştırılmıştır. Bu reaksiyonlar asid ile katalizlenmekte ve belirli pH ta ürün oluşumu maksimuma ulaşmaktadır. Aşağıdaki mekanizmayı incelediğimizde (Z = -NHCONH<sub>2</sub> veya -OH) (Fınar, 1986):



**Şekil 2.4.** Karbonil kondenzasyon bileşiklerinin aldehid veya ketonlar ile reaksiyonu pH=7 de (I) oluşumu hızlıdır ve asidiklik artmaktadır. Asidiklik arttıkça reaksiyonun genel oranı artmakta, çünkü hız belirleyen basamak olan dehidrasyon basamağının oranı artmaktadır (OH'ın protonlanması yüzünden). Asidikliğin artmasıyla Z-NH<sub>2</sub>'nin konjuge asidine yani Z-NH<sub>3</sub>'e dönüşmesiyle Z-NH<sub>2</sub> konsantrasyonu azalmakta, katılma basamağı gittikçe yavaşlamaktadır. Ardından azot üzerindeki ortaklanmamış elektronlar nükleofilik özelliklerini kaybederler. Bu yüzden kâfi derecede yüksek asidiklikte katılma

basamağı o kadar yavaşlar ki reaksiyonun hız belirleyen basamağı haline gelir (Fınar, 1986).

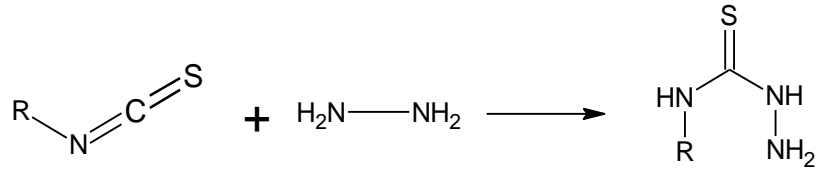
Tiyosemikarbazid üzerinde üç ayrı ortaklanmamış elektron çiftleri bulunduran azot atomu bulunmasına rağmen yalnız bir azot atomu karbonil grubuna saldırır. Şekil 2.5 de 1 ve 2 numaralı azot atomları üzerinde bulunan elektronlar karbonil grubu ile delokalize olduğundan bu atomlar nükleofilik özelliklerini kısmen kaybederler. 3 Numaralı azot atomunda ise böyle bir delokalizasyon söz konusu olmadığından tiyosemikarbazid bu azot atomu ile karbonil gruplarına saldırır (Balcı, 1986).



Şekil 2.5. Tiyosemikarbazid delokalizasyonu

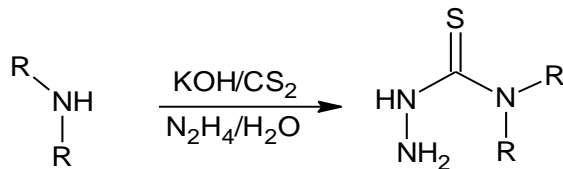
### 2.1.1 Tiyosemikarbazid sentezi

Tiyosemikarbazitlerin literatürde yaygın olarak kullanılan iki şekilde sentezine yer verilmiştir Karali ve arkadaşları tarafından sentez aşaması aşağıdaki gibidir (Karali vd., 2007).



Şekil 2.6. Tiyosemikarbazit bileşiklerinin sentez reaksiyonu

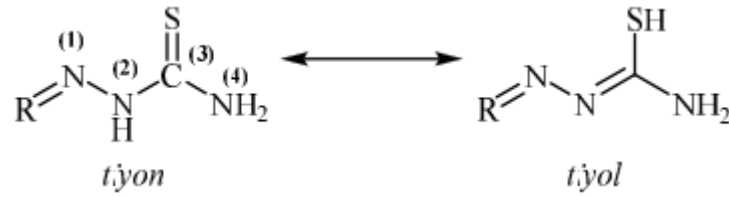
Bir başka yolda Ratan ve Anad tarafından önerilmiştir (Ratan ve Anad, 2005)



Şekil 2.7. Tiyosemikarbazit bileşiklerinin sentez reaksiyonu

## 2.2 Tiyosemikarbazon Türevi Bileşikleri

Tiyosemikarbazon genellikle tiyon formunda bulunmaktadır fakat çözelti içinde çok yönlü çelat oluşturabilmesi için tiyon ve tiyol yapısının dengede olduğu karışım halindedir (Şekil 2.8). Bu kompleksler genellikle ya ana grup metal yada değişik değerlikte geçiş metal iyonları içerirler. Tiyosemikarbazonlar genellikle metal iyonu ile ya nötr tiyon veya anyonik tiyolat formunda N,S-donör veya N,N-donör gibi davranarak 4 veya 5 üyeli çelat halkası oluşturular (Hong vd., 2004; Sreekanth vd., 2005).



Şekil 2.8. Tiyon ve tiyol molekülleri

Yapılarında yer alan kükürt ile hidrazin kısmındaki azot atomları, metallerle bağ yaparak kararlı, koyu renkli kompleksleri oluştururlar, bunlarda spektrofotometrik bulgular için idealdir. HPLC ayrımları ve bulguları için bazı metal iyon ligandları kullanılmaktadır. Bunlar; 2-pikonaldehid-4-fenil-3-tiyosemikarbazon, 2-tiyofenaldehid-4-fenil-3-tiyosemikarbazon, 2-asetilpiridin-4-fenil-3-tiyosemikarbazon, glioksal ditiyosemikarbazon, glioksal bis(4-fenil-3-tiyosemikarbazon) ve diasetil bis(4-dimetilamino-fenil)-3-tiyosemikarbazondur (Khuhawar ve Lanjwani 1998; Khuhawar ve Arain 2004).

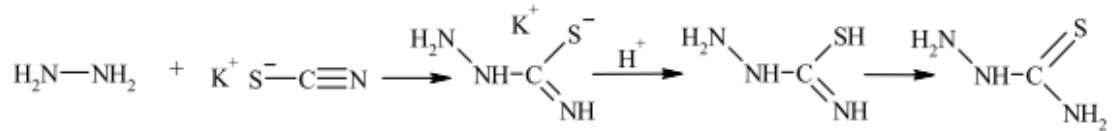
Tiyosemikarbazonlara olan ilgi sadece bağlanma ve yapısal özelliklerinden değil aynı zamanda iyon seçme yetenekleri (Mahajan vd, 2003), anti-kanser, anti-bakteriyel, anti-mantar vb. farmakolojik özellikleri (Mcquade vd., 2005; Lobana vd., 2008) bakımından da önemli olmasından kaynaklanmaktadır.

Tiyosemikarbazonlar yapılarındaki azot atomlarının sahip olduğu  $\pi$ -elektronlarının delokalizasyonu sebebiyle rezonans olma özelliğine sahiptirler (Sampath vd., 2010).

Bunun yanında Dikusar vd. (2006), mezojenik ester grupları içeren tiyosemikarbazonların sıvı kristal özellikleri sergilediklerini rapor etmişlerdir.

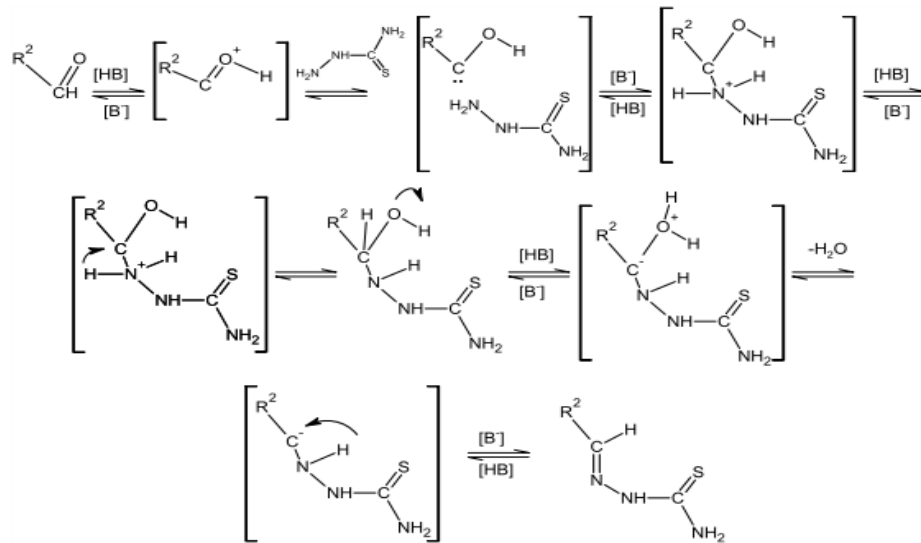
## 2.2.1 Tiyosemikarbazonların sentezi

Bir çok tiyosemikarbazon ligandı, aldehitlerle veya ketonlarla tiyosemikarbazid bileşiklerinin kondenzasyonu sonucu meydana gelir (Aguirre vd., 2006). Tiyosemikarbazonlar, karbonil bileşiği ve tiyosemikarbazidin etanol/su karışımında 1:1 oranında 1 saat geri soğutucu altında reflüks edilmesiyle elde edilmektedir. Reaksiyon kondenzasyon reaksiyonudur ve su çıkışı gerçekleşir (Bellito vd., 1976).



Şekil 2.9. Tiyosemikarbazonların genel eldesi

Şekil 2.10'da Tiyosemikarbazonların oluşum mekanizması şöyle açıklanabilir: Reaksiyon, karbonil bileşiğinin bir kısmının tuz halinde olduğu ve  $\text{H}^+$  iyonu konsantrasyonunun yüksek olduğu ortamda daha kolay gerçekleşir. Karbonil bileşiğindeki oksijen atomunun elektronegativitesi karbon atomundan çok daha yüksektir ve bundan dolayı  $\text{C}=\text{O}$  polardır. Bu polarlık  $\text{C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$ , elektronca zayıf bir merkez olan karbonil karbonunu nükleofilik saldırılara karşı açık bir pozitif merkez haline getirir. Düzlemsel yapıları nedeni ile nükleofiller karbon atomuna altından ve üstünden rahatlıkla saldırır. Katılma reaksiyonu başında trigonal yapıda olan bileşik, geçiş aşamasında tetragonal olmaya başlar ve oksijen atomu negatifleşir. Geçiş halinin ve ürünün oluşmasına negatif oksijen atomu neden olur. Ancak bu reaksiyona indüktif ve elektronik etkilerde etki etmektedir (Şekil 2.10) (Kurt 2003).



Şekil 2.10. Tiyosemikarbazonların oluşum mekanizması (Kurt 2003)

### 2.3 Tiyosemikarbazonların Biyolojik Aktiviteleri

Tiyöüre türevlerinin geniş bir grubunu oluşturan tiyosemikarbazonlar, sahip oldukları çeşitli biyolojik aktivite sebebiyle farmasötik olarak ilgi çekmektedirler. Tiyosemikarbazonların biyolojik aktiviteleri yapılarındaki aldehit ve keton fonksiyonel grubundan kaynaklanmaktadır (Hu vd., 2010).

Son yıllarda yapılan güncel araştırmalarla tiyosemikarbazon ve semikarbazon türevlerinin özellikle ligandlarından ziyade komplekslerinin (özellikle de metal) antibakteriyal, antifungal, antiviral, antimalarial ve antitümoral aktivitelerinin olduğu vurgulanmaktadır (Islam vd., 2013; Kumar ve Kumar, 2013; Da Silva vd., 2013). Kumar ve Kumar' ın inhibisyon zonlarına göre yapmış oldukları çalışmada asetilaseton tiyosemikarbazon ve metal komplekslerinin G(+) bakterilerden *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis* ve G(-) bakterilerden *Escherichia coli* ve *Pseudomonas aeruginosa*' ya karşı etkili oldukları saptanmıştır (Da Silva vd., 2013). Yapılan diğer bir çalışmada, kalkon-türevli tiyosemikarbazonların antibakteriyal ve antifungal etkilerinin varlığı belirlenmiştir (Pahontu vd., 2013). Çinko (II) komplekslerinin *S. aureus*, gallium (III) komplekslerinin ise *S. aureus*, *P. aeruginosa* ve *C. albicans* üzerine aktif olduğu ve MIC değerlerinin çalışmamızdaki değerlerden daha düşük olduğu açıktır. Tiyosemikarbazonların bakır komplekslerinin de oldukça yüksek antimikrobiyal aktiviteye özellikle tonsilite neden olan A grubu Streptokoklara karşı etkili oldukları Pahontu vd. (2013) tarafından belirlenmiştir (Pahontu vd., 2013). 5-kloro-1H-indol-2,3-dion 3-tiyosemikarbazon bileşikleri DNA ve RNA virüsleri ile *S. aureus* ve *C. albicans* üzerine aktif olabilmektedir. Ayrıca bu tür moleküllerin insan kanser hücrelerine karşı da etkili oldukları literatürde geçmektedir (Ermüt vd., 2013).

Diğer taraftan halojenlenmiş tiyosemikarbazon bileşiklerinin de antimikrobiyal etkilerinin bulunduğu rapor edilmektedir (Jagadeesh vd., 2013). Tiyosemikarbazon ve semikarbazon lapakol türevlerinin enfeksiyöz hastalıklara neden olan bakteriler ve bazı yüzeysel deri enfeksiyonlarına neden olan mikrofunguslar üzerinde aktivite gösterdikleri, bu tür mikroorganizmaların neden olduğu hastalıkların tedavisinde sulfonamid grubu antibiyotiklerden daha etkili olabilecekleri yapılan bir çalışma tarafından doğrulanmadadır (Azevêdo Souza vd., 2013).

## 2.4 Tiyosemikarbazon ve Metal Komplekleri

Bazı durumlarda tiyosemikarbazonlardan ziyade metal kompleksinin *in vivo* aktivitesinin daha yüksek olduğu belirtilmektedir. Heterosiklik tiyosemikarbazon türevlerinin sentezi ve yapısal çalışmaları ve bunların metal iyonları ile değişimi için yapı-aktivite ilişkisini açıklamak için çalışılmıştır.

Bu tür bileşiklerle ilgili olarak yapılan bazı yapı-aktivite çalışmalarında bulgular şöyle sıralanmıştır. Sülfür atomuna bağlanmış zincirin uzunluk ve doğası, aromatik halkaya farklı sübstitüentlerin girişi, bir alkil grubu ile ariliden hidrojeninin sübstitüsüyonu, sekonder amin ile primer amin grubunun sübstitüsüyonu ve diğer aromatik sistemler ile sübstitüsüyonu (Cardia vd., 2000).

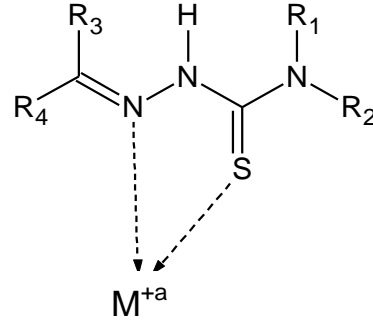
Heterosiklik tiyosemikarbazonlar ve bunların metal komplekslerinin antitümör, antiviral, antibakteriyel, antimalarial ve antifungal gibi geniş spektrumlu biyolojik etkileri vardır. İsatın (1H-indol-2,3-dion) ve 1-metilisatinin-3-tiyosemikarbazon türevlerinin 40 yıl önce çiçek hastalığının tedavisinde aktif olduğunun bulunmasından beri, bu bileşikler araştırmacıların ilgi odağı olmuştur (Sağdıncı vd., 2007).

Williams ve arkadaşları 4-metil-5-amino-1-formilkinolin tiyosemikarbazon (MAIQ)'nun bazı karaciğer enzimlerini *in vitro* olarak inhibe ettiğini bildirmişlerdir. Tümör gelişiminin inhibisyonunda tiyosemikarbazon-çinko bileşiklerinin ilişkisini araştıran bazı çalışmalar, bazı inorganik çinko ve kompleks bileşiklerinin antitümör etkilerinin olduğunu bildirmişlerdir (Karataş vd, 2009).

Ratlarda tiyosemikarbazon türevi Schiff bazı olan 4-(1-fenil-1-metil siklobütil-3-il)-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol ile çinko ve bakır komplekslerinin oksidatif stres üzerine etkileri araştırılmış ve ligandın oksidatif stres oluşturmadığı, bakır-ligand kompleksinin oksidatif stres oluşturduğu, çinko-ligand kompleksinin ise bir antioksidan gibi davrandığı rapor edilmiştir (Karatepe ve Karataş, 2006).

Tiyosemikarbazonlar, geçiş metallерinin iyonları ile yaptıkları komplekslerin pek çoğunda, metale kükürt atomu ve azot (hidrazinik) atomu üzerinden bağlandığından

bidentat (Şekil 2.11), az bir kısmında ise yalnız kükürt ya da oksijen atomu üzerinden bağlandığından ünidentat davranış gösterirler (Padhye ve Kauffman, 1985).



**Şekil 2.11.** Tiyosemikarbazonun metale bidentat bağlanış bağlantısı

Şekil 2.11’de görüldüğü gibi tiyosemikarbazonlar metal iyonlarına kükürt ve azot atomu üzerinden bağlanarak çelatlattırıcı olarak davranmaktadırlar (Rodriguez vd., 1981). Tiyosemikarbazonların ve metal komplekslerinin, elektrokimyasal çalışma yapılabilecek şekilde redoks reaksiyonu verebilecek aktiviteye sahip olmalarından dolayı bu maddelerle ilgili elektrokimyasal çalışmalar mevcuttur (Canadas vd., 2000; Akgemci vd., 2007).

#### 2.4.1 Zn(II) kompleksleri

Çinko önemli bir kofaktördür ve hücre metabolizmasında düzenleyici iyon olabilir. Tiyosemikarbazonların metal komplekslerinde hidrojen bağı kurma yeteneği ligantların antimikrobiyal aktivitesini belirlemektedir (Kovala-Demertzi vd., 1999).

Demertzi vd. (2006), etanol ortamında pridin-2-karbaldehit tiyosemikarbazon ve (1-E)-1-pridin-2-iletan-1-on tiyosemikarbazonu çinko klorür ile reaksiyonunda kare piramidal ve oktahedral geometriye sahip metal kompleksleri sentezlemişlerdir (Kovala-Demertzi vd., 2006).

Güney (2008), yaptığı bir çalışmada 1-1(H-benzoimidazol-2-il)-etanone tiyosemikarbazon’un Zn kompleksini sentezlemiştir. Kompleksin çevresel koordinasyon geometrisi trigonal bipiramit ile kare piramit arasında bir geçiş geometrisinde olduğu tespit edilmiştir. IR spektumuna bakıldığında oluşan kompleksin kompleksleşme sırasında nötral ligant olarak koordine olduğu tespit edilmiştir (Güney, 2008).

## 2.5 İsatın-3-Tiyosemikarbazonların Tıbbi Uygulama Alanları

İsatın-3-Tiyosemikarbazonların yapısını oluşturan isatin molekülü bir aminoasit olan triptopan bileşiğine benzer olduğundan geniş bir alanda biyolojik aktiviteye sahiptir. Bunlardan bazıları 5-floroisatin-3-(N-substitue)tiyosemikarbazonlar; antitüberküloz, antiviral etki (Karali vd., 2007), 1-(Nalkil)substitue-isatin-3-(N,N-dietil)tiyosemikarbazonlar; anti-HIV etki (Ratan ve Anad, 2005), isatin-3-(N-substitue)tiyosemikarbazonlar; antimikrobiyal ve antibakteriyel etki (Pandeya vd., 1999).

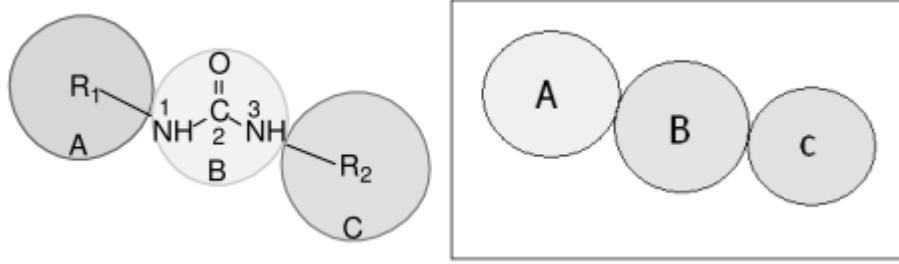
Tümör gelişiminin inhibisyonunda Zn bileşiklerinin ilişkisi birkaç çalışmaya konu olmuş ve bazı inorganik Zn ve kompleks bileşikleri antitümör belirteçler olarak gösterilmiştir. Bununla birlikte antitümör özellikler canlı organizmalar için çok zehirleyici olmalarına rağmen Cd ve Hg bileşikleri için de denenmiştir. Zn(II) ve Cd(II)'nin TSC ligandın farmakolojik aktivitesini zenginleştirip zenginleştirmeyeceği araştırılmıştır. Özel olarak Zn kompleksinin cis-DDP'ye karşı dirençli hücreler olan (Pain-ras hücreleri) H-ras onkogen hücrelerine de sitotoksik aktivite gösterdiği açıklanmıştır (Perez vd., 1999).

Dimmock vd. (1986), dikarboksimit yapısının yerine semikarbazon ve tiyosemikarbazon yapısının getirildiği bir dizi bileşiğin antikonvülsan aktivitelerini incelemiştir. Bu çalışmada bir ariliden fonksiyonu ve herbiri dört elektron donörü grup taşıyan semikarbazon veya tiyosemikarbazon gruplarına  $\alpha$  konumdaki karbon atomunda küçük bir hidrofobik metil grubu taşıyan bileşiklerin, MES ve scPTZ ile indüklenmiş nöbet testinde koruyucu olduklarını göstermişlerdir (Dimmock vd., 1986).

1995 ve 1998 yıllarında yapılan iki ayrı çalışmada, semikarbazon türevi bileşiklerde bir bağlanma yöresi hipotezi öne sürülmüş ve buna göre antikonvülsan etkili bileşiklerde MES testinde koruyucu aktivite için, bir aril halkası ve semikarbazino grubunun ( $=N-NH-CO-NH_2$ ), bir aril bağlanma yöresi ve bir hidrojen bağı alanı ile etkileşmelerinin gerekliliği belirlenmiştir (Dimmock vd., 1995; Puthucode vd., 1998).

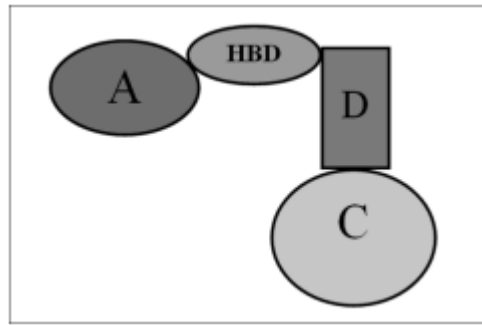
Sonraki yıllarda semikarbazonlardaki karbimino grubunun ( $C=N$ ) toksisitesi ve asidik şartlardaki kararsızlığı, bu yapının yerine disüstitüe üre yapısındaki bileşiklerin tasarlanmasına neden olmuştur. Disüstitüe üre bileşiklerinin yapısındaki A ve B bölgelerinin yanısıra  $N^3$  atomu üzerinde Şekil 2.12'de gösterildiği üzere bir lipofilik C

bölgesine sahip olması, MES testine karşı korumada artışa neden olmuştur (Dimmock vd., 2000).



**Şekil 2.12.** Disüstitüe ürelerde lipofilik C bölgesi (Dimmock vd., 2000).

Pandeya vd. (2002), yaptıkları çalışma sonucunda, antikonvülsan olarak tasarlanan bir bileşikte, dört önemli bölge yer alması gerekliliği önerilmiştir. Buna göre antikonvülsan aktivite beklenen bir bileşiğin Şekil 2.13 de görüldüğü gibi; A ve C gibi bir hidrofobik bağlanma yöresi, Hydrogen Binding Donor (HBD) olarak gösterilen bir hidrojen bağı yöresi ve D olarak gösterilen bir elektron donörü bölgeye sahip olması gereklidir (Pandeya vd., 2002).



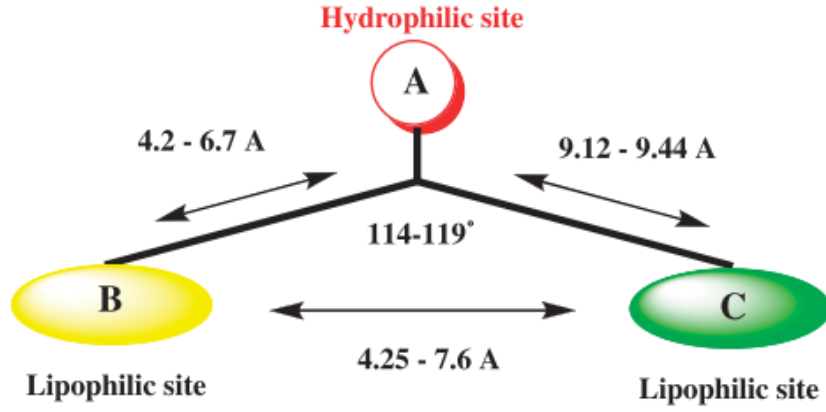
**Şekil 2.13.** Antikonvülsan aktivite için bağlanma yöresi modeli (Kumar vd.,2013)

HIV ("Human Immunodeficiency Virus", insan Immun Yetmezlik Virüsü) enfeksiyonu, etken virüsün etkisiyle bağışıklık sisteminin giderek baskılandığı kronik bir enfeksiyon hastalığıdır. Hastalığın etkeni olan virüs (HIV), lentivirus ailesine mensup bir retrovirüstür. Retrovirüsler, tek sarmallı RNA içeren zarflı virüslerdir. Reverse transkriptaz enzimi aracılığı ile genetik materyellerini çift sarmallı DNA'ya çevirip konakçı kromozomuna integre etme özelliklerine sahiptir. İnsan lenfositlerinin yüzeyinde, hücre aktivitesi ve fonksiyonunda rol alan spesifik glikoproteinler mevcuttur. CD4 hücre yüzey antijeni taşıyan lenfositler, immunolojik reaksiyonlara yardım eden

hücrelerdir. CD4 + lenfositler aynı zamanda HIV enfeksiyonunun primer hedefleridir. HIV enfeksiyonunun seyri boyunca CD4 +T hücre sayısı giderek azalır buna bağlı olarak da AIDS için karakteristik fırsatçı enfeksiyonlar ve kanserler ortaya çıkar.

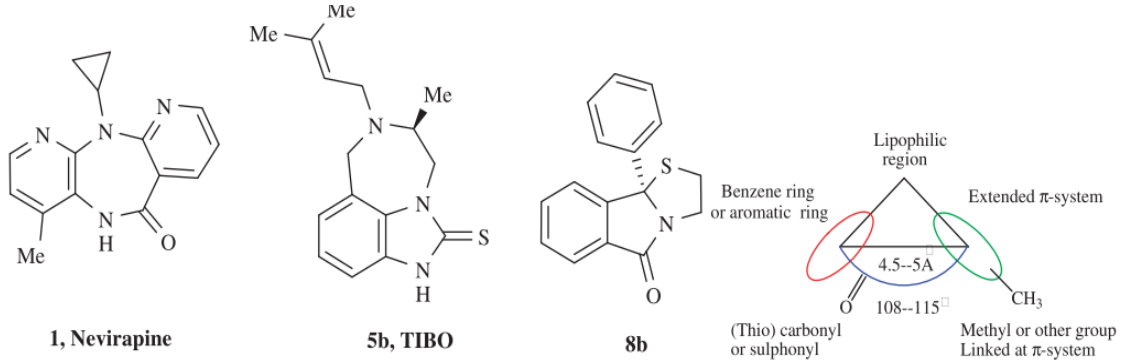
HIV enfeksiyonunda virüsü ortadan kaldıran bir tedavi henüz yoktur, ancak virüsün çoğalmasını kontrol eden ilaçlar vardır. Bu ilaçların genel adı "Antiretroviral ilaçlar", bu ilaçlarla yapılan tedavi de antiretroviral tedavidir. Tedavi ile HIV ile ilgili şikayetler başlayana kadar geçen sürenin uzadığı, CD4 + hücre sayısının yükseldiği, ve özellikle yoğun tedavi ile yaşam süresinin uzadığı tespit edildi. Tedaviye başlamada yol gösterecek laboratuvar testleri ise CD4 + T hücre sayısı ve kanda ne kadar virüs olduğunu gösteren viral yük testidir. Antiretroviral tedavide gündeme gelen ilk ilaçlar, "Reverse Transcriptaz"(RT) inhibitörleridir. RT enzimi, virüs RNA'sından DNA sentezlenmesinde rol oynayan enzimdir. Bu enzimin inhibitörleri iki grupta toplanmaktadır: Nükleosid RT inhibitörleri (NRTI) ve nükleosid olmayan RT inhibitörleri (NNRTI) ( Sain Güven, 2014). HIV konak hücresinin içine girer ve erken dönemde oluşan viral genomik RNA, hücrenin genomik DNA sına eklenecek olan, viral çift zincirli DNA kopyasına dönüşür. Bu dönüşüm, viral ters transkriptaz ( diğer adı, RNA ya bağımlı DNA polimeraz) enzimi ile katalizlenir Bu enzimi etkileyen ilaçlar, virüsün gelişme basamağını burada keserek, hücrelerde oluşan akut viral enfeksiyonu engellerler. Ancak kronik enfeksiyonları pek etkilemezler (Yıllar, 2005)

NNRTI'lar, yapısal olarak farklı iskelet yapılarında geniş bir aralığa sahip olmalarına rağmen,  $\pi$ - $\pi$  istiflenme etkileşimleri, amit veya hidrojen bağı yapabilen tiyoamid kısmını ihtiva etmesi ve hidrokarbon açısından zengin bir ya da daha fazla hidrofobik etkileşimlerin gözleendiği bölgelerin bulunduğu ortak bir farmakonfor modeline sahiptirler. Ayrıca Reverse Transcriptaz (RT) ile aktivitelerinde bir hidrofilik merkeze bağlanmış iki farklı lifobik bölgelerden oluşurlar.



**Şekil 2.14.** İyi bilinen sekiz nükleosid olmayan ters transkriptaz inhibitörlerinden (NNRTIs) türetilen farmakonfor mesafe haritasının şematik gösterimi (Zhan vd., 2011).

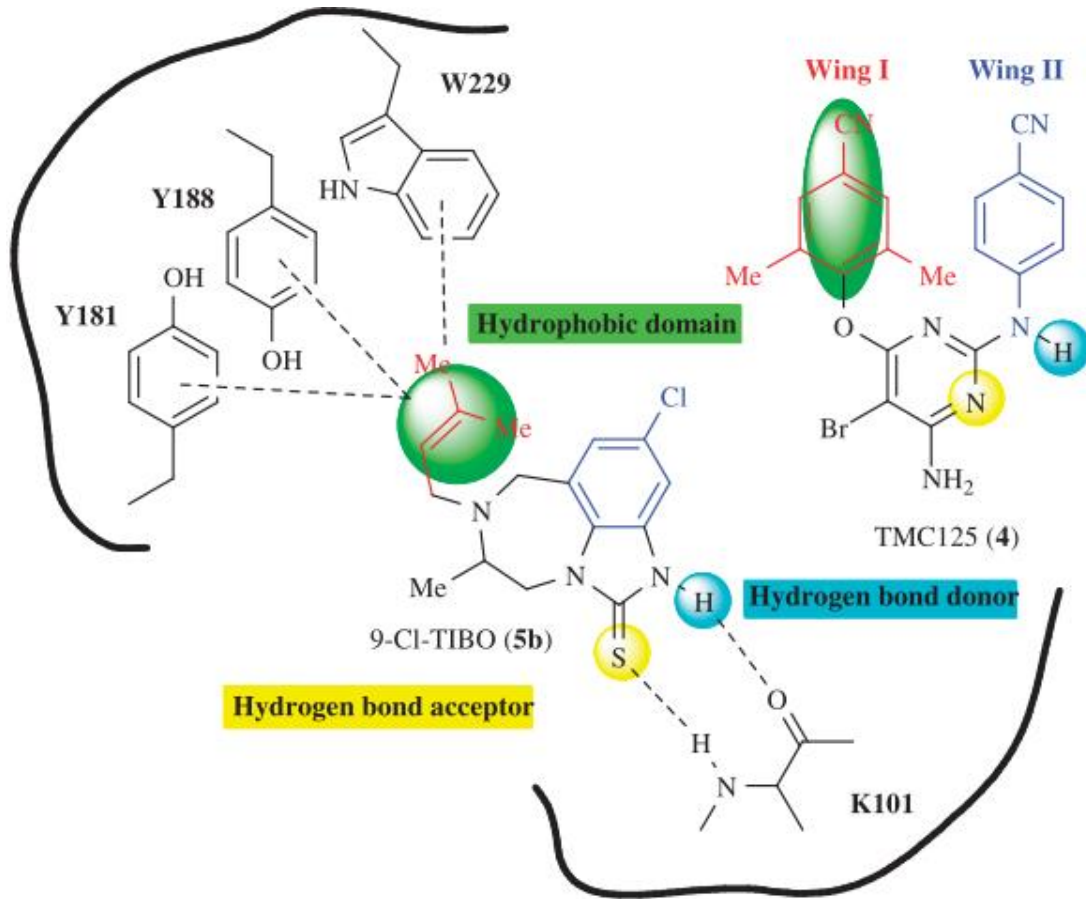
Bir molekülün Anti-HIV-1 aktivitesinin belirlenmesinde dikkat edilen kritik yapısal elemanlar: hidrofilik merkeze bağlı iki lipofilik grup varlığıdır. Bu gruplardan birisine benzen halkası veya aromatik halka bağlı iken diğerine metil gurubu veya  $\pi$ -sistemine bağlı diğer grupları içerir (Zhan vd., 2011).



**Şekil 2.15.** 1, 5b ve 8b moleküllerinin karşılaştırılması ile türetilen model (Zhan vd., 2011).

## HIV-RT bağlanmadaki anahtar etkileşimler ve farmakonfor noktaları

Farmakonfor noktalar	Grup	Etkileşim
Hidrojen bond donör	O-H, S-H, N-H	Verici için K103(1EP4, 1KLM) ve K101
Hidrojen bond akseptör	(Tiyo)karbonil, ester, etere içindeki sülfona bağlı O, Pridin N atomu, N, 5/6-üyelik aromatik halkadaki O	Alıcı için K103(1EP4, 1KLM) ve K101
Hidrofobik bölge	Alifatik ve aromatik bağlar, çift ve tekli C-C bağları, CF <sub>3</sub> , Alifatik zincir	Hidrofobik etkileşimler için Y188, Y181, W229, F227, L100, L234, V106, Y318



**Şekil 2.16.** HIV-RT farmakonfor haritasında ligandın bağlı yapısını gösteren NNBS şeması(NNBS: NNRTI ların bağlanma bölgeleri) (Zhan vd., 2011)

## 2.6 Tiyosemikarbazonların Adlandırılmaları

Tiyosemikarbazonlar adlandırılırken, önce reaksiyona girdiği aldehit veya ketonun adı söylenir, daha sonra buna tiyosemikarbazon eki getirilir.

## 2.7 Tiyosemikarbazonların Spektroskopik Özellikleri

### 2.7.1 IR spektrumları

İsatin- $\beta$ -tiyosemikarbazonların metal atomu ile koordinasyonunun, yapısında bulunan (C=O), (C=N) ve (C=S) gibi üç fonksiyonel grup ile gerçekleştiği literatürdeki IR spektrumları ile ilgili çalışılarda görülmektedir (Labisbal vd., 2000; West vd., 1998).

İsatin- $\beta$ -tiyosemikarbazonlarda, isatin halkasındaki  $\nu$ (N-H),  $\nu$ (C=O) ve tiyosemikarbazit zincirindeki  $\nu$ (C=N),  $\nu$ (C=S) gerilme titreşimleri IR spektrumunda; Akinchan vd. (2002), isatin-3-tiyosemikarbazon (ISTSCH) ligantı için sırasıyla; 3422, 1700, 1621, 857  $\text{cm}^{-1}$  ve isatin-3-tiyosemikarbazonun Zn kompleksi ( $\text{Zn}(\text{ISTSC})_2$ ) için sırasıyla; 3438, 1693, 1613, 819  $\text{cm}^{-1}$  de işaretlerken, Sagdinc vd. (2009), 5-floroisatin-3-(N-benzil)tiyosemikarbazon ( $\text{H}_2\text{FLB}$ ) ligantı için sırasıyla; 3364, 1690, 1617, 799  $\text{cm}^{-1}$  ve 5-floroisatin-3-(N-benzil)tiyosemikarbazonun Zn kompleksi ( $\text{Zn}(\text{HFLB})_2$ ) için sırasıyla; 3385, 1686, 1604, (-)  $\text{cm}^{-1}$  de işaretlemişler, Kandemirli vd. (2009), 5-metoksiisatin-3-(N-sikloheksil)-tiyosemikarbazon ( $\text{H}_2\text{MICT}$ ) ligantı için sırasıyla; 3375, 1695, 1695, 868,  $\text{cm}^{-1}$  ve isatin-3-tiyosemikarbazonun Zn kompleksi ( $\text{Zn}(\text{HMICT})_2$ ) için sırasıyla; 3379, 1661, 1580, 605  $\text{cm}^{-1}$  işaretlemişlerdir.

Köksoy (2008), çalışmasında tiyosemikarbazit zincirindeki  $\nu$ (C=N),  $\nu$ (C=O) ve  $\nu$ (C=S) gerilme titreşimleri IR spektrumunda sentezlediği 5-floroisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazon ligantı için sırasıyla; 1595, 1691, 873 ve 5-metoksiisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazon ligantı için sırasıyla; 1605, 1699, 864  $\text{cm}^{-1}$  de işaretlerken 5-floroisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazonun Zn kompleksi için sırasıyla; 1593, 1693, 820  $\text{cm}^{-1}$  de ve 5-metoksiisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazonun Zn kompleksi için sırasıyla; 1589, 1697, 817  $\text{cm}^{-1}$  de işaretlemiştir (Köksoy, 2008).

### 2.7.2 <sup>1</sup>H- NMR spektrumları

C=N konumdan süstitüe tiyosemikarbazonların DMSO-d<sub>6</sub> içinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda, tiyosemikarbazon grubundaki -NH- ve -NH<sub>2</sub> protonları sırasıyla 10,10-10,14 ve 3,20-3,35 ppm'de yayvan pik vermişlerdir (Singh vd., 1999).

1,4-Disüstitüe tiyosemikarbazon bileşiklerinde ise tiyosemikarbazit grubunda bulunan iki N-H protonu aynı yerde tek sinyal verebildiği gibi (Pandeya vd., 1999), iki ayrı singlet pik şeklinde gözlenmesi de mümkündür (Mishra vd., 2002).

Mishra vd. (2002), hazırladıkları menton türevi tiyosemikarbazon bileşiklerinde, amid grubundaki protonu (-CO-NH-) 4,4-7,32 ppm'de, hidrazin grubundaki protonu (-N=N-) ise 10,1-11,2 ppm'de singlet pik olarak gözlediklerini kaydetmişlerdir.

Suni vd. (2006), hazırladıkları di-2-piridil metanon 4-feniltiyosemikarbazon türevlerinin CDCl<sub>3</sub> içerisinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında -NH- protonlarını sırasıyla 9,55 ve 14,55 ppm'de iki ayrı singlet pik olarak tespit etmişlerdir. Sinyallerin kimyasal kaymaları, molekül içi hidrojen bağları nedeniyle fazla olmuştur (Suni vd., 2006).

<sup>1</sup>H-NMR da görünen en önemli nokta imin azotuyla tiyo grubu arasında kalan NH daki protonun metale koordinasyondan dolayı kopmasıdır. Bundan dolayı ligantın <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 11,2 ppm deki NH protonu kompleksin spektrumunda görülmemesidir. Aromatik halkadaki hidrojenlerin ligantta ve komplekslerde 7,85-8,30 ppm de sinyal verdiği gözlenmiştir (Rai vd., 2005).

Alomar vd. (2009), 3-tiyofen aldehit tiyosemikarbazon ve ligantın çinko(II), cadmiyum(II) metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Tiyosemikarbazonun <sup>1</sup>H NMR spektroskopisi incelendiğinde 11,40 ppm (s,1H) -NH=CS grubunun protonu rezonans olmuştur (Alomar vd., 2009).

Bermejo vd. (2004), yaptıkları çalışmada 2-piridinformamid-3-hekzametilenimin tiyosemikarbazon ligantının <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 12,75 ppm'de görülen NH'a karşılık gelen rezonans pikinin Hg(II) metal kompleksinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda kaybolması NH grubunun deprotonize olduğunu gösterir. Bu durum Azot atomunun serbest elektron çiftiyle kordinasyona katıldığını açıklar (Bermejo vd., 2004).

### 2.7.3 <sup>13</sup>C-NMR spektrumları

Singh vd. (1999), tiyosemikarbazon yapısında bulunan C=S grubu karbonu, DMSO-d<sup>6</sup> içinde alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda 177,69 ile 178,18 ppm arasında gözlenmiştir

Akinchan vd. (2002), yaptıkları bir çalışmada izatin-3-tiyosemikarbazon ligantının <sup>13</sup>C NMR spektrumuna bakıldığında ise; -C=N grubuna ait karbon atomunun 132,2 ppm de rezonans olduğu ve C=S grubuna ait karbon atomunun kimyasal kayma değerinin 178,7 ppm aralığında olduğu görülmektedir. -C=O grubuna ait karbon atomunun 162 ppm de rezonans olurken, aromatik karbonların ise 142,3-119,9 ppm aralığında pik verdiği gözlenmiştir (Akinchan vd.,2002).

### 2.7.4 UV-Vis Spektroskopisi

UV-Vis spektrumu, moleküldeki konjugasyonun türü ile derecesi belirtilir ve organik moleküldeki aromatiklik hakkında bilgi verir. Mor ötesi analizi ile konjuge dienler, izole dienlerden ayrılabilirdiği gibi çift bağların sayısı da bulunabilir

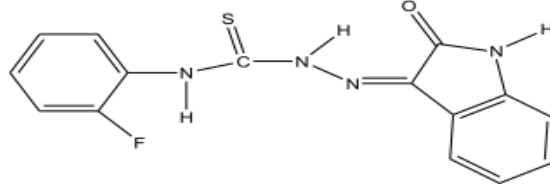
$n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  Geçişleri: Organik bileşiklere, absorpsiyon spektroskopisi uygulamalarının çoğu, n veya  $\pi$  elektronlarının uyarılmış  $\pi^*$  düzeyine geçişine dayanmaktadır. Bunun sebebi, bu işlemler için gereken enerjilerin absorpsiyon piklerini deneysel olarak elverişli bölgeye (200-700 nm) getirmesidir. Bu her iki geçişde,  $\pi$  orbitallerini sağlamak üzere doymamış fonksiyonel gruplara gereksinme duyarlar (Skoog ve Leary, 1992).

Azo bileşiklerinde  $\pi \rightarrow \pi^*$  soğurması uzak mor ötesinde iken  $n \rightarrow \pi^*$  soğurması 320-350 nm'de görülür (Erdik, 1993). Azo metal komplekslerin spektrumunda, kompleks oluşumu ile birlikte absorpsiyon dalga boylarında genellikle maviye kayma (hipsokromik etki) görülmektedir (Karadeniz ve Yıldız, 2012).

Bütün tiyosemikarbazon kompleksleri 30000 cm<sup>-1</sup> 'de  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerini gösteren güçlü bandlara sahiptir. Bazen 25000 cm<sup>-1</sup> 'de çıkan ikinci bir band  $n \rightarrow \pi^*$  göstermektedir (Genel, 1999).

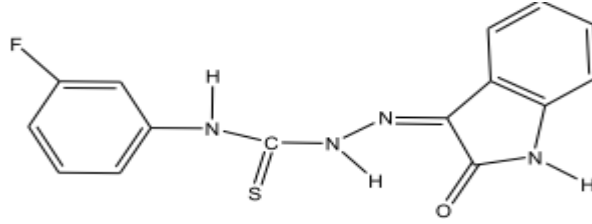
## 2.8 Önceki Çalışmalar

Pervez vd. (2010), asetik asit içeren etanoldeki isatinin sıcak çözeltisiyle etanolde çözülmüş olan 4-o-florofenil tiyosemikarbaziti karıştırarak yavaş yavaş ilave etmişler ve iki saat reflux edilerek oluşan kristalleri filtre ettikten sonra sıcak etanol ve eter ile yıkayarak 4-(2-florofenil)-1-(2-oksoindolin-3-ylidin) bileşiğini elde etmişlerdir.



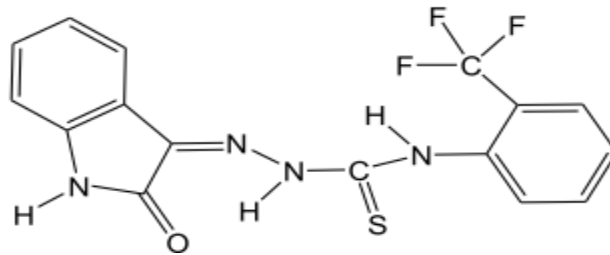
**Şekil 2.17.** 4-(2-florofenil)-1-(2-oksoindolin-3-ylidin) tiyosemikarbazon bileşiği

Ramazan vd. (2010), Pervez ve diğerlerinin kullanmış oldukları metodun aynısını kullanmak suretiyle 4-(3-florofenil)-1-(2-oksoindolin-3-ylidin)tiyosemikarbazon bileşiğini elde etmişlerdir. Sentezlenen bileşiğin diğerinden farkı orto konumunda bulunan fenil halkasına bağlı olan flor atomunun meta konumuna bağlanmasıdır.



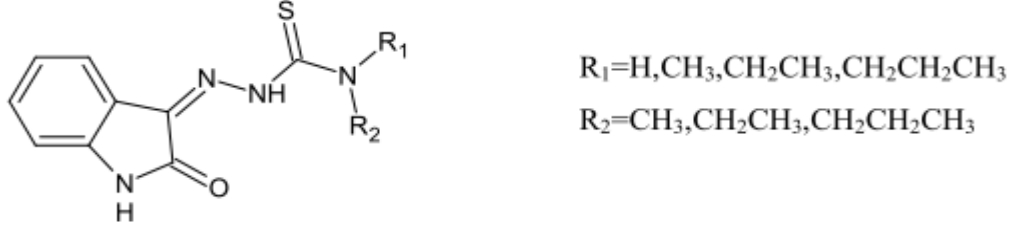
**Şekil 2.18.** 4-(3-florofenil)-1-(2-oksoindolin-3-ylidin) tiyosemikarbazon bileşiği

Yakub vd. (2010), Ramazan ve diğerlerinin kullanmış oldukları metoda benzer bir yolla 1-(2-oksoindolin-3-ylidin)-4-(2-triflorometil) tiyosemikarbazon bileşiğini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşiğin diğerinden farkı meta konumunda bulunan flor atomunun yerine triflor metil grubunun bağlanmasıdır.



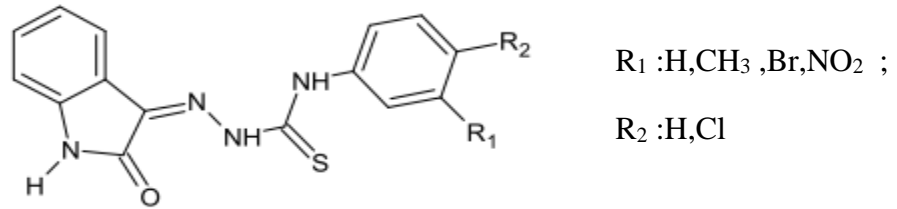
**Şekil 2.19.** 1-(2-oksoindolin-3-ylidin)-4-(2-triflorometil) bileşiği

West vd. (1998), ( N(4)-metil, N(4)-etil, N(4)dimetil, N(4)dietil, N(4)-propil. N(4)-dipropil gibi tiyosemikarbazitlerle isatinin reaksiyonu sonucu bu tiyosemikarbazitlerin tiyosemikarbazonlarını ve bunların Cu kompleksini sentezlemişler ve bu sentez ettikleri bileşiklerin IR datalarını incelemişlerdir.



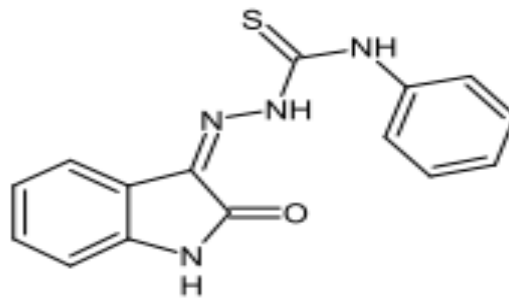
**Şekil 2.20.** isatin-3-tiyosemikarbazonların yapısı

Rai vd. (2005), genel formülü  $\text{Na}[\text{Ln}(\text{L})_2\text{H}_2\text{O}]$  ( $\text{Ln} = \text{La}(\text{III})$  veya  $\text{Pr}(\text{III})$ ) olan 10 yeni  $\text{La}(\text{III})$  ve  $\text{Pr}(\text{III})$  kompleksini, isatin ve 4-fenil-tiyosemikarbazit, 4-(4-klorofenil)tiyosemikarbazit, 4-(2-nitrofenil)tiyosemikarbazit, 4-(2-bromofenil)tiyosemikarbazit ve 4-(2-metilfenil)tiyosemikarbazitin kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen isatin-3-tiyosemikarbazon bileşiklerinin, metanol içerisinde ve  $\text{NaOH}$  varlığında sentezlemiştir.



**Şekil 2.21.** heterosiklik tiyosemikarbazonların genel yapısı

Öksoy 2008 yılında yaptığı çalışmada İsatın-3-(N-fenil)tiyosemikarbazonun, 5-metoksiisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazon, 5-floroisatin-3-(N-benzil)tiyosemikarbazon meleküllerini ve  $\text{Ni}$ , çinko(II) komplekslerini sentezledi yapılarını teorik ve deneysel olarak açıklamıştır.



**Şekil 2.22.** İsatın-3-(N-fenil)tiyosemikarbazonun yapısı

## BÖLÜM III.

### HESAPLAMALI KİMYA PRENSİPLERİ VE UYGULAMALARI

#### 3.1 Moleküler Orbital Teorisi

Kimyasal bağlanma bu bağlanma sonucunda oluşan kimyasal türlerin, gözlenen özelliklerini açıklamada kuantum mekaniğine dayalı iki temel yaklaşımdan biride moleküler orbital teoremidir. Moleküler orbital teorisi sadece atomlar arasındaki bağları değil aynı zamanda bütün moleküllerin çekirdekdeki hareketlerini inceler (Daintith, 2004). Molekül orbital teorisine göre moleküller meydana gelirken, atomlar gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaştıklarında molekül oluşmadan atomlarda bulunan atomik orbitaller özelliklerini yitirip karışarak moleküle ait orbitalleri oluştururlar. Atom orbitallerine benzer şekilde molekül orbitalleri de dalga fonksiyonları ile tanımlanır ve farklı enerji değerlerine, farklı şekillere sahip olabilir (Ölmez ve Yılmaz, 2004; Kaya, 2008). Açısal kuantum sayısına bağlı olarak atom orbitallerinin s, p, d ve f ile adlandırılmalarına benzer şekilde, molekül orbitalleri de  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$  ile gösterilir (Özkar ve Tunali, 1999).

MO teorisi, bağlanma teorisi olarak valans bağ teorisinin yerini almıştır. MO teorisi, valans bağ teorisinin kullanıldığı elektron çiftlerinin atomlar arasında lokalize olduğu fikrinin tam tersini kullanır. Bunun yerine elektronların bir dizi moleküler orbital kümesi ile molekülün her yanına dağılmış olduğunu kabul eder. Sadece bağlanma teorisi olarak değil, kimyasal bağların yapımında ve kırılmasında bir teori olarak da bu gün yaygın olarak kullanılmaktadır. (Dimoglo ve Kandemirli, 2005; Erdem, 2007).

X-ışını kırınım verilerinden moleküler yapı ile ilgili atomların koordinatları, atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma (Dihedral) açıları ile geometrik bilgiler elde edilebilmektedir. Moleküler orbital (MO) hesaplamaları ile bu bilgilere ek olarak, molekülün en düşük enerjiye sahip olabileceği geometri, molekül sistemi içinde elektronların dağılımı, moleküler orbital dolulukları, moleküler orbital enerjileri, atomik orbitallerin molekül orbitallerine katkıları, bağ enerjileri ve buna benzer molekül ile ilgili birçok bilgi edinilebilir.

Moleküle ait bu özelliklerin elde edilebilmesi, molekül sistemini çok iyi tanımlayan bir Hamiltonyen işlemcisini yazmayı ve Schrödinger dalga denklemini çözmeyi gerektirir. Çok elektronlu sistemler için bu denklem tam olarak çözülemediğinden, denklemi çözebilmek için bazı yaklaşımların yapıldığı çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerde gerçek dalga fonksiyonları yerine yaklaşık dalga fonksiyonları kullanılır. Sistemin kararlı olduğu durumdaki enerjisinin en küçük olması gerektiği düşüncesi ile Schrödinger dalga denklemini çözülmeyen, sistemi tanımlayan en uygun dalga fonksiyonunun bulunması amaçlanır (Karabıyık, 2005).

1924’ te Louis de Broglie ilk defa elektrik yüklü küçük parçacıkların hem tanecik hem de dalga özelliği taşıyabileceğini ortaya attı.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (3.1)$$

1927’de Erwin Schrödinger elektronların dalga özelliklerini göz önüne alarak ünlü Schrödinger denklemini geliştirdi. Bu denklem ile elektronların hareketlerinin yeni bir tanımını yaptı.

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

Bu denklem ile uğraşırken operatör ile işlem yapmayı bilmemiz gerekir. Örneğin:

$$\frac{d}{dx} e^{ax} = a e^{ax} \quad (3.3)$$

Türev alma operatörü

Burada öz fonksiyon  $e^{ax}$  üzerine bir işlem uygulanır (türev alma operatörü ile ) ve sonuçta başlangıçtaki fonksiyonun bir sabitle çarpılmış hali bulunur. Bu sabit “a” değerine o operatörün öz değeri denir.

### 3.1.1 Hidrojen atomu

$$KE = \frac{p^2}{2M} \quad (3.4)$$

$$V = \frac{-e^2}{r} \quad (3.5)$$

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( E - \frac{e^2}{r} \right) \Psi \quad (3.6)$$

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \Psi - \frac{e^2}{r} \Psi = E \Psi \quad (3.7)$$

Böyle bir diferansiyel denklemin bir çok çözümü vardır ancak fiziksel anlamı olması için yani çözümün atom ve molekül yapısı ile ilgili bilgiler vermesi için kuantum mekaniğine dayalı bir seri postülatın bilinmesi ve sisteme uygulanması gerekir.

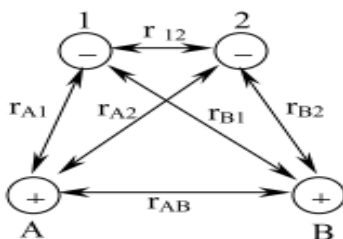
1.  $\Psi$ ; elektronların olasılık dağılımını ifade eder.  $\Psi^2$  atomlarda bulunan ve elektronların uzayda belli bir noktada bulunabilme olasılığını ifade eder.

2. Elektronun bulunma olasılığı gerçek olduğuna göre  $\Psi$  fonksiyonunun birinci ve ikinci türevleri tek değerli, sürekli ve sonsuz olmak zorundadır.

Buna uyan bir olası çözüm  $\Psi = e^{-kr}$  şeklinde bir fonksiyondur ki buda hidrojen atomunun 1s orbitalini gösterir (k bir sabittir). Diğer çözümlerden 2s, 2p, vb. orbitaller elde edilir. Fonksiyonlar birbirine çok benzerdir ve sadece k sabiti değişir.

### 3.1.2 Hidrojen molekülü

Problem dört parçacık problemine dönüşmüştür (2 proton ve 2 elektron). Schrödinger denkleminin tamamen çözümü imkânsızdır. Ancak bazı yaklaşımlar ile denklem basitleştirilip çözülebilir.



Hidrojen molekülünün tanecikleri:

Elektronlar (1 ve 2), protonlar (A ve B) dir.

Her tancik hareketli ve aralarında itme çekme mevcuttur.

Molekülün potansiyel enerjisi:

$$V = \frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{B2}} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{AB}} \quad (3.8)$$

Bu basit molekül için dahi kuantum mekaniği prensiplerini kullanarak hesapların yapılması oldukça zordur. Bu nedenle molekül için eşitliklerinin yazılmasında “Born-Oppenheimer yaklaşımı” kullanılır. Bu yaklaşıma göre çekirdek yavaştır çekirdeğin hareketleri elektrona göre ihmal edilebilir ve eşitliklerde yalnızca elektrona ait ifadeler kullanılır.

Bu yaklaşıma göre Hamilton operatörü:

$$H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V \quad (3.9)$$

Yalnız elektron için

2 elektron }  
2 çekirdek } 4 parçacık (Her bir x, y, z koordinatlarında 3x4=12 değişken)

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\Psi + V\Psi = E\Psi \quad (3.10)$$

2 çekirdeğin hareketi ihmal edince 2x3=6 değişken (K.E. teriminde yer almaz)

Görüldüğü gibi H<sub>2</sub> molekülünün Schrödinger denklemindeki 12 değişken Born-Oppenheimer yaklaşımı ile 6 ‘ya inmiştir. Çok atomlu moleküllerde ise değişken sayısı daha fazladır. Örneğin CH<sub>4</sub>’de 5 çekirdek, 10 elektron ve Schrödinger eşitliği 45 bağımsız değişken içerir. Etan da ise değişken sayısı 78 dir. Born-Oppenheimer yaklaşımı değişken sayısını ancak bir ölçüde azaltılabilmektedir. Metandaki değişken sayısı 30 ‘a, etandaki değişken sayısı 54 ‘e, H<sub>2</sub> molekülünde ise 5’e inmektedir. Moleküler enerji seviyelerinin ve dalga fonksiyonlarının hesaplanması için bu yeterli değildir. Yine bazı yaklaşımlar yapılması gerekmektedir. Bunların içinde Moleküler orbital (MO) metodu en yaygın olup en çok kullanılandır.

Her moleküler orbital bir dalga fonksiyonu  $\Psi$  ile gösterilir.  $\Psi^2$  ise elektronun o orbitalde bulunma olasılığı dağılımıdır. Her  $\Psi$  bir enerji seviyesine karşılık gelir. Elektronların bu moleküler orbitalleri doldurması atomik orbitalleri doldurma kuralları ile aynıdır. Yani Hund kuralı, Pauli prensibi, Aufbau prensibi geçerlidir. MO metodunun en basit molekülü olan H<sub>2</sub> molekülüne uygulayarak anlamaya çalışalım.

### 3.2 Atomik Orbitallerin Çizgisel Bileşimi (LCAO) Yöntemi

Moleküler orbitalin dalga fonksiyonu kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak yazılır. Örneğin hidrojen molekülü için

$$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \quad (3.11)$$

$\Psi$ , Moleküler orbitallerin dalga fonksiyonları,  $c_1$  ve  $c_2$ , Atomik orbitallerin moleküler orbitale katkı derecelerini gösterir.  $\varphi_1$  ve  $\varphi_2$  Atomik orbitallerin dalga fonksiyonudur (hidrojenin 1s orbitali). Bu şekilde tanımlanan dalga fonksiyonu  $\Psi$  yaklaşık bir fonksiyondur. Gerçek fonksiyona en yakın fonksiyon bulunması  $c_1$  ve  $c_2$  katsayılarının uygun şekilde belirlenmesi gerekir. Katsayıların bulunması için önce molekülün enerjisi hesaplanır. Molekülün Schrödinger eşitliği (Eşitlik 3.2): Her iki taraf  $\Psi$  ile çarpılırsa

$$\Psi H \Psi = E \Psi^2 \quad (3.2a)$$

Bu eşitliğin tüm noktalar için integrali alınır.

$$\int \Psi H \Psi dT = E \int \Psi^2 dT \quad (3.2b)$$

Enerji çözülür:

$$E = \frac{\int \Psi H \Psi dT}{\int \Psi^2 dT} \quad (3.2c)$$

Enerjinin bu şekilde çözülmesine VARYASYON METODU denir. ( $H\Psi = E\Psi$  eşitliğinin her iki tarafı  $\Psi$  'ye bölerek E'yi bulamıyoruz Çünkü  $\frac{H\Psi}{\Psi}$  'yi minimize edemiyoruz ve  $\Psi$  sıfır değerini aldığı anda ifade  $\infty$  olur) Varyasyon metodu ile enerji minimize edilerek bu bulunan minimum enerjiye karşılık gelen dalga fonksiyonu bulunur. Şöyle ki; eşitlik (3.2c) de eşitlik (3.11) yerine konulur ve açılırsa;

$$E = \frac{\int (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2)H(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) dT}{\int (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2)^2 dT} \quad (3.2d)$$

$$= \frac{\int (c_1^2\varphi_1H\varphi_1 + c_1c_2\varphi_1H\varphi_2 + c_1c_2\varphi_2H\varphi_1 + c_2^2\varphi_2H\varphi_2)dT}{\int (c_1^2\varphi_1^2 + 2c_1c_2\varphi_1\varphi_2 + c_2^2\varphi_2^2)dT}$$

$H_2$  molekülünün atomları aynı olduğundan

$$c_1c_2\varphi_1H\varphi_2 = c_1c_2\varphi_2H\varphi_1 \quad (3.12)$$

$$E = \frac{c_1^2 \int (\varphi_1 H \varphi_1 dT + 2c_1 c_2 \int \varphi_1 H \varphi_2 dT + c_2^2 \int \varphi_2 H \varphi_2 dT}{c_1^2 \int \varphi_1^2 dT + 2c_1 c_2 \int \varphi_1 \varphi_2 dT + c_2^2 \int \varphi_2^2 dT} \quad (3.2e)$$

Bu eşitlikteki integraller bazı özel semboller ile gösterilir:

$$\int \varphi_1 H \varphi_1 dT = H_{11} \quad (3.13)$$

$$\int \varphi_2 H \varphi_2 dT = H_{22} \quad (3.14)$$

$$\int \varphi_1 H \varphi_2 dT = \int \varphi_2 H \varphi_1 dT = H_{12} = H_{21} \quad \text{Rezonans integrali} \quad (3.15)$$

$$\int \varphi_1^2 dT = S_{11} \quad (3.16)$$

$$\int \varphi_2^2 dT = S_{22} \quad (3.17)$$

$$\int \varphi_1 \varphi_2 = S_{12} \quad \text{Overlap integrali} \quad (3.18)$$

$S_{12}$  hidrojen atomlarının 1s orbitallerinin çakışmasını sembolize eder. Atomik orbitaller birbirinden çok uzak  $S_{12} = 0$ , yaklaştıkça  $S_{12}$  artar. Başka durumlarda da  $S_{12}$  sıfır olabilir. Örneğin aynı atomdaki s ve p orbitalleri etkileşirse  $S_{12}$  değeri sıfır olan iki dalga fonksiyonuna birbirine göre ortogonal fonksiyonlar denir.  $H_{11}$  ve  $H_{22}$  Coulomb integralleri  $H_2$  molekülü için aynı olacaktır. Çekirdeklerin birbirinden çok uzak olduğu durumlarda Coulomb integralleri atomik hidrojenlerin elektron enerjisine indirgenmiş olur. Çekirdeklerin birbirine yakın olduğu durumlarda ise integral bir orbitalde hareket ederken diğer 2. Orbitalin varlığından etkilenen elektronun enerjisini gösterir; yani

$$H_{12} \text{ veya } H_{21} = \int \varphi_2 H \varphi_1 dT \quad (3.19)$$

Bu sembolleri yerine koyarak E 'yi tekrar yazalım:

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} \quad (3.2f)$$

Molekülün normal haldeki enerjisi minimum değerdedir. Bu nedenle dalga fonksiyonun katsayıları olan  $c_1$  ve  $c_2$  'nin E 'yi minimum yapacak şekilde belirlenmesi gerekir. Matematiksel olarak:

$$\frac{dE}{dc_1} = 0 \quad \text{ve} \quad (3.20)$$

$$\frac{dE}{dc_2} = 0 \quad \text{olmalıdır.} \quad (3.2i)$$

Enerjinin  $c_1$  'e göre türevi alınır ve sıfıra eşitlenirse:

$$\frac{dE}{dc_1} = \frac{(2c_1H_{11} + 2c_2H_{12}) \cdot (c_1^2S_{11} + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2S_{22})}{(c_1^2S_{11} + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2S_{22})^2} \quad (3.2f)$$

$$- \frac{(2c_1S_{11} + 2c_2S_{12}) \cdot (c_1^2H_{11} + 2c_1c_2H_{12} + c_2^2H_{22})}{(c_1^2S_{11} + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2S_{22})^2} = 0$$

İkinci terim eşitliğin sağ tarafına geçirilip sadeleştirme yapılırsa:

$$(c_1H_{11} + c_2H_{12}) \cdot (c_1^2S_{11} + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2S_{22}) = \quad (3.2g)$$

$$(c_1S_{11} + c_2S_{12}) \cdot (c_1^2H_{11} + 2c_1c_2H_{12} + c_2^2H_{22})$$

bulunur. veya

$$c_1H_{11} + c_2H_{12} = \frac{(c_1S_{11} + c_2S_{12}) \cdot (c_1^2H_{11} + 2c_1c_2H_{12} + c_2^2H_{22})}{(c_1^2S_{11} + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2S_{22})} \quad (3.2h)$$

Bu eşitlikte E yerine koyulur ise:

$$c_1H_{11} + c_2H_{12} = E(c_1S_{11} + c_2S_{12}) \quad (3.2i)$$

veya

$$c_1H_{11} + c_2H_{12} - E(c_1S_{11} + c_2S_{12}) = 0 \quad (3.2j)$$

$c_1$  ve  $c_2$  ortak çarpanlara alınırsa:

$$c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) \quad (3.2k)$$

bu denklem elde edilir.

Aynı şekilde E'nin  $c_2$  'ye göre türevi alınıp 0 'a eşitlenirse;

$$c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0 \quad (3.21)$$

bulunur. Bu son iki eşitlikte gösterilen denklemler homojen bir denklem sistemi oluştururlar. Bu iki denklemi sağlayan E değeri, katsayısı determinantı 0 'a eşitlenerek bulunur.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.22)$$

$H_2$  molekülü için  $H_{12} = H_{21}$ ,  $S_{12} = S_{21}$

Genel olarak moleküler dalga fonksiyonu:

$$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + \dots + c_n\varphi_n \quad \text{şeklindedir.} \quad (3.23)$$

Katsayı determinantı ise:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & & & \\ H_{1n} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.24)$$

Bu determinanta moleküler sistemin “seküler determanantı” denir.

Bu seküler determanantın çözülebilmesi için  $H_{11}$ ,  $H_{12}$ ,  $S_{11}$ ,  $S_{12}$  sembolleri ile gösterilen integrallerin anlamalarının ve değerlerinin bilinmesi gerekir. Bular Huckel yaklaşımları ile bulunur.

### 3.3 Hückel Yaklaşımı

$$S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j dT \quad (3.25)$$

Şeklindeki integrallere “çakışma integralleri” (overlap integral) adı verilir. Çakışma integralleri elektronların  $i$  ve  $j$  atomlarında buluma ihtimallerini gösterirler  $i = j$  ise atomik orbital dalga fonksiyonları normalize fonksiyonlar olduklarından  $S_{ij} = 1$  dir.

$$i = j \quad \Rightarrow \quad S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j dT = 1 \quad (3.25a)$$

$i \neq j$  ise moleküler orbitalin oluşumunda iki farklı atomun orbitalleri kullanılmaktadır. Atomlar birbirinden uzaklaştıkça çakışma integralinin değeri sıfıra yaklaşır. Hückel yaklaşımına göre  $i$  ve  $j$  farklı atomlar olduklarından öakışma integrali sıfır kabul edilir.

$$i \neq j \quad \Rightarrow \quad S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j dT = 0 \quad (3.25b)$$

Coulomp integralleri:

$$i = j \text{ için } H_{ij} = \int \varphi_i H \varphi_j dT \quad (3.26)$$

$$\text{veya } H_{ji} = \int \varphi_j H \varphi_i dT \quad (3.27)$$

integralleri, elektronların  $i$  ve  $j$  atomunun atomik orbitalindeki enerjisini gösterir. Bu enerjiye molekülde bulunan diğer çekirdeklerin etki etmediği kabul edilir. Coulomp integralleri  $\alpha$  ile sembolize edilir.  $H_{ij} = \alpha$ ,  $\alpha$  çekirdeğin elektrik yüküne ve orbitalin cinsine bağlıdır.

Rezonans integralleri:

$$i \neq j, H_{ij} = \int \varphi_i H \varphi_j dT \quad (3.26a)$$

$i$  ve  $j$  atomları farklı olduğunda  $\beta$  ile sembolize edilir. Rezonans integralleri, elektronların  $i$  ve  $j$  atomlarının ikisinin birden etki alanı içindeki enerjilerini gösterirler. Rezonans integralinin değeri  $\beta$  atomları arası uzaklığa bağlıdır. Atomlar arası bağ yoksa atomik orbitallerin etkileşimi çok küçüktür. Hückel yaklaşımında bu etkileşim sıfır kabul edilir.  $H_{ij} = 0$  ( $i$  ve  $j$  arasında bağ yok ise). Çok atomlu bir molekülde bulunan bütün bağların rezonans integralleri birbirinin aynısı ve moleküldeki tüm bağlar aynı cinsteki atomik orbitalden meydana gelmiş demektir.  $\alpha$  ve  $\beta$  elektronların enerjisini gösterdiğinden ikisi de negatif büyüklüktür.

Şimdi H<sub>2</sub> molekülünün seküler determinantını tekrar yazalım:

$$\begin{aligned}
 H_{11} &= H_{22} = \alpha \\
 S_{11} &= S_{22} = 1 \\
 H_{12} &= H_{21} = \beta \\
 S_{12} &= S_{21} = 0
 \end{aligned}
 \quad
 \begin{vmatrix}
 \alpha_1 - E & \beta \\
 \beta & \alpha_2 - E
 \end{vmatrix} = 0
 \quad (3.22a)$$

$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$  iki atom aynı olduğundan.

$$\begin{vmatrix}
 \alpha - E & \beta \\
 \beta & \alpha - E
 \end{vmatrix} = 0
 \quad (3.22b)$$

determinantın bütün terimleri  $\beta$  bölünür ise:

$$\begin{vmatrix}
 \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 \\
 1 & \frac{\alpha - E}{\beta}
 \end{vmatrix} = 0
 \quad (3.22c)$$

$\frac{\alpha - E}{\beta}$  yerine x koyalım.

$$\begin{vmatrix}
 x & 1 \\
 1 & x
 \end{vmatrix} = 0
 \quad (3.22d)$$

determinantı açılır

$$x = 1 \quad \Rightarrow \quad x_1 = 1 \quad x_2 = -1$$

$$x = 1 \quad \text{için} \quad \frac{\alpha - E}{\beta} = 1 \quad \Rightarrow \quad E = \alpha - \beta$$

$$x = -1 \quad \text{için} \quad \frac{\alpha - E}{\beta} = -1 \quad \Rightarrow \quad E = \alpha + \beta$$

Yani hidrojen molekülünün molekül orbitalleri iki enerji seviyesi vardır. Enerji seviyesi düşük olan seviye  $E = \alpha + \beta$  yüksek olan  $E = \alpha - \beta$  dır. Bu enerji değerlerini daha önce

$\frac{dE}{dc_1}$  ve  $\frac{dE}{dc_2}$  türevlerinden elde edilen eşitliklerde yerine koyalım.

$$c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \quad (3.2m)$$

$$c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0 \quad (3.2n)$$

H ve S 'ler içinde Hückel sembolleri yazalım.

$$c_1(\alpha - E) + c_2\beta = 0 \quad (3.18o)$$

$$c_1\beta + c_2(\alpha - E) = 0 \quad (3.19p)$$

1.denklemden

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{-\beta}{\alpha - E} \quad (3.2r)$$

$E = \alpha + \beta$  yerine koyulacak olursa

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{-\beta}{\alpha - \alpha - \beta} = 1 \quad \Rightarrow \quad c_1 = c_2 \quad (3.2s)$$

Veya  $E = \alpha - \beta$  yerine koyulacak olursa

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{-\beta}{\alpha - \alpha + \beta} = 1 \quad \Rightarrow \quad c_1 = -c_2 \quad (3.2ş)$$

2. denklemden

$$c_1\beta + c_2(\alpha - E) = 0 \quad (3.2t)$$

$$c_1\beta = -c_2(\alpha - E) \quad (3.2u)$$

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{-(\alpha - E)}{\beta} = \frac{-(\alpha - \alpha - \beta)}{\beta} = 1 \quad E = \alpha + \beta \quad \text{için} \quad (3.2ü)$$

veya

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{-(\alpha - \alpha + \beta)}{\beta} = -1 \quad E = \alpha - \beta \quad \text{için} \quad (3.2v)$$

yani birinci denklemden elde ettiklerimizle aynı sonuç çıktı, yeni bir çözüm bulunamadı.

Şimdi moleküler orbital dalga fonksiyonu şöyle yazabiliriz:

$$E = \alpha + \beta \text{ için } \Psi_1 = c(\varphi_1 + \varphi_2)c_1 = c_2\Psi_1 = c\varphi_1 + c\varphi_2 \quad (3.2y)$$

$$E = \alpha - \beta \text{ için } \Psi_2 = c(\varphi_1 - \varphi_2)c_1 = -c_2\Psi_2 = c\varphi_1 - c\varphi_2 \quad (3.2w)$$

Katsayıların değeri normalizasyon şartı ile bulunur:

$$\int \Psi^2 dT = 1 \quad (3.28)$$

$$\Psi_1 \text{ için } \int \Psi_1^2 dT = 1 \int c^2(\varphi_1 + \varphi_2)^2 dT = 1 \quad (3.29)$$

$$c^2 \int \underbrace{\varphi_1^2 dT}_1 + 2c^2 \int \underbrace{\varphi_1\varphi_2 dT}_0 + c^2 \int \underbrace{\varphi_2^2 dT}_1 = 1 \quad (3.29a)$$

$$c^2 + c^2 = 2c^2 = 1 \quad (3.29b)$$

$$c^2 = \frac{1}{2} \Rightarrow c = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (3.29c)$$

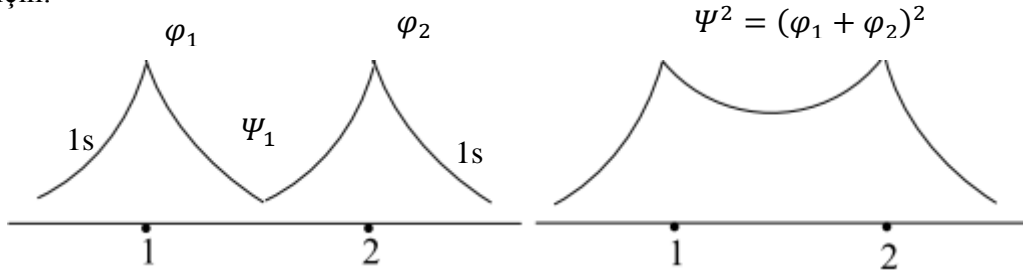
$\Psi_1$  için de aynı sonuç çıkar.

$$E = \alpha + \beta \text{ için } \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2) \quad (3.30)$$

$$E = \alpha - \beta \text{ için } \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (3.31)$$

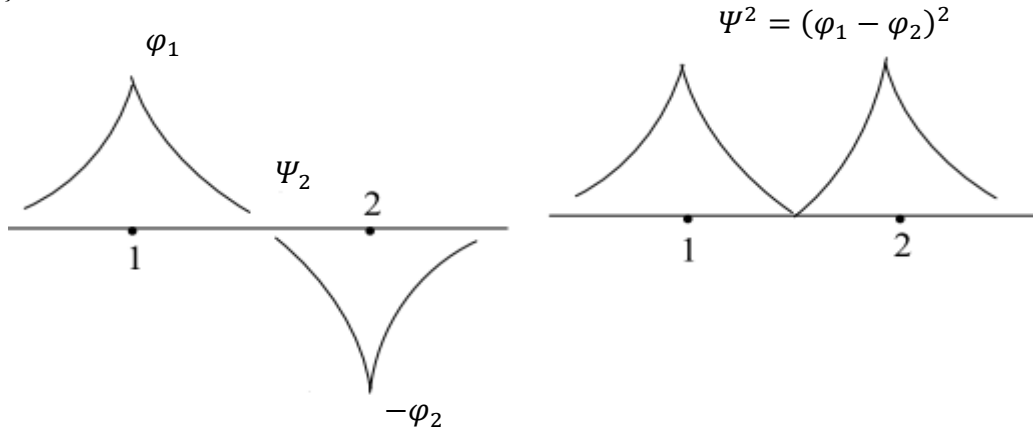
Böylelikle  $H_2$  için moleküler dalga fonksiyonlarını bulduk ve gördük ki iki atomik orbitalin çakışmasından yine iki moleküler orbital oluşmaktadır. Her bir dalga fonksiyonuna karşılık gelen enerjinin bulunması için  $\alpha$  ve  $\beta$  değerlerinin bilinmesi gerekir. Ama bu değerler bilinmese de  $\varphi_1$  ve  $\varphi_2$ 'nin ikisinin de işareti (+) dır.  $\Psi_1$  ve  $\Psi_2$  grafikleri şöyledir.

$\Psi_1$  için:



Görüldüğü gibi elektron çekirdekler arasında bulunmaktadır.  $\Psi$  moleküler orbitali iki çekirdeği bir arada tutabilir. Yani  $\Psi_1$  orbitali “bağ yapıcı” orbitaldir.

$\Psi_1$  için ise:



Atomik orbital fonksiyonlarının işaretlerinin farklı olması 1 ve 2 numaralı hidrojen çekirdekleri arasında elektron bulunma ihtimalini sıfır yapar. Bu nedenle  $\Psi_2$  orbitalinde bulunan elektronlar iki atom çekirdeğini bir arada tutamazlar.  $\Psi_2$  “anti-bağ” orbitalidir.

H<sub>2</sub> için MO şemasını şöyle gösterebiliriz;

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2) \quad \text{---} \quad E = \alpha - \beta$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2) \quad \text{1}\downarrow \quad E = \alpha + \beta$$

### 3.4 $\pi$ Yaklaşımı

Molekül orbital dalga fonksiyonları ve enerji seviyeleri LCAO metodu ile hesaplanabilir ancak karmaşık yapıdaki moleküller için yapılan hesaplama giderek zorlaşır ve sonuçta bulunan değerler gerçek değerden uzaklaşır. Bu nedenle hesapları daha kolaylaştırmak ve daha güvenilir değerler elde etmek için  $\pi$  yaklaşımı kullanılır. Bu yaklaşıma göre, moleküldeki  $\sigma$  bağlarının tamamının “lokalize” oldukları kabul edilir. Bu bağlar birleştirdikleri atomlar arasında sabit kalan bağlardır.  $\pi$  bağları ise hareketli elektronlardan oluşmuşlardır.  $\pi$  bağları birleştirildikleri bağları değil, moleküldeki tüm bağları etkileyen “delokalizasyon” bağlarıdır. Bu nedenle  $\sigma$  bağlarının molekülün elektronik özelliklerine katkısının olmadığı kabul edilir. Elektronik özellikler  $\pi$  bağlarından kaynaklanır.  $\pi$  yaklaşımına göre MO ‘erine nasıl bulunduğunu propenil radikali örneği ile inceleyelim.

### 3.4.1 Propenil radikali

$\pi$  yaklaşımına göre propenil radikali,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^\bullet$  nin MO dalga fonksiyonlarının bulunması için sadece  $\pi$  elektronları dikkate alınır.  $\sigma$  bağlarını meydana getiren elektronların radikalın elektronik özelliklerine etki etmedikleri kabul edilir.  $\pi$  elektronları ise p orbitalde delokalize olmuşlardır. Üç  $\pi$  elektronu hareketli olduklarından üç karbon atomunda etkiler. MO dalga fonksiyonu  $\Psi$ , karbon atomlarının p orbitallerinin dalga fonksiyonlarının lineer kombinasyonu olarak yazılabilir. Yani üç atomik orbital kullanılmalıdır.

$$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 \quad (3.34)$$

Yine  $H_2$  olduğu gibi varyasyon teorisine göre enerji  $H_{ij}$  ve  $S_{ij}$  cinsinden yazılır ve enerjiler  $c_1$ ,  $c_2$  ve  $c_3$  'e göre türevi alınıp sifıra eşitlenirse homojen denklem sistemi oluşturan üç eşitlik bulunur.

$$(H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 + (H_{13} - ES_{13})c_3 = 0 \quad (3.35)$$

$$(H_{21} - ES_{21})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 + (H_{23} - ES_{23})c_3 = 0 \quad (3.36)$$

$$(H_{31} - ES_{31})c_1 + (H_{32} - ES_{32})c_2 + (H_{33} - ES_{33})c_3 = 0 \quad (3.37)$$

Seküler determinant:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.38)$$

$$\left. \begin{array}{l} i = j H_{ij} = \alpha, \quad S_{ij} = 1 \\ i \neq j H_{ij} = \beta, \quad S_{ij} = 0 \end{array} \right\} \text{(Eğer atomlar birbirine bağlı ise)}$$

$$i \neq j H_{ij} = 0, \quad \text{(Eğer atomlar birbirine bağlı değil ise )} \quad (3.39)$$

determinantta yerine koyulacak olursa;

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha_2 - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha_3 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3.38a)$$

Propenil radikalinde üç karbon atomu da aynı çevreye sahip olduklarından

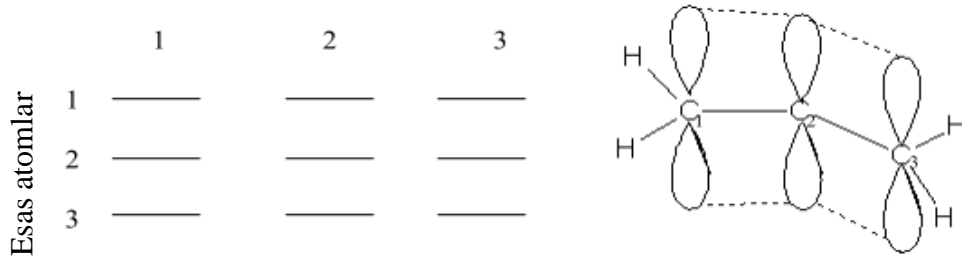
$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha \text{ dir.}$$

Determinantın bütün terimleri  $\beta$  ya bölünür ise

$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha_1 - E}{\beta} & 1 & 0 \\ 1 & \frac{\alpha_2 - E}{\beta} & 1 \\ 0 & 1 & \frac{\alpha_3 - E}{\beta} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.38b)$$

$$\frac{\alpha_2 - E}{\beta} = x \quad \Rightarrow \quad \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (3.38c)$$

Bu determinanti kısa ve kolay yöntem ile de elde edebiliriz. Esas atom ile bağlantısı olan atom



1. satır 1. Atoma ait 1. Atom 1, 2 ve 3 ile ilişkisini gösterir. Hückel yaklaşımlarına uyularak bu satırları direkt olarak yazabiliriz.  $(H_{11} - ES_{11})$  kullanarak benzer şekilde 2. ve 3. Satırları;

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad x \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 0 \end{vmatrix} + 0 \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ x & 0 \end{vmatrix} = 0 \quad (3.40)$$

$$x(x^2 - 1) - (x - 0) = 0$$

$$x^3 - x - x = 0 \quad , \quad x^3 - 2x = 0$$

$$x(x^2 - 2) = 0 \quad \Rightarrow \quad x = 0$$

$$\text{veya } x^2 = 2 \Rightarrow x = \pm\sqrt{2}$$

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta} \quad \text{dan} \quad x = 0 \text{ için } E = \alpha$$

$$x = \sqrt{2} \text{ için } E = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

$$x = -\sqrt{2} \text{ için } E = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

Enerji seviyelerini şöyle gösterebiliriz;

$$\begin{array}{l} \text{---} \quad E = \alpha - \sqrt{2}\beta \\ \underline{1} \quad E = \alpha \\ \underline{1\downarrow} \quad E = \alpha + \sqrt{2}\beta \end{array}$$

Propenil radikalinde bulunan üç  $\pi$  elektronlarından ikisi iki karbon atomu arasında bir  $\pi$  bağı oluşturmuş, üçüncü elektron ise radikal özelliğini vermiştir.

Toplam  $\pi$ -bağ enerjisinin bulunması için her seviyenin enerji değeri bulundurduğu elektron sayısı ile çarpılır ve bütün seviyeler için toplam alınır.

$$E_{\pi} = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + \alpha = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta \quad (3.41)$$

Enerji seviyelerini gösteren dalga fonksiyonlarının katsayılarını eşitlik (3.35), eşitlik (3.36) ve eşitlik (3.37) yi kullanarak bulalım:

$$(\alpha - E)c_1 + \beta c_2 + 0 = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{c_1}{c_2} = -\frac{\beta}{\alpha - E} \quad (3.35a)$$

$$\beta c_1 + (\alpha - E)c_2 + \beta c_3 = 0 \quad (3.36a)$$

$$0 + \beta c_2 + (\alpha - E)c_3 = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{c_2}{c_3} = -\frac{(\alpha - E)}{\beta} \quad (3.37a)$$

E yerine en düşük seviyenin enerjisi  $E = \alpha + \sqrt{2}\beta$  yazılarak düzenlenirse;

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{-\beta}{\alpha - \alpha - \sqrt{2}\beta} = \frac{-\beta}{-\sqrt{2}\beta} = \frac{1}{\sqrt{2}} c_1 = \frac{c_2}{\sqrt{2}}$$

$$\frac{c_2}{c_3} = -\frac{\alpha - (\alpha + \sqrt{2}\beta)}{\beta} = \frac{\sqrt{2}\beta}{\beta} = \sqrt{2}c_3 = \frac{c_2}{\sqrt{2}}$$

$$\Psi = \underbrace{\frac{c_2}{\sqrt{2}}}_{c_1} \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \underbrace{\frac{c_2}{\sqrt{2}}}_{c_3} \varphi_3$$

En düşük enerji seviyesinin dalga fonksiyonu, bu değerlerin kullanılması ile sadece  $c_2$  cinsinden yazılabilir.  $c_2$  'nin sayısal değerinin bulunabilmesi için normalizasyon şartı kullanılmalıdır.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_1^2 dT = 1 \quad \Rightarrow \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{c_2}{\sqrt{2}} \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \frac{c_2}{\sqrt{2}} \varphi_3 \right)^2 dT = 1 \quad (3.42)$$

Parantez açılırsa:

$$\frac{c_2^2}{2} \int \varphi_1^2 dT + c_2^2 \int \varphi_2^2 dT + \frac{c_2^2}{2} \int \varphi_3^2 dT + 2 \frac{c_2^2}{\sqrt{2}} \int \varphi_1 \varphi_2 dT \quad (3.42a)$$

$$+ \frac{c_2^2}{2} \int \varphi_1 \varphi_3 dT + 2 \frac{c_2^2}{\sqrt{2}} \int \varphi_2 \varphi_3 dT = 1$$

Hückel yaklaşımına göre integraller eşitlik (3.16), eşitlik (3.17) ve eşitlik (3.18) de sırasıyla yerine koyarsak  $c_1$  ,  $c_2$  ve  $c_3$  değerlerini buluruz

$$\frac{c_2^2}{2} + c_2^2 + \frac{c_2^2}{2} = 1$$

$$\frac{4c_2^2}{2} = 1 \quad \Rightarrow \quad c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$c_1 = \frac{c_2}{\sqrt{2}} \quad \Rightarrow \quad c_1 = \frac{1}{2}$$

$$c_3 = \frac{c_2}{\sqrt{2}} \quad \Rightarrow \quad c_3 = \frac{1}{2}$$

Bulunan  $c_1$ ,  $c_2$  ve  $c_3$  değerleri eşitlik (3.11) de yerine koyarız

$$\Psi_1 = \frac{1}{2}\varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_2 + \frac{1}{2}\varphi_3$$

$\Psi_2$  'yi bulmak için aynı yolla;

$$\frac{c_1}{c_2} = -\frac{\beta}{(\alpha - E)} \quad \frac{c_2}{c_3} = -\frac{(\alpha - E)}{\beta}$$

Eşitlikte E yerine  $E_2 = \alpha$  konulur

$$\frac{c_1}{c_2} = -\frac{\beta}{0} \quad \Rightarrow \quad -\beta c_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad c_2 = 0$$

$$\frac{c_2}{c_3} = -\frac{0}{\beta} \quad \Rightarrow \quad -\beta c_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad c_2 = 0$$

Eşitlik 2.36 da kullanılırsa:

$$\beta c_1 + (\alpha - E)c_2 + \beta c_3 = 0 \quad c_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \beta c_1 + \beta c_3 = 0$$

$$c_1 + c_3 = 0 \quad \Rightarrow \quad c_1 = -c_3$$

$$\Psi_2 = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3$$

$$\begin{array}{cc} \downarrow & \downarrow \\ -c_3 & 0 \end{array}$$

$$\Psi_2 = -c_3\varphi_1 + c_3\varphi_3$$

Eşitlik 2.42 deki normalizasyon koşulunu kullanalım:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (-c_3\varphi_1 + c_3\varphi_3)^2 dT = 1$$

$$\underbrace{-c_3 \int \varphi_1^2 dT}_1 + \underbrace{c_3^2 \int \varphi_3^2 dT}_1 - \underbrace{2c_3^2 \int \varphi_1\varphi_3 dT}_0 = 1$$

$$c_3^2 + c_3^2 = 1$$

$$2c_3^2 = 1$$

$$c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\Psi_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_3$$

$\Psi_3$  'yi bulmak için;

$$\frac{c_1}{c_2} = -\frac{\beta}{(\alpha - E)} \frac{c_2}{c_3} = -\frac{(\alpha - E)}{\beta}$$

Eşitlikte E yerine  $E_2 = \alpha - \sqrt{2}\beta$  konulur.

$$\frac{c_1}{c_2} = -\frac{\beta}{(\alpha - \alpha + \sqrt{2}\beta)} = \frac{1}{\sqrt{2}} c_1 = -\frac{c_2}{\sqrt{2}}$$

$$\frac{c_2}{c_3} = -\frac{\alpha - \alpha + \sqrt{2}\beta}{\beta} = -\sqrt{2}c_3 = -\frac{c_2}{\sqrt{2}}$$

$$\Psi_3 = -\frac{c_2}{\sqrt{2}}\varphi_1 + c_2\varphi_2 - \frac{c_2}{\sqrt{2}}\varphi_3$$

Normalizasyon koşulu:

$$\int \Psi_3^2 dT = 1 \quad \Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} \left( -\frac{c_2}{\sqrt{2}}\varphi_1 + c_2\varphi_2 - \frac{c_2}{\sqrt{2}}\varphi_3 \right)^2 dT = 1$$

$$\begin{aligned} & \frac{c_2^2}{2} \underbrace{\int \varphi_1^2 dT}_1 + c_2^2 \underbrace{\int \varphi_2^2 dT}_1 + \frac{c_2^2}{2} \underbrace{\int \varphi_3^2 dT}_1 - 2 \frac{c_2^2}{\sqrt{2}} \underbrace{\int \varphi_1\varphi_2 dT}_0 \\ & \quad + 2 \frac{c_2^2}{2} \underbrace{\int \varphi_2\varphi_3 dT}_0 - 2 \frac{c_2^2}{\sqrt{2}} \underbrace{\int \varphi_2\varphi_3 dT}_0 = 1 \end{aligned}$$

$$\frac{c_2^2}{2} + c_2^2 + \frac{c_2^2}{2} = 1 \quad c_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\frac{4c_2^2}{2} = 1 \quad \Rightarrow c_1 = -\frac{c_2}{\sqrt{2}} \quad \Rightarrow c_1 = -\frac{1}{2}$$

$$c_3 = -\frac{c_2}{\sqrt{2}} \Rightarrow c_3 = -\frac{1}{2}$$

$$\Psi_3 = -\frac{1}{2}\varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_2 - \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_3$$

veya  $c_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$  ye göre yazılırsa;

$$\Psi_3 = -\frac{1}{2}\varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_2 - \frac{1}{2}\varphi_3$$

## II. yol (Eşçarpan metodu)

Molekül orbital dalga fonksiyonlarının katsayılarını bulabilmek için daha sistematik bir yolda “eşçarpan metodu” dur. Özellikle üçten fazla  $\pi$  elektronu olan sistemler için daha uygundur.

Propenil radikaline uygulanışı:

1. Seküler determinanttam bir sıra seçilir (genellikle birinci sıra)
2. Bu sıranın her elemanlarının minörleri x cinsinden hesaplanır (Minörlerin işaretleri sırasıyla biri + diğeri – olarak devam eder)

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

1. sıra için:

$$M_1 = \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x^2 - 1$$

1. Eleman, yani x ‘e göre

$$M_2 = - \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix} = -x$$

2. Eleman, yani 1 ‘e göre

$$M_3 = - \begin{vmatrix} 1 & x \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = 1$$

3. Eleman, yani 0 ‘a göre

3. ikinci adımda elde edilen her terimin karesini alarak bu kareler toplanır.

$$(x^2 - 1)^2 + (-x)^2 + (1)^2 = (M_1^2 + M_2^2 + M_3^2)$$

4. üçüncü adımda elde edilen karelerin toplamının karekökü alınır ve ikinci adımda elde edilen her bir terim bu karelere bölünür.

Propenil radikali için  $x$  'e ait üç değer bulmuştuk.

$$x_1 = -\sqrt{2} \quad \text{için} \quad E = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

$$x_2 = 0 \quad \text{için} \quad E = \alpha$$

$$x_3 = \sqrt{2} \quad \text{için} \quad E = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

Eş çarpan metodunda,

$X$  yerine  $-\sqrt{2}$  konulursa  $\Psi_1$  'inkatsayısını verir

$X$  yerine 0 konulursa  $\Psi_2$  'inkatsayısını verir

$X$  yerine  $\sqrt{2}$  konulursa  $\Psi_3$  'ünkatsayısını verir

$x = -\sqrt{2}$  için:

$$\text{Adım 2:} \quad M_1 = (-\sqrt{2})^2 - 1 = 1 \quad M_2 = -(-\sqrt{2}) = \sqrt{2} \quad M_3 = 1$$

$$\text{Adım 3:} \quad M_1^2 + M_2^2 + M_3^2 = 1^2 + (-\sqrt{2})^2 + 1^2 = 4$$

Adım 4:

$$c_1 = \frac{M_1}{\sqrt{M_1^2 + M_2^2 + M_3^2}} = \frac{1}{\sqrt{4}} = \frac{1}{2}$$

$$c_2 = \frac{M_2}{\sqrt{M_1^2 + M_2^2 + M_3^2}} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{4}} = \frac{\sqrt{2}}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$c_3 = \frac{M_3}{\sqrt{M_1^2 + M_2^2 + M_3^2}} = \frac{1}{\sqrt{4}} = \frac{1}{2}$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{2}\varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_2 + \frac{1}{2}\varphi_3$$

$$c_2 = \frac{M_i}{\sqrt{\sum M_i^2}}$$

i	$M_i$	$M_i^2$	$c_i$
1	1	1	$\frac{1}{2}$
2	$\sqrt{2}$	2	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
3	$\sqrt{2}$	2	$\frac{1}{2}$

$x = 0$  için:

Adım 2:  $M_1 = -1$                        $M_2 = 0$                        $M_3 = 1$

Adım 3:  $(-1)^2 + 0^2 + 1^2$

Adım 4:

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}c_2 = 0 \quad c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\Psi_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_3$$

i	$M_i$	$M_i^2$	$c_i$
1	-1	1	$-\frac{1}{2}$
2	0	0	0
3	1	1	$\frac{1}{2}$

$x = 0$  için:

Adım 2:  $M_1 = (\sqrt{2})^2 - 1 = 1$                        $M_2 = -\sqrt{2}M_3 = 1$

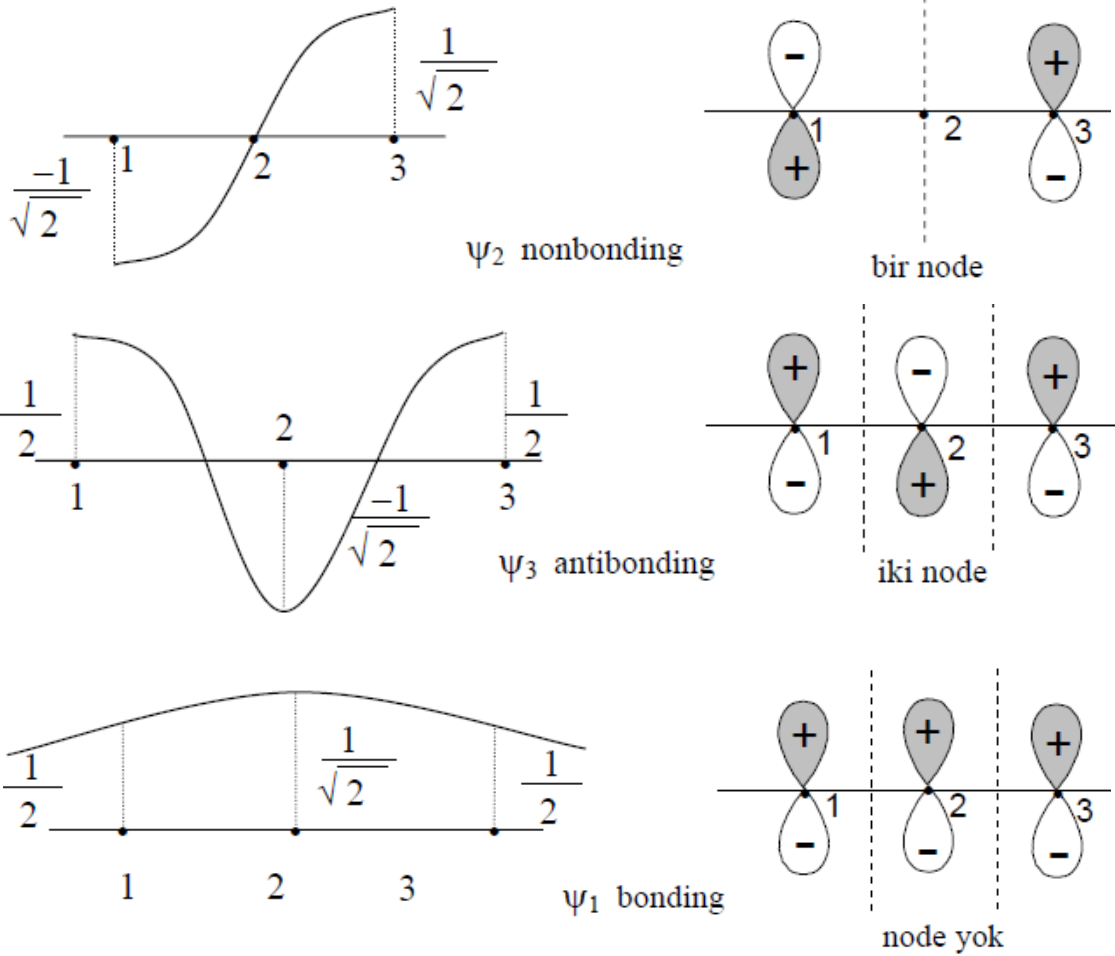
Adım 3:  $1^2 + (-\sqrt{2})^2 + 1^2 = 4$

Adım 4:

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{4}} = \frac{1}{2} \quad c_2 = -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{4}} = -\frac{\sqrt{2}}{2} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \quad c_3 = \frac{1}{\sqrt{4}} = \frac{1}{2}$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2}\varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_2 + \frac{1}{2}\varphi_3$$

i	$M_i$	$M_i^2$	$c_i$
1	1	1	$\frac{1}{2}$
2	$-\sqrt{2}$	2	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
3	1	2	$\frac{1}{2}$



Node (düğüm) sayısı artıkcça enerji de artar.

### III. Yol

Daha kısa şöyle yapabiliriz.

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad x = -\sqrt{2}, 0, \sqrt{2}$$

$x = -\sqrt{2}$  için

$$-\sqrt{2}c_1 + c_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad c_1 = \frac{c_2}{\sqrt{2}}$$

$$c_1 = -\sqrt{2}c_2 + c_3 = 0$$

$$c_2 = -\sqrt{2}c_3 = 0 \quad \Rightarrow \quad c_3 = \frac{c_2}{\sqrt{2}}$$

2. denklemde yerine koymak çözüm getirmez. Bunun yerine normalizasyon koşulundan bir denklem daha elde ederiz;

$$\int (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3)^2 dT = 1$$

$$\int \varphi_i \varphi_j = 0 \quad \int \varphi_i^2 = 1$$

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$$

$$\frac{c_1^2}{2} + c_2^2 + \frac{c_3^2}{2} = 1 \quad \Rightarrow \quad c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c_3 = c_2 = \frac{1}{2}$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{2}\varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_2 + \frac{1}{2}\varphi_3$$

$x = 0$  için:

$$c_2 = 0$$

$$c_1 + c_2 = 0 \quad c_1 = -c_3$$

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$$

$$c_1^2 + 0 + (-c_1)^2 = 1$$

$$2c_1^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad c_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

veya

$$c_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_3 \quad \text{veya} \quad \Psi_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_3$$

$x = \sqrt{2}$  için:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$\sqrt{2}c_1^2 + c_2^2 + 0 = 0$$

$$c_1^2 + \sqrt{2}c_2^2 + c_3 = 0$$

$$0 + c_2^2 + \sqrt{2}c_3 = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} c_2 = -\sqrt{2}c_1 \quad 1.\text{den} \\ c_2 = -\sqrt{2}c_3 \quad 3.\text{den} \end{array} \right\} c_1 = c_3$$

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$$

$$c_1^2 + (-\sqrt{2}c_1)^2 + c_3^2 = 1$$

$$c_1^2 + 2c_1^2 + c_1^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad 4c_1^2 = 1 \quad c_1 = \pm \frac{1}{2}$$

$$c_1 = \frac{1}{2} \quad c_3 = \frac{1}{2} \quad \text{iken}$$

$$c_2 = (-\sqrt{2})\left(\frac{1}{2}\right) = -\frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2}\varphi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\varphi_2 + \frac{1}{2}\varphi_3$$

### 3.5 Delokalizasyon Enerjisi

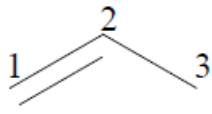
Molekül orbital hesapları propenil radikali örneğinde  $\pi$  elektronları hareketleri nedeni ile üç karbon atomunu da etkilemektedir.  $\pi$  elektronlarının bu şekilde delokalize oluşları radikale dayanıklılık kazandırır. Bu dayanıklılığın ölçüsü “delokalizasyon” enerjisidir. Delokalizasyon enerjisinin bulunması için  $\pi$  elektronlarının buldukları atomlar arasında sabit oldukları kabul edilir “lokalize model” için enerji hesapları tekrar edilir. Delokalize model ile modelin enerjisi arasındaki fark molekülün delokalizasyon enerjisini verir.

$$DE = E_{\pi} - E_L \quad (3.43)$$

Propenil radikalinin lokalize modelinde,  $\pi$  bağı 1. ve 2. Karbonlar arasında sabittir, 3. elektron ise sadece 3. Karbon atomunda bulunmaktadır.

Lokalize modelin seküler determinanı:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 0 \\ 0 & 0 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x^3 - x = x(x^2 - 1) = 0$$

$$x = 0 \quad x = \pm 1$$


$$\begin{vmatrix} H_{11} - E S_{11} & H_{12} - E S_{12} & H_{13} - E S_{13} \\ H_{21} - E S_{21} & H_{22} - E S_{22} & H_{23} - E S_{23} \\ H_{31} - E S_{31} & H_{32} - E S_{32} & H_{33} - E S_{33} \end{vmatrix} = 0$$

( $\pi$  bağı ile bağlı değiller)

$$x = 1 \text{ için } \underline{\quad} \quad E_3 = \alpha - \beta$$

$$x = 0 \text{ için } \underline{1} \quad E_3 = 0$$

$$x = -1 \text{ için } \underline{1\uparrow} \quad E_3 = \alpha + \beta$$

$$E_L = 2(\alpha + \beta) + \alpha = 3\alpha + 2\beta$$

$$DE = E_{\pi} - E_L$$

$$DE = (3\alpha + 2\sqrt{2}\beta) - (3\alpha + 2\beta) = (2\sqrt{2} - 2)\beta = 0,828\beta$$

Propenil radikali için delokalize model lokalize modelden  $0,828\beta$  kadar daha dayanıklıdır. Delokalizasyon enerjisi daha kısa bir yöntemle etilen molekülün  $\pi$  enerjisi kullanılarak da bulunabilir. Örneğin, bütadien ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) molekülünün lokalize modeli için iki tane birbirinden izole etilen molekülü düşünebiliriz.

$$DE = E_{\pi(\text{bütadien})} - \underbrace{2E_{\pi(\text{etilen})}}_{E_L}$$

Propenil radikali için de böyle düşünebiliriz ancak fazladan olan tek bir elektronun enerjisini de işleme dahil etmeliyiz. Yani;

$$E_{\pi(\text{etilen})} = 2\alpha + 2\beta$$

$$DE_{(\text{propenil radikali})} = E_{\pi(\text{propenil radikali})} - E_{\pi(\text{etilen})} - \alpha$$

$$DE_{(\text{propenil radikali})} = (3\alpha + 2\sqrt{2}\beta) - (2\alpha + 2\beta) - \alpha$$

$$DE_{(\text{propenil radikali})} = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta - 2\alpha - 2\beta - \alpha = (2\sqrt{2} - 2)\beta$$

Örnek: Propenil katyonu, anyonu ve dianyonu için  $\pi$  bağ enerjisi ve DE hesaplayarak hangisinin en dayanıklı olduğunu bulalım.

$E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$	—	—	<u>1</u>	$E_3 = \alpha + \beta$
$E_2 = \alpha$	<u>1↓</u>	<u>1↓</u>	<u>1↓</u>	$E_2 = \alpha$
$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$	<u>1↓</u>	<u>1↓</u>	<u>1↓</u>	$E_1 = \alpha + \beta$

DELOKALİZE      Katyon      Anyon      Dianyon      LOKALİZE

$$E_{\pi(\text{Katyon})} = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

$$DE = (2\alpha + 2\sqrt{2}\beta) - 2(\alpha + \beta) = (2\sqrt{2} - 2)\beta = 0,828\beta$$

$$E_{\pi(\text{Anyon})} = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

$$DE = (4\alpha + 2\sqrt{2}\beta) - 2(\alpha + \beta) - 2\alpha = (2\sqrt{2} - 2)\beta = 0,828\beta$$

$$E_{\pi(\text{Dianyon})} = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + 2\alpha + \alpha - \sqrt{2}\beta = 5\alpha + \sqrt{2}\beta$$

$$DE = (5\alpha + \sqrt{2}\beta) - 2(\alpha + \beta) - 2\alpha - (\alpha - \beta)$$

$$= (5\alpha + \sqrt{2}\beta) - 2\alpha - 2\beta - 2\alpha - \alpha + \beta = (\sqrt{2} - 1)\beta = 0,414\beta$$

Dianyon, katyon, anyon ve radikalden daha dayanıksızdır.

### 3.6 Bağ Enerjisi ve Moleküler Orbitalerin Sınıflandırılması

Kimyasal tepkimelerde atomlar farklı şekillerde düzenlenerek yeni moleküller oluşturur. Tepkimeye giren moleküllerdeki kimyasal bağlar kopar, farklı kimyasal bağlar oluşarak yeni moleküller meydana gelir. Kimyasal bağların koparılması için gerekli enerjiye bağ enerjisi denir. Bağ enerjileri, bağların tek, çift veya üçlü bağ olmasına göre değişir. Bağ sayısı arttıkça bağ kuvveti dolayısıyla da bağ enerjisi artar.

Çoklu bağların bağ enerjileri, tekli bağların bağ enerjilerinin tam sayılı katlarına eşit değildir, örneğin C=C çift bağının enerjisi 418kJ/mol iken C-C tek bağının enerjisi 347 kJ/mol'dür. Görüldüğü gibi tek bağın enerjisi çift bağın enerjisinin yarısından çok daha büyüktür. Bunun nedeni tek ve çoklu bağların farklı orbital türlerinden oluşmalarıdır.

Tek bağlar  $\sigma$  bağlarıdır. Orbitalerin bağ eksenini boyunca çakışmasından oluşan bu bağ kuvvetlidir. Çift bağlar bir  $\sigma$  ve bir  $\pi$  bağından oluşur,  $\pi$  simetrisindeki orbitalerin çakışmasından  $\pi$  bağı daha zayıftır. Üçlü bağlar ise bir  $\sigma$  ve iki  $\pi$  bağından oluşur.

Bağ enerjisi, bağın kuvvetinin bir ölçüsüdür. Bağ ne kadar kuvvetli ise, bağ enerjisi de o kadar büyüktür. Bağın kuvveti ise kendini bağ uzunluğunda gösterir. Bağ uzunluğu, bağın kuvvetiyle ters orantılıdır. Yani kuvvetli bağlar kısa, zayıf bağlar uzundur.

Farklı atomlara ait s-s orbitalleri yanında s-p ve p-p orbitallerinin p orbitallerinin eksenini doğrultusunda aynı işaretli kısımlarının üst üste binmesi yani girişimi ile o bağı ortaya çıkarmaktadır. Farklı atomlara ait p orbitallerinin eksenleri paralel olacak şekilde aynı işaretli kısımlarının üst üste binmesi ile ise  $\pi$  bağı ortaya çıkmaktadır. Girişim oranı daha düşük olan  $\pi$  bağı  $\sigma$  bağına göre daha zayıftır.

### 3.7 MO Hesaplama Alanları

#### 3.7.1 Yük yoğunluğu (chargedensity)

LCAO metoduna göre, i ve j atomlarından oluşmuş bir molekülün dalga fonksiyonu,  $\Psi, \Psi = c_i\varphi_i + c_j\varphi_j$  şeklinde yazılır. Moleküler orbitalde bulunan bir elektronun dT hacim elemanı içinde bulunma ihtimali:  $\int \Psi^2 dT = c_i^2 \int \varphi_i^2 dT + c_j^2 \int \varphi_j^2 dT$  dir. Yani  $c_i^2$ , elektronun  $\varphi_i$  AO'inde bulunma ihtimali ile,  $c_j^2$  ise elektronun  $\varphi_j$  AO'inde bulunma ihtimali ile orantılıdır veya:  $c_i^2$ , i atomundaki elektron yoğunluğu,  $c_j^2$  ise j atomundaki elektron yoğunluğunu ifade eder. Molekülün herhangi bir atomunun toplam elektron yoğunluğu ise dolu olan MO'lerdeki her elektronun yoğunluk katkılarının toplamıdır ve  $q_i$  ile gösterilir.

$$q_i = \sum n c_i^2 \quad (3.44)$$

n=MO' deki elektron sayısı

**Uygulama1:** Propenil radikali için enerji seviyesi aşağıdaki gibidir

<u>   </u>	$E = \alpha - \sqrt{2}\beta$	$\Psi_1 = \frac{1}{2}\varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_2 + \frac{1}{2}\varphi_3$
<u>  1</u>	$E = \alpha - \sqrt{2}\beta$	$\Psi_2 = -\frac{1}{2}\varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_3$
<u>  1↓</u>	$E = \alpha - \sqrt{2}\beta$	$\Psi_3 = -\frac{1}{2}\varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_3$

Her bir C atomunun elektron yoğunluğunu bulalım.

$$q_1 = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 0\left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

$$q_2 = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 1(0)^2 + 0\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

$$q_3 = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 0\left(\frac{1}{2}\right)^2 = 1$$

Yük yoğunluğu,  $Z_i = 1.00 - q_i$  demektir.

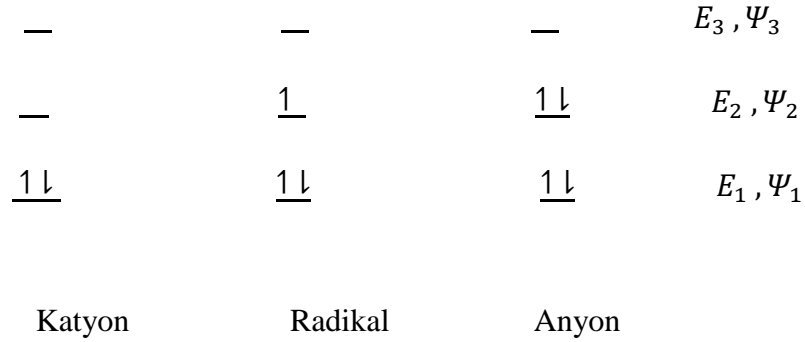
$$Z_1 = 1.00 - q_1 = 1 - 1 = 0$$

$$Z_2 = 1.00 - q_2 = 0$$

$$Z_3 = 1.00 - q_3 = 0$$

Görüldüğü gibi her atomun elektrik yükü sıfırdır. Atomların yük yoğunlukları toplamı molekülün yük yoğunluğunu vereceğinden, bu sonuçlara göre propenil radikali nötraldir (Erdem, 2007; Dimoglo ve Kandemirli, 2007).

**Uygulama 2:** Propenil katyonu ve anyonu için karbon atomlarının yük yoğunluklarını ve moleküllerin yüklerini hesaplayalım



Propenil katyonunda sadece  $\Psi_1$  orbitalinde 2 elektron vardır. C atomlarının yük yoğunlukları:

$$Z_1 = 1.00 - q_1 = 1 - \left[ 2 \left( \frac{1}{2} \right)^2 \right] = \frac{1}{2}$$

$$Z_3 = 1.00 - q_1 = 1 - \left[ 2 \left( \frac{1}{2} \right)^2 \right] = \frac{1}{2}$$

$$Z_2 = 1.00 - q_2 = 1 - \left[ 2 \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 \right] = 0$$

Molekülün yük yoğunluğu  $= -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1$  dir. Uçlardaki atomlar  $-$  yüklü, ortadaki atomlar ise nötraldir. Böyle bir bilgi bizi, bu molekül başka moleküllerle kimyasal reaksiyona girdiğinde nasıl bir mekanizma takip edeceği veya ne gibi ürünler oluşabileceği hakkında fikir sahibi yapar. Örneğin propenil anyonu elektrofilik saldırıya maruz kalırsa bu saldırının ortadaki karbona değil kenarlardakilere daha kolay olacağını söyleyebiliriz (Erdem, 2007).

### 3.7.2 Bağ mertebesi (bondorder)

$\sigma$  bağları lokalize olduklarından iki atom arasında tek bir bağ var ise bağ mertebesi 1 'dir. Fakat çifte bağlı moleküllerde,  $\pi$  elektronları moleküldeki atomların tamamını etkileyecek biçimde hareket ederler. Bu nedenle,  $\pi$  elektronlarının yoğunlukları bazı atomlar arasında fazla bazı atomlar arasında ise az olur. Elektron yoğunluğunun daha fazla olduğu atomlar diğerlerine göre daha kuvvetli bağlanmışlardır. Bu  $\pi$  bağ kuvvetinin büyüklüğünü bulabilmek için iki atom arasındaki elektron yoğunluğu, MO dalga fonksiyonlarını kullanarak hesaplanır. İki atom arasındaki  $\pi$  elektron yoğunluğuna “hareketli bağ mertebesi” denir.

$$P_{ij} = \sum_{\varphi \text{ dolu}} n c_i c_j \quad (3.45)$$

i ve j atomları arasındaki MO “bağ yapıcı” ise  $P_{ij}$  pozitif, “nonbonding” ise sıfır, “anti-bağ” ise negatiftir. Hareketli bağ mertebesi iki atom arasındaki  $\pi$  bağının kuvvetini gösterir. Bağ uzunlukları, bağ kuvvetleri ile ters orantılı olduğundan,  $P_{ij}$  aynı zamanda bağın uzunluğu hakkında da fikir vermektedir.

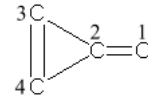
**Uygulama 3:** Metilen siklopropen için MO 'ler aşağıdaki gibidir

$$\Psi_1 = 0.282\varphi_1 + 0.612\varphi_2 + 0.523\varphi_3 + 0.523\varphi_4$$

$$\Psi_2 = -0.815\varphi_1 - 0.254\varphi_2 + 0.368\varphi_3 + 0.368\varphi_4$$

$$\Psi_3 = 0.707\varphi_3 - 0.707\varphi_4$$

$$\Psi_4 = 0.506\varphi_1 - 0.749\varphi_2 + 0.302\varphi_3 + 0.302\varphi_4$$



a) Her atom üzerindeki elektron yoğunluğunu hesaplayın

b) Her bağın bağ mertebesini hesaplayın

Çözüm:

$$a) \quad q_1 = 2(0.282)^2 + 2(-0.815)^2 = 1.487$$

$$q_2 = 2(0.612)^2 + 2(-0.254)^2 = 0.878$$

$$q_3 = 2(0.523)^2 + 2(0.368)^2 = 0.818$$

$$q_4 = 2(0.523)^2 + 2(0.368)^2 = 0.818$$

$$b) P_{12} = 2(0.282)(0.612) + 2(-0.815)(-0.254) = 0.759$$

$$P_{23} = 2(0.612)(0.523) + 2(-0.254)(-0.368) = 0.453$$

$$P_{24} = 2(0.612)(0.523) + 2(-0.254)(-0.368) = 0.453$$

$$P_{34} = 2(0.253)(0.523) + 2(0.368)(0.368) = 0.818$$

Bu sonuçlara göre 1. ve 2. atomlar arasındaki ve 3. ve 4. atomlar arasındaki bağlar 2-3 ve 2-4 arasındakilerden daha kuvvetlidir (Erdem, 2007).

### 3.7.3 Mulliken populasyon analizi

$\Psi_i = c_{ij}\varphi_j + c_{ki}\varphi_k$  Bu MO 'in karesi alırsak elektron dağılımı hakkında bilgi edinebiliriz:

$$\Psi_i^2 = c_{ij}^2 \varphi_j^2 + c_{ki}^2 \varphi_k^2 + 2c_{ij}c_{ki}\varphi_j\varphi_k$$

Bütün elektronik koordinatlara göre integral alınırsa:

( $\Psi_i, \varphi_j, \varphi_k$  normalize fonksiyonlar)

$$1 = c_{ij}^2 + c_{ki}^2 + 2c_{ij}c_{ki}S_{ji}$$

$$S_{ji} = \int \varphi_j\varphi_k dT$$

Mulliken 'e göre:  $\Psi_i$  MO 'indeki bir elektron,  $\varphi_j$  AO 'ine  $c_{ij}^2$  kadar,  $\varphi_k$  AO 'ine  $c_{ki}^2$  kadar, ve  $\varphi_j$  ve  $\varphi_k$  AO 'lerinin çakışma gölgesine  $2c_{ij}c_{ki}S_{ji}$  (overlap populationu) kadar katkıda bulunur.  $\varphi_j$  AO 'indeki elektron populasyonu ( $\Psi_i$ 'inci MO deki bir elektrondan dolayı)  $q_j^i$  sembolü ile tanımlanır ve "Net AO Populasyonu" denir. Yani:  $q_j^i = c_{ij}^2$  (Net AO populasyonu) benzer şekilde,  $\Psi_i$  'i' inci MO 'deki bir elektrondan dolayı  $\varphi_j$  ve  $\varphi_k$  çakışmasındaki elektron populasyonu  $P_{jk}^i$  sembolü ile gösterilir.  $P_{jk}^i = 2c_{ij}c_{ki}S_{ji}$  (overlap populasyonu) Sistemde bulunan bütün elektronların katkıları toplanarak "Mulliken Net AO Populasyonu" u bulunur:

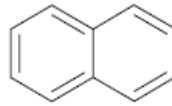
$$P_j = 2 \sum_i^{bütünMO} n_{ij}c_{ji}c_{ki}S_{jk} = \sum_i^{bütünMO} n_i P_{ji} \quad (2.46)$$

$$q_j = \sum_i^{bütünMO} n_{ij}c_{ij}^2 = \sum_i^{bütünMO} n_i q_{ji} \quad (2.47)$$

### 3.8 Pertürbasyon Moleküler Orbital (PMO) Teorisi

Pertürbasyon moleküler orbital teorisi moleküllerin yapıları ile ilgili kavramların reaktivite ile ilişkisini yani bir reaksiyonda reaksiyona giren maddelerin MO 'lerinin birbirleriyle nasıl etkileştiği ile ilgilendir. Bu teoriye göre kimyasal bir reaksiyon esnasında, reaksiyona giren bileşiklerin MO 'leri birbirleri ile etkileşerek değişikliğe uğrar. Sonuçta bu reaksiyonun gerçekleşmesi demek giren moleküllerin MO 'leri haline gelmesi demektir. PMO teorisi der ki bir reaksiyonun ne şekilde gelişip yürüyeceğini, birbirine yaklaşan reaktantların birbirlerinin MO 'lerini ne şekilde etkilediği incelenerek tahmin edilebilir. Bu inceleme sırasında özel bir çift MO kullanılır ki bunlara "frontier orbitaller" denir ki birine kısaca HOMO diğere LUMO denir. HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital (Elektron bulunduran en yüksek enerjili MO). LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Elektron bulundurmayan en düşük enerjili MO).

Örneğin naftalin için basit MO enerjileri:



$$\begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right. \begin{array}{l} \alpha - 2,303\beta \\ \alpha - 1,618\beta \\ \alpha - 1,303\beta \\ \alpha - \beta \\ \alpha - 1,618\beta \end{array} \begin{array}{l} , \Psi_{10} \\ , \Psi_9 \\ , \Psi_8 \\ , \Psi_7 \\ , \Psi_6 \end{array} \Rightarrow \text{LUMO} \end{array}$$
$$\begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} \underline{1\downarrow} \\ \underline{1\downarrow} \\ \underline{1\downarrow} \\ \underline{1\downarrow} \\ \underline{1\downarrow} \end{array} \right. \begin{array}{l} \alpha + 1,618\beta \\ \alpha + \beta \\ \alpha + 1,303\beta \\ \alpha + 1,618\beta \\ \alpha + 2,303\beta \end{array} \begin{array}{l} , \Psi_5 \Rightarrow \text{HOMO} \\ , \Psi_4 \\ , \Psi_3 \\ , \Psi_2 \\ , \Psi_1 \end{array} \end{array}$$

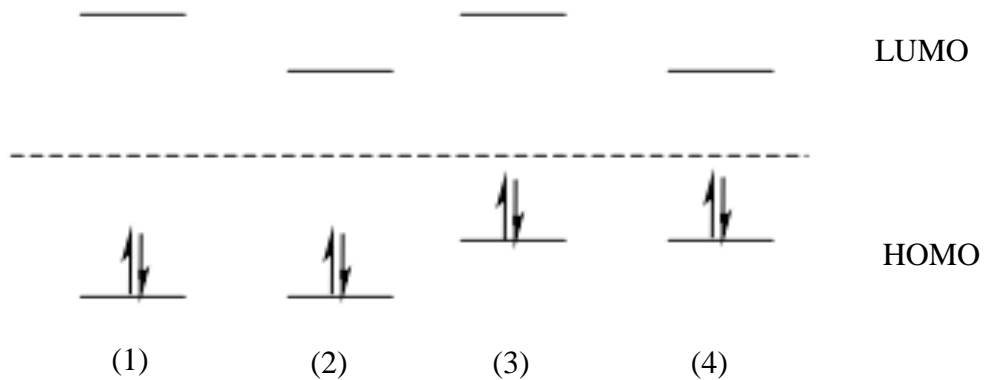
Naftalin için  $\Psi_5$  HOMO,  $\Psi_6$  ise LUMO 'dur.

### 3.8.1 Reaktiflik

Naftalin başka bir molekülle reaksiyona girerse ya kendi HOMO 'su ve diğer molekülün LUMO 'su veya kendi LUMO 'su ve diğer molekülün HOMO 'su etkileşim gösterecektir. PMO teorisinin temeli HOMO-LUMO arasındaki enerji farkına dayanır. Buradaki fikir şudur: Etkileşen MO 'lerin enerji seviyeleri ne kadar birbirine yakınsa etkileşim o kadar kuvvetlidir. Yani HOMO-LUMO enerji farkı ne kadar küçükse reaktantların etkileşimi o kadar kuvvetli olacak ve reaksiyon o kadar kolay olacaktır.

PMO teorisinin ikinci önemli tezi şudur: Yalnızca simetrisi birbirine uyan orbitaller etkileştiğinde bağ oluşabilir, yani reaksiyon gerçekleşebilir. Bu demektir ki MO dalga fonksiyonlarının şekli ve işaretleri önemlidir.

Ayrıca etkileşen orbitallerin katsayıları ne kadar büyükse etkileşim o kadar kuvvetli olur. HOMO-LUMO enerjilerine bakarak molekülleri reaktivitelerine göre şöyle genelleştirebiliriz: HOMO-LUMO aralığı geniş olan ( $> 1,5\beta$ ) moleküller kendi kendileri ile reaksiyon vermezler. Mesela dimerleşme, polimerleşme vs. gerçekleşmez. Eğer HOMO enerjisi çok düşükse ( $> \alpha + \beta$ ), Bu molekül Lewis asitleri ile reaksiyona girmez. Eğer LUMO'nun enerjisi çok yüksekse ( $> \alpha - \beta$ ) bu molekül, Lewis bazları ile reaksiyona giremez. Burada Lewis asit ve Lewis baz terimlerini çok genel anlamda elektron açısından eksik ve elektron fazlalığı olan maddeler için kullanıyoruz. Bu genelleştirmenin altında molekülleri daha alt sınıflara ayırabiliriz. Aşağıdaki şekilde olduğu gibi dört ana kategoriye ayırabiliriz:



1) Yüksek LUMO-düşük HOMO (HOMO-LUMO aralığı düşük)

- ☞ Termodinamik açıdan kararlı dayanıklı
- ☞ Kimyasal açıdan inert
- ☞ Örneğin doymuş hidrokarbonlar, florokarbonlar ve bazen de eterler bu sınıfa girer.

2) Düşük LUMO-düşü HOMO (HOMO-LUMO aralığı geniş)

- ☞ Termodinamik açıdan kararlı, dayanıklı
- ☞ Kimyasal olarak Lewis asidi gibi davranırlar
- ☞ LUMO ne kadar düşüğe reaktiflik o kadar o kadar artar.

Örneğin LUMO enerjisi  $E = \alpha$  'ya yakın olan karbokasyonlar en kuvvetli asitliğe ve elektrofil özelliğe sahiptirler ve bunları boranlar ve bazı metal katyonları izler.

3) Yüksek LUMO-yüksek HOMO (HOMO-LUMO aralığı geniş)

- ☞ Termodinamik açıdan kararlı, dayanıklı
- ☞ Kimyasal olarak Lewis bazı olarak davranırlar
- ☞ HOMO ne kadar yüksekse reaktiflik o kadar artar.

Örneğin HOMO enerjisi  $E = \alpha$  'ya yakın olan karbokasyonlar en kuvvetli bazlardır ve nükleofil özelliğe sahiptir. Bunlara  $\text{NH}_2^-$  ve  $-\text{RO}^-$  (alkoksit) gurupları izler. Nötr azot içeren bileşikler (amino, hetero aromatikler) ve oksijen bazları (su, alkoller, eterler, karboniller) yalnızca çok kuvvetli lewis asitleri ile reaksiyona baz olarak davranırlar.

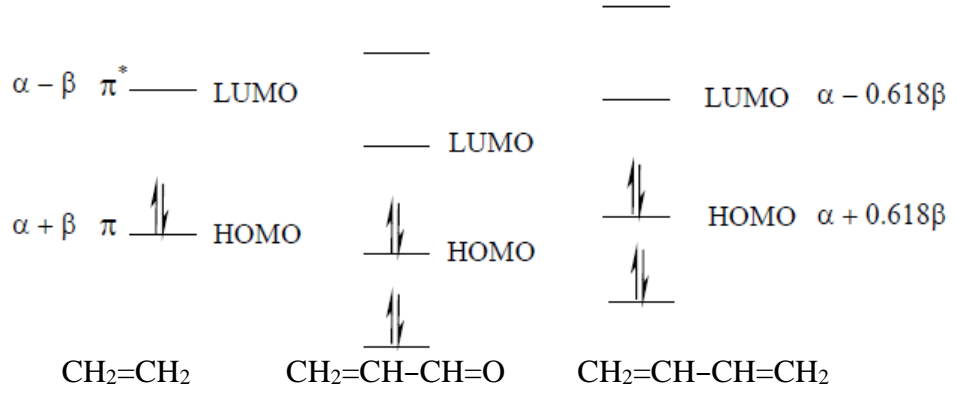
4) Düşük LUMO-yüksek HOMO (dar HOMO-LUMO aralığı)

- ☞ Termodinamik açıdan kararlı olabilirler
- ☞ Kimyasal olarak kendi kendilerine reaksiyona girerler (self-reactive) dimerleşme, polimerleşme vs.
- ☞ Kimyasal olarak ayrıca amfoterik özellik taşırlar. Yani hem lewis asitleri hem de bazları ile reaksiyon verirler.

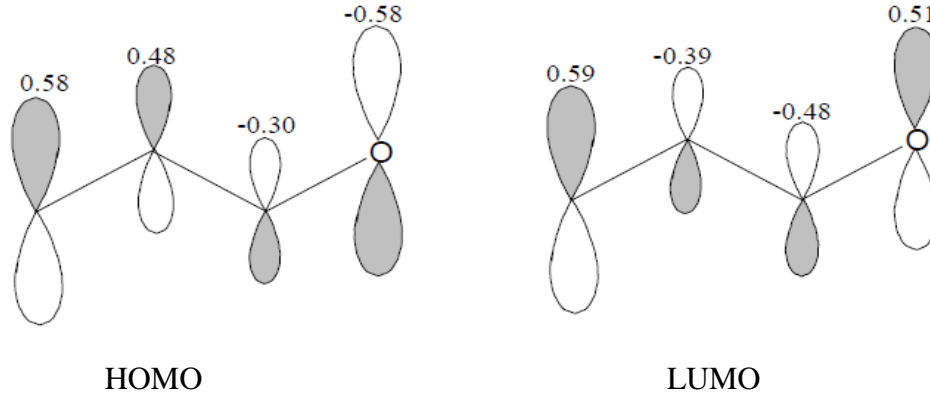
Örneğin polienler bu gurubun çoğunluğunu oluştururlar. Şimdi bu genellemeleri bir örnek üzerinde inceleyelim:



elektronegatif olan oksijen ile yer değiştirmiştir. Elektron yoğunluğu da oksijen üzerinde diğer atomlara göre çok olmalıdır.



Acroleinin CNDO bilgisayar hesaplarında elde edilen HOMO ve LUMO katsayıları şöyledir:



Nükleofilik saldırı LUMO orbitallerine olacaktır. LUMO katsayılarından en büyüğü  $\beta$  karbon üzerindedir (0,59). Yani LUMO 'ya en büyük katkı  $\beta$  karbondan geldiğinden nükleofilin bu karbona saldırması beklenir.

Sonuç olarak acrolein molekülünün LUMO seviyesi etilenden daha düşük olduğundan etilenden daha kolay nükleofilik reaksiyona girer ve böyle bir reaksiyonda nükleofil en sondaki karbona daha kolay saldırır.

Amino etilen ve acrolein için MO teoriden elde edilen bu bilgiler rezonans teorisi ile paralellik gösterir. MO ve rezonans teorisi tarafından tespit edilen bu bulgular deneysel olarak bilinen bir çok reaksiyonla doğrulanır. Amino süstitüe alkenlerin (enaminler) elektrofilik maddelere karşı çok reaktif oldukları bilinmektedir ve  $\beta$  karbon reaksiyonun ana merkezidir. Aynı şekilde acroleinine elektrofilik bir alken olduğu ve nükleofillerin en baş karbona saldırdığı deneysel olarak da kanıtlanmıştır (Erden, 2007).

### 3.9 Moleküler Titreşim Spektroskopisi

Moleküler spektroskopi elektromanyetik ışınının molekül ile olan etkileşimini inceler. Moleküllerin titreşim hareketlerinde bir değişmeye neden olan, madde ile elektromanyetik ışınım arasındaki her türlü etkileşim ise moleküler titreşim spektroskopisinin konusunu oluşturur. Molekül titreşimleri infrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile incelenir. Bu incelemeler sonucunda molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar gibi molekül yapısı ile ilgili bilgilerin yanında, moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri olan bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler, molekülün elektronik dağılımı gibi bilgiler de elde edilebilir (Chang, 1971)

Çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında kullanılan yöntemlerden birisi grup frekansları yöntemidir. Grup frekansları temel olarak moleküldeki bir grup atomun titreşiminin molekülün geri kalan kısmına ait titreşimlerden nispeten bağımsız olduğu gerçeğine dayanılarak açıklanır. Temel titreşimlerde molekülün bütün atomları aynı fazda ve aynı frekansta hareket ederler. Genlikler ise kütleler ile ters orantılı olduğundan birbirinden farklıdır. Bu genlik farkı bazı atom gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız hareket etmelerine neden olur. Böylece, bazı gruplar molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak oldukça dar bir frekans aralığında soğurma yaparlar. Bu frekanslara grup frekansları denir (Skoog vd., 1998).

**Çizelge 3.1** Bazı grup frekansları (Skoog vd., 1998; Erdik, 1993; Gündüz, 1999)

Gurup	Gösterim	Dalga sayısı aralığı (cm <sup>-1</sup> )
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3650-3400
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3300
-C-H gerilme (aromatik)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
-C-H gerilme (alifatik)	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
-CH <sub>3</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962±10-2972 ±5
-CH <sub>2</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926±10-2853±10
-S-H gerilme	$\nu(\text{SH})$	2600-2450
-C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2300-2200
-C≡C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
-C=O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1900-1600
-C=N gerilme	$\nu(\text{CN})$	1700-1600
-C=C gerilme	$\nu(\text{CC})$	1650-1550
-NH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
-CH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
-CH <sub>3</sub> bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
C-CH <sub>3</sub> bükülme	$\rho r(\text{CH}_3)$	1150-850
-S=O gerilme	$\nu(\text{SO})$	1080-1000
-C=S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200-1050

### 3.10 Moleküler Titreşim Türleri

N çekirdekli lineer olmayan bir molekülün geometrisi,  $3N-6$  bağımsız nükleer koordinatla tanımlanır. Burada 6 sayısının toplam koordinatlardan çıkarılmasının sebebi, üç dönme ve üç ötelenme serbestlik derecesinden kaynaklanmaktadır. Bu 6 serbestlik derecesi potansiyel enerjiyi değiştirmediğinden toplam koordinatlardan çıkarılır.

N atomlu bir molekül kapalı halka oluşturuyorsa,  $N-1$  bağı olacağından açılı moleküllerin ( $3N-6$ ) titreşiminden ( $2N-5$ ) tanesi açılı bükülme ve ( $N-1$ ) tanesi gerilme titreşimidir. ( $3N-5$ ) titreşime sahip lineer moleküllerde ise ( $2N-4$ ) tane açılı bükülme ve ( $N-1$ ) tane gerilme titreşimi söz konusudur (Gans, 1971).

Şekil 3.1 ile verilen çok atomlu moleküllerin titreşim hareketleri dört grupta incelenebilir.

a) Gerilme Titreşimi (stretching): Bağın eksenine doğrultusunda periyodik uzama ve kılma hareketine neden olan titreşimlerdir. Bu titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmeyen ve  $v$  ile gösterilir. Bu titreşimler simetrik ve asimmetrik gerilme olarak ikiye ayrılır. Simetrik gerilme ( $v_s$ ) moleküldeki tüm bağların uzaması ve kılması hareketidir. Asimmetrik gerilmede ( $v_{as}$ ) ise moleküldeki bağların bir veya birkaçı uzarken diğerleri kılma hareketidir. Asimmetrik gerilmenin enerjisi genellikle simetrik gerilme titreşim enerjisinden büyüktür.

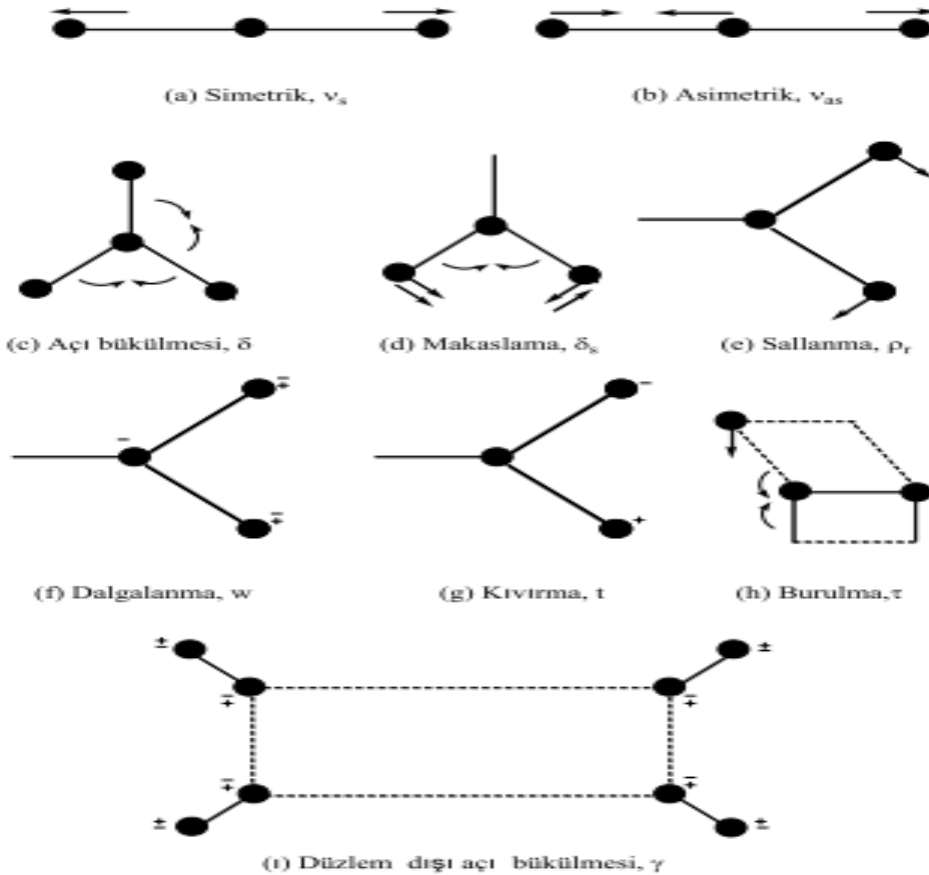
b) Açılı Bükülme Titreşimi (bending): İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşimlerdir ve  $\delta$  ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Molekül grupları için açılı bükülmesinin makaslama, sallanma, dalgalanma ve kıvrım gibi özel durumları vardır.

- Makaslama (scissoring): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir ve  $\delta_s$  ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve aynı noktaya doğrudur.
- Sallanma (rocking): Atomlar arasındaki açılı değişmeden iki bağ arasındaki veya bir grup atomla bir bağ arasındaki açının bükülmesine neden olan titreşim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir ve  $\rho$  ile gösterilir.

- Dalgalanma (wagging): Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişimine neden olan titreşim hareketidir ve  $w$  ile gösterilir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken bir atomu bu düzleme dik hareket eder.
- Kıvrırma (twisting): Bir bağ ile düzlem arasındaki açının değişimine neden olan titreşim hareketidir ve  $t$  ile gösterilir. Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesine neden olur. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik ve zıt yöndedir.

c) Burulma Titreşimi (torsion): İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme edecek şekilde değişimine neden olan titreşimlerdir ve  $\tau$  ile gösterilir.

d) Düzlem Dışı Açılı Bükülme Titreşimi (out of plane bending): Bir düzleme (genellikle en yüksek simetriye sahip düzlem) dik doğrultudaki açı değişimine neden olan titreşimlerdir. Atomların hareketi ile bir düzlem yok edilmiş olur. Bu titreşim hareketi  $\gamma$  ile gösterilir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı şemsiye (umbrella) titreşimi adını alır.



Şekil 3.1. Moleküler titreşim türleri (Rayner ve Powell, 1952)

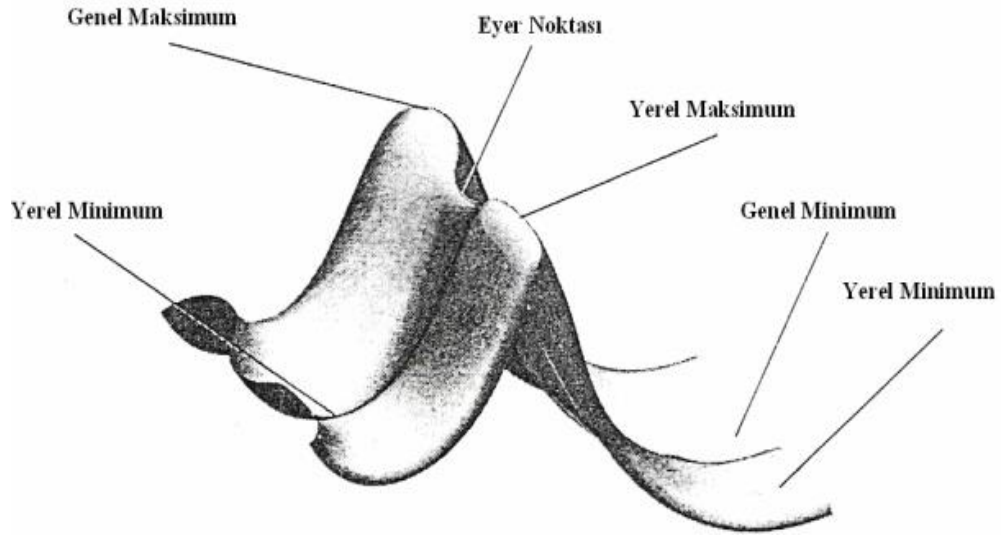
### **3.11 Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar**

Kuramsal hesaplama kimyasal problemleri çözmek için matematiksel ve teorik prensiplerin uygulaması olarak tanımlanabilir. Gaussian, Cache, Mopac, Ampac, Hyperchem, Quanta, Alchemy ve benzer birçok yazılımla yapılabilen kimyasal hesaplamalar sonucunda moleküllerin veya reaksiyonların birçok özellikleri teorik olarak belirlenebilmektedir. Bu özelliklerden bazıları; moleküler enerjiler ve yapılar, geçiş durumlarının enerjileri ve bunların yapıları, bağ ve reaksiyon enerjileri, moleküler orbitaller, çok-kutuplu momentler, atomik yükler, elektrostatik potansiyeller, elektronik geçişler (UV-spektrumu), titreşim frekansları (IR/R-spektrumları), magnetik perdeleme etkisi (NMR-spektrumu ve NMR özellikler), kutuplanabilme yatkınlıkları ve termokimyasal özellikler (entropi, entalpi gibi) şeklindedir (Foresman ve Frisch, 1996; Dorsett ve White, 2000).

Kimyasal hesaplamalar için iki ana yöntem vardır. Bu yöntemlerden biri moleküler mekanik yöntemler, diğeri ise kuantum kimyasal hesaplamalar olarak da ifade edilen elektronik yapı yöntemleridir. Her iki yöntem de benzer temel işlemler üzerine kurulmuştur. Bu temel işlemlerden biri moleküler yapının en düşük enerjili olduğu yeri bulmak için yapılan geometri optimizasyonudur. Bir diğeri işlem molekül içindeki atomların hareketlerini göz önünde tutarak moleküllerin titreşim frekanslarının hesaplanmasıdır (Foresman ve Frisch, 1996; Dorsett ve White, 2000).

#### **3.11.1 Geometri optimizasyonu**

Moleküllerde frekans ve enerji hesaplamaları, termodinamik özelliklerin belirlenmesi gibi işlemlerde öncelikle molekülün denge geometrisi belirlenir. Bir molekülün denge geometrisi o molekülün enerjisinin minimum olduğu geometridir ve molekül bu durumda en kararlı haldedir. Molekülün denge geometrisini tespit etme işlemine geometri optimizasyonu adı verilir. Molekülleri oluşturan atomların dizilişleri değiştiğinde molekülün enerjisi de değişir. Moleküler konformasyon ile enerjisi arasındaki ilişki PEY ile gösterilir.



**Şekil 3.2.** Örnek potansiyel enerji yüzeyi (Tosun, 2006)

Genel minimum PEY'nin en düşük noktası, yerel minimum ise PEY'de bir bölgedeki en düşük noktayı temsil eder ve bir molekülün denge geometrisindeki minimumlar tek molekül durumunda farklı konformasyonlara veya yapısal izomere karşılık gelir. Bu minimumlar çok bileşenli sistemlerde ise reaksiyona giren ve reaksiyon sonucu oluşan ürün molekülleri temsil eder. Genel maksimum PEY'nin en yüksek noktasını, yerel maksimum ise PEY'de bir bölgedeki en yüksek noktayı temsil eder. Eyer noktası ise PEY'nin bir doğrultusunda minimum diğer yönde maksimum olan noktadır. Eyer noktası molekülün iki denge geometrisi arasındaki geçiş yapısını gösterir. Geometri optimizasyonuna başlarken öncelikle programa molekül için bir giriş geometrisi verilir. Bu geometri PEY'de bir noktayı temsil eder. Bu giriş geometrisi için enerji ve enerjinin bu noktadaki gradiyenti hesaplanır ve bir sonraki adımın PEY'de hangi yönde olacağı tesbit edilir. Gradyent, yüzeydeki enerjinin en hızlı azaldığı doğrultuyu gösterir (Keresztury vd., 2002). Gradyentin sıfır olduğu noktaya kadar bu işleme devam edilir. Gradyentin sıfır olduğu nokta minimum olabileceği gibi eyer noktası da olabilir. Bu durumda molekül için harmonik titreşim frekansları hesaplanır.

### 3.11.2 Titreşim frekansı hesaplamaları

Moleküllerde harmonik titreşim frekans hesaplamaları bir çok amaçla yapılabilir.

1-Moleküllerin IR ve Raman spektrumlarını (frekans ve çizgi şiddetlerini) tahmin etmek için yapılır.

2- Geometri optimizasyonunda gerekli olan kuvvet katsayılarını hesaplamak için yapılır.

3- Molekülün termodinamik özelliklerini incelemek amacıyla sıfır nokta enerjisini ve termal enerjiyi hesaplamak için yapılır (Köksal, 1992)

Bir molekülün toplam enerjisi E yaklaşık olarak molekülün öteleme, dönme, titreşim ve elektronik enerjilerinin toplamıdır. Harmonik salıncı yaklaşımında N atomlu bir molekülün titreşim enerjisi  $3N-6$  (bu ifade doğrusal moleküllerde  $3N-5$  tir) normal kiplerin titreşim enerjilerinin toplamıdır.

$$E_{tit} \approx \sum_{k=1}^{3N-6} \left( v_k + \frac{1}{2} \right) h\nu_k \quad (3.48)$$

$\nu_k$  k. normal kiplin titreşim frekansıdır. Her titreşim kuantum sayısık  $\nu_k$ ; 0, 1, 2, ... mümkün değerlerinden birini alır. Taban titreşim durumunda  $3N-6$  titreşim kuantum sayılarının hepsi sıfırdır ve harmonik salıncı yaklaşımında sıfır nokta enerjisi (Zero Point Energy)  $E_{ZPE}$ ;

$$E_{ZPE} \approx \sum_{k=1}^{3N-6} h\nu_k \quad (3.49)$$

şeklindedir. Bir molekülün harmonik titreşim frekansı şu basamaklarla hesaplanır.

1- Molekülün denge geometrisini bulmak amacıyla molekülün bazı geometrileri için elektronik Schrödinger denklemi çözülür.

2- Çekirdeklerin  $3N$  kartezyen koordinatlarına karşılık gelen moleküler elektronik enerjinin ikinci türevleri  $\left( \frac{\partial^2 U}{\partial \chi_i \partial \chi_j} \right)_{denge}$  *ab-initio* SCF dalga fonksiyonuyla hesaplanır. Bu işlem denge durumunda yapılır.

3-Kuvvet katsayıları matrisinin (Hessian matrisi) elemanları hesaplanır.

$$F_{ij} = \frac{1}{(m_i m_j)^{1/2}} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \chi_i \partial \chi_j} \right)_{denge} \quad (3.50)$$

Buradaki  $i$  ve  $j$  1'den  $3N$ 'e kadar gider ve  $m_i$ ;  $\chi_i$  koordinatında bulunan atomun kütlesidir.

4- 3N bilinmeyenli 3N tane lineer denklem seti çözülür.

$$\sum_{j=1}^{3N} (F_{ij} - \delta_{ij}\lambda_k)l_{jk} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (3.51)$$

$\delta_{ij}$  kronecker deltası,  $\lambda_k$  ve  $l_{jk}$  bilinmeyen parametrelerdir. Bu homojen denklem setinin 3N tane çözümü vardır ve katsayılar determinanı

$$\det(F_{ij} - \delta_{ij}\lambda_k) = 0 \quad (3.52)$$

olmalıdır. Bu determinantın derecesi 3N'dir ve açılımında  $\lambda_k$ 'ların en yüksek derecesi  $\lambda_k^{3N}$ 'dir. Dolayısıyla seküler determinantın 3N kökü vardır. Moleküler harmonik frekanslar

$$v_k = \lambda_k^{1/2}/2\pi \quad (3.53)$$

formülünden hesaplanır. Eşitlik (3.52)'in çözümünden bulunan 6 tane  $\lambda_k$  değeri sıfırdır yani 6 tane sıfır frekans vardır. Bu frekanslar molekülün dönme ve öteleme serbestlik derecelerine karşılık gelir (Michael, 1967)

Denge durumundaki bir molekülün titreşimi düzenlidir ve tahmin edilebilir. Moleküllerin yapısı titreşim frekanslarından tesbit edilebilir. Gaussian programı moleküllerin taban ve uyarılmış durumlarındaki titreşim spektrumlarını hesaplayabilir. Frekans ve çizgi şiddetlerinin tahminine ek olarak program sistemin normal kiplerindeki yer değiştirmelerini de hesaplayabilir. Sistem enerji kuantumu soğurduğunda çekirdekler yer değiştirir. Gaussian programıyla bu durumda çekirdeklerin hangi yönde ve ne kadar yer değiştirdiğini bulabiliriz(Foresman ve Frisch, 1996).

Frekans hesaplamaları sadece PEY'nin kararlı noktalarında yapılmalıdır. Yani optimize yapı için hesaplanmalıdır. Bu nedenle önce molekülün geometri optimizasyonu yapılmalıdır ya da programa molekülün optimize parametreleri girilmelidir. Frekans hesaplamalarında da geometri optimizasyonunda kullanılan metod ve baz seti kullanılmalıdır. Teorik olarak frekans hesaplaması yapılırken frekanslardaki anharmoniklik etkisi göz ardı edilir. Bu nedenle teorik frekanslar deneysel frekanslardan büyük çıkar. Teorik frekanslara deneysel frekansları uyuşturmak için teorik frekanslar düzeltme çarpanlarıyla yeniden düzenlenir. Frekansların düzenlenmesi birçok yöntemle

yapılabilir. Bunlardan biri en küçük kareler yöntemidir. Bu yöntemde deneysel frekanslar teorik frekanslarla uyuşturulur. Ardından

$$\lambda = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{v}_i^{teo} \bar{v}_i^{den}}{\sum_{i=1}^n \bar{v}_i^{teo}} \quad (3.54)$$

Hesaplanır. Burada  $\lambda$  düzeltme çarpanıdır ve n hesaplama yapılan titreşim frekansı sayısıdır.  $\lambda$  düzeltme çarpanı

$$\Delta = \sum_{i=1}^n (\bar{v}_i^{teo} - \bar{v}_i^{den})^2 \quad (3.55)$$

ifadesini en küçük yapan değerdir ve

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \lambda} = 0 \quad (3.56)$$

İfadesinden bulunur. Son olarak bulunan düzeltme çarpanı tüm teorik frekanslarla çarpılır (Katsyuba vd., 2002)

### 3.12 Geçiş Hali Teorisi

Geçiş hali kimyasal bir tepkimede tepken moleküllerini birleştirmek suretiyle karakterize edilen tepkenler ve ürünler arasında ara bir yapıdır. Bu yapı kararsız bir denge noktası olarak ta düşünülebilir. Geçiş Hali Teorisinde, bir tepkimedeki tepkenlerin ve geçiş hali yapısının termodinamik olarak dengede düşünülür. Kararlı moleküllerin geometrileri ve enerjileri deneysel olarak elde edilirken geçiş halleri sadece hesaplamalı yöntemler kullanılarak çalışılabilir. Bir tepkimenin geçiş hali yapısı bulunmadan önce tepkenlerin ve ürünlerin yapıları ayrı ayrı optimize edilir. Daha sonra bu optimize yapılar kullanarak tepkenler ve ürünler arasındaki atomik yönelmelere göre enerji değişimini veren potansiyel enerji yüzeyi (Potential Energy Surface, PEY) üzerinde tepkenler ve ürünler arasında başlangıç yapısı bulunur. Geçiş hali sistemin yapısının PEY üzerinde birinci derece saddle noktası bulunduğu meydana gelir. Geçiş halini tanımlamak için iki tane matematiksel ifade vardır. İnternal koordinatlara göre elektronik enerjinin tüm birinci türevleri sıfır olmalıdır ve ikinci türevlerinin biri negatif olmalı diğerleri ise pozitif olmalıdır (Garrett. ve Truhlar, 2005).

## Reaksiyon Yolu Çizimi

Geçiş yapısı optimizasyonunun başarılı bir şekilde tamamlanması, doğru geçiş yapısını, yani ilgilendiğimiz giren ve ürün moleküllerini birleştiren geçiş yapısını bulduğumuzu garanti etmez. Geçiş yapısının birleştirdiği minimumları belirlemenin bir yolu, sanal frekansa karşılık gelen normal modu incelemektir. Eğer doğru geçiş yapısını bulmuş isek, bu modun titreşim hareketleri ilgilendiğimiz reaksiyonun giren ve ürünlerini oluşturmaya meyillidir. Bazen bunu kestirmek zor olabilir. Bu durumda da giren ve ürün moleküllerinin, geçiş yapısı vasıtasıyla minimum enerjili bir yol üzerinden birleştirildiği reaksiyon yolu grafiğini çizmek daha kesin bir yoldur.

Bunun için verilen geçiş yapısı üzerinden, bir IRC hesabi yapmak gerekir. Bir IRC hesabı, potansiyel enerji yüzeyi (PEY) üzerindeki maksimum enerjili geçiş yapısından aşağı doğru adımlanan reaksiyon yolunu tanımlar. Bu hesaplama (IRC hesabı) bir eyer noktasından (TS) başlanır ve yolun her bir noktasında moleküler sistemin geometrisi optimize edilerek, geçiş yapısının her iki doğrultusundaki yol tespit edilir. Son olarak PEY üzerindeki iki minimum (giren ve ürün molekülleri), aralarındaki bir geçiş yapısı vasıtasıyla birleştirilerek bir IRC grafiği yani bir reaksiyon yolu elde edilmiş olur.

Bir kimyasal reaksiyonun teorik çalışmasında, reaksiyon yolu giren ve ürün moleküllerini geçiş yapısı vasıtasıyla birleştirir. Potansiyel enerji yüzeyindeki iki minimumun birden fazla reaksiyon yoluna sahip olabileceğine dikkat edilmelidir ki; bu yolların her biri farklı geçiş yapıları vasıtasıyla ilerler. Bu metotta (IRC) reaksiyon yolu, kütle merkezi koordinatlarında en düşük enerjili yol olarak düşünülebilir.

IRC hesaplamaları verilen bir geçiş yapısının, gerçekten beklediğimiz giren ve ürün moleküllerini mi birleştirdiğini doğrulamamıza izin verir. Bu gerçek doğrulandığında, giren moleküllerin ve geçiş yapısının enerjisi karşılaştırılarak reaksiyonların aktivasyon enerjilerini hesaplayabiliriz. IRC hesaplaması, reaksiyonun ilerleyişi için uygun bir tanımlama sağlayacağından, aynı zamanda varyasyonel durum teorisi ve reaksiyon yolu hamiltonienleri vasıtasıyla reaksiyon hızı hesaplarında da merkezi bir rol oynar (Foresman ve Frisch, 1996)

Bir IRC hesabında izlenecek yol şöyledir:

- Başlangıç geçiş yapısını optimize etmek.
- Optimize geçiş yapısı üzerinde frekans hesabı yapmak.

Frekans hesabını yapmadaki amacımız şunlardır:

- Elde ettiğimiz yapının gerçekten bir geçiş yapısı olduğunu doğrulama (bir sanal frekans vermeli).
- Geçiş yapısının sıfır nokta enerjisini belirleme.
- IRC hesabında ihtiyacımız olan kuvvet sabitlerini elde etme.

IRC hesabı tamamlandığında, artık elimizde giren moleküllerden geçiş yapısı ve ürün moleküllerine uzanan bir reaksiyon yolu grafiği vardır. Böylelikle reaksiyon mekanizmalarının aktivasyon enerjisi hesaplamak mümkündür (Eryılmaz, 2007).

### **3.12 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi**

Son yıllarda, yoğunluk fonksiyonel teori (Density Functional Theory, DFT) üzerine dayanan metotlar oldukça popüler olmuştur. En iyi DFT metotları, HF teoriden çok daha doğru sonuçlar verir. Alışılmış korelasyon yöntemlerinden daha az bilgisayar gücü gerektirir. Bu metod diğer ab initio yöntemlere kıyasla daha kısa sürede hesaplama yaptığından çok fazla atoma sahip sistemlerde yaygın olarak tercih edilmektedir. Yöntemin adındaki yoğunluk elektron yoğunluğunu ifade eder. Dolayısıyla, DFT yöntemleri tanımlanabilir her büyüklüğün elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olması gerektiği üzerine işlemektedir (Foresman ve Frisch, 1996; Frisch vd., 2000; Dorsett ve White, 2000). DFT yöntemleri bir çok bakımdan ab-initio yöntemlere benzerlik gösterir. DFT yöntemleri elektron korelasyon etkilerini içerdiğinden, yani bir moleküler sistemde elektronlar arasındaki etkileşimleri de göz önüne aldıklarından daha caziptirler. Fakat, günümüzde yaygın olarak kullanılan yöntemler ab-initio ve DFT yöntemlerinin birleştirilmesinden yapılan, karma baz setleri taşıyan ve hibrit fonksiyonları kullanan DFT-hibrit yöntemlerdir. Örneğin, B3LYP yöntemi Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonunu ve Becke tipi 3 parametrelili DFT kullanmaktadır (Becke, 1993).

Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır (Kurt 2003).

### 3.13 Basis Set (Temel Kümeler)

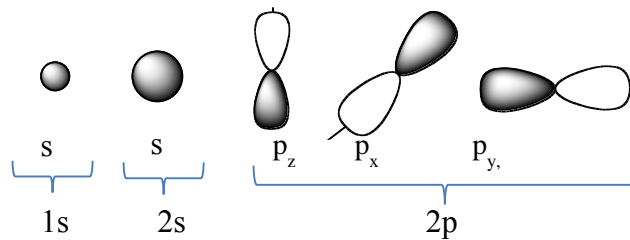
Teorik bir hesaplama, bir teorik model ve bir temel set kombinasyonundan oluşur. Kullanılan her bir model ve temel set çifti Schrödinger eşitliğine farklı bir yaklaşımı temsil eder. Bir baz seti moleküldeki moleküler orbitallerin matematiksel bir temsili olup, her bir elektronun özel bir bölgeye sınırlandırılması olarak açıklanır (Foresman ve Frisch, 1996)

Her bir temel setin nasıl okunacağını anlamak önemlidir. Örneğin 6-311G\* temel setini ele alalım. Burada 6, 6 gaussian primitifinin s-kabuğunu hesaplamak için kullanıldığını, 3 her bir sp kabuğu için GTO sayısını ve her bir 1, diğer iki sp kabukları için GTO ların sayısını ve \* d kabuğunun göz önünde bulundurulduğunu gösterir. Diffuse fonksiyonun dâhil edilmesi temel set göstergesine bir + işareti ilave edilerek gösterilir.

Kullanılmakta olan tüm baz setleri aşağıdaki gibidir.

Minimal Temel Setler: Bu baz setleri her bir atom için ihtiyaç duyulan minimum sayıda baz fonksiyonu ve sabit büyüklükte atomik orbital tipini kullanırlar. Örneğin, bu baz seti karbon atomu için 5 fonksiyon kullanır

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



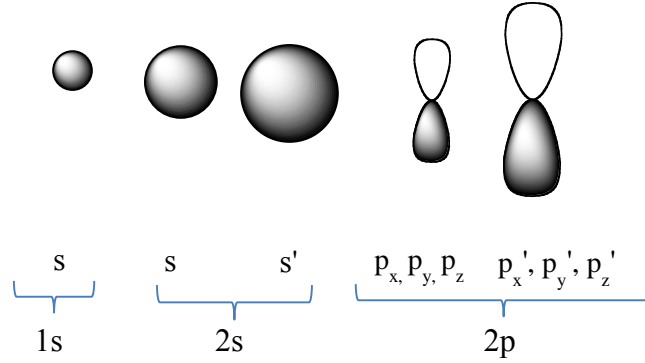
Minimal taban kümenin iki eksikliği vardır.

Birincisi bütün taban fonksiyonlarının ya tek başına küresel (s fonksiyonu) ya da toplamının (p fonksiyonları) küresel tanımlamasıdır.

İkinci eksikliği molekülde bağlar arasındaki elektron dağılımını tanımlamada yetersiz olmasıdır. Bunun nedeni taban fonksiyonların atom merkezli olmasından kaynaklanmaktadır. Taban fonksiyonlar için başka açık yerleştirme yoktur. Bununla beraber taban fonksiyonlar için atom merkezli yerleşmelerin seçimi bağlar arasında elektron dağılımını tanımlamak için onların esnekliğini sınırlar.

Split valans temel setler: Bu setler ise minimal temel setlerden farklı olarak bir atomun değerlik orbitallerinin sayısı kadar temel fonksiyonu hesaba katar. Dolayısıyla minimal taban kümenin birinci eksikliği, valans taban fonksiyonları için iki küme oluşturarak giderilebilir. Örneğin karbon atomu için 3-21G baz seti 9 fonksiyon kullanmaktadır

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



Split valans temel setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirir fakat şeklini değiştirmez. Burada ' işaretli ve işaretli orbitallerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G temel setleri minimal setlerdir.

Benzer şekilde 6-311G gibi triple split valance temel setler de valans orbitallerinin her biri için üç temel fonksiyonun tanımlandığını ifade eder. Böyle temel setler elektron korelasyon metotlarında, elektronlar arasındaki etkileşimlerin tanımlanmasında yararlıdır.

Temel setler atomik orbitaller için tanımlanmıştır. Fakat molekülleri oluşturan atomların atomik orbitallerinde büyüklük şekil ve yük bakımından önemli değişiklikler olur. Bu da özel tanımlamaları gerektirir. Bunun için temel sete polarize ve difüz fonksiyonlar eklenerek genişletilmiş temel set oluşturulur. Geliştirilmiş temel setler molekülün yüksek dereceden orbitallerini hesaba katarak, moleküler yük dağılımındaki, komşu atomların etkileşmesinden kaynaklanan şekil ve boyut değişikliklerini tanımlar (Davidson, E. R. ve Feller, 1986; Hehre vd., 1986; Schaefer 1972).

Polarize fonksiyonlar: Atomlar birbirine yaklaştığında diğer çekirdeklerin etkisiyle elektronik yoğunluk bozulur. Yük dağılımının yeniden yapılanması kutuplanma etkisine sebep olur. Bunu giderebilmek için eklenen temel fonksiyonlara polarize fonksiyonlar denir.

Bu temel setler ağır atomlara (C, N, O,...) d-fonksiyonlarını (orbitalini), geçiş metallerine f-fonksiyonlarını (orbitalini) ve bir kısmı da hidrojen atomlarına p-fonksiyonlarını (orbitalini) ilave ederek minimum taban kümenin ikinci eksikliği giderilir.

Bölünen valans taban kümeleri, orbitalin boyutunun değişmesine izin verir, fakat şekli değişmez. Polarize taban kümeleri ise; her bir atomun tanımına, temel durum için gerekli olan açıl momentumu olan orbitalleri ilave ederek bu sınırlamayı kaldırır.

6-31G(d) baz seti polarize bir baz setidir. Örneğin, bu baz seti karbon atomu için 15 fonksiyon kullanır (1s, 2s, 3s, 2p, 3p, 3d). 6-31G\* şeklinde de tanımlanan bu baz seti orta büyüklükte sistemler için çok yaygın kullanılmaktadır. Yaygın kullanılan diğer bir polarize baz seti ise 6-31G\*\* olarak ifade edilen 6-31G(d,p) baz setidir. Bu baz seti ağır atomlara d, hidrojen atomlarına ise p-tipi fonksiyonlar ekler ve özellikle hidrojen atomunun köprü atom olduğu sistemlerde iyi sonuçlar verir.

Diffuse fonksiyonlar: Uyarılmış ve iyonik moleküllerde elektron yoğunluğu molekülün temel durumuna göre daha dağınıktır. Bu durumu matematiksel olarak modellemek için dağınık fonksiyonlar (difüze) kullanılır. Temel setlere eklenen bu fonksiyonlara difüze fonksiyonları denir.

Moleküler bağa iştirak etmemiş elektron çiftleri içeren moleküller, anyonlar, uyarılmış seviyedeki sistemler gibi durumlarda diffuse fonksiyonların dahil edilmesi, yörüngelerin uzayda daha geniş bir bölge işgal etmelerini sağlar.

Diffuse fonksiyonlarının dahil edilmesi '+' veya '++' işaretleriyle olur. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için '+' işareti, hem ağır atomlar hem hidrojen atomları için '++' işareti ile gösterilir. 6-31+G ve 6-31++G baz kümeleri örnek olarak verilebilir (Davidson ve Feller, 1986; Hehre vd., 1986; Schaefer, 1972; Levine, 1991; Frisch vd., 1998).

**Çizelge 3.2.** Gaussian programında kullanılan temel setlerin bazıları

Temel set	Tanımı
ST0-3G	Minimal bir temel settir ve büyük sistemler için nicel sonuçların elde edilmesinde kullanılır.
6-31 G(d) veya 6-31 G*	Polarize bir temel settir. Ağır atomlara d-fonksiyonlarının eklendiğini belirtir.
6-31 (d,p) veya 6-31 G**	Polarize bir temel settir. Ağır atomlara d-fonksiyonlarını eklemenin dışında hidrojen atomlarına p-fonksiyonlarını eklendiğini belirtir.
6-31+G(d)	6-31 G(d) temel setine diffuse fonksiyonların ilave edildiğini belirtir.
6-31++G(d)	Ağır atomlara diffuse fonksiyonları eklemenin dışında hidrojen atomlarına diffuse 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 diffuse fonksiyonlarını ekler.
6-311+G(2d,p)	Diffuse fonksiyonlarla birlikte ağır atomlara 2 tane d-fonksiyonun ve hidrojen atomlarına 1 tane p-fonksiyonunun ilave edildiğini belirtir.
6-311+G(2df,2p)	Diffuse fonksiyonlarla birlikte ağır atomlara 2 tane d fonksiyonu ve 1 tane f fonksiyonunun eklendiğini, hidrojen atomlarına ise 2 tane p-fonksiyonunun ilave edildiğini belirtir.

(Dimoglo A ve Kandemirli F., 2005) .

## BÖLÜM İV

### ANALİZ VE BULGULAR

#### 4.1 3-Metoksifenil Tiyosemikarbazidin sentezi

5 mmol (0,828 gr) hidrazin hidratın 10 ml metanoldeki buz banyosundaki süspansiyonuna 5 mmol 3-metoksi fenil isotiyosiyanatın 20 ml metanoldeki süspansiyonu, devamlı karıştırılarak damla damla ilave edildi. Buz banyosu içinde karışan karışım 1-2 saat bekletilerek reaksiyonun tamamlanması sağlandı. Karışım bir gece kendi haline bırakıldı. Beyaz ürün elde edildi.

#### 4.2 1-(isatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon sentezi (H<sub>2</sub>I3MFT)

3,5 mmol (0,515 gr) isatin 20 mL metanolde çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Karışan çözeltiye 3,5 mmol (0,690 gr) 3-metoksi fenil-3-tiyosemikarbazitin 20 ml metanoldeki süspansiyonu eklendi ve karıştırma işlemi yapıldı. Ortama 2-3 damla dumanlı sülfürik asit ilave edildi ve 3-6 saat geri soğutucu altında su banyosunda reflux edildi. Sarı katı ürün elde edildi. (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S) (e.n:211,1°C) (%verim: 92,2) (M<sub>A</sub>=326,374 g/mol), IR(cm<sup>-1</sup>): 3242, 3176, 3151(NH), 1690 (C=O), 1619(C=N), 793(C=S), (Hesapl. % C:58,88, % H:4,323, % N:17,16, % S:9,823, Bul. % C:58,32, % H:4,241, % N:16,52, % S:10,06 Sentezlenen molekülün 6-311G(d,p) ve 6-311G(2d,2p) temel setleri kullanılarak Şekil 4.1'de Reaktant, geçiş durumları, ara durum ve ürünlerin optimize yapıları, Çizelge 4.1'de reaksiyon mekanizmasında bağ uzunluğu değişimi, Çizelge 4.2'de reaksiyon mekanizmasında Mulliken yükleri değişimi, Şekil 4.4'de IRC boyunca toplam enerji değişimi, Şekil 4.7'de molekülün modellenen kristal yapısı ve atom numaraları, Şekil 4.8, Şekil 4.9'da sırasıyla ref. 1'den alınan deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de sırasıyla hesaplanan Mulliken yük yoğunluğunun atomlar üzerine dağılımı ve karşılaştırılması, Çizelge 4.6'da hesaplanan elektronik yapı parametreleri, Şekil 4.25'de HOMO ve LUMO orbitallerine yakın 4 molekül orbitalin (MO) enerjileri, Şekil 4.26'da hesaplanan a) HOMO, b) LUMO gösterimleri ve enerji değerleri, Şekil 4.31'de toplam yüzey elektron yoğunlukları, Çizelge 4.7'de IR işaretlemeleri, Çizelge 4.13'de, deneysel ve hesaplanan UV-visible spektrum değerleri Çizelge 4.15'de atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri ve Çizelge 4.16'da NBO verici-alıcı etkileşimleri verildi.

### 4.3 1-(5'-floroisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon sentezi (H<sub>2</sub>5FI3MFT)

1,5 mmol (0,253 gr) floroisatin 15 mL metanolde çözüneneye kadar manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Karışan çözeltiye 1,5 mmol (0,296 gr) 3-metoksi fenil-3-tiyosemikarbazitin 15 ml metanoldeki süspansiyonu eklendi ve karıştırma işlemi yapıldı. Ortama 2-3 damla dumanlı sülfürik asit ilave edildi ve 3-6 saat geri soğutucu altında su banyosunda reflux edildi. Ürün süzüldü, etanol ve eterle yıkandı ve ürün desikatörde kurutuldu. Turucu katı ürün elde edildi. (C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>SF) (% verim: 90,5) (M<sub>A</sub>=344,364 g/mol), **IR**(cm<sup>-1</sup>):3305, 3252, 3121(NH), 1692 (C=O), 1597(C=N), 800(C=S), **<sup>1</sup>H-NMR**(DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 3,78(s, 3H, fenil-C<sub>33</sub>-H), 6,85(dt, 1H, fenil-C<sub>2</sub>-H), 6,94(t, 1H, fenil-C<sub>14</sub>-H), 7,18(dt, 1H, fenil-C<sub>3</sub>-H), 7,22(t, 1H, fenil-C<sub>1</sub>-H), 7,28(dt, 1H, indol-C<sub>11</sub>-H), 7,34(dd, 1H, indol-C<sub>4</sub>-H), 7,64(dd, 1H, indol-C<sub>17</sub>-H), 10,79(s, 1H, N<sub>19</sub>-H), 11,25(s, 1H, N<sub>20</sub>-H), 12,68(s, 1H, indol-NH) **<sup>1</sup>C-NMR**(DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 176,50(S=C<sub>16</sub>), 163,25(O=C<sub>12</sub>), 159,81(indol-C<sub>5</sub>), 157,57(fenil-C<sub>8</sub>), 139,84(indol-C<sub>10</sub>), 139,22(fenil-C<sub>13</sub>), 132,15(indol-C<sub>18</sub>), 129,64(fenil-C<sub>1</sub>), 121,85(indol-C<sub>17</sub>), 118,07(indol-C<sub>15</sub>), 117,95(fenil-C<sub>3</sub>), 112,68(indol-C<sub>11</sub>), 112,39(fenil-C<sub>2</sub>), 110,34(fenil-C<sub>14</sub>), 108,70(indol-C<sub>4</sub>), 55,73(fenil-O<sub>32</sub>-C<sub>33</sub>) (Hesapl. % C: 55,80, % H: 3,80, % N: 16,26, % S: 9,309, Bul. % C: 55,84, % H: 3,377, % N: 16,14, % S: 9,802 Sentezlenen molekülün 6-311G(d,p) ve 6-311G(2d,2p) temel setleri kullanılarak Şekil 4.2'de Reaktant, geçiş durumları, ara durum ve ürünlerin optimize edilmiş yapıları, Çizelge 4.1'de reaksiyon mekanizmasında Bağ uzunluğu değişimi, Çizelge 4.2'de reaksiyon mekanizmasında Mulliken yükleri değişimi, Şekil 4.5'de IRC boyunca toplam enerji değişimi, Şekil 4.10'de moleküller arası etkileşime maruz kalan atomların modellenen kristal yapısı ve atom numara, Şekil 4.11, Şekil 4.12'de sırasıyla hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları, Şekil 4.21'da hesaplanan Mulliken yük yoğunluğunun atomlar üzerine dağılımı, Şekil 4.22'de Mulliken yüklerinin karşılaştırılması, Çizelge 4.6'da hesaplanan elektronik yapı parametre değerleri, Şekil 4.27'de HOMO ve LUMO orbitallerine yakın 4 moleküler orbitalin (MO) enerjileri, Şekil 4.28'de hesaplanan a) HOMO, b) LUMO gösterimleri ve enerji değerleri, Şekil 4.31'de toplam yüzey elektron yoğunlukları, Çizelge 4.8'de IR işaretlemeleri, Çizelge 4.13'de TDB3LYP/6-311G(2d,2p) seviyesinde hesaplanan UV-visible spektrum değerleri (nm), uyarılma enerjileri, (eV), 0,10 değeri üzerindeki salınım kuvvetleri f (au) ve bant boşluğu üzerindeki tüm geçişleri, Çizelge 4.17'de moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri ve Çizelge 4.18'de NBO verici-alıcı etkileşimleri verildi.

#### 4.4 1-(5'-metoksiisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon sentezi (H<sub>2</sub>5MI3MFT)

2 mmol (0,361 gr) isatin 30 mL metanolde çözüne kadar manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Karışan çözeltiye 3,5 mmol (0,394 gr) 3-metoksi fenil-3-tiyosemikarbazitin 20 ml metanoldeki süspansiyonu eklendi ve karıştırma işlemi yapıldı. Ortama 2-3 damla dumanlı sülfürik asit ilave edildi ve 3-6 saat geri soğutucu altında su banyosunda reflux edildi. Ürün süzüldü, etanol ve eterle yıkandı ve ürün desikatörde kurutuldu. Kırmızı katı ürün elde edildi. (C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S) (% verim: 71,7) (M<sub>A</sub>=356,4 g/mol), **IR**(cm<sup>-1</sup>):3275, 3237, 3227(NH), 1692 (C=O), 1599(C=N), 796(C=S), **<sup>1</sup>H-NMR**(DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 3,76(s, 3H, fenil-C<sub>33</sub>-H), 3,77(s, 3H, indol-C<sub>38</sub>-H), 6,84(d, 1H, fenil-C<sub>2</sub>-H), 6,86(s, 1H, indol-C<sub>4</sub>-H), 6,95(dd, 1H, indol-C<sub>11</sub>-H), 7,21(t, 1H, fenil-C<sub>14</sub>-H), 7,27(t, 1H, fenil-C<sub>3</sub>-H), 7,33(t, 1H, fenil-C<sub>1</sub>-H), 7,42(d, 1H, indol-C<sub>17</sub>-H), 10,74(s, 1H, N<sub>19</sub>-H), 11,06(s, 1H, N<sub>20</sub>-H), 12,79(s, 1H, indol-NH) **<sup>1</sup>C-NMR**(DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 176,61(S=C<sub>16</sub>), 163,29(O=C<sub>12</sub>), 159,69(fenil-C<sub>8</sub>), 155,82(indol-C<sub>5</sub>), 139,96(indol-C<sub>10</sub>), 136,68(fenil-C<sub>13</sub>), 133,02(indol-C<sub>18</sub>), 129,61(fenil-C<sub>1</sub>), 121,17(indol-C<sub>17</sub>), 118,21(fenil-C<sub>3</sub>), 117,97(indol-C<sub>15</sub>), 112,30(fenil-C<sub>2</sub>), 112,13(indol-C<sub>11</sub>), 111,77(fenil-C<sub>14</sub>), 107,24(indol-C<sub>4</sub>), 56,15(indol-O<sub>37</sub>-C<sub>38</sub>), 55,72(fenil-O<sub>32</sub>-C<sub>33</sub>) (Hesapl. % C: 57,29, % H: 4,52, % N: 15,72, % S: 8,99, Bul. % C: 57,21, % H: 4,705, % N: 15,55, % S: 9,31 Sentezlenen molekülün 6-311G(d,p) ve 6-311G(2d,2p) temel setleri kullanılarak Şekil 4.3'de Reaktant, geçiş durumları, ara durum ve ürünlerin optimize edilmiş yapıları, Çizelge 4.1'de reaksiyon mekanizmasında Bağ uzunluğu değişimi, Çizelge 4.2'de reaksiyon mekanizmasında Mulliken yükleri değişimi, Şekil 4.6'de IRC boyunca toplam enerji değişimi, Şekil 4.13'de moleküller arası etkileşime maruz kalan atomların modellenen kristal yapısı ve atom numara, Şekil 4.14, Şekil 4.15'de sırasıyla hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları, Şekil 4.23'de hesaplanan Mulliken yük yoğunluğunun atomlar üzerine dağılımı, Şekil 4.24'de Mulliken yüklerinin karşılaştırılması, Çizelge 4.6'da hesaplanan elektronik yapı parametre değerleri, Şekil 4.29'da HOMO ve LUMO orbitallerine yakın 4 moleküler orbitalin (MO) enerjileri, Şekil 4.30'da hesaplanan a) HOMO, b) LUMO gösterimleri ve enerji değerleri, Çizelge 4.9'da IR işaretlemeleri, Çizelge 4.13'de TDB3LYP/6-311G(2d,2p) seviyesinde hesaplanan UV-visible spektrum değerleri (nm), uyarılma enerjileri, (eV), 0,10 değeri üzerindeki salınım kuvvetleri f (au) ve bant boşluğu üzerindeki tüm geçişleri, Çizelge 4.19'de moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri ve Çizelge 4.20'da NBO verici-alıcı etkileşimleri verildi.

#### 4.5 Bis(1-(isatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon) çinko(II) Sentezi

##### Zn[HI3MFT]<sub>2</sub>

1 mmol (0,326g) I3MFTH<sub>2</sub>, 20 mL metanolde 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0,5 mmol (0,1097g) çinko(II) asetat.2 hidratin 15 mL metanoldeki çözeltisi damla damla eklendi ve 6-9 saat su banyosunda refluks edildi. Ürün reaksiyon ortamında çöktü ve koyu turuncu renkli katı önce süzüldü, sora etanol ve eterle yıkandı ve ürün desikatörde kurutuldu. Sarı katı ürün elde edildi.

(Zn(C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>) (% verim: 73,2) (M<sub>A</sub>=650,732 g/mol), **IR**(cm<sup>-1</sup>):3248, 3129 (NH), 1684 (C=O), 1600(C=N), 780(C=S), **<sup>1</sup>H-NMR**(DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 3,77(s, 3H, fenil-C<sub>34</sub>-H), 6,74(m, 1H, fenil-C<sub>2</sub>-H), 7,01(d, 1H, fenil-C<sub>14</sub>-H), 7,07(t, 1H, fenil-C<sub>3</sub>-H), 7,36(m, 1H, fenil-C<sub>1</sub>-H), 7,38(m, 1H, indol-C<sub>11</sub>-H), 7,31(t, 1H, indol-C<sub>5</sub>-H), 7,29(d, 1H, indol-C<sub>4</sub>-H), 10,16(m, 1H, N<sub>19</sub>-H), 11,02(s, 1H, indol-NH) **<sup>1</sup>C-NMR**(DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 166,77(S=C<sub>16</sub>), 158,86(O=C<sub>12</sub>), (Hesapl. % C: 55,80, % H: 3,80, % N: 16,26, % S: 9,309, Bul. % C: 55,84, % H: 3,377, % N: 16,14, % S: 9,802

Sentezlenen molekülün 6-31G(2d,2p) temel seti kullanılarak hesaplanan moleküller arası etkileşime maruz kalan atomların modellenen kristal yapısı ve atom numaraları Şekil 4.16'da, hesaplanan bağ uzunlukları (Å) Çizelge 4.3'de, hesaplanan bağ açıları Çizelge 4.4'de, hesaplanan Mulliken yüklerinin karşılaştırılması Çizelge 4.5'de, hesaplanan elektronik yapı parametre değerleri Çizelge 4.6'da, hesaplanan toplam yüzey elektron yoğunlukları Şekil 4.31'de, IR işaretlemeleri Çizelge 4.10'da, TDB3LYP/6-31G(2d,2p) seviyesinde hesaplanan UV-visible spektrum değerleri (nm), uyarılma enerjileri, (eV), 0,10 üzerindeki salınım kuvvetleri (f) ve bant boşluğu üzerindeki tüm geçişleri Çizelge 4.14'de, moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri Çizelge 4.21'de, NBO verici-alıcı etkileşimleri verildi Çizelge 4.22'de verildi.

#### 4.6 Bis(1-(5'-floroisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon) çinko(II) Sentezi Zn [H5FI3MFT]<sub>2</sub>

1 mmol (0,344g) 5FI3MFTH<sub>2</sub>, 20 mL metanolde 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0,5 mmol (0,1097g) çinko(II) asetat.2 hidratın 15 mL metanoldeki çözeltisi damla damla eklendi ve 6-9 saat su banyosunda refluks edildi. Ürün reaksiyon ortamında çöktü ve koyu turuncu renkli katı önce süzüldü, sora etanol ve eterle yıkandı ve ürün desikatörde kurutuldu. Turuncu katı ürün elde edildi.

(Zn(C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>SF)<sub>2</sub>) (% verim: 77,1) (M<sub>A</sub>=686,712 g/mol), **IR**(cm<sup>-1</sup>):3336, 3229(NH), 1690 (C=O), 1590(C=N), 837(C=S), **<sup>1</sup>H-NMR**(DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 3,76(s, 3H, fenil-C<sub>33</sub>-H), 6,78(t, 1H, fenil-C<sub>2</sub>-H), 7,00(t, 1H, fenil-C<sub>14</sub>-H), 7,17(m, 1H, fenil-C<sub>3</sub>-H), 7,22(s, 1H, fenil-C<sub>1</sub>-H), 7,30(t, 1H, , indol-C<sub>11</sub>-H), 7,36(s, 1H, indol-C<sub>4</sub>-H), 7,86(s, 1H, indol-C<sub>17</sub>-H), 10,82(s, 1H, N<sub>19</sub>-H), 11,01(s, 1H, indol-NH) **<sup>1</sup>C-NMR**(DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 166,94(S=C<sub>16</sub>), 159,84(O=C<sub>12</sub>), 157,44(indol-C<sub>5</sub>), 157,44(fenil-C<sub>8</sub>), 140,75(indol-C<sub>10</sub>), 140,75(fenil-C<sub>13</sub>), 138,73(indol-C<sub>18</sub>), 129,73(fenil-C<sub>1</sub>), 117,90(indol-C<sub>17</sub>), 115,71(indol-C<sub>15</sub>), 115,71(fenil-C<sub>3</sub>), 112,68(indol-C<sub>11</sub>), 112,21(fenil-C<sub>2</sub>), 110,42(fenil-C<sub>14</sub>), 109,59(indol-C<sub>4</sub>), 55,6(fenil-O<sub>32</sub>-C<sub>33</sub>) (Hesapl. % C:55,96, % H:3,52, % N:16,31, % S: 9,33, Bul. % C: 53,66, % H:3,133, % N:14,7, % S:8,786

Sentezlenen molekülün 6-31G(2d,2p) temel seti kullanılarak hesaplanan moleküller arası etkileşime maruz kalan atomların modellenen kristal yapısı ve atom numaraları Şekil 4.17'de, hesaplanan bağ uzunlukları Çizelge 4.3'de, hesaplanan bağ açıları Çizelge 4.4'de, hesaplanan Mulliken yüklerinin karşılaştırılması Çizelge 4.5'de, hesaplanan elektronik yapı parametre değerleri Çizelge 4.6'da, hesaplanan toplam yüzey elektron yoğunlukları Şekil 4.31'de, IR işaretlemeleri Çizelge 4.11'de, TDB3LYP/6-31G(2d,2p) seviyesinde hesaplanan UV-visible spektrum değerleri (nm), uyarılma enerjileri, (eV), 0,10 üzerindeki salınım kuvvetleri (f) ve bant boşluğu üzerindeki tüm geçişleri Çizelge 4.14'de, moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri Çizelge 4.23'de, NBO verici-alıcı etkileşimleri Çizelge 4.24'de verildi.

#### 4.7 Bis(1-(5'-metoksiisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon) çinko(II)

##### Sentezi $Zn[5MI3MFTH]_2$

1 mmol (0,361g) 5MI3MFTH<sub>2</sub>, 20 mL metanolde 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0,5 mmol (0,1097g) çinko(II) asetat.2 hidratin 15 mL metanoldeki çözeltisi damla damla eklendi ve 6-9 saat su banyosunda refluks edildi. Ürün reaksiyon ortamında çöktü ve koyu turuncu renkli katı önce süzüldü, sora etanol ve eterle yıkandı ve ürün desikatörde kurutuldu. Kırmızı katı ürün elde edildi.

( $Zn(C_{15}H_{16}N_4O_3S)_2$ ) (% verim: 77,2) ( $M_A=710,784$  g/mol), **IR**( $cm^{-1}$ ):3202, 3177(NH), 1690 (C=O), 1588(C=N), 830(C=S), **<sup>1</sup>H-NMR**(DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 3,67(s, 3H, fenil-C<sub>33</sub>-H), 3,74(s, 3H, indol-C<sub>38</sub>-H), 6,71(m, 1H, fenil-C<sub>2</sub>-H), 6,73(d, 1H, indol-C<sub>4</sub>-H), 6,93(m, 1H, indol-C<sub>11</sub>-H), 7,25(s, 1H, fenil-C<sub>14</sub>-H), 7,28(t, 1H, fenil-C<sub>3</sub>-H), 7,33(s, 1H, fenil-C<sub>1</sub>-H), 7,70(s, 1H, indol-C<sub>17</sub>-H), 10,59(s, 1H, N<sub>19</sub>-H), 10,83(s, 1H, indol-NH) **<sup>13</sup>C-NMR**(DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 166,95(S=C<sub>16</sub>), 159,84(O=C<sub>12</sub>), 155,80(fenil-C<sub>8</sub>), 155,80(indol-C<sub>5</sub>), 141,08(indol-C<sub>10</sub>), 141,08(fenil-C<sub>13</sub>), 136,40(indol-C<sub>18</sub>), 129,74(fenil-C<sub>1</sub>), 117,67(indol-C<sub>17</sub>), 115,49(fenil-C<sub>3</sub>), 115,49(indol-C<sub>15</sub>), 112,39(fenil-C<sub>2</sub>), 112,39(indol-C<sub>11</sub>), 110,00(fenil-C<sub>14</sub>), 109,20(indol-C<sub>4</sub>), 56,02(indol-O<sub>37</sub>-C<sub>38</sub>), 55,52 (fenil-O<sub>32</sub>-C<sub>33</sub>) (Hesapl. % C: 57,45, % H:4,25, % N: 15,76, % S: 9,02, Bul. % C: 53,66, % H: 3,133, % N: 14,7, % S: 8,786

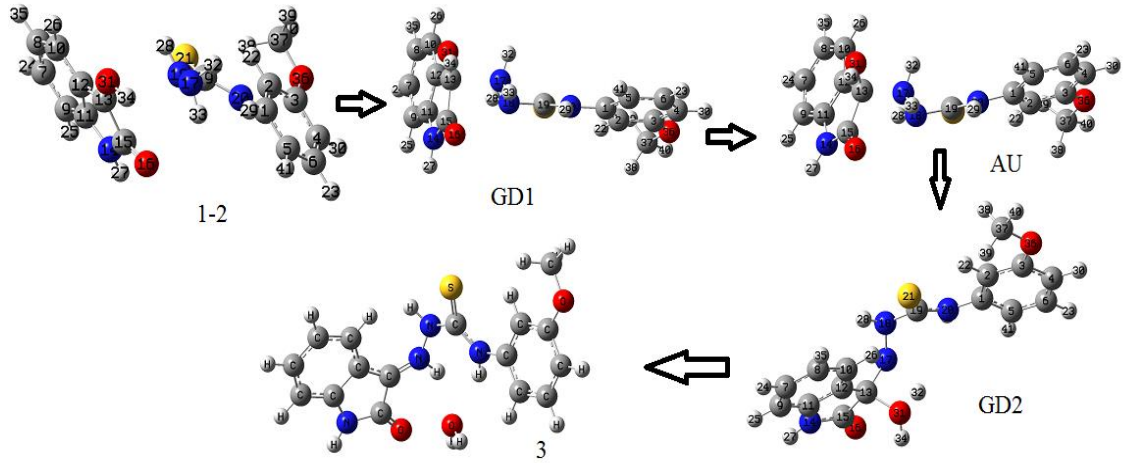
Sentezlenen molekülün 6-31G(2d,2p) temel seti kullanılarak hesaplanan moleküller arası etkileşime maruz kalan atomların modellenen kristal yapısı ve atom numaraları Şekil 4.18'de, hesaplanan bağ uzunlukları Çizelge 4.3'de, hesaplanan bağ açıları Çizelge 4.4'de, hesaplanan Mulliken yüklerinin karşılaştırılması Çizelge 4.5'de, hesaplanan elektronik yapı parametre değerleri Çizelge 4.6'da, IR işaretlemeleri Çizelge 4.12'de, TDB3LYP/6-31G(2d,2p) seviyesinde hesaplanan UV-visible spektrum değerleri (nm), uyarılma enerjileri, (eV), 0,10 üzerindeki salınım kuvvetleri (f) ve bant boşluğu üzerindeki tüm geçişleri Çizelge 4.14'de, moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri Çizelge 4.25'de, NBO verici-alıcı etkileşimleri Çizelge 4.26'de verildi.

## 4.8 Hesapsal Yöntem

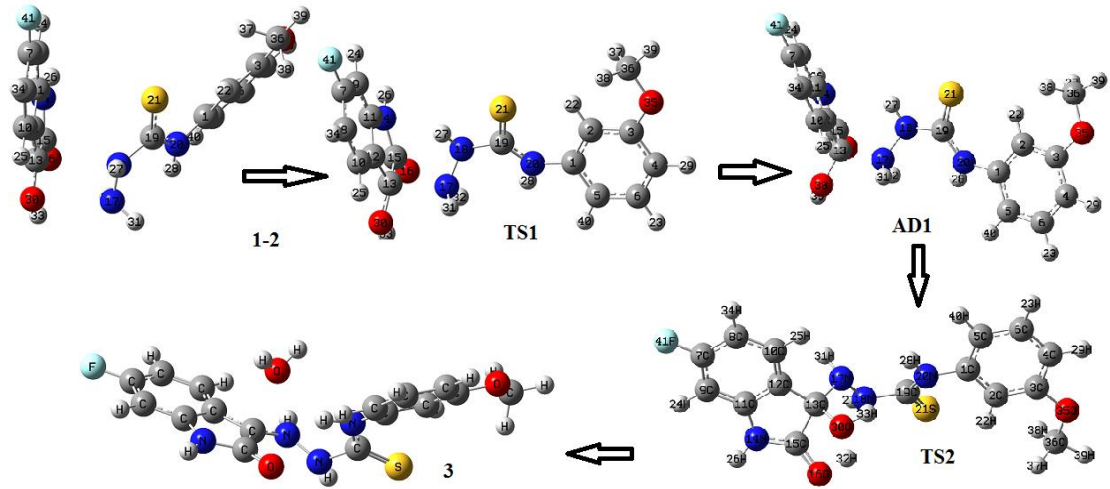
Sentezlene ligant ve kompleks moleküllerin, üç boyuttaki yaklaşık geometrisi GaussView programında çizilerek GAUSSIAN 09 paket programında giriş verileri olarak kullanıldı. Bu program yardımıyla molekülün kararlı haldeki (enerji optimizasyonu yapılmış haldeki) , bağ uzunlukları, bağ açıları, Mulliken yükleri, elektronik yapı parametre, titreşim frekanslarını, TDB3LYP/6-311G(2d,2p) seviyesinde hesaplanan UV-visible spektrum değerleri (nm), uyarılma enerjileri, (ev), 0,10 değeri üzerindeki salınım kuvvetleri f (au) ve bant boşluğu üzerindeki tüm geçişleri, moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri ve NBO analizi, Yoğunluk Fonksiyon Teorisi B3LYP fonksiyoneli kullanılarak hesaplandı. Hesaplamada B3LYP fonksiyoneli ve 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p), 6-31G(2d,2p) temel setleri kullanıldı. Reaksiyon mekanizması yarı deneysel metotlardan olan AM1 (Austin Model) ile incelendi.

### 4.8.1 Ligant moleküllerinin reaksiyon mekanizmasının teorik incelenmesi

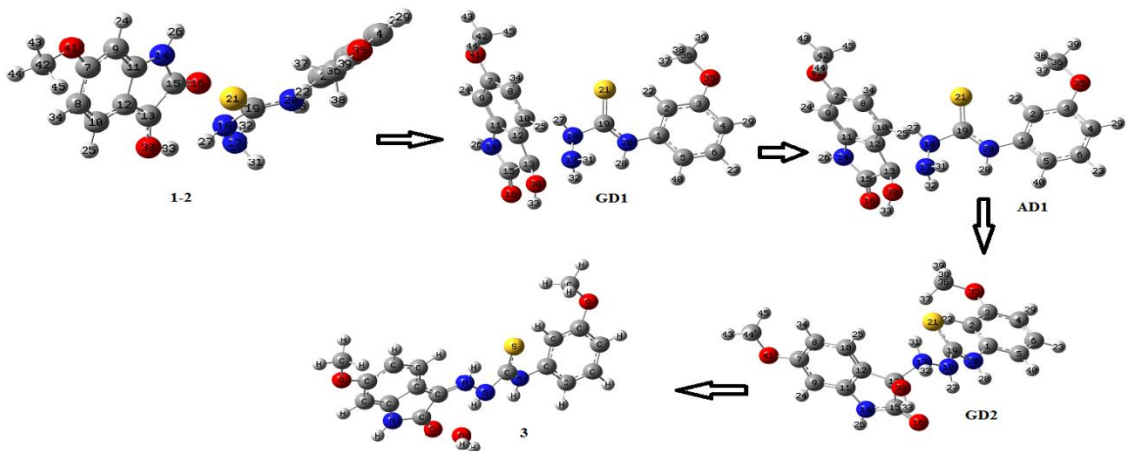
Sentezlenen ligantların bağ açıları, bağ uzunlukları ve yüklerinin hesaplanması bilgisayar ortamında Gaussian G03W paket programında yapıldı. Reaksiyon mekanizmasını incelenmesinde 1-(isatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülü için isatinin protonlanmış yapısından, 1-(5'-floroisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülü için 5-floro isatinin protonlanmış yapısından ve 1-(5'-metoksisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülü için 5-metoksi isatinin protonlanmış yapısından başlanmış olup elde edilen ürünün protonlanmış şekline kadar devam edilmiştir. Reaksiyon mekanizması yarı deneysel metotlardan olan AM1 (Austin Model) ile incelenmiştir. 1-(isatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülü için Şekil.4.1'de 1-(5'-floroisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülü için Şekil.4.2'de ve 1-(5'-metoksisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülü için Şekil.4.3'de başlangıç maddelerinin, geçiş durumunun (GD), ara ürünlerin (AD) ve ürünleri oluşturan atomların uzaysal düzenlenmesi verilmiştir. Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de ise AM1 ile hesaplanan 1a-2, GD1, AD1, GD2, 3b moleküllerinin bağ uzunlukları ve Mulliken yükleri verilmiştir.



Şekil 4.1. H<sub>2</sub>I<sub>3</sub>MFT molekülü için Reaktant, geçiş durumları, ara durum ve ürünlerin optimize yapıları



Şekil 4.2. H<sub>2</sub>5FI<sub>3</sub>MFT molekülü için Reaktant, geçiş durumları, ara durum ve ürünlerin optimize yapıları



Şekil 4.3. H<sub>2</sub>5MI<sub>3</sub>MFT molekülü için Reaktant, geçiş durumları, ara durum ve ürünlerin optimize yapıları

**Çizelge 4.1.** Ligant moleküllerinin reaksiyon mekanizmasında bağ uzunluğu değişimi

Atomlar	1-2	GD1	AU	GD2	<b>H<sub>2</sub>I3MFT+H<sub>2</sub></b>
	<b>H<sub>2</sub>I3MFT /Bağ uzunluğu</b>				
C15-O16	1,226	1,228	1,230	1,232	1,228
C15-C13	1,552	1,561	1,589	1,584	1,562
C15-N14	1,407	1,391	1,393	1,380	1,395
C13-C12	1,410	1,450	1,505	1,494	1,445
C12-C11	1,464	1,450	1,435	1,437	1,449
C13-O31	1,308	1,329	1,390	1,464	3,000
O31-H34	0,989	0,983	0,976	0,981	0,965
C13-N17	3,000	2,045	1,559	1,485	1,319
N17-H32	1,014	1,016	1,034	2,465	3,539
N17-H33	1,014	1,015	1,035	1,021	1,024
N17-N18	1,357	1,365	1,399	1,376	1,355
N18-C19	1,457	1,472	1,479	1,480	1,480
O31-H32	3,627	2,699	2,419	1,260	0,963
O31-H33	3,287	2,854	2,598	2,801	2,234
	<b>H<sub>2</sub>FI3MFT /Bağ uzunluğu</b>				
C15-O16	1,225	1,228	1,230	1,269	1,225
C15-C13	1,550	1,561	1,589	1,598	1,555
C15-N14	1,410	1,395	1,385	1,358	1,406
C13-C12	1,406	1,448	1,504	1,504	1,406
C12-C11	1,467	1,451	1,435	1,441	1,449
C13-O30	1,310	1,331	1,390	1,479	2,500
O30-H33	0,989	0,984	0,976	0,983	0,976
C13-N17	3,000	2,033	1,504	1,457	1,324
N17-H31	1,014	1,016	1,034	1,013	1,016
N17-H32	1,014	1,015	1,035	2,889	3,835
N17-N18	1,357	1,366	1,399	1,366	1,367
N18-C19	1,457	1,473	1,480	1,461	1,477
O30-H31	3,630	2,688	2,420	3,249	3,411
O30-H32	3,299	2,849	2,598	1,226	0,963
	<b>H<sub>2</sub>MI3MFT /Bağ uzunluğu</b>				
C15-O16	1,226	1,229	1,230	1,235	1,231
C15-C13	1,547	1,562	1,589	1,573	1,553
C15-N14	1,409	1,393	1,384	1,380	1,397
C13-C12	1,398	1,446	1,500	1,494	1,444
C12-C11	1,474	1,455	1,439	1,438	1,452
C13-O30	1,315	1,337	1,390	1,461	2,400
O30-H33	0,987	0,982	0,976	0,978	0,963
C13-N17	3,000	1,990	1,564	1,492	1,321
N17-H31	1,014	1,017	1,034	1,043	1,042
N17-H32	1,014	1,016	1,034	1,409	3,260
N17-N18	1,357	1,367	1,398	1,365	1,364
N18-C19	1,454	1,471	1,478	1,472	1,471
O30-H31	3,630	2,635	2,415	2,805	3,492
O30-H32	3,302	2,836	2,600	1,334	0,963

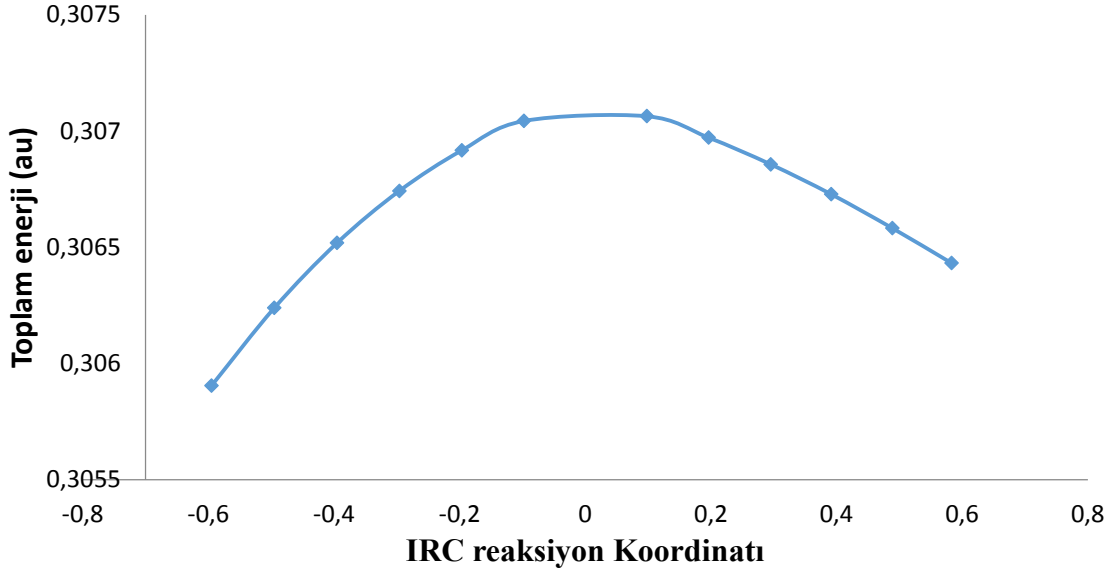
**Çizelge 4.2.** Ligant moleküllerin reaksiyon mekanizmasında Mulliken yükleri değişimi

	1-2	GD1	AU	GD2	<b>H<sub>2</sub>I3MFT+H<sub>2</sub>O</b>
Atomlar	<b>H<sub>2</sub>I3MFT</b> /Mulliken yükleri				
C11	0,192	0,119	0,077	0,078	0,133
C12	-0,232	-0,244	-0,225	-0,214	-0,218
C13	0,277	0,290	0,143	0,106	0,126
C15	0,318	0,300	0,286	0,285	0,343
N14	-0,301	-0,298	-0,289	-0,286	-0,307
O16	-0,221	-0,246	-0,272	-0,279	-0,250
H34	0,312	0,287	0,264	0,300	0,237
N17	-0,288	-0,203	0,000	-0,189	-0,015
H32	0,160	0,189	0,237	0,393	0,228
H33	0,173	0,207	0,256	0,256	0,315
N18	-0,276	-0,274	-0,282	-0,240	-0,230
	<b>H<sub>2</sub>5FI3MFT</b> / Mulliken yükleri				
C11	0,221	0,151	0,111	0,074	0,175
C12	-0,246	-0,267	-0,250	-0,202	-0,248
C13	0,272	0,290	0,149	0,178	0,226
C15	0,320	0,301	0,288	0,282	0,350
N14	-0,301	-0,298	-0,290	-0,235	-0,319
O16	-0,217	-0,240	-0,266	-0,277	-0,211
H33	0,311	0,287	0,264	0,309	0,230
N17	-0,287	-0,199	-0,001	-0,248	-0,061
H31	0,160	0,190	0,237	0,226	0,265
H32	0,173	0,208	0,256	0,408	0,227
N18	-0,276	-0,274	-0,282	-0,292	-0,232
	<b>H<sub>2</sub>5MI3MFT</b> / Mulliken yükleri				
C11	0,211	0,051	0,113	0,106	0,163
C12	-0,251	-0,118	-0,279	-0,243	-0,252
C13	0,251	-0,001	0,156	0,094	0,178
C15	0,322	0,310	0,287	0,292	0,367
N14	-0,305	-0,310	-0,290	-0,282	-0,305
O16	-0,230	-0,358	-0,274	-0,309	-0,282
H33	0,304	0,235	0,262	0,288	0,228
N17	-0,283	-0,178	-0,003	-0,133	-0,053
H31	0,158	0,155	0,236	0,287	0,329
H32	0,172	0,170	0,254	0,395	0,226
N18	-0,274	-0,242	-0,280	-0,240	-0,188

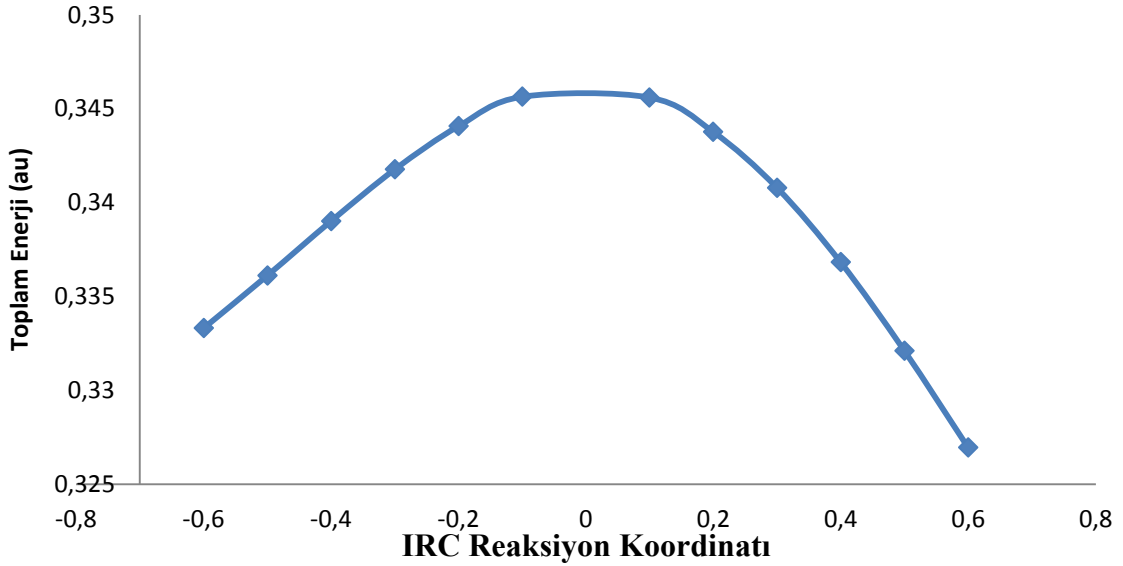
Gaussian elektronik dağılımı moleküler geometrinin (Born-Oppenheimer yaklaşımı) bir fonksiyonu olarak kabul eder. Bundan dolayı moleküler geometriyi, çok boyutlu (lineer olmayan moleküler geometri için  $3N-6$  boyutlu (burada N atomların sayısıdır) potansiyel enerji yüzeyini (PES) tanımlama olarak moleküler geometri düşünülebilir. Bundan dolayı, stabil moleküller (örneğin reaktantlar, ürünler) PES de minimumdadır. Gaussian stabil molekülleri gradyent bulunması vasıtasıyla tipik bir minimumu araştırarak stabil molekülleri optimize eder. Çoğu reaksiyonlarda reaktantlar ve ürünler geçiş durumu (GD) olarak bilinen maksimum bir yoldan geçen minimum enerji yolu (MEP) ile bağlıdır. Geçiş noktası, MEP boyunca birinci mertebeden bir saddle noktasıdır. Stabil bir minimum yapı elde edilip edilmediğinin anlaşılması için titreşim frekans hesaplamaları gereklidir.

Yapılan hesaplamada GD1 ve GD2 için negatif sanal frekans bulunmuştur. 1-(isatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülünde GD 1 ve GD2 için bulunan negatif frekanslar sırasıyla  $-311.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $-1741.5 \text{ cm}^{-1}$ , 1-(5'-floroisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülünde GD 1 ve GD2 için bulunan negatif frekanslar sırasıyla  $-325.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $-163.8 \text{ cm}^{-1}$  ve 1-(5'-metoksisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülünde GD 1 ve GD2 için bulunan negatif frekanslar sırasıyla  $-360.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $-1693.6 \text{ cm}^{-1}$  dir.

Negatif frekansın bulunmasının yanı sıra, geçiş durumunu bağlayan minimumu da tanımlamak gereklidir. Reaksiyon koordinatının birkaç çeşit hesaplaması ile bu durum oluşturulabilir. Özel bir seçim, reaktant ve ürünlerle bir reaksiyonun geçiş durumu arasındaki ağırlık Kartezyen koordinatlarındaki minimum enerji reaksiyon yolu olarak tanımlanan içsel reaksiyon koordinatıdır (IRC). Kartezyen koordinatlarındaki minimum enerji reaksiyon yolu olarak tanımlanan GD1 ve GD2 için içsel reaksiyon koordinatları 1-(isatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülü için Şekil 4.4'de, 1-(5'-floroisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülü için Şekil 4.5'de ve 1-(5'-metoksisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülü için Şekil 4.6'da verilmiştir.



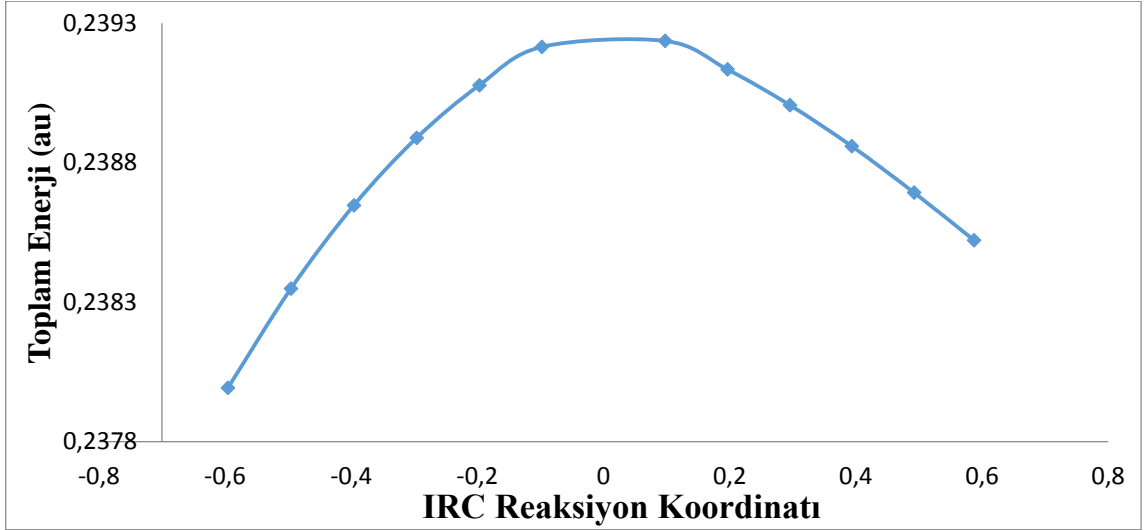
(a) GD1



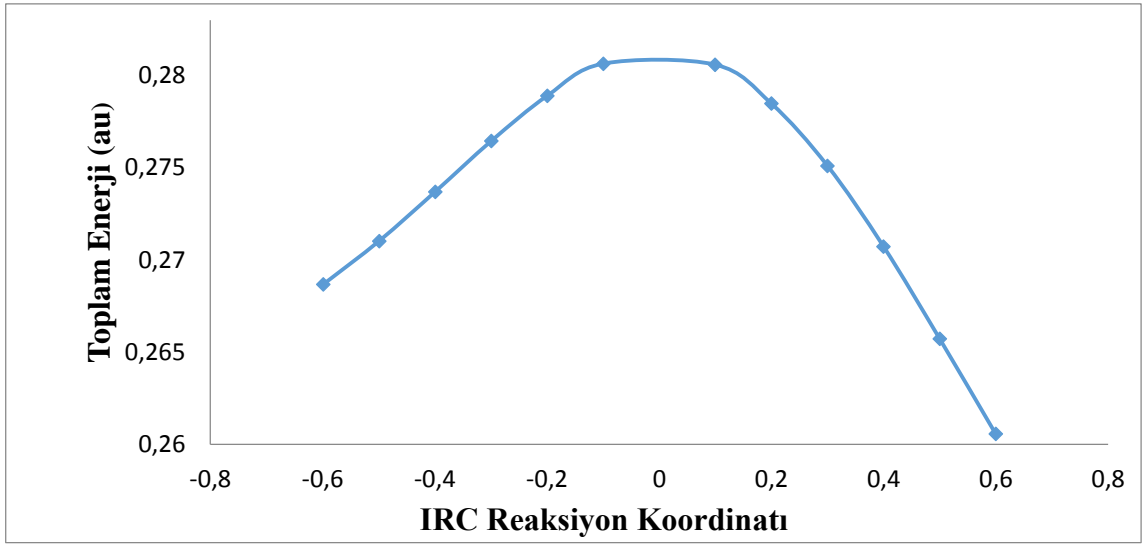
(b) GD2

**Şekil 4.4.** H2I3MFT molekülü için IRC boyunca toplam enerji değişimi

3-metoksi fenil-3-tiyosemikarbazit molekülü ile protonlanmış isatin molekülünün reaksiyonu ile elde edilen 1-(isatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülü iki basamak içermektedir. Birinci basamağın geçiş durumunda C13-N17 = 2,045 Å dir. İndol halkasındaki C=O bağ uzunluğu ise başlangıç durumunda, GD1, AD, GD2, ürün durumunda sırasıyla 1,226 Å, 1,228 Å, 1,230 Å 1,232 Å ve 1,228 C13-O31 bağ uzunluğu ise sırasıyla 1,308 Å, 1,329 Å, 1,390 Å, 1,464 Å, 3,000 Å değerlerini almaktadır. Başlangıç durumu, GD1, AD, GD2 ve ürün için N17 atomunun Mulliken yükü, sırasıyla -0,288 ē, -0,203 ē, 0,000 ē -0,189 ē, -0,015 ē dir. C13 atomunun Mulliken yük değeri ise sırasıyla 0,277 ē, 0,290 ē, 0,143 ē, 0,106 ē, 0,126 ē dir.



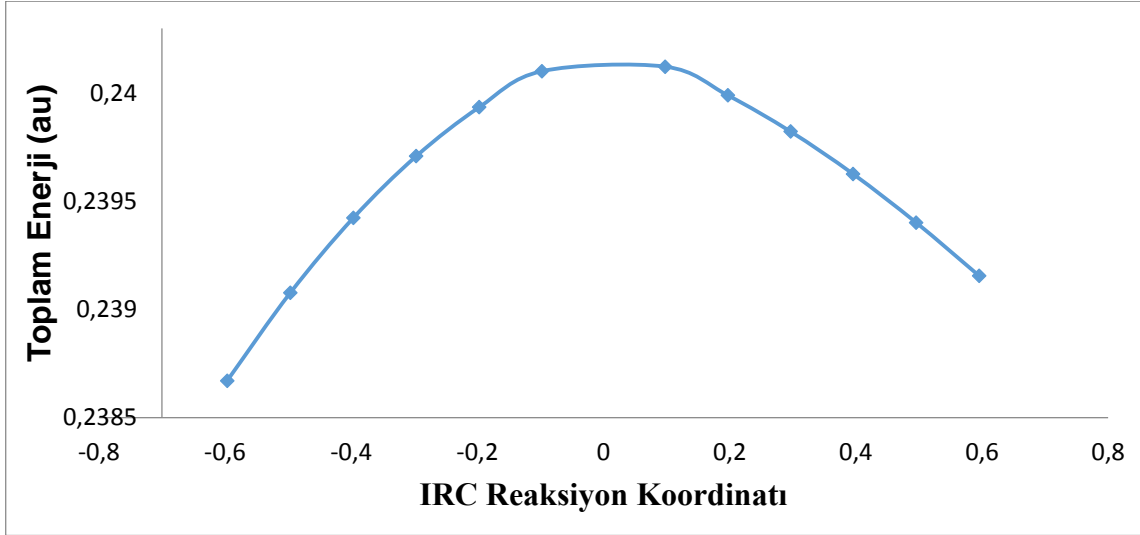
(a) GD1



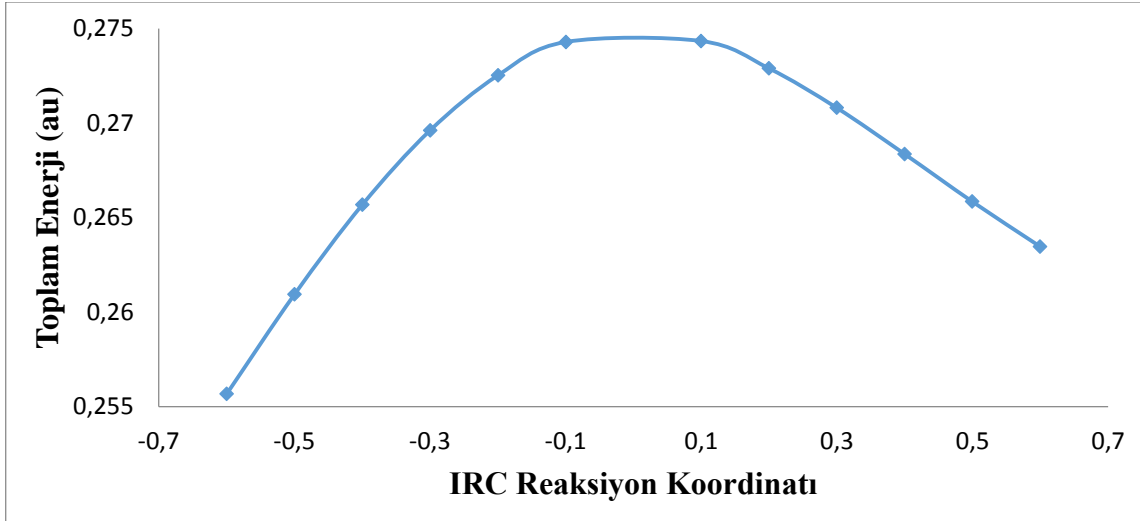
(b) GD2

**Şekil 4.5.** H25FI3MFT molekülü için IRC boyunca toplam enerji değişimi

3-metoksi fenil-3-tiyosemikarbazit molekülü ile protonlanmış 5 floro isatin molekülünün reaksiyonu ile elde edilen 1-(5-floroisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülü iki basamak içermektedir. Geçiş durumu 1 ve geçiş durumu 2 de C13-N17 bağ uzunluğu sırasıyla 2,033 ve 1,457 Å dir. Başlangıç durumunda, GD1, AD, GD2, ürün durumunda C15-C13 bağ uzunluğu 1,550, 1,561, 1,589, 1,598, 1,555 Å, C13-O30 bağ uzunluğu ise 1,310, 1,331, 1,390, 1,479, 2,500 Å dir. Başlangıç durumu, GD1, AD, GD2 ve ürün için N17 atomunun Mulliken yükü, sırasıyla -0,287 e, -0,199 e, 0,001 e -0,248 e, -0,061 e dir. C13 atomunun Mulliken yük değeri ise sırasıyla 0,272 e, 0,290 e, 0,149 e, 0,178 e, 0,226 e; C15 atomunun Mulliken yük değeri ise sırasıyla 0,320 e, 0,301 e, 0,288 e, 0,282 e, 0,350 e değerlerini almaktadır.



(b) GD1



(b) GD2

**Şekil 4.6.** H25MI3MFT molekülü için IRC boyunca toplam enerji değişimi

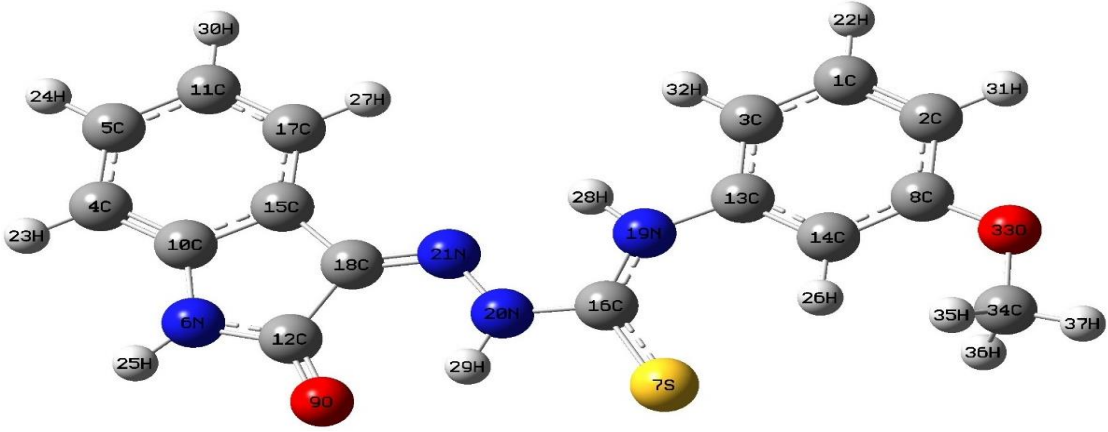
3-metoksi fenil-3-tiyosemikarbazit molekülü ile protonlanmış 5 metoksi isatin molekülünün reaksiyonu ile elde edilen 1-(5'-metoksisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülü iki basamak içermektedir. Geçiş durumu 1 ve geçiş durumu 2 de C13-N17 bağ uzunluğu sırasıyla 1,990 ve 1,492 Å dir. Başlangıç durumunda, GD1, AD, GD2, ürün durumunda C15-C13 bağ uzunluğu 1,547, 1,562, 1,589, 1,573, 1,553 Å, C13-O30 bağ uzunluğu ise 1,315, 1,337, 1,390, 1,461, 2,400 Å dir. Başlangıç durumu, GD1, AD, GD2 ve ürün için N17 atomunun Mulliken yükü, -0,283 e, -0,178 e, -0,003 e -0,133 e, -0,053 e dir. C13 atomunun Mulliken yük değeri ise sırasıyla 0,251 e, -0,001 e , 0,156 e, 0,094 e, 0,178 e; C15 atomunun Mulliken yük değeri ise sırasıyla 0,322 e, 0,310 e, 0,287 e, 0,292 e, 0,367 e değerlerini almaktadır.

#### 4.8.2 Moleküler yapı analizi

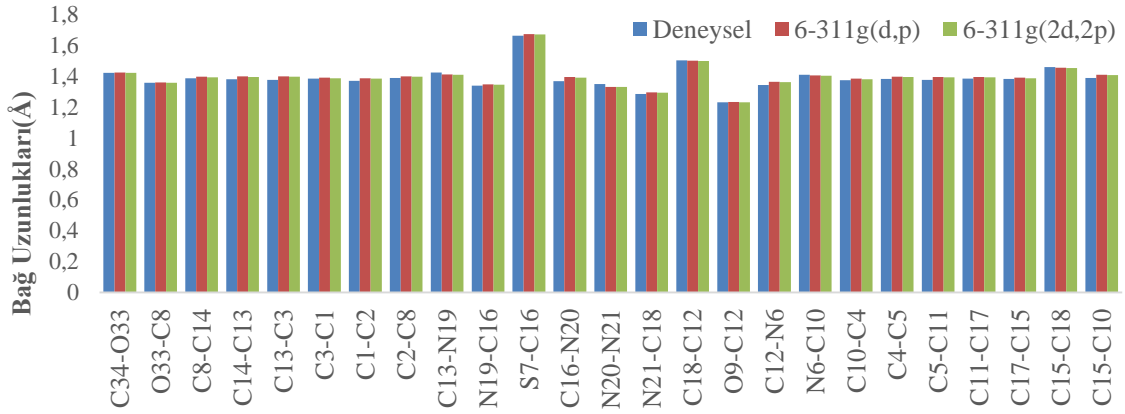
Sentezlenen ligantların DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p) ve 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan teorik geometrik parametreleri (bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°))

1-(isatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülü için isatin halkasına ait olan fenil grubunun C4-C5, C5-C11, C11-C17, C17-C15, C15-C10, C10-C4 atomları arası bağ uzunlukları 6-311G(2d,2p) temel seti kullanılarak 1,396 Å, 1,393 Å, 1,392 Å, 1,387 Å, 1,407 Å, 1,381 Å olarak, C11-C5-C4, C5-C4-C10, C4-C10-C15, C10-C15-C17, C15-C17-C11 atomları arası bağ açıları 121,386°, 117,469°, 121,881°, 119,937°, 118,726° olarak hesaplandı. 6-311G(d,p) temel seti kullanılarak atomları arası bağ uzunlukları, 1,398 Å, 1,396 Å, 1,395 Å, 1,390 Å, 1,409 Å, 1,384 Å olarak, atomları arası bağ açıları 121,402°, 117,46°, 121,852°, 119,978°, 118,709° olarak hesaplandı. Referans 1 deki verilere göre deneysel bağ uzunlukları 1,384 Å, 1,378 Å, 1,386 Å, 1,383 Å, 1,39 Å, 1,374 Å olarak, bağ açıları ise 121,48°, 117,13°, 122,09°, 120,33°, 117,73° olarak bulundu. 1-(5'-floroisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülü için 5 floro isatin halkasına ait olan fenil grubunun C4-C5, C5-C11, C11-C17, C17-C15, C15-C10, C10-C4 atomları arası bağ uzunlukları 6-311G(2d,2p) temel seti kullanılarak 1,390 Å, 1,388 Å, 1,391 Å, 1,388 Å, 1,408 Å, 1,381 Å olarak, C11-C5-C4, C5-C4-C10, C4-C10-C15, C10-C15-C17, C15-C17-C11 atomları arası bağ açıları 123,59°, 116,10°, 122,15°, 119,82°, 119,23° olarak hesaplandı. 6-311G(d,p) temel seti kullanılarak atomları arası bağ uzunlukları, 1,392 Å, 1,390 Å, 1,393 Å, 1,390 Å, 1,411 Å, 1,384 Å olarak, atomları arası bağ açıları 123,55°, 116,14°, 122,12°, 119,85°, 119,19° olarak hesaplandı. 1-(5'-metoksisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülü için 5 metoksi isatin halkasına ait olan fenil grubunun C4-C5, C5-C11, C11-C17, C17-C15, C15-C10, C10-C4 atomları arası bağ uzunlukları 6-311G(2d,2p) temel seti kullanılarak 1,405 Å, 1,400 Å, 1,393 Å, 1,385 Å, 1,410 Å, 1,374 Å olarak, C11-C5-C4, C5-C4-C10, C4-C10-C15, C10-C15-C17, C15-C17-C11 atomları arası bağ açıları 120,99°, 117,62°, 122,40°, 119,14°, 119,74° olarak hesaplandı. 6-311G(d,p) temel seti kullanılarak atomları arası bağ uzunlukları, 1,407 Å, 1,402 Å, 1,395 Å, 1,387 Å, 1,413 Å, 1,377 Å olarak, atomları arası bağ açıları 120,98°, 117,63°, 122,37°, 119,19°, 119,71° olarak hesaplandı. Bu sonuçlara göre farklı metotlarda optimize edilmiş yapılarının moleküller arası etkileşime maruz kalan atomların bağ uzunlukları ve bağ açılarında değişimler olduğu sonucu görülmüştür.

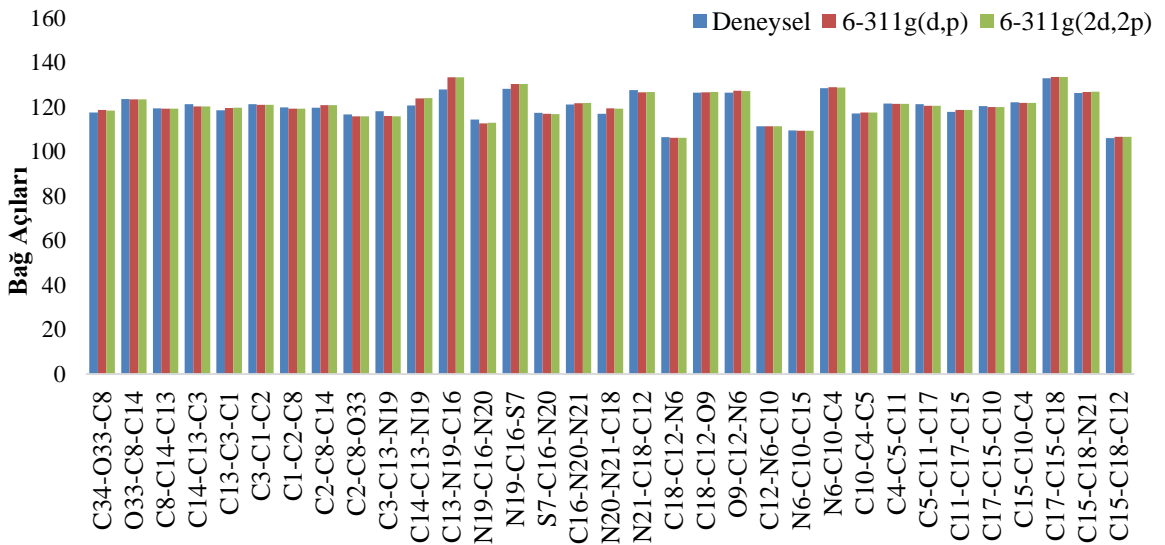
Sentezlene bütün moleküllerin, moleküller arası etkileşime maruz kalan atomlarının modellenen kristal yapısı ve atom numaraları aşağıda verilmiştir



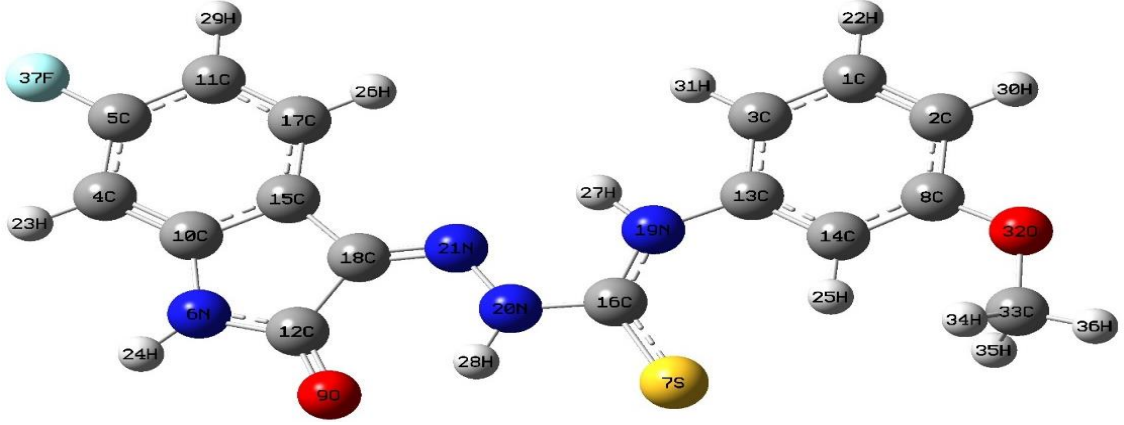
Şekil 4.7. H<sub>2</sub>I<sub>3</sub>MFT molekülü için DFT/B3LYP metodu 6-311G(d,p) seti ile modellenen kristal yapısı ve atom numaraları



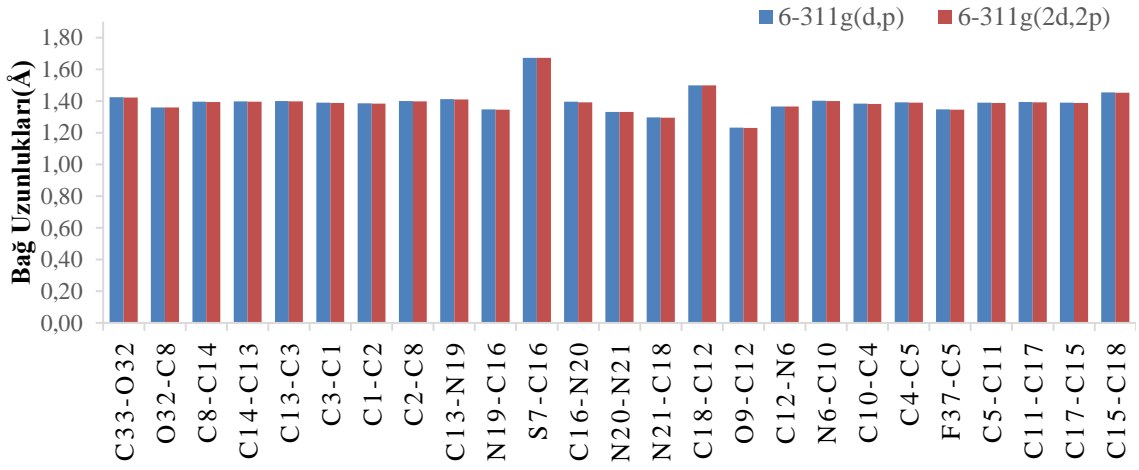
Şekil 4.8. H<sub>2</sub>I<sub>3</sub>MFT molekülünün ref. 1'den alınan deneysel ve DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan bağ uzunlukları (Å)



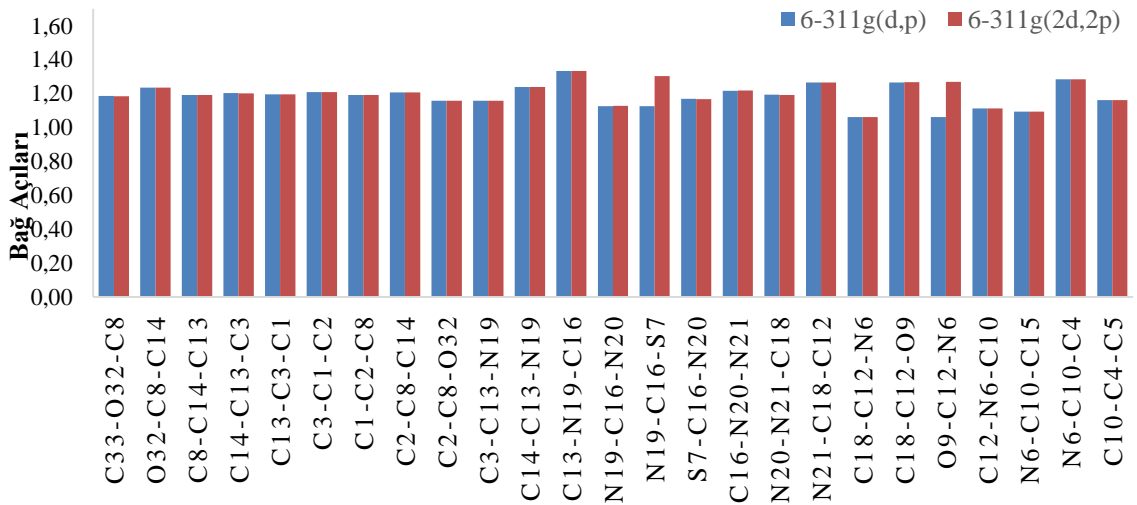
Şekil 4.9. H<sub>2</sub>I<sub>3</sub>MFT molekülünün ref. 1'den alınan deneysel ve DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan bağ açıları



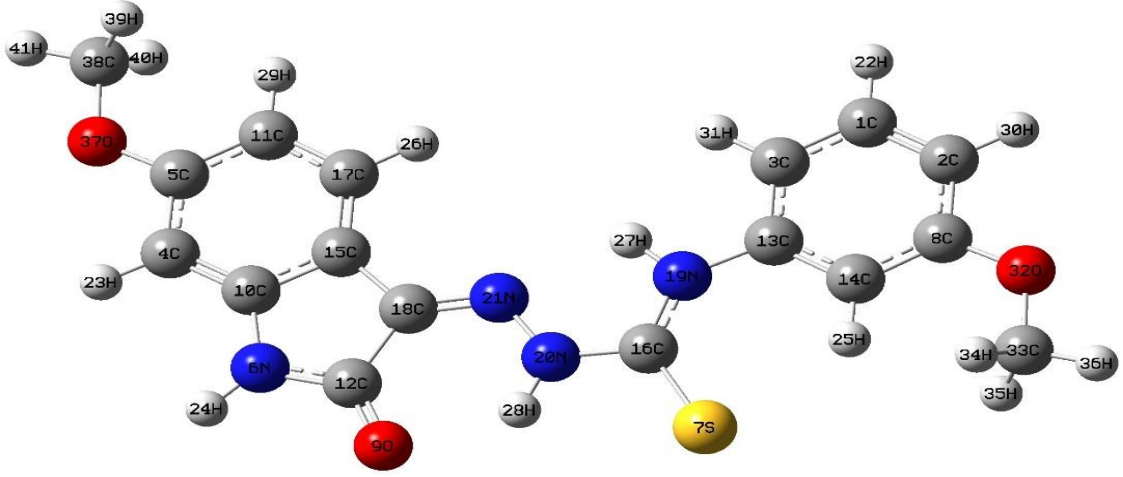
Şekil 4.10. H<sub>2</sub>5FI3MFT molekülü için DFT/B3LYP metodu 6-311G(d,p) seti ile modellenen kristal yapısı ve atom numaraları



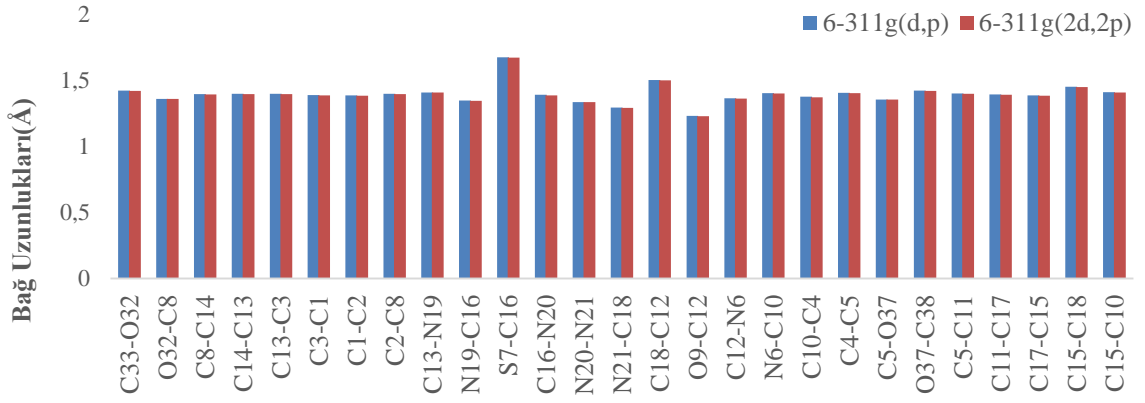
Şekil 4.11. H<sub>2</sub>5FI3MFT molekülünün DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p) ve 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan bağ uzunlukları (Å)



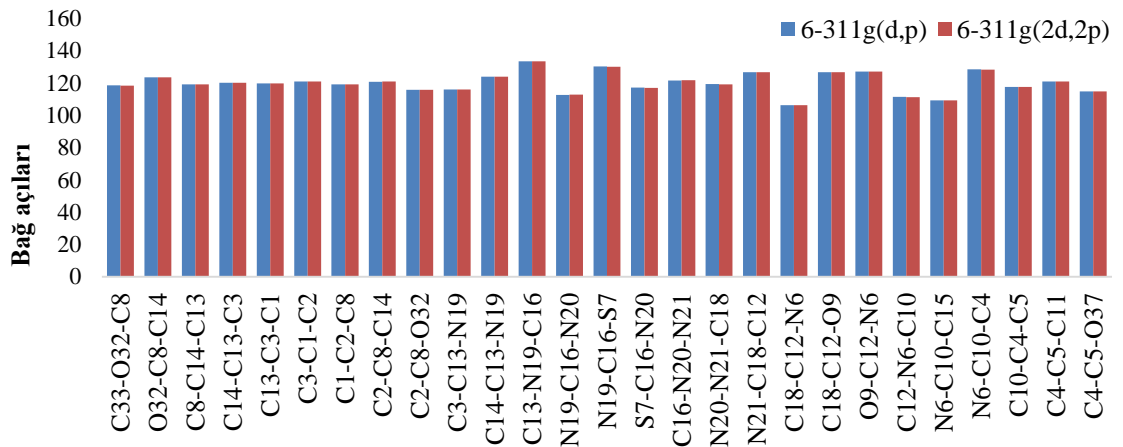
Şekil 4.12. H<sub>2</sub>5FI3MFT molekülünün DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p) ve 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan bağ açıları



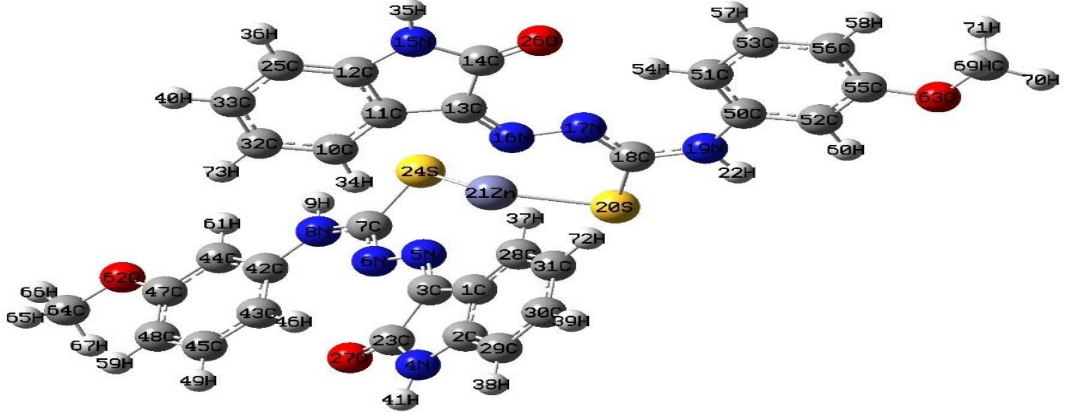
**Şekil 4.13.** H<sub>25</sub>MI<sub>3</sub>MFT molekülü için DFT/B3LYP metodu 6-311G(d,p) seti ile modellenen kristal yapısı ve atom numaraları



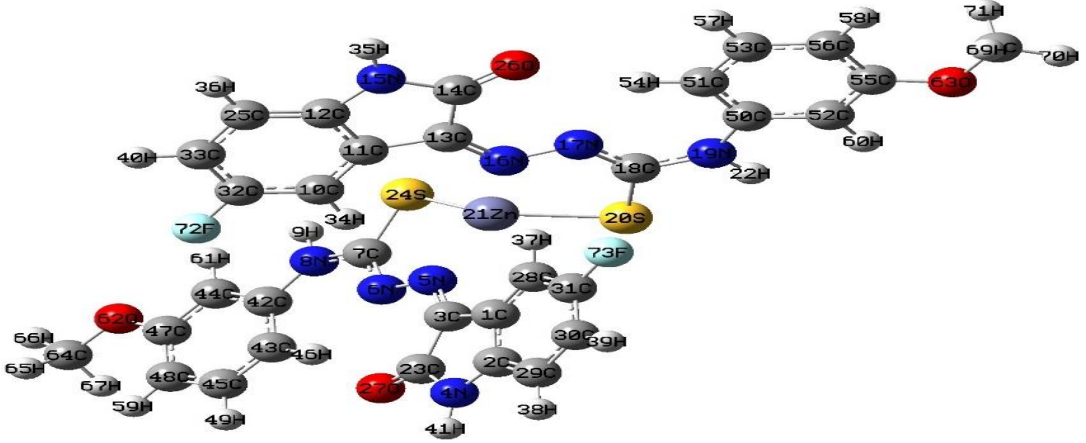
**Şekil 4.14.** H<sub>25</sub>MI<sub>3</sub>MFT molekülünün DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p) ve 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan bağ uzunlukları (Å)



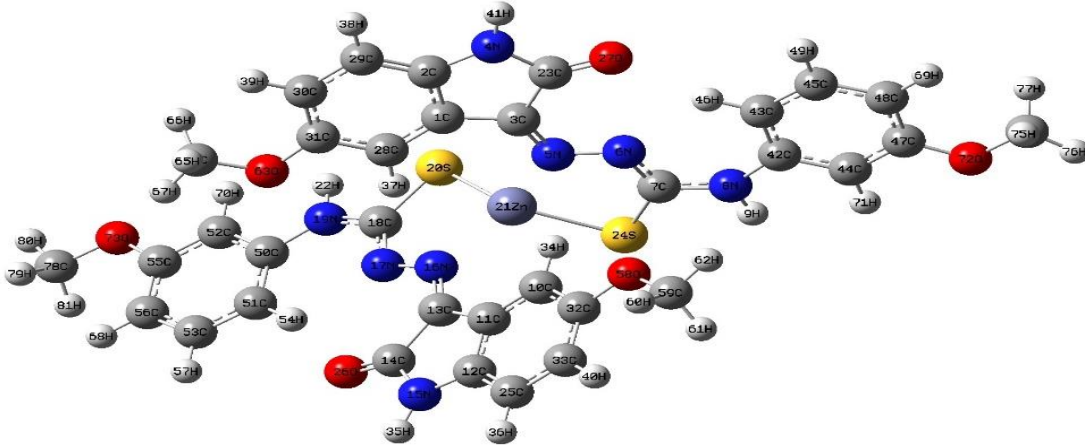
**Şekil 4.15.** H<sub>25</sub>MI<sub>3</sub>MFT molekülünün DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p) ve 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan bağ açıları



Şekil 4.16.  $Zn[HI3MFT]_2$  molekülü için B3LYP metodu 6-31G(2d,2p) seti ile modellenen kristal yapısı ve atom numaraları



Şekil 4.17.  $Zn[H5FI3MFT]_2$  B3LYP metodu 6-31G(2d,2p) setine ile modellenen kristal yapısı ve atom numaraları



Şekil 4.18.  $Zn[5MI3MFTH]_2$  B3LYP metodu 6-31G(d2,2p) setine ile modellenen kristal yapısı ve atom numaraları

**Çizelge 4.3.** Zn[I3MFTH]<sub>2</sub> “A”, Zn[I3MFTH]<sub>2</sub> “B”, Zn[5MI3MFTH]<sub>2</sub> “C” kompleks moleküllerin DFT/B3LYP metodu, 6-31G(2d,2p) seti ile hesaplanan bağ uzunlukları (Å)

Atomlar	A	B	C	Atomlar	A	B	C
C64-O62	141,55	141,57	141,52	C50-C52	139,86	139,85	139,88
O62-C47	136,34	136,31	136,41	C52-C55	139,46	139,46	139,45
C47-C48	139,73	139,73	139,72	C55-O63	136,34	136,31	136,41
C48-C45	139,50	139,50	139,52	O63-C68	141,55	141,57	141,52
C45-C43	138,97	138,96	138,96	C55-C56	139,73	139,73	139,72
C43-C42	140,16	140,14	140,19	C56-C53	139,50	139,50	139,52
C42-C44	139,86	139,85	139,88	C53-C51	138,97	138,96	138,96
C44-C47	139,46	139,46	139,45	C51-C50	140,16	140,14	140,19
C42-N8	141,09	141,17	141,04	C18-N17	132,60	132,78	132,55
N8-C7	135,91	135,69	135,91	N17-N16	134,62	134,27	134,47
C7-N6	132,60	132,78	132,55	N16-C13	131,09	131,15	131,00
N6-N5	134,62	134,27	134,47	C13-C14	152,37	152,24	152,45
N5-C3	131,09	131,15	131,00	C14-O26	121,10	121,09	121,19
C3-C23	152,37	152,24	152,45	C14-N15	138,53	138,49	138,26
C23-O27	121,10	121,09	121,19	N15-C12	139,00	139,16	139,48
C23-N4	138,53	138,49	138,26	C12-C11	141,43	141,42	141,46
N4-C2	139,00	139,16	139,48	C11-C13	145,72	145,64	145,80
C2-C1	141,43	141,42	141,46	C11-C10	139,47	139,44	138,83
C2-C29	138,52	138,51	137,98	C10-C32	139,43	138,81	140,13
C29-C30	139,75	139,72	140,22	C32-C33	139,56	138,96	139,76
C30-C31	139,56	138,96	139,76	C33-C25	139,75	139,72	140,22
C31-C28	139,43	138,81	140,13	C25-C12	138,52	138,51	137,98
C28-C1	139,47	139,44	138,83	F73-C31	-	134,28	-
C7-S24	175,69	175,70	175,67	F72-C32	-	134,28	-
S24-Zn21	228,07	228,01	228,26	O63-C31	-	-	136,30
Zn21-S20	228,07	228,01	228,26	O58-C32	-	-	136,30
S20-C18	175,69	175,70	175,67	C59-O58	-	-	141,44
C18-N19	135,91	135,69	135,91	C64-O63	-	-	141,44
N19-C50	141,09	141,17	141,04				

Sentezlenen kompleks moleküllerinin DFT/B3LYP metodu, 6-31G(2d,2p) seti ile hesaplanan geometrik parametrelerinden bağ uzunlukları (Å) her bir molekül için sırasıyla Bis(1-(isatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon) çinko(II) kompleksi için kompleksleşmenin olduğu bölgedeki C7-S24 ve S24-Zn21 atomları arası bağ uzunlukları sırasıyla 1,7569 Å, 2,2806 Å olarak, Bis(1-(5'-floroisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon)çinko(II) kompleksi için kompleksleşmenin olduğu bölgedeki C7-S24 ve S24-Zn21 atomları arası bağ uzunlukları sırasıyla 1,7570 Å, 2,280 Å olarak, Bis(1-(5'-metoksiisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon)çinko(II) kompleksi için kompleksleşmenin olduğu bölgedeki C7-S24 ve S24-Zn21 atomları arası bağ uzunlukları sırasıyla 1,7567 Å, 2,2825 Å olarak hesaplandı.

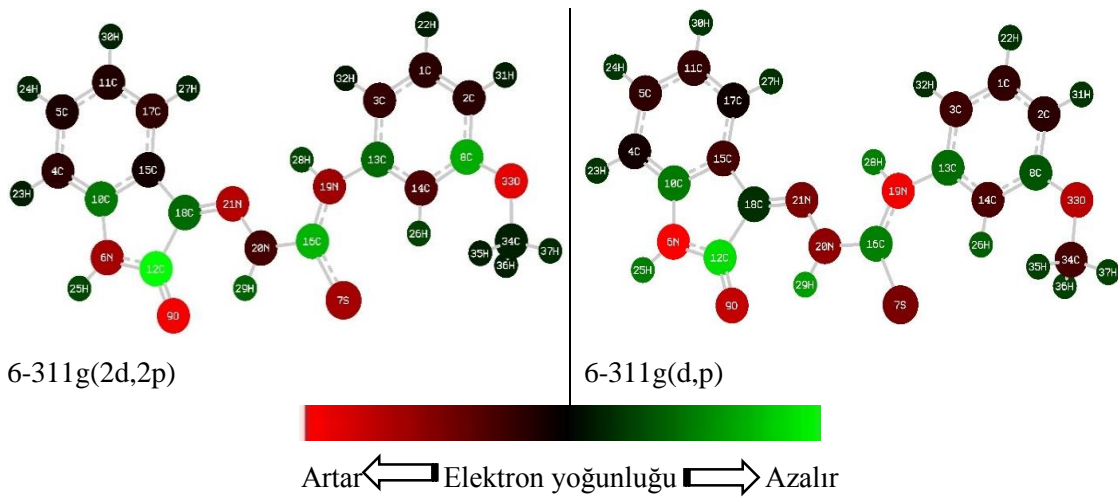
**Çizelge 4.4.** Zn[I3MFTH]<sub>2</sub> “A”, Zn[I3MFTH]<sub>2</sub> “B”, Zn[5MI3MFTH]<sub>2</sub> “C” kompleks moleküllerinin DFT/B3LYP metodu, 6-31G(2d,2p) seti ile hesaplanan bağ açıları

Atomlar	A	B	C	Atomlar	A	B	C
C47-C48-C45	118,66	118,70	118,62	O63-C55-C56	124,87	124,89	124,86
C48-C45-C43	122,56	122,55	122,59	C55-C56-C53	118,66	118,70	118,62
C45-C43-C42	118,16	118,13	118,17	C56-C53-C51	122,56	122,55	122,59
C43-C42-C44	120,14	120,20	120,09	C53-C51-C50	118,16	118,13	118,17
C42-C44-C47	120,67	120,64	120,69	C51-C50-C52	120,14	120,20	120,09
C44-C47-C48	119,81	119,78	119,83	C51-C50-N19	124,52	124,55	124,56
C44-C47-O62	115,32	115,33	115,31	S20-C18-N17	128,19	128,06	128,18
C43-C42-N8	124,52	124,55	124,56	C18-N17-N16	117,05	117,01	117,02
C44-C42-N8	115,34	115,25	115,34	N17-N16-C13	116,92	116,98	116,98
C42-N8-C7	133,34	133,37	133,27	N16-C13-C14	126,24	126,42	126,47
N8-C7-N6	118,11	118,06	118,05	C13-C14-N15	104,55	104,56	104,59
C7-N6-N5	117,05	117,01	117,02	C13-C14-O26	131,25	131,09	131,03
N6-N5-C3	116,91	116,98	116,98	O26-C14-N15	124,19	124,33	124,36
N5-C3-C23	126,24	126,42	126,47	C14-N15-C12	112,59	112,55	112,61
C3-C23-N4	104,55	104,56	104,59	N15-C12-C11	109,23	109,19	109,13
C3-C23-O27	131,25	131,09	131,03	N15-C12-C25	128,53	128,73	129,30
O27-N23-N4	124,19	124,33	124,36	C12-C25-C33	117,81	118,23	118,67
N23-N4-C2	112,59	112,55	112,61	C25-C33-C32	121,03	119,63	120,48
N4-C2-C1	109,23	109,19	109,13	C33-C32-C10	120,60	122,70	120,36
N4-C2-C29	128,53	128,73	129,30	C32-C10-C11	119,51	118,14	119,59
C2-C29-C30	117,81	118,23	118,67	C10-C11-C12	118,81	119,22	119,32
C29-C30-C31	121,03	119,63	120,48	C10-C11-C13	134,03	133,64	133,55
C30-C31-C28	120,60	122,70	120,36	C11-C13-C14	106,49	106,58	106,55
C31-C28-C1	119,51	118,14	119,59	C11-C13-N16	127,26	127,00	126,98
C28-C1-C2	118,81	119,22	119,32	C11-C12-N15	109,23	109,19	109,13
C28-C1-C3	134,03	133,64	133,55	C11-C12-C25	122,23	122,07	121,56
C1-C3-C23	106,49	106,58	106,55	C64-O62-C47	117,90	117,90	-
C1-C3-N5	127,26	127,00	126,98	O62-C47-C48	124,87	124,89	-
N8-C7-24S	113,70	113,88	113,76	F73-C31-C30	-	118,75	-
N6-C7-S24	128,19	128,07	128,18	F73-C31-C28	-	118,56	-
C7-S24-Zn21	91,62	91,56	91,60	F72-C32-C10	-	118,56	-
S24-Zn21-S20	125,00	126,49	125,34	F72-C32-C33	-	118,75	-
Zn21-S20-C18	91,62	91,56	91,60	C74-O72-C47	-	-	117,88
S20-C18-N19	113,70	113,88	113,76	O72-C47-C48	-	-	124,86
C18-N19-C50	133,34	133,37	133,27	C64-O63-C31	-	-	118,24
N19-C50-C52	115,34	115,25	115,34	O63-C31-C28	-	-	114,99
C50-C52-C55	120,67	120,64	120,69	O63-C31-C30	-	-	124,66
C52-C55-C56	119,81	119,78	119,83	C59-O58-C32	-	-	118,24
C52-C55-O63	115,32	115,33	115,31	O58-C32-C10	-	-	114,99
C55-O63-C68	117,90	117,90	117,88	O58-C32-C33	-	-	124,66

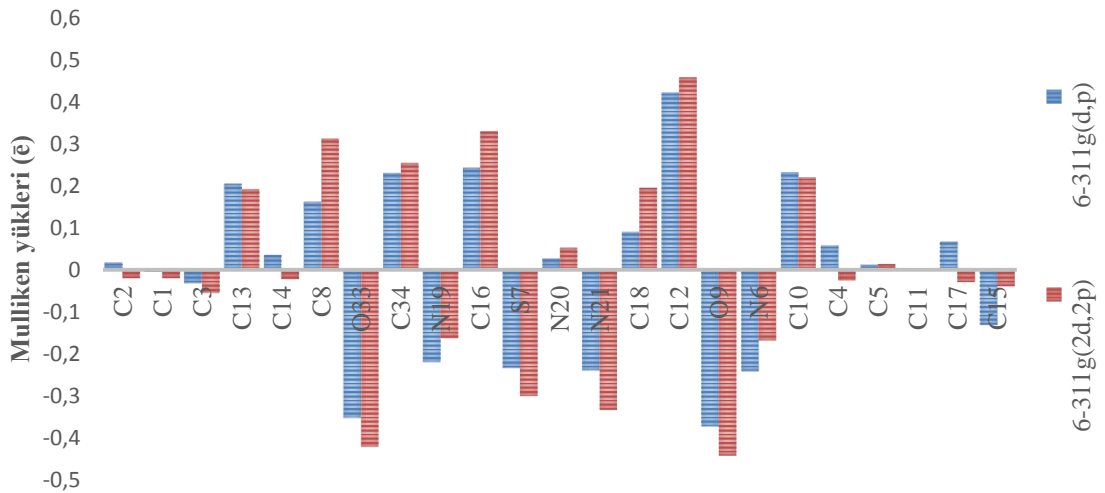
Sentezlenen kompleks moleküllerinin DFT/B3LYP metodu, 6-31G(2d,2p) seti ile kompleksleşmenin olduğu bölgedeki bağ açıları hesaplandı. Bunlar Bis(1-(isatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon) çinko(II) kompleksinin C7-S24-Zn21 ve S24-Zn21-S24 atomları arası bağ açıları 91,62° ve 125,00° olarak, Bis(1-(5'-floroisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon)çinko(II) kompleksinin C7-S24-Zn21 ve S24-Zn21-S24 atomları arası bağ açıları 91,56° ve 126,49° olarak, Bis(1-(5'-metoksiisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon)çinko(II) kompleksinin C7-S24-Zn21 ve S24-Zn21-S24 atomları arası bağ açıları 91,60° ve 125,34° olarak bulundu.

### 4.8.3 Mulliken yük değerleri

1-(isatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülü için B3LYP metodu ve 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) temel setleri kullanılarak yapılan hesaplamalarda C1, C3, C15, O9, O33, N6, N19, N21, S7 atomlarında negatif yük yoğunluğu bulunduğu gözlenmiştir. Yük yoğunlukları kullanılan temel setlere göre değişmektedir. 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) temel setleri kullanılarak C15 atomunun Mulliken yükü sırasıyla -0,130 e<sup>-</sup>, -0,038 e<sup>-</sup> olarak, N21 atomunun Mulliken yükü ise sırasıyla -0,237 e<sup>-</sup>, -0,333 e<sup>-</sup> olarak hesaplanmıştır.

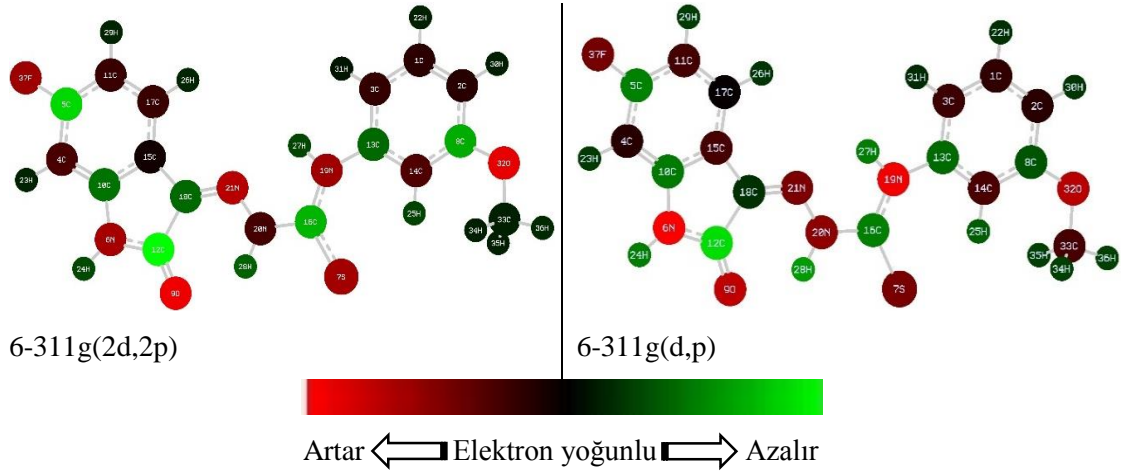


Şekil 4.19. H<sub>2</sub>I3MFT molekülü için, DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan Mulliken yük yoğunluğunun atomlar üzerine dağılımı

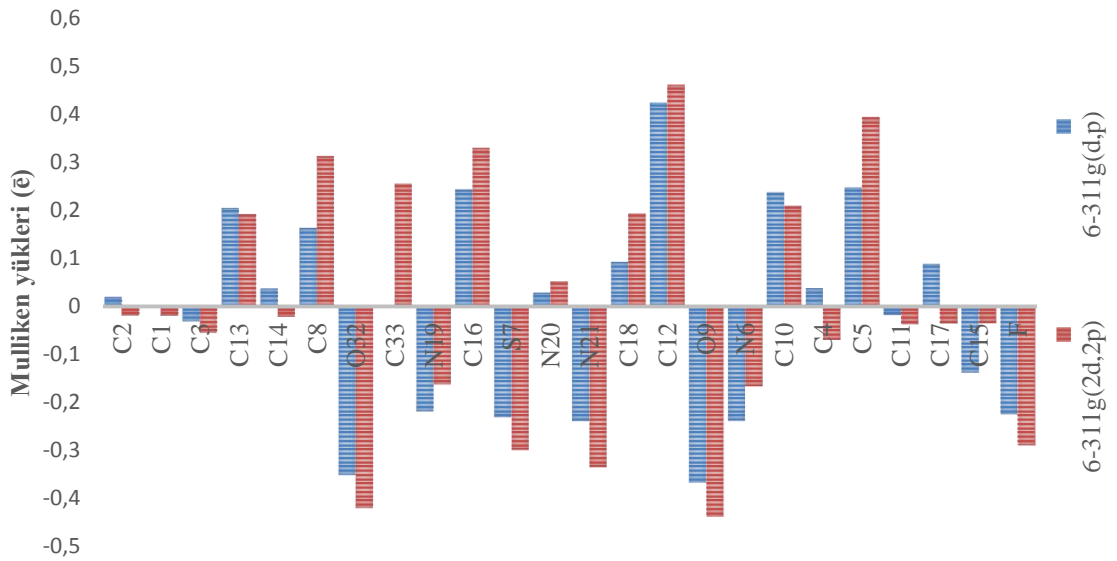


Şekil 4.20. H<sub>2</sub>I3MFT molekülü için, DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan teorik Mulliken yüklerinin karşılaştırılması

1-(5'-floroisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülü için B3LYP metodu ve 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) temel setleri kullanılarak yapılan hesaplamalarda C1, C3, C15, O9, O33, N6, N19, N21, S7, F atomlarında negatif yük yoğunluğu bulunduğu gözlenmiştir. Yük yoğunlukları kullanılan temel setlere göre değişmektedir. 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) temel setleri kullanılarak C15 atomunun Mulliken yükü sırasıyla -0,137 e<sup>-</sup>, -0,035 e<sup>-</sup> olarak, N21 atomunun Mulliken yükü ise sırasıyla -0,238 e<sup>-</sup>, -0,334 e<sup>-</sup> olarak, F atomunun Mulliken yükü sırasıyla -0,224 e<sup>-</sup>, -0,288 e<sup>-</sup> olarak hesaplanmıştır.

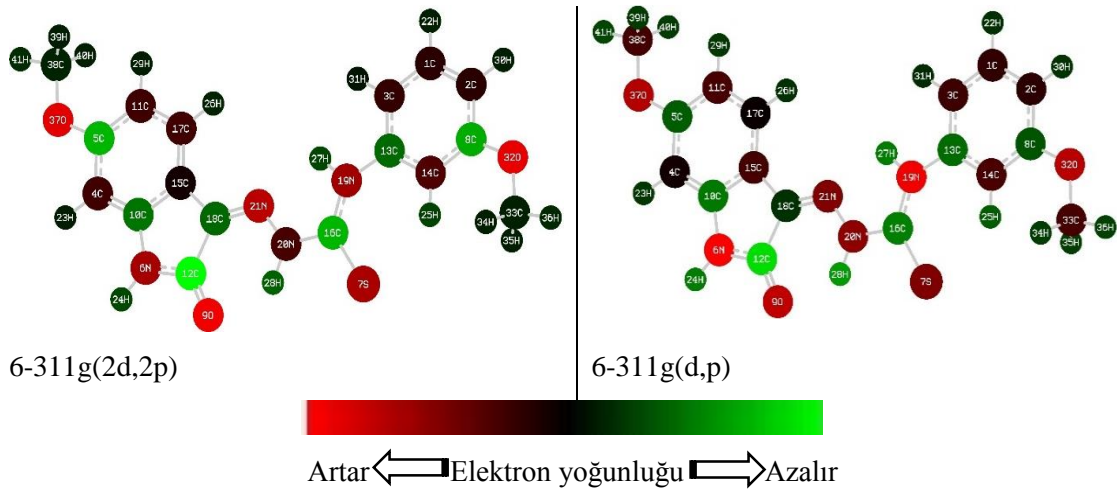


**Şekil 4.21.** H<sub>2</sub>5FI3MFT molekülü için, DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan Mulliken yük yoğunluğunun atomlar üzerine dağılımı

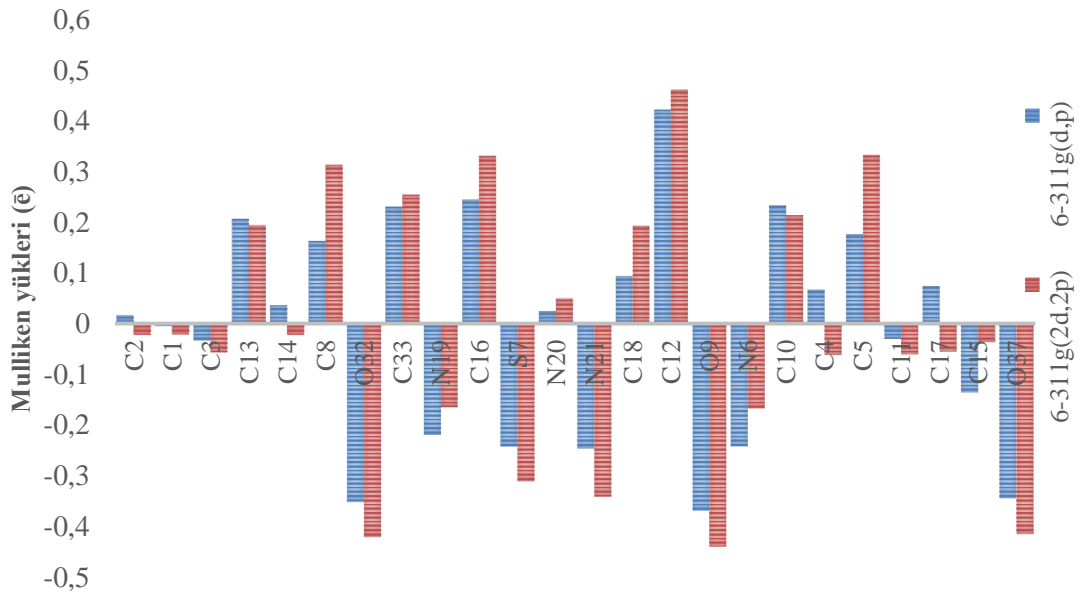


**Şekil 4.22.** H<sub>2</sub>5FI3MFT molekülü, DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan teorik Mulliken yüklerinin karşılaştırılması

1-(5'-metoksisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülü için B3LYP metodu ve 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) temel setleri kullanılarak yapılan hesaplamalarda C10, C13, C16, C17, C18, O37, N6, N2O atomlarında negatif yük yoğunluğu bulunduğu gözlenmiştir. Yük yoğunlukları kullanılan temel setlere göre değişmektedir. 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) temel setleri kullanılarak C17 atomunun Mulliken yükü sırasıyla -0,018 e<sup>-</sup>, -0,037 e<sup>-</sup> olarak, N20 atomunun Mulliken yükü ise sırasıyla -0,230 e<sup>-</sup>, -0,298 e<sup>-</sup> olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4.23.** H<sub>25</sub>MI<sub>3</sub>MFT molekülü, DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan Mulliken yük yoğunluğunun atomlar üzerine dağılımı



**Şekil 4.24.** H<sub>25</sub>MI<sub>3</sub>MFT molekülü, DFT/B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile hesaplanan teorik Mulliken yüklerinin karşılaştırılması

**Çizelge 4.5.** Zn[I3MFTH]<sub>2</sub> “A”, Zn[I3MFTH]<sub>2</sub> “B”, Zn[5MI3MFTH]<sub>2</sub> “C” kompleks moleküllerin DFT/B3LYP metodu, 6-31G(2d,2p) seti ile hesaplanan Mulliken yüklerinin karşılaştırılması

Atom no	A	B	C	Atom no	A	B	C		
C	1	0,198	0,217	0,231	C	51	-0,021	-0,018	-0,018
C	2	0,282	0,275	0,267	C	52	-0,170	-0,169	-0,171
C	3	0,165	0,165	0,159	C	53	-0,027	-0,025	-0,028
N	4	-0,179	-0,182	-0,186	C	55	0,407	0,408	0,406
N	5	-0,347	-0,346	-0,348	C	56	-0,138	-0,136	-0,140
N	6	-0,272	-0,270	-0,269	O	63	-0,367	-0,367	-
C	7	0,352	0,357	0,359	C	64	0,185	0,186	-
N	8	-0,142	-0,140	-0,145	O	62	-0,367	-0,367	-
C	10	-0,096	-0,221	-0,199	C	68	0,185	0,186	-
C	11	0,198	0,217	0,231	F	72	-	-0,175	-
C	12	0,282	0,275	0,267	F	73	-	-0,175	-
C	13	0,165	0,165	0,159	O	58	-	-	-0,363
C	14	0,374	0,377	0,376	O	63	-	-	-0,363
N	15	-0,179	-0,182	-0,186	C	78	-	-	0,183
N	16	-0,347	-0,346	-0,348	O	73	-	-	-0,367
N	17	-0,272	-0,270	-0,269	C	74	-	-	0,183
C	18	0,352	0,357	0,359	O	72	-	-	-0,367
N	19	-0,142	-0,140	-0,145	C	64	-	-	0,187
S	20	-0,430	-0,428	-0,432	C	59	-	-	0,187
Zn	21	0,686	0,684	0,684					
C	23	0,374	0,377	0,376					
S	24	-0,430	-0,428	-0,432					
C	25	-0,106	-0,096	-0,120					
O	26	-0,341	-0,341	-0,346					
O	27	-0,341	-0,341	-0,346					
C	28	-0,096	-0,221	-0,199					
C	29	-0,106	-0,096	-0,120					
C	30	0,006	-0,076	-0,115					
C	31	-0,019	0,318	0,394					
C	32	-0,019	0,318	0,394					
C	33	0,006	-0,076	-0,115					
C	42	0,341	0,344	0,344					
C	43	-0,021	-0,018	-0,018					
C	44	-0,170	-0,169	-0,171					
C	45	-0,027	-0,025	-0,028					
C	47	0,407	0,408	0,406					
C	48	-0,138	-0,136	-0,140					
C	50	0,341	0,344	0,344					

#### 4.8.4 Elektronik özellikler

HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki boşluk molekülün kimyasal kararlılığı olarak tanımlanır. Etkileşen moleküler orbitallerin enerji seviyeleri ne kadar birbirine yakınsa etkileşim o kadar kolay olacaktır. Yani  $\Delta E$  enerji farkı ne kadar küçükse reaktantların etkileşimi ve reaksiyon o kadar kolay olacaktır. Bir molekül için HOMO ve LUMO enerji değerlerini kullanarak aşağıdaki parametreleri hesaplayabiliriz: İyonizasyon potansiyeli ( $I = -E_{\text{HOMO}}$ ); gaz fazında molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerjidir. Elektron ilgisi ( $A = -E_{\text{LUMO}}$ ); gaz fazında moleküle bir elektron eklendiği zaman yükselen enerji miktarı olarak tanımlanır. Elektronegatiflik ( $\chi = \frac{I+A}{2}$ ); moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücünü ifade etmektedir. Kimyasal sertlik ( $\eta = \frac{I-A}{2}$ ), Kimyasal yumuşaklık ( $S = \frac{1}{2\eta}$ ) (Günay vd., 2011). B3LYP metodu 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) ve 6-31G(2d,2p) setleri ile hesaplanan elektronik yapı parametre değerleri Çizelge 4.6'da karşılaştırılmıştır.

**Çizelge 4.6.** B3LYP metodu 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) ve 6-31G(2d,2p) setleri ile hesaplanan elektronik yapı parametre değerleri

Molekül	Temel set	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E$ $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ (eV)	I (eV)	A (eV)	$\chi$ (eV)	$\eta$ (eV)	S (eV <sup>-1</sup> )
<b>H<sub>2</sub>I3MFT</b>	6-311g(d,p)	-0,216	-0,103	0,113	0,216	0,103	0,159	0,056	8,799
<b>H<sub>2</sub>5FI3MFT</b>		-0,218	-0,106	0,112	0,218	0,106	0,162	0,056	8,886
<b>H<sub>2</sub>5MI3MFT</b>		-0,213	-0,097	0,117	0,214	0,097	0,155	0,058	8,577
<b>H<sub>2</sub>I3MFT</b>	6-311g(2d,2p)	-0,215	-0,101	0,114	0,215	0,101	0,158	0,057	8,753
<b>H<sub>2</sub>5FI3MFT</b>		-0,217	-0,104	0,113	0,217	0,104	0,161	0,057	8,825
<b>H<sub>2</sub>5MI3MFT</b>		-0,212	-0,095	0,117	0,212	0,095	0,154	0,059	8,536
<b>Zn[HI3MFT]<sub>2</sub></b>	6-311g(2d,2p)	-0,202	-0,095	0,114	0,202	0,095	0,149	0,053	9,285
<b>Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub></b>		-0,197	-0,090	0,106	0,197	0,090	0,143	0,053	9,385
<b>Zn[5MI3MFT]<sub>2</sub></b>		-0,204	-0,099	0,105	0,204	0,09914	0,151	0,052	9,473

#### 4.8.5 HOMO-LUMO enerjileri

Moleküler orbital teorisine göre; moleküller meydana gelirken atomlar gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaştıklarında molekül oluşmasını sağlayan atomik orbitaller karışarak moleküle ait orbitalleri oluşturur. Bu orbitaller moleküldeki elektronların bulunma olasılığının büyük olduğu yerler olarak düşünülebilir (Becke A. D., 1988). En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi ( $E_{\text{HOMO}}$ ) ve en düşük boş moleküler orbital enerjisi ( $E_{\text{LUMO}}$ ) kimyasal reaksiyonlara katılan temel orbitallerdir.

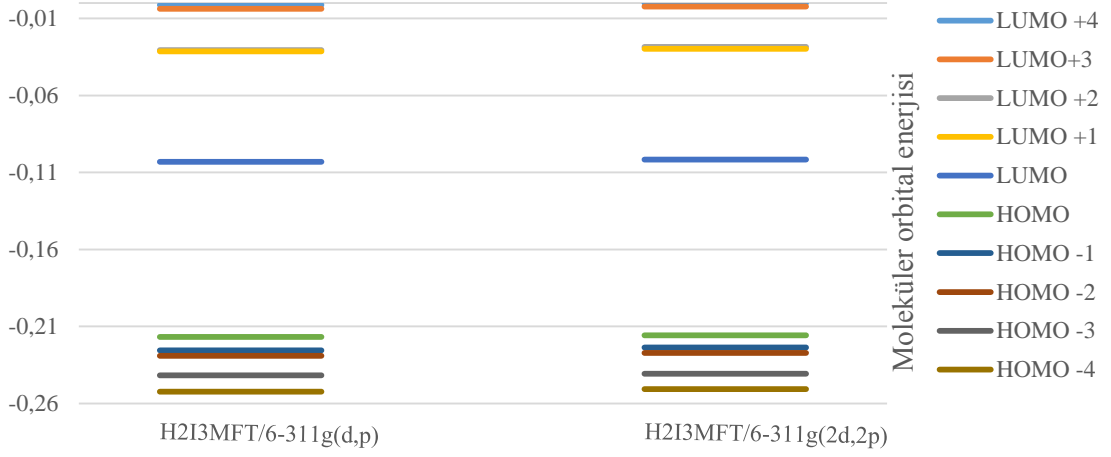
B3LYP metodu 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) temel setleri kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilen HOMO, LUMO enerjileri ve HOMO ve LUMO orbitallerine yakın 4 moleküler orbitalin (MO) enerjileri Şekil 4.22'de H<sub>2</sub>I3MFT molekülü için, Şekil 4.24'de H<sub>2</sub>5FI3MFT molekülü için, Şekil 4.26'da H<sub>2</sub>5MI3MFT molekülü için verilmiştir. B3LYP metodu 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) temel setleri kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilen HOMO, LUMO gösterimleri ve enerji değerleri Şekil 4.23'de H<sub>2</sub>I3MFT molekülü için, Şekil 4.25'de H<sub>2</sub>5FI3MFT molekülü için, Şekil 4.27'de H<sub>2</sub>5MI3MFT molekülü için verilmiştir.

Farklı temel setler kullanılarak, B3LYP metodu 6-311G(d,p) temel seti ile yapılan hesaplamalarda bulunan  $E_{\text{HOMO}}$  ve  $E_{\text{LUMO}}$  değerleri 6-311G(2d,2p) temel seti ile yapılan hesaplamalarda bulunan  $E_{\text{HOMO}}$  ve  $E_{\text{LUMO}}$  değerleri düşük olduğu gözlenmiştir.

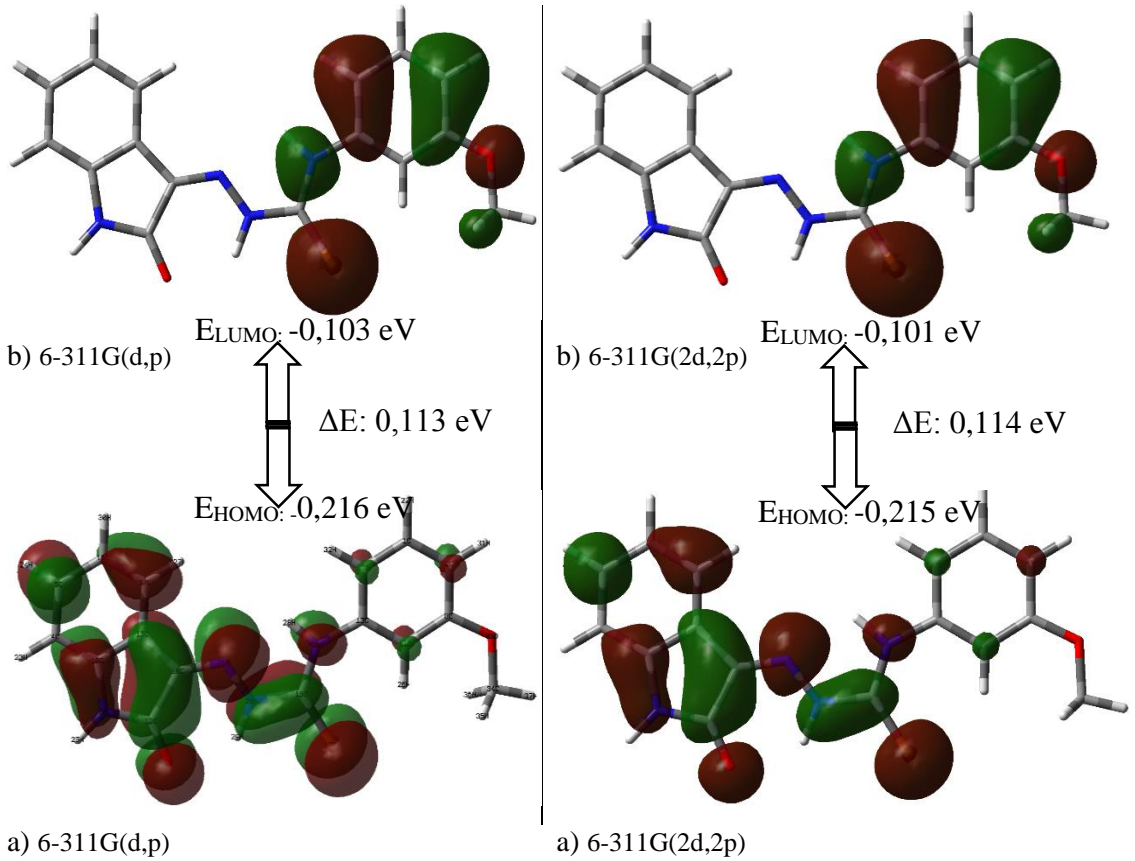
Metal yüzeyine inhibitörün bağlanma yeteneği HOMO'nun artışı ve LUMO enerji değerlerinin azalışı ile artar.  $\Delta E$  (enerji farkı), metalik yüzeydeki adsorpsiyona doğru inhibitör moleküllerinin reaktivitesinin bir fonksiyonu olarak önemli bir parametredir.  $\Delta E$  azalırken (katyonik türler için çok önemli), molekülün reaktivitesinde artış, % IE'sinde başlıca artışa neden olur. Küçük düzensizlikler olsa da, bu gerçeği destekleyici araştırmalar vardır (Saraçoğlu ve Kandemirli, 2011).

B3LYP metodu 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) temel setleri kullanılarak yapılan hesaplamalarda  $\Delta E$  değeri H<sub>2</sub>I3MFT molekülü için sırasıyla 0,113 eV, 0,114 eV olarak, H<sub>2</sub>5FI3MFT molekülü için 0,112 eV, 0,113 eV olarak, H<sub>2</sub>5MI3MFT molekülü için 0,117 eV, 0,117 eV olarak bulunmuştur

1-(isatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülü için farklı temel setler kullanılarak yapılan hesaplamalarda bulunan  $E_{HOMO}$  ve  $E_{LUMO}$  değerlerinin 6-311G(d,p) temel setinin, 6-311G(2d,2p) temel setine göre daha düşük olduğu gözlenmiştir.

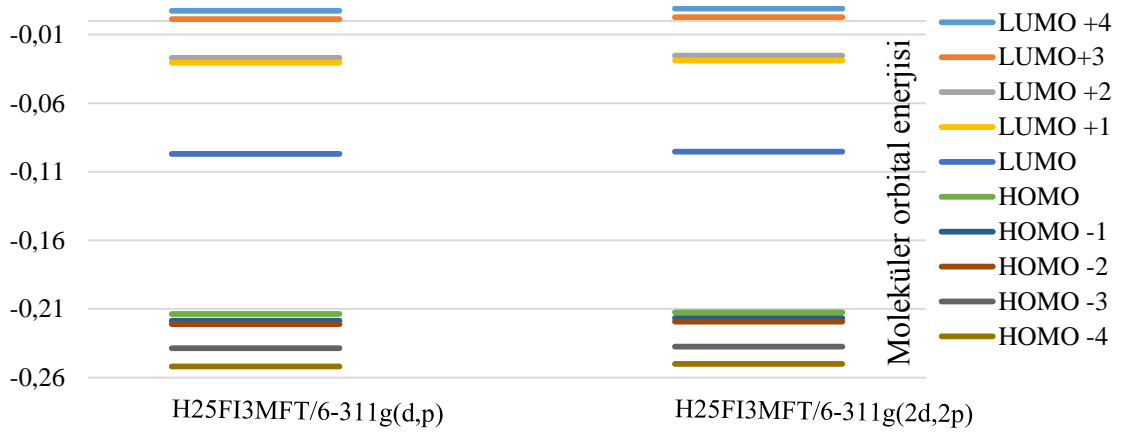


**Şekil 4.25.** H<sub>2</sub>I<sub>3</sub>MFT molekülü için B3LYP metodu 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setlerinde, HOMO ve LUMO orbitallerine yakın 4 moleküler orbitalin (MO) enerjileri

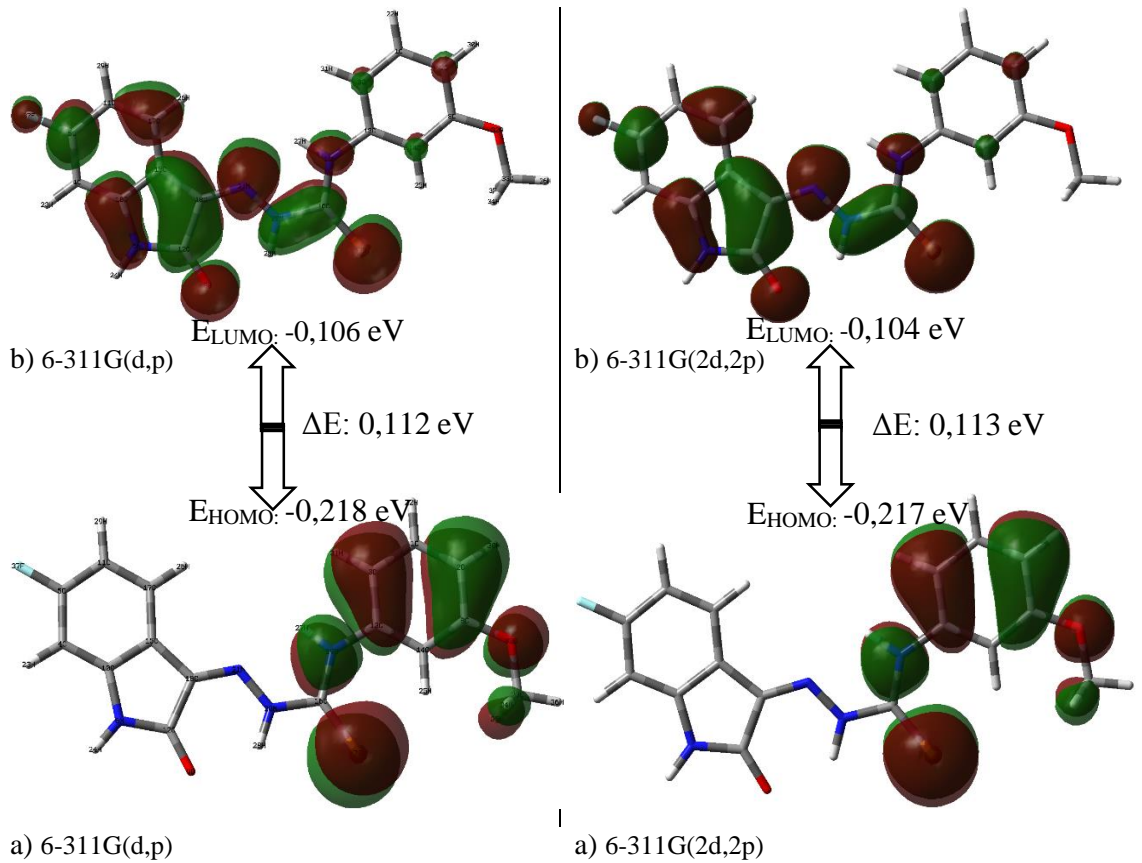


**Şekil 4.26.** H<sub>2</sub>I<sub>3</sub>MFT molekülü için B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile yapılan hesaplamalardan elde edilen a) HOMO, b) LUMO gösterimleri ve enerji değerleri

1-(5-floroisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülü için farklı temel setler kullanılarak yapılan hesaplamalarda bulunan  $E_{HOMO}$  ve  $E_{LUMO}$  değerlerinin 6-311G(d,p) temel setinin, 6-311G(2d,2p) temel setine göre daha düşük olduğu gözlenmiştir.

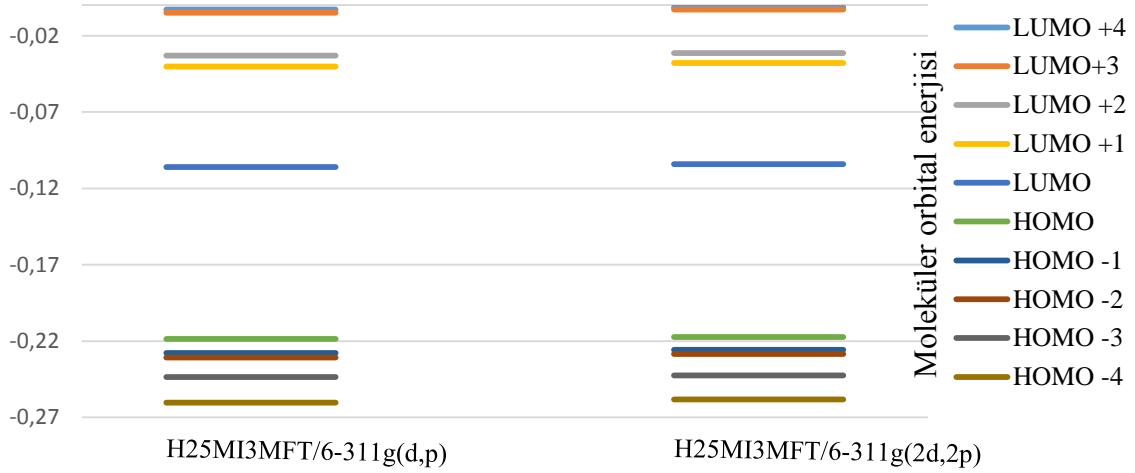


**Şekil 4.27.** H<sub>2</sub>5FI3MFT molekülü için B3LYP metodu 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile HOMO ve LUMO orbitallerine yakın 4 moleküler orbitalin (MO) enerjileri

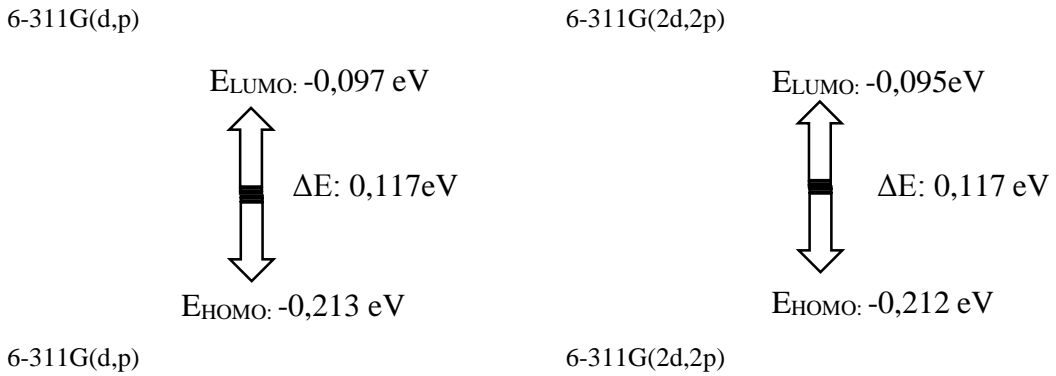


**Şekil 4.28.** H<sub>2</sub>5FI3MFT molekülü için B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile yapılan hesaplamalardan elde edilen a) HOMO, b) LUMO gösterimleri ve enerji değerleri

1-(5'-metoksisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon molekülü için farklı temel setler kullanılarak yapılan hesaplamalarda bulunan  $E_{HOMO}$  ve  $E_{LUMO}$  değerlerinin 6-311G(d,p) temel setinin, 6-311G(2d,2p) temel setine göre daha düşük olduğu gözlenmiştir.



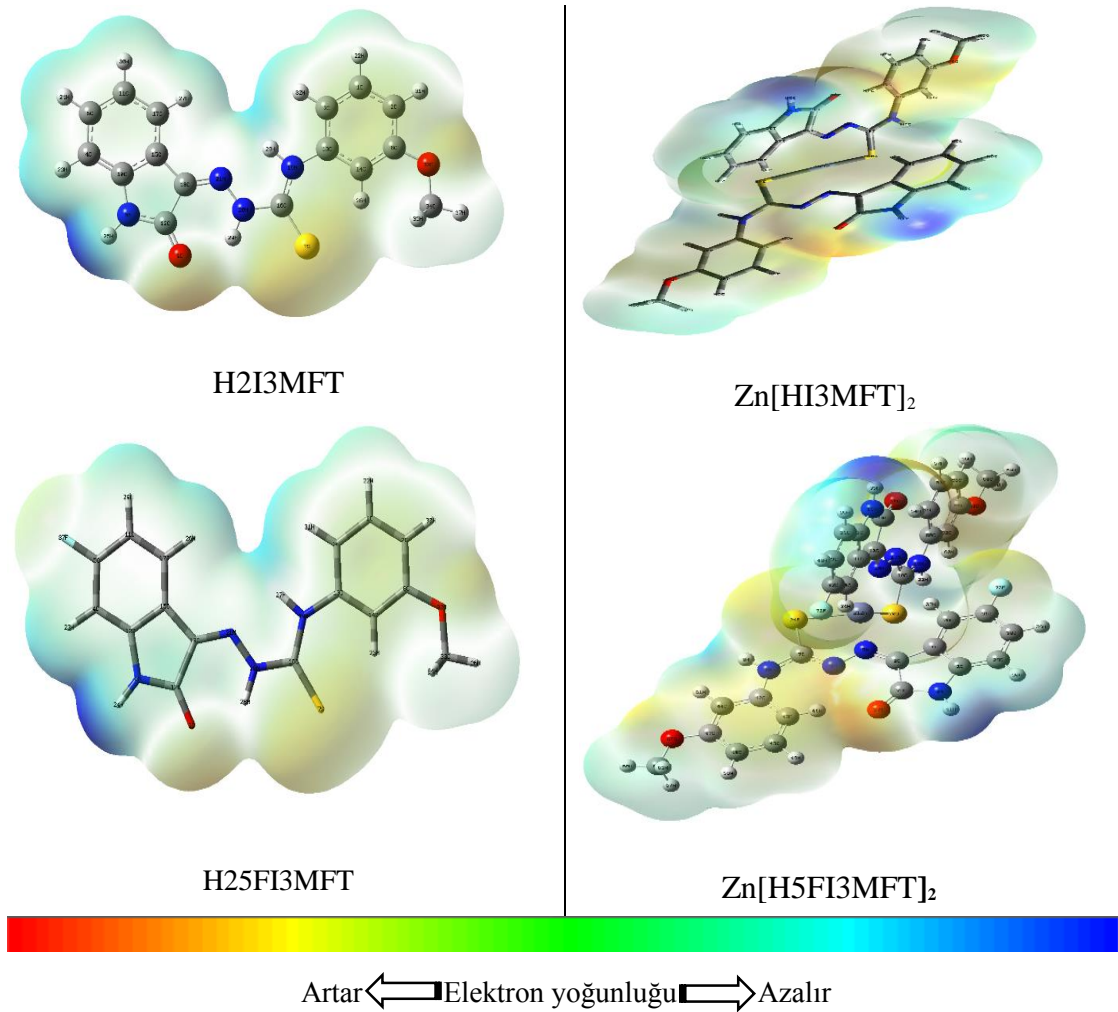
**Şekil 4.29.** H<sub>2</sub>MI3MFT molekülü için B3LYP metodu 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setlerinde, HOMO ve LUMO orbitallerine yakın 4 moleküler orbitalin (MO) enerjileri



**Şekil 4.30.** H<sub>2</sub>MI3MFT molekülü için B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile yapılan hesaplamalardan elde edilen a) HOMO, b) LUMO enerji değerleri

#### 4.8.6 Toplam yüzey elektron yoğunlukları haritası (MEP)

Toplam yüzey elektron yoğunlukları haritasında ortaya çıkan yüzey, aynı zamanda moleküler büyüklük, şekil ve elektrostatik potansiyel değerini göstermektedir. Molekülün elektronik yapısı, S, N ve O gibi adsorpsiyon aktif merkezlerinin sayısı, molekül boyutu, adsorpsiyonun biçimi, metal kompleksin oluşumu ve metalik yüzeydeki inhibitörün tahmini alanı (yüzey kapsama derecesi) inhibisyon verimliliğini de etkilemektedir. Toplam yüzey elektron yoğunlukları haritasında molekülde elektronca zengin bölge kırmızı ve elektronca fakir bölge mavi renkli olarak görülmektedir (Saraçoğlu ve Kandemirli, 2011). Şekil 4.31 incelendiğinde, elektron yoğunluğunun en yüksek olduğu bölgelerin oksijen ve kükürt atomlarının civarında olduğu ve elektron yoğunluğunun en düşük olduğu bölgelerin isatin halkasındaki N-H bölgesinde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.31. Sentezlenen moleküller için B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan toplam yüzey elektron yoğunlukları

#### 4.9 Deneysel ve Hesaplanan IR İşaretleri

B3LYP metoduyla 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) ve 6-31G(2d,2p) set seviyelerinde H<sub>2</sub>I3MFT, H<sub>2</sub>5FI3MFT, H<sub>2</sub>5MI3MFT ligant ve Zn[HI3MFT]<sub>2</sub>, Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub>, Zn[H5MI3MFT]<sub>2</sub> kompleks moleküllerinin infrared spektrumunda gözlenen bandların, titreşimsel işaretlemesi yapıp deneysel ve hesapsal olarak temel titreşim dalga sayıları ve bu dalga sayılarının hangi titreşim türüne ait olduğu, göreceli şiddetleri ile birlikte 3600 ve 550 cm<sup>-1</sup> bölgesi için ölçeklendirilmemiş şekliyle verildi.

H<sub>2</sub>I3MFT, H<sub>2</sub>5FI3MFT ve H<sub>2</sub>5MI3MFT ligant moleküllerinde isatin halkasındaki  $\nu(\text{N6-H})$  gerilme titreşimleri deneysel olarak 3242 cm<sup>-1</sup>, 3305 cm<sup>-1</sup>, 3328 cm<sup>-1</sup> de işaretlendi. B3LYP/6-311G(d,p) metoduyla bu gerilmeler 3535 cm<sup>-1</sup>, 3532 cm<sup>-1</sup>, 3532 cm<sup>-1</sup> de, B3LYP/ 6-311G(2d,2p) metoduyla 3543 cm<sup>-1</sup>, 3541 cm<sup>-1</sup>, 3541 cm<sup>-1</sup> de işaretlendi. İsoyotiyosemikarbazon grubundaki  $\nu(\text{N19-H})$  gerilme titreşimleri deneysel olarak 3176 cm<sup>-1</sup>, 3252 cm<sup>-1</sup>, 3277 cm<sup>-1</sup> de işaretlendi. B3LYP/6-311G(d,p) metoduyla bu gerilmeler 3504 cm<sup>-1</sup>, 3506 cm<sup>-1</sup>, 3502 cm<sup>-1</sup> de, B3LYP/ 6-311G(2d,2p) metoduyla 3519 cm<sup>-1</sup>, 3521 cm<sup>-1</sup>, 3517 cm<sup>-1</sup> de işaretlendi. isatin halkasındaki  $\nu(\text{C12=O9})$  gerilme titreşimleri deneysel olarak 1690 cm<sup>-1</sup>, 169 cm<sup>-1</sup>, 1692 cm<sup>-1</sup> de işaretlendi. B3LYP/6-311G(d,p) metoduyla bu gerilmeler 1730 cm<sup>-1</sup>, 1733 cm<sup>-1</sup>, 1733 cm<sup>-1</sup> de, B3LYP/metoduyla 6-311G(2d,2p) 1722 cm<sup>-1</sup>, 1725 cm<sup>-1</sup>, 1725 cm<sup>-1</sup> de işaretlendi.

Zn[HI3MFT]<sub>2</sub>, Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub> ve Zn[H5MI3MFT]<sub>2</sub> kompleks moleküllerinde isatin halkasındaki  $\nu(\text{N6-H})$  gerilme titreşimleri deneysel olarak 3250 cm<sup>-1</sup>, 3299 cm<sup>-1</sup>, 3297 cm<sup>-1</sup> de işaretlendi. B3LYP/6-31G(2d,2p) metoduyla bu gerilmeler 3664 cm<sup>-1</sup>, 3666 cm<sup>-1</sup>, 3667 cm<sup>-1</sup> de işaretlendi. İsoyotiyosemikarbazon grubundaki  $\nu(\text{N19-H})$  gerilme titreşimleri deneysel olarak 3130 cm<sup>-1</sup>, 3165 cm<sup>-1</sup>, 3174 cm<sup>-1</sup> de işaretlendi. B3LYP/6-31G(2d,2p) metoduyla bu gerilmeler 3616 cm<sup>-1</sup>, 3615 cm<sup>-1</sup>, 3617 cm<sup>-1</sup> de işaretlendi. isatin halkasındaki  $\nu(\text{C12=O9})$  gerilme titreşimleri deneysel olarak 1684 cm<sup>-1</sup>, 1690 cm<sup>-1</sup>, 1690 cm<sup>-1</sup> de işaretlendi. B3LYP/6-31G(2d,2p) metoduyla bu gerilmeler 1804 cm<sup>-1</sup>, 1804 cm<sup>-1</sup>, 1801 cm<sup>-1</sup> de, işaretlendi. Zn(II)komplekslerinde bağlanmanın karbonil oksijeni üzerinden olmadığı tebit edildi. Sentezlenen moleküller için teorik ve deneysel titreşim frekansları,  $\nu$  gerilme,  $\delta$  açılı bükülmesi,  $\gamma$  düzlemsiz açılı bükülmesi,  $w$  düzlem dışı sallanma (wagging),  $p_r$  düzlem içi sallanma (rocking) modları aşağıda tablolarda verildi.

**Çizelge 4.7.** H<sub>2</sub>I3MFT molekülü için deneysel ve hesaplanan IR işaretlemeleri

Deneysel	Hesaplanan				İşaretlemeler
	6-311(d,p)		6-311(2d,2p)		
Frekans	Frekans	Şiddet	Frekans	Şiddet	
3242	3535	77	3544	72	v(N6H25)
3176	3504	94	3519	85	v(N19H28)
3151	3434	88	3441	92	v(N20H29)
	3249	26	3253	28	v(C14H26)
	3202	8	3204	9	v(C2H31), v(C1H22), v(C3H32)
	3199	15	3202	16	v(CH)ringA
	3191	16	3195	16	vas(CH)ringA
	3183	6	3186	5	vas(CH)ringA
	3181	13	3184	13	vas(CH)ringC
	3173	0	3176	0	vas(CH)ringA
	3162	9	3166	8	vas(CH)ringC
	3136	34	3140	31	vas(C34H)
	3072	32	3079	29	vas(C34H)
	3011	34	3022	33	v(C34H)
1690	1731	266	1723	247	v(C12O9), δ(N20H29),
	1663	89	1660	85	v(C4=C10) v(CC)ringA,
	1655	75	1653	69	v(C1=C2), δ(N19H28)ringC
	1636	38	1634	51	v(CC)ringA, δ(CH)ringA,
	1633	182	1632	145	v(CC)ringC, δ(CH)ringC
1619	1622	139	1612	100	v(C18=N21), δ(N20H29)
	1593	893	1592	922	δ(N19H28), v(N19C16)
	1529	70	1531	23	δ(N19H28), δ(N19H28),
	1521	99	1524	84	δ(CH)ringA, v(CC)ringA
	1513	22	1515	20	δ(C34H), δ(N20H29),
	1504	90	1509	116	δ(C34H), δ(N20H29),
	1496	63	1509	117	δ(C34H), δ(N20H29)
	1493	9	1499	8	δ(C34H)
	1493	199	1498	122	δ(C34H), v(C10C15), v(C11C17)
	1465	45	1494	142	δ(C34H), v(C16N19)
	1427	80	1467	48	δ(C34H), v(C14C8), δ(CH)ringC
	1404	259	1424	79	δ(N6N25)
	1365	50	1402	193	v(C16N19), v(C16S7),
	1359	70	1366	42	δ(CH)mol., v(N6C12),
	1325	33	1358	61	v(CC)ringC, δ(CH)ringC
	1321	21	1322	5	v(CC)ringC, δ(CH)ringC,
	1309	180	1320	46	v(CC)ringA, v(CC)ringC,
	1293	54	1308	184	v(C3C13), v(C8C14), δ(CH)mol.
	1247	65	1292	68	v(CC)ringA, v(C12N6),
	1230	28	1230	25	δ(C34H), v(C13N19)
	1219	59	1219	46	δ(C34H), vas(C10N6C12),
	1200	108	1200	55	δ(C34H), δ(CH)ringC
	1195	880	1191	951	v(N21N20), δ(CH)ringC
	1185	21	1186	11	δ(CH)ringC

**Çizelge 4.7.** (Devam) H<sub>2</sub>I3MFT molekülü için deneysel ve hesaplanan IR işaretlemeleri

Deneysel	Hesaplanan				İşaretlemeler
	6-311(d,p)		6-311(2d,2p)		
Frekans	Frekans	Şiddet	Frekans	Şiddet	
	1179	47	1181	100	δ(CH)ringA
	1170	1	1173	1	δ(C34H)
	1159	227	1159	192	ν <sub>as</sub> (N20C16S7)
	1123	9	1125	12	δ(CH)ringA
	1109	9	1110	10	δ(C3H), δ(C2H)
	1065	51	1063	51	ν(O33C34),
	1042	2	1042	2	δ(CH)ringA,
	1017	18	1018	12	ν(S7C16),
	1008	1	1011	3	ν(C3C13C14)
	992	30	993	35	ν <sub>as</sub> (C15C18C12),
	985	0	990	0	γ(CH)ringA
	965	0	975	0	γ(CH)ringC
	944	1	950	1	γ(CH)ringA
	900	19	900	18	ν <sub>as</sub> (S7C16N19)
	888	29	890	22	γ(C14H)
	877	13	877	13	ν <sub>as</sub> (S7C16N19)
	868	1	871	0	γ(CH)ringA,
	867	0	870	0	γ(CH)ringA,
	808	31	811	21	γ(C12C18),
842	792	135	792	131	ν(S7C16),
	780	76	780	53	γ(CH)ringC
	761	28	763	18	γ(CH)ringA,
	752	5	755	13	γ(CH)ringA,
	743	29	742	21	γ(N20H)
	722	19	722	17	ν(S7C16)
	711	75	706	71	γ(N20H), γ(N19H)
	698	12	699	13	δ(CC)ringA,
	693	5	692	0	γ(N19H),
	673	13	674	12	δ(CC)mol.
	655	1	656	1	δ(CC)ringA,
	624	1	624	1	γ(CC)ringC
	602	108	611	1	γ(N19H),
	597	7	598	7	δ(CC)ringA,
	594	11	578	44	γ(N6H)
	572	0	575	62	γ(N6H)
	563	14	564	14	δ(CC)ringC

**Çizelge 4.8.** H<sub>2</sub>5FI3MFT molekülü için deneysel ve hesaplanan IR işaretlemeleri

Deneysel	Hesaplanan				İşaretlemeler
	6-311(d,p)		6-311(2d,2p)		
Frekans	Frekans	Şiddet	Frekans	Şiddet	
3305	3533	82	3541	77	v(N6H24)
3252	3507	91	3521	83	v(N19H27)
3121	3441	85	3451	88	v(N20H28)
	3249	26	3254	28	v(C14H)
	3211	3	3214	3	v(CH)ringA
	3207	1	3210	1	v(C4H)
	3201	8	3204	9	v(CH)ringC
	3193	3	3195	3	vas(CH)ringA
	3181	12	3184	12	vas(CH)ringC
	3162	9	3166	8	vas(CH)ringC
	3136	34	3140	31	vas(C33H)
	3072	32	3079	29	vas(C33H)
	3011	34	3022	33	vas(C33H)
1691	1733	226	1725	207	v(C12=O9),
	1668	256	1664	253	v(C4=C10),
	1654	70	1653	64	v(C1=C2),
	1642	66	1639	50	v(C-C)ringA
	1633	199	1633	182	v(C-C)ringC
1597	1621	124	1611	92	v(C18=N21),
	1592	898	1592	926	δ(N19H)
	1536	1	1537	2	v(C17C15C10),
	1526	35	1530	23	δ(CH)mol.
	1515	209	1515	123	δ(C33H),
	1504	135	1509	222	δ(C33H),
	1495	79	1499	8	δ(C33H)
	1494	9	1495	77	δ(C33H)
	1483	122	1483	107	v(C10N6),
	1465	49	1468	53	δ(C33H),
	1416	256	1413	273	v(S7C16N19),
	1393	87	1390	89	v(S7C16N19),
	1360	31	1359	30	v(CC)ringC
	1357	161	1356	153	δ(CH)ringA,
	1330	77	1326	65	v(CC)ringA,
	1322	13	1321	17	v(CC)ringC,
	1308	225	1307	231	v(O32C8),
	1287	46	1290	48	v(C5F37),
	1270	13	1266	6	δ(N20H),
	1230	20	1230	13	δ(C33H),
	1218	115	1219	84	δ(CH)ringA
	1202	431	1202	134	δ(C33H)
	1199	292	1197	600	v(N20N21)
	1184	23	1186	22	δ(CH)ringC
	1170	1	1173	1	δ(C33H)
	1160	610	1161	619	v(N20C16S7),

**Çizelge 4.8.** (Devam) H<sub>2</sub>5F13MFT molekülü için deneysel ve hesaplanan IR işaretlemeleri

Deneysel	Hesaplanan				İşaretlemeler
	6-311(d,p)		6-311(2d,2p)		
Frekans	Frekans	Şiddet	Frekans	Şiddet	
	1155	5	1155	13	$\nu(\text{N20C16S7})$ , $\delta(\text{CH})\text{ringA}$
	1118	70	1118	86	$\delta(\text{CH})\text{ringA}$
	1108	11	1110	13	$\delta(\text{CH})\text{ringC}$
	1065	54	1064	54	$\nu(\text{O32C33})$ , $\delta(\text{CH})\text{ringC}$
	1018	18	1019	12	$\nu(\text{S7C16})$ , $\delta(\text{CH})\text{ringC}$
	993	30	994	34	$\nu(\text{C15C17C11})$
	975	15	976	0	$\delta(\text{CH})\text{ringC}$
	965	0	975	12	$\delta(\text{CH})\text{ringA}$
	951	0	960	0	$\gamma(\text{CH})\text{ringA}$
	889	29	890	22	$\gamma(\text{C14H})$
	887	32	887	30	$\nu(\text{N19C16S7})$
	868	0	871	0	$\gamma(\text{CH})\text{ringC}$
	845	65	853	57	$\gamma(\text{C4H})$
	827	12	834	17	$\gamma(\text{CH})\text{ringA}$
	800	3	801	1	$\gamma(\text{CH})\text{ringA}$ , $\gamma(\text{CC})\text{ringB}$
	794	115	994	40	$\delta(\text{CC})\text{ringA}$
820	793	38	793	106	$\nu(\text{S7C16})$
	779	69	780	49	$\gamma(\text{CC})\text{ringC}$
	741	16	751	0	$\gamma(\text{CC})\text{ringA}$ , $\gamma(\text{C10C15})$
	732	1	740	11	$\gamma(\text{N20H})$
	722	20	722	18	$\nu(\text{S7C16})$
	709	78	710	17	$\nu(\text{S7C16})$
	708	16	704	70	$\gamma(\text{N20H})$ , $\gamma(\text{N19H})$ ,
	693	4	691	2	$\gamma(\text{N19H})$ , $\gamma(\text{CH})\text{ringC}$
	675	14	676	14	$\nu(\text{S7C16})$
	631	0	633	1	$\gamma(\text{CH})\text{ringA}$
	624	1	625	1	$\delta(\text{CC})\text{ringA}$
	624	1	624	1	$\gamma(\text{CC})\text{ringC}$
	601	107	610	1	$\gamma(\text{N19H})$ , $\gamma(\text{N19C16})$
	593	14	586	15	$\delta(\text{CC})\text{mol.}$
	586	15	575	107	$\gamma(\text{N6H})$
	563	15	564	15	$\delta(\text{CC})\text{ringC}$

**Çizelge 4.9.** H<sub>2</sub>5MI3MFT molekülü için deneysel ve hesaplanan IR işaretlemeleri

Deneysel	Hesaplanan				İşaretlemeler
	6-311(d,p)		6-311(2d,2p)		
Frekans	Frekans	Şiddet	Frekans	Şiddet	
3328	3532	75	3541	70	$\nu(\text{N6H24})$
3277	3502	101	3517	92	$\nu(\text{N19H27})$
3237	3446	94	3457	97	$\nu(\text{N29H28})$
	3247	28	3251	30	$\nu(\text{C14H})$
	3216	9	3222	9	$\nu(\text{C11H})$
	3201	8	3203	3	$\nu(\text{C4H})$
	3201	4	3203	10	$\nu(\text{C2H})$
	3187	4	3190	4	$\nu(\text{C17H})$
	3180	13	3183	13	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})\text{ringC}$
	3162	9	3165	9	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})\text{ringC}$
	3141	25	3145	22	$\nu_{\text{as}}(\text{C38H})$
	3135	36	3139	33	$\nu_{\text{as}}(\text{C33H})$
	3072	33	3079	29	$\nu_{\text{as}}(\text{C33H})$
	3071	36	3078	32	$\nu_{\text{as}}(\text{C38H})$
	3011	35	3022	34	$\nu(\text{C33H})$
	3010	67	3021	66	$\nu(\text{C38H})$
1692	1734	219	1726	200	$\nu(\text{C12=O9}), \nu(\text{N6C12})$
	1677	411	1674	407	$\nu(\text{C4=C10}), \nu(\text{CC})\text{ringA}$
	1654	59	1652	55	$\nu(\text{C1=C2}), \nu(\text{CC})\text{ringC}$
	1634	315	1633	247	$\nu(\text{CC})\text{ringC}$
	1631	24	1627	32	$\nu(\text{C17=C15})$
1599	1622	33	1613	56	$\nu(\text{N21=C18})$
	1592	927	1592	930	$\delta(\text{N19H})$
	1539	13	1540	23	$\delta(\text{N20H}), \delta(\text{CH})\text{ringA}$
	1527	48	1531	27	$\delta(\text{N19H}), \delta(\text{CH})\text{ringA}$
	1516	177	1516	55	$\delta(\text{C33H}), \delta(\text{C38H})$
	1506	1	1512	7	$\delta(\text{C33H}), \delta(\text{C38H})$
	1504	321	1508	412	$\delta(\text{C33H}), \delta(\text{C38H})$
	1496	68	1500	8	$\delta(\text{C38H})$
	1494	9	1499	8	$\delta(\text{C33H})$
	1494	9	1495	63	$\delta(\text{C33H})$
	1484	75	1485	78	$\delta(\text{CH})\text{ringA}, \nu(\text{C11C17})$
	1479	36	1481	32	$\delta(\text{C38H})$
	1464	55	1467	62	$\delta(\text{C33H})$
	1412	336	1409	347	$\delta(\text{N19H}), \delta(\text{N6H})$
	1391	107	1389	99	$\nu(\text{C16N19}), \delta(\text{N19H})$
	1369	186	1370	176	$\delta(\text{N6H}), \delta(\text{CH})\text{ringA}$
	1359	65	1359	62	$\delta(\text{CH})\text{ringC}$
	1326	87	1324	55	$\nu(\text{N6C12})$
	1322	13	1321	48	$\nu(\text{CC})\text{ringC}, \delta(\text{C14H})$

**Çizelge 4.9.** (Devam) H<sub>2</sub>5MI3MFT molekülü için deneysel ve hesaplanan IR işaretlemeleri

Deneysel	Hesaplanan				İşaretlemeler
	6-311(d,p)		6-311(2d,2p)		
Frekans	Frekans	Şiddet	Frekans	Şiddet	
	1313	0	1314	13	δ(CH)ringA, ν(C5O37)
	1306	456	1306	452	δ(CH)ringC, ν(C8O32)
	1267	31	1263	24	δ(CC)ringA, δ(N20H)
	1232	5	1232	2	δ(C33H), δ(CH)ringA
	1224	75	1226	52	δ(CH)ringA
	1214	16	1215	15	δ(C38H)
	1201	25	1202	17	δ(C33H)
	1196	486	1195	396	ν(N21N20)
	1184	26	1186	24	δ(CH)ringC
	1174	1062	1175	1	δ(C38H)
	1172	1	1174	1	δ(C33H)
	1171	1	1173	1155	ν(C16N20)
	1161	15	1160	19	ν(NC16N20C16)
	1141	143	1142	187	δ(C11H), δ(C17H)
	1108	8	1109	9	δ(C3H), δ(C2H)
	1066	62	1064	63	ν(O32C33)
	1057	26	1056	25	ν(O37C38)
	1017	26	1011	6	ν(CC)ringC
	1008	2	990	25	δ(CC)ringA
	989	22	974	0	γ(CH)ringC
	964	0	953	0	γ(CH)ringA
	952	6	952	7	δ(CC)ringA
	945	0	891	22	γ(C14H)
814	889	29	885	30	ν(S7C16)
	885	32	871	0	γ(CH)ringC
	868	0	856	34	γ(C4H)
	848	47	824	26	γ(CH)ringA
	817	27	798	0	γ(CH)ringA, γ(C18C12)
	798	0	791	143	δ(CC)mol.
	792	148	780	49	γ(CH)ringC
	780	69	779	12	δ(CC)ringA
	779	12	751	0	γ(C4H), γ(C10C15)
	736	6	734	6	γ(N20H), γ(N19H)
	732	3	720	24	δ(CC)mol.
	720	25	707	13	δ(CC)ringA
	706	89	703	72	γ(N20H), γ(N19H), γ(CH)ringC
	706	13	691	7	γ(N19H)
	694	3	676	20	δ(CC)ringC
	675	20	648	1	δ(CH)ringA
	644	1	625	1	γ(CC)ringC
	625	1	622	5	δ(CH)ringA
	621	4	612	23	δ(CH)ringA
	612	24	610	1	γ(N19H), γ(N19C16)

**Çizelge 4.10.** Zn[HI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için deneysel ve hesaplanan IR işaretlemeleri

Deneysel	Hesaplanan		İşaretlemeler	Deneysel	Hesaplanan		İşaretlemeler
	6-31(2d,2p)				6-31(2d,2p)		
Frekans	Frekans	Siddet		Frekans	Siddet		
3250	3664	23	v(N6H25)	1448	2149	v <sub>as</sub> (N20C16N19)	
	3664	103		1447	582		
3131	3616	72	v(N19H28)	1424	2	δ(N6H), δ(C4H)	
	3616	116		1424	100		
	3265	20	v(C14H26)	1369	20	v(CC)ringC	
	3265	149		1368	117		
	3253	0	v(C17H)	1361	67	δ(CH)ringA	
	3253	2		1359	120		
	3221	0	v(C2H)	1344	49	δ(CH)ringC	
	3221	28		1344	114		
	3205	15	v(CH)ringA	1317	16	v(CC)ringA	
	3205	30		1316	144		
	3193	5	v <sub>as</sub> (CH)ringA	1314	124	v(C8O33)	
	3193	21		1314	488		
	3182	4	v <sub>as</sub> (CH)ringA	1293	2	v(N20C16N19)	
	3182	10		1293	130		
	3179	4	v <sub>as</sub> (CH)ringA	1264	94	δ(N6H)	
	3179	0		1263	169		
	3177	10	v(C14H2)	1228	31	δ(CH)ringA	
	3177	5		1227	0		
	3137	15	v <sub>as</sub> (C34H)	1216	0	δ(C34H)	
	3137	47		1216	0		
	3068	48	v <sub>as</sub> (C34H)	1211	64	δ(CH)ringC	
	3068	25		1211	33		
	3009	0	v(C34H)	1203	88	δ(CH)ringC	
	3008	153		1203	142		
1684	1804	31	v(C12=O9)	1184	199	δ(CH)ringA	
	1804	535		1184	8		
	1668	178	v(C4=C10)	1177	0	δ(C34H)	
	1668	34		1177	0		
	1658	12	v(C1=C2)	1177	26	v(N21N20)	
	1658	369		1177	7		
	1639	31	v(CC)ringC,	1174	257	δ(CH)ringA	
	1639	125		1173	754		
	1636	25	v(CC)ringA	1126	26	δ(CH)ringA	
	1636	1		1126	81		
	1599	69	v(C18=N21)	1125	9	δ(CH)ringC	
	1598	16		1125	9		
	1584	23	δ(N19H)	1088	4	v(O33C34)	
	1582	304		1087	153		
	1530	6	v(CC)ringC	1051	1	δ(CH)ringA	
	1529	522		1051	7		
	1520	9	v(CC)ringA	1010	0	v(CC)ringC	
	1519	1		1010	0		
	1515	7	δ(C34H)	981	1	γ(C3H), γ(C1H)	
	1515	43		981	1		
	1504	16	v(C10C15),	970	0	γ(CH)ringA	
	1503	166		970	0		
	1498	6	δ(C34H)	619	2	v(C16S7)	
	1498	4		619	51		
	1484	64	δ(C34H)	367	27	v <sub>as</sub> (SZnS)	
	1484	21		361	15		
	1475	668	v <sub>as</sub> (N20C16N19)	347	4	v(SZnS)	
	1474	330					

**Çizelge 4.11.** Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için deneysel ve hesaplanan IR işaretlemeleri

Deneysel	Hesaplanan		İşaretlemeler	Deneysel	Hesaplanan		İşaretlemeler
	6-31(2d,2p)				6-31(2d,2p)		
Frekans	Frekan	Siddet		Frekans	Frekans	Siddet	
3299	3666	22	ν(N6H25)	1447	233	233	ν <sub>as</sub> (N20C16N19)
	3666	108			728		
3165	3615	76	ν(N19H28)	1429	3	3	δ(N6H), δ(C4H)
	3615	125			35		
	3265	23	ν(C14H26)	1369	12	12	ν(CC)ringC
	3265	141			111		
	3256	1	ν(C17H)	1344	64	64	δ(CH)ringA
	3256	3			113		
	3221	0	ν(C2H)	1327	7	7	δ(CH)ringC
	3221	29			6		
	3215	3	ν(CH)ringA	1314	153	153	ν(CC)ringA
	3215	4			666		
	3192	5	ν <sub>as</sub> (CH)ringA	1309	90	90	ν(C8O33)
	3192	15			156		
	3182	3	ν <sub>as</sub> (CH)ringA	1297	2	2	ν(N20C16N19)
	3182	10			66		
	3177	9	ν(C14H2)	1262	85	85	δ(N6H)
	3177	5			177		
	3137	16	ν <sub>as</sub> (C34H)	1250	45	45	δ(CH)ringA
	3137	46			266		
	3068	48	ν <sub>as</sub> (C34H)	1219	45	45	δ(C34H)
	3068	24			16		
	3009	1	ν(C34H)	1213	4	4	δ(C34H)
	3009	152			5		
1690	1804	42	ν(C12=O9), ν(C12N6)	1208	14	14	δ(CH)ringC
	1804	535			5		
	1675	6	ν(C4=C10)	1208	5	5	δ(CH)ringA
	1675	33			99		
	1658	17	ν(C1=C2)	1186	4	4	δ(C34H)
	1658	362			703		
	1645	30	ν(CC)ringC,	1178	186	186	ν(N21N20)
	1645	0			1		
	1639	32	ν(CC)ringA, δ(CH)ringA,	1178	98	98	δ(N6H)
	1639	128			142		
1602	1597	50	ν(C18=N21)	1166	282	282	δ(CH)ringA
	1596	7			13		
	1584	19	δ(N19H)	1126	0	0	δ(CH)ringC
	1582	306			4		
	1530	9	ν(CC)ringC, δ(CH)ringC	1123	17	17	δ(CH)ringA
	1529	572			7		
	1519	297	ν(CC)ringA, ν(C5F37)	1087	156	156	ν(O32C33)
	1518	28			0		
	1515	7	δ(C34H)	1027	32	32	ν(CC)ringA
	1515	53			0		
	1498	6	ν(C10C15), δ(CH)ringA	1010	0	0	ν(CC)ringA
	1498	4			1		
	1494	6	δ(C34H)	981	1	1	ν(CC)ringC
	1494	0			29		
	1484	39	δ(C34H)	948	9	9	γ(CH)ringC
	1484	15			0		
	1472	566	ν <sub>as</sub> (N20C16N19)	359	42	42	ν <sub>as</sub> (SZnS)
	1471	286			7		

**Çizelge 4.12.** Zn[H5MI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için deneysel ve hesaplanan IR işaretlemeleri

Deneysel	Hesaplanan		İşaretlemeler	Deneysel	Hesaplanan		İşaretlemeler
	6-31(2d,2p)				6-31(2d,2p)		
Frekans	Frekans	Siddet		Frekans	Frekans	Siddet	
3297	3667	20	ν(N6H24)		1498	6	δ(C38H)
	3667	98			1498	9	
3174	3618	71	ν(N19H27)		1498	7	δ(C33H)
	3618	113			1498	3	
	3262	23	ν(C14H)		1494	0	δ(CH)ringA
	3262	156			1494	6	
	3256	1	ν(C17H)		1484	62	δ(C33H)
	3255	2			1484	20	
	3220	6	ν(C4H)		1479	62	δ(C38H)
	3220	12			1479	1	
	3220	0	ν(C2H)		1475	734	δ(CH)ringC
	3220	30			1473	333	
	3186	5	ν(C4H)		1447	228	δ(CH)ringC, ν <sub>as</sub> (N20C16N19)
	3186	24			1446	674	
	3181	4	ν(C1H)		1437	1	ν <sub>as</sub> (N20C16N19)
	3181	9			1436	62	
	3177	10	ν(C14H)		1369	8	δ(N6H)
	3177	6			1368	126	
	3142	31	ν <sub>as</sub> (C38H)		1345	52	ν(CC)ringC
	3142	0			1345	104	
	3136	16	ν <sub>as</sub> (C33H)		1338	80	δ(CH)ringC
	3136	48			1337	205	
	3067	49	ν <sub>as</sub> (C33H)		1314	164	δ(CH)ringA
	3067	25			1314	693	
	3060	41	ν <sub>as</sub> (C38H)		1309	9	
	3060	21			1308	13	
	3008	0	ν(C33H)		1298	0	
	3008	156			1297	54	
	3003	45	ν(C38H)		1266	505	
	3003	99			1266	40	
1690	1802	48	ν(C12=O9)		1263	60	
	1801	592			1262	98	
	1682	5	ν(CC)ringA		1224	16	
	1682	25			1223	3	
	1658	15	ν(C1=C2), ν(CC)ringC		1216	3	
	1658	385			1216	1	
	1641	105	ν(CC)ringA		1214	17	
	1640	0			1212	16	
	1639	34	ν(CC)ringC		1208	3	
	1639	122			1208	1	
1588	1602	74	ν(N21=C18)		1193	96	
	1601	13			1192	72	
	1584	22	δ(N19H)		1180	701	
	1582	298			1179	183	
	1531	6	δ(CH)ringC		1177	2	
	1529	575			1177	0	
	1525	147	δ(CH)ringA, δ(C38H)		1177	0	
	1524	22			1177	7	
	1515	6	δ(C33H)		1173	226	
	1515	42			1173	522	
	1512	156	δ(C38H)		1146	19	
	1512	12			1146	67	

#### 4.10 UV Çalışması

H<sub>2</sub>I3MFT, H<sub>2</sub>5FI3MFT ve H<sub>2</sub>5MI3MFT moleküllerinin B3LYP metodu ve 6-311G(2d,2p) temel seti ile optimize edilip ve uyarılmış durumları zamana bağlı (time-dependent) TDB3LYP/6-311G(2d,2p) seviyesinde hesaplanan UV-visible spektrum değerleri (nm), uyarılma enerjileri, (eV), 0,10 değeri üzerindeki salınım kuvvetleri (f) ve TDB3LYP bant boşluğu üzerindeki tüm geçişleri H<sub>2</sub>I3MFT, H<sub>2</sub>5FI3MFT, H<sub>2</sub>5MI3MFT molekülleri için Çizelge 4.13'de, Zn[HI3MFT]<sub>2</sub>, Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub>, Zn[H5MI3MFT]<sub>2</sub> molekülleri için Çizelge 4.14'de verildi.

H<sub>2</sub>I3MFT molekülünde deneysel olarak 370 nm de görülen absorpsiyon bandı hesaplamada 400-355 nm aralığında görülüp bu band başlıca HOMO-4→LUMO ve HOMO-2→LUMO geçişlerinden oluşmaktadır. Deneysel olarak 255nm de gözlenen geçiş teorik olarak 272-257 nm aralığında hesaplanmış olup gözlenen bu band başlıca 272nm de HOMO→LUMO+1, HOMO→LUMO+2 ve HOMO→LUMO+4, 257nm de HOMO-7→LUMO, HOMO-5→LUMO ve HOMO-2→LUMO+2 geçişlerinden oluşmaktadır.

H<sub>2</sub>5FI3MFT molekülünde deneysel olarak 367 nm de görülen absorpsiyon bandı hesaplamada 399-347 nm aralığında görülüp bu band başlıca HOMO-4→LUMO ve HOMO-2→LUMO geçişlerinden oluşmaktadır. Deneysel olarak 257nm de gözlenen geçiş teorik olarak 264-248 nm aralığında hesaplanmış olup gözlenen bu band başlıca 264 nm de HOMO-7→LUMO, HOMO-5→LUMO, HOMO-2→LUMO+1, HOMO-2→LUMO+2 ve HOMO→LUMO+2, 248 nm de HOMO-7→LUMO, HOMO-4→LUMO+1, HOMO-3→LUMO+2, HOMO-2→LUMO+1, ve HOMO→LUMO+2

H<sub>2</sub>5MI3MFT molekülünde deneysel olarak 368 nm de görülen absorpsiyon bandı hesaplamada 399-347 nm aralığında görülüp bu band başlıca 411 nm de HOMO-4→LUMO, HOMO-1→LUMO+1 ve HOMO→LUMO, 347 nm de HOMO-5→LUMO, HOMO-4→LUMO ve HOMO-1→LUMO geçişlerinden oluşmaktadır. Deneysel olarak 260 nm de gözlenen geçiş teorik olarak 269 nm aralığında hesaplanmış olup gözlenen bu band başlıca HOMO-7→LUMO, HOMO-5→LUMO, HOMO-1→LUMO+1, HOMO-1→LUMO+2, ve geçişlerinden oluşmaktadır.

**Çizelge 4.13.** H<sub>2</sub>I3MFT, H<sub>2</sub>5FI3MFT, H<sub>2</sub>5MI3MFT molekülleri için deneysel ve hesaplanan UV-visible spektrum değerleri (nm), uyarılma enerjileri (eV), salınım kuvvetleri f (au) ve bant boşluğu üzerindeki tüm geçiş

Molekül	Geçişler	Deneysel $\lambda_{max}$ (nm)	Hesaplanan $\lambda_{max}$ (nm)	Uyarılma enerjileri, (eV)- Salınım kuvvetleri f (au)	Bant boşluğu üzerindeki geçişleri
H <sub>2</sub> I3MFT	$n-\pi^*$	370	400	E3[3.10-0.34]	HOMO-4→LUMO HOMO-2→LUMO
			355	E5[0.42-0.41]	HOMO-4→LUMO HOMO-2→LUMO
	$\pi-\pi^*$	255	272	E9[4.56- 0.20]	HOMO→LUMO+1 HOMO→LUMO+2 HOMO→LUMO+4
			257	E11[4.82-0.18]	HOMO-7→LUMO HOMO-5→LUMO HOMO-2→LUMO+2
H <sub>2</sub> 5FI3MFT	$n-\pi^*$	367	399	E3[3.10-0.47]	HOMO-4→LUMO HOMO-2→LUMO
			347	E5[3.57-0.28]	HOMO-4→LUMO HOMO-2→LUMO
	$\pi-\pi^*$	257	264	E11[4.69-0.18]	HOMO-7→LUMO HOMO-5→LUMO HOMO-2→LUMO+1 HOMO-2→LUMO+2 HOMO→LUMO+2
			248	E14[5.00-0.17]	HOMO-7→LUMO HOMO-4→LUMO+1 HOMO-3→LUMO+2 HOMO-2→LUMO+1 HOMO→LUMO+2 HOMO→LUMO+4
H <sub>2</sub> 5MI3MFT	$n-\pi^*$	368	411	E1[3.02-0.57]	HOMO-4→LUMO HOMO-1→LUMO+1 HOMO→LUMO
			347	E5[3.57-0.25]	HOMO-5→LUMO HOMO-4→LUMO HOMO-1→LUMO
	$\pi-\pi^*$	260	269	E10[4.61-0.18]	HOMO-7→LUMO HOMO-5→LUMO HOMO-1→LUMO+1 HOMO-1→LUMO+2 HOMO→LUMO+1 HOMO→LUMO+1 HOMO→LUMO+2

Zn[HI3MFT]<sub>2</sub>, Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub> ve Zn[H5MI3MFT]<sub>2</sub> kompleks moleküllerinin B3LYP metodu ve 6-31G(2d,2p) temel seti ile optimize edilip ve uyarılmış durumları zamana bağlı (time-dependent) TDB3LYP/6-311G(2d,2p) seviyesinde hesaplanan UV-visible spektrum değerleri (nm), uyarılma enerjileri, (eV), 0,10 değeri üzerindeki salınım kuvvetleri (f) ve TDB3LYP bant boşluğu üzerindeki tüm geçişleri Çizelge 4.14'de verildi.

Zn[HI3MFT]<sub>2</sub> kompleks molekülünde deneysel olarak 799, 437, 256 nm de görülen absorpsiyon bandı TDB3LYP metodu 6-31G(2d,2p) taban seti ile yapılan hesaplamada 488, 437, 256 nm aralığında görülmüştür. Deneysel olarak 799 nm de gözlenen geçiş teorik olarak 488 nm de hesaplanmış olup gözlenen bu band başlıca HOMO-3→LUMO, HOMO-2→LUMO+1, HOMO-1→LUMO+1 ve HOMO→LUMO geçişlerinden oluşmaktadır. Deneysel olarak 437 nm de gözlenen geçiş teorik olarak 437 nm de hesaplanmış olup gözlenen bu band başlıca HOMO-7→LUMO, HOMO-6→LUMO-1, HOMO-5→LUMO, HOMO-3→LUMO, HOMO-2→LUMO-1, HOMO-1→LUMO-1 ve HOMO→LUMO geçişlerinden oluşmaktadır. Deneysel olarak 256 nm de gözlenen geçiş teorik olarak 270 nm de hesaplanmış olup gözlenen bu band başlıca HOMO-17→LUMO, HOMO-16→LUMO+1, HOMO-15→LUMO+1, HOMO-2→LUMO+2, HOMO-1→LUMO, HOMO-1→LUMO+4 ve HOMO→LUMO+5 geçişlerinden oluşmaktadır.

Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub> kompleks molekülünde deneysel olarak 533, 452, 250 nm de görülen absorpsiyon bandı TDB3LYP metodu 6-31G(2d,2p) taban seti ile yapılan hesaplamada 502, 479, 273 nm aralığında görülmüştür. Deneysel olarak 533 nm de gözlenen geçiş teorik olarak 502 nm de hesaplanmış olup gözlenen bu band başlıca HOMO-3→LUMO, HOMO-2→LUMO+1, HOMO-1→LUMO+1 ve HOMO→LUMO geçişlerinden oluşmaktadır. Deneysel olarak 452 nm de gözlenen geçiş teorik olarak 479 nm de hesaplanmış olup gözlenen bu band başlıca HOMO-7→LUMO, HOMO-5→LUMO+1, HOMO-5→LUMO, HOMO-3→LUMO, HOMO-2→LUMO+1, HOMO-1→LUMO+1 ve HOMO→LUMO geçişlerinden oluşmaktadır. Deneysel olarak 250 nm de gözlenen geçiş teorik olarak 273 nm de hesaplanmış olup gözlenen bu band başlıca HOMO-17→LUMO, HOMO-16→LUMO+1, HOMO-15→LUMO+1, HOMO-12→LUMO+1,

HOMO-3→LUMO+3, HOMO-2→LUMO+2, HOMO-1→LUMO+2, HOMO-1→LUMO+4, HOMO→LUMO+3, HOMO→LUMO+5 geçişlerinden oluşmaktadır.

Zn[H5MI3MFT]<sub>2</sub> kompleks molekülünde deneysel olarak 419, 257 nm de görülen absorpsiyon bandı TDB3LYP metodu 6-31G(2d,2p) taban seti ile yapılan hesaplamada 482, 420, 274 nm aralığında görülmüştür. Teorik olarak 482 nm de gözlenen band başlıca HOMO-4→LUMO+1, HOMO-3→LUMO+1, HOMO-2→LUMO, HOMO-1→LUMO ve HOMO→LUMO+1 geçişlerinden oluşmaktadır. Deneysel olarak 419 nm de gözlenen geçiş teorik olarak 420 nm de hesaplanmış olup gözlenen bu band başlıca HOMO-9→LUMO+1, HOMO-8→LUMO, HOMO-6→LUMO, HOMO-5→LUMO+1, HOMO-4→LUMO, HOMO-1→LUMO+1 ve HOMO→LUMO geçişlerinden oluşmaktadır. Deneysel olarak 257 nm de gözlenen geçiş teorik olarak 274 nm de hesaplanmış olup gözlenen bu band HOMO-17→LUMO, HOMO-16→LUMO+1, HOMO-15→LUMO+1, HOMO-12→LUMO+1, HOMO-3→LUMO+2, HOMO-1→LUMO+3, HOMO→LUMO+2 ve HOMO→LUMO+4 geçişlerinden oluşmaktadır.

NBO analizleri, hiperkonjugasyonla bağlar arasında gerçekleşen elektron transferlerini gösterir. En iyi Lewis yapısındaki lokalize orbitaller güçlü etkileşebilirler. Bağ orbitalleri ya da ortaklanmamış elektron çifti verici (donör) olarak davranırlar. Boş ya da dolu bağ orbitalleri, karşı bağ orbitalleri veya ortaklanmamış elektron çiftleri ise alıcı (akseptör) olarak davranırlar. Bu etkileşimler bağı kuvvetlendirir ya da zayıflatır. Örneğin; bir orbitaldeki elektron çifti (donör) ile karşı bağ alıcı orbitali arasındaki etkileşme, karşı bağ orbitalini ilgilendiren bağı zayıflatır. Tersine ise bağ orbitalinin alıcı olarak davrandığı durumda bağ kuvvetlenir.

Osilatör kuvvet (f) diğer bir ismiyle salınım kuvveti; geçişin kuvvetliliğinin bir göstergesidir. Osilatör kuvvet ne kadar büyük ise geçiş olasılığı o kadar yüksektir (Acar, 2008).

**Çizelge 4.14.** Kompleks molekülleri için deneysel ve hesaplanan UV-visible spektrum değerleri (nm), uyarılma enerjileri (eV), salınım kuvvetleri (f) ve bant boşluğu üzerindeki tüm geçişleri

Molekül	Geçişler	Deneysel $\lambda_{max}$ (nm)	Hesaplanan $\lambda_{max}$ (nm)	Uyarılma enerjileri (eV)- Salınım kuvvetleri f (au)	Bant boşluğu üzerindeki geçişleri
Zn[HI3MFT] <sub>2</sub>	<b>d-d*</b>	799	488	E4[2.54-0.21]	HOMO-3→LUMO HOMO-2→LUMO+1 HOMO-1→LUMO+1 HOMO→LUMO
	<b>n-<math>\pi^*</math></b>	437	458	E7[2.71-0.20]	HOMO-7→LUMO HOMO-6→LUMO-1 HOMO-5→LUMO HOMO-3→LUMO HOMO-2→LUMO-1 HOMO-1→LUMO-1 HOMO→LUMO
	<b><math>\pi</math>-<math>\pi^*</math></b>	256	270	E32[4.60-0.25]	HOMO-17→LUMO HOMO-16→LUMO+1 HOMO-15→LUMO+1 HOMO-2→LUMO+2 HOMO-1→LUMO HOMO-1→LUMO+4 HOMO→LUMO+5
Zn[H5FI3MFT] <sub>2</sub>	<b>d-d*</b>	533	502	E4[2.47-0.16]	HOMO-3→LUMO HOMO-2→LUMO+1 HOMO-1→LUMO+1 HOMO→LUMO
	<b>n-<math>\pi^*</math></b>	452	479	E7[2.59-0.12]	HOMO-7→LUMO HOMO-5→LUMO+1 HOMO-5→LUMO HOMO-3→LUMO HOMO-2→LUMO+1 HOMO-1→LUMO+1 HOMO→LUMO
	<b><math>\pi</math>-<math>\pi^*</math></b>	250	273	E32[4.54-0.18]	HOMO-17→LUMO HOMO-16→LUMO+1 HOMO-15→LUMO+1 HOMO-12→LUMO+1 HOMO-3→LUMO+3 HOMO-2→LUMO+2 HOMO-1→LUMO+2 HOMO-1→LUMO+4 HOMO→LUMO+3 HOMO→LUMO+5
Zn[H5MI3MFT] <sub>2</sub>	<b>d-d*</b>	-	482	E5[2.57-0.21]	HOMO-4→LUMO+1 HOMO-3→LUMO+1 HOMO-2→LUMO HOMO-1→LUMO HOMO→LUMO+1
	<b>MLYT</b>	419	420	E13[2.96-0.13]	HOMO-9→LUMO+1 HOMO-8→LUMO HOMO-6→LUMO HOMO-5→LUMO+1 HOMO-4→LUMO HOMO-1→LUMO+1 HOMO→LUMO
	<b><math>\pi</math>-<math>\pi^*</math></b>	257	274	E32[4.52-0.19]	HOMO-17→LUMO HOMO-16→LUMO+1 HOMO-15→LUMO+1 HOMO-12→LUMO+1 HOMO-3→LUMO+2 HOMO-1→LUMO+3 HOMO→LUMO+2 HOMO→LUMO+4

#### 4.11 Natural Bağ Orbital (NBO) Analizi

Moleküller arası etkileşimleri daha iyi anlamak için DFT/B3LYP Metodu 6-311G (2d,2p) temel setinde ligant moleküllerinin optimize yapılarında moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri H<sub>2</sub>I3MFT molekülü için Çizelge 4.15 de, H<sub>2</sub>5FI3MFT molekülü için Çizelge 4.17 de, H<sub>2</sub>5MI3MFT molekülü için Çizelge 4.19 da ve DFT/B3LYP Metodu 6-31G (2d,2p) temel setinde, kompleks moleküllerinin optimize yapılar üzerinde moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri Zn[HI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için Çizelge 4.21 de, Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için Çizelge 4.23 de ve Zn[H5MI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için Çizelge 4.25 de NBO analizi gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4. 16, Çizelge 4.18, Çizelge 4.20, Çizelge 4.22, Çizelge 4.24, Çizelge 4.26'da yapılan DFT/B3LYP Metodu ligant molekülleri için 6-311G (2d,2p) setinde ve kompleks molekülleri için 6-31G (2d,2p) temel setinde farklı bağlardaki  $\sigma$  ve  $\pi$  bağları için ayrı ayrı bağ elektron bulunma yüzdeleri ile her atomun üzerindeki elektronların s, p ve d orbitallerinde bulunma yüzdelerindeki değişimler gösterilmiştir

Natural Bağ Orbital (NBO) Analizinde atomlar üzerinde bağ yapmak üzere oluşan hibritleşmeler de elde edilebilmektedir. Yapıdaki  $\pi$  bağları tabiatları gereği C, O ve N atomlarının p atomik orbitallerinden oluşması gerekir (Günay vd., 2011). C atomunda oluşan melezleşmede  $\sigma$  bağında s orbitalinin katkı miktarının p orbitalleri lehine azaldığı görülmüştür. O atomlarında ise bu değişim C atomlarına göre çok daha az gözlenmiştir. Bu değişimler  $\pi$  bağları için tahmin edileceği gibi nerdeyse yok gibidir.

H<sub>2</sub>I3MFT molekülü için Çizelge 4.16 da, H<sub>2</sub>5FI3MFT molekülü için Çizelge 4.18 de, H<sub>2</sub>5MI3MFT molekülü için Çizelge 4.20 de ve DFT/B3LYP Metodu 6-311G (2d,2p) temel setinde ve Zn[HI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için Çizelge 4.22 de, Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için Çizelge 4.24 de ve Zn[H5MI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için Çizelge 4.26 da, 6-31G (2d,2p) temel setinde hesaplanan yapı içerisindeki verici-alıcı etkileşimleri verilmiştir. Burada elektronegatif atomun yalnız elektron çiftinden C-H anti bağına elektron transferleri görülmektedir. Bu hiperkonjugatif etkileşimler H-bağı etkileşiminin delillerindedir.

**Çizelge 4.15.** H<sub>2</sub>I3MFT molekülü için atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri

			%	%s	%p	%d	H.O.
C1=C2	C1	σ	49.88	36.28	63.62	0.10	sp <sup>1.75</sup>
	C2		50.12	36.50	63.40	0.10	sp <sup>1.74</sup>
	C1	π	47.56	0.00	99.96	0.04	p
	C2		52.44	0.00	99.95	0.05	p
C1-C3	C1	σ	49.53	36.07	63.82	0.11	sp <sup>1.77</sup>
	C3		50.47	36.63	63.28	0.09	sp <sup>1.73</sup>
C2-C8	C2	σ	49.52	34.91	64.97	0.13	sp <sup>1.86</sup>
	C8		50.48	36.72	63.22	0.06	sp <sup>1.72</sup>
C3-C13	C3	σ	48.82	35.32	64.56	0.12	sp <sup>1.83</sup>
	C13		51.18	35.71	64.23	0.07	sp <sup>1.80</sup>
C4=C5	C4	σ	50.84	36.14	63.78	0.09	sp <sup>1.76</sup>
	C5		49.16	35.66	64.23	0.11	sp <sup>1.80</sup>
	C4	π	52.40	0.00	99.96	0.04	p
	C5		47.60	0.00	99.96	0.04	p
C4-C10	C4	σ	48.68	35.37	64.52	0.11	sp <sup>1.82</sup>
	C10		51.32	38.94	61.01	0.05	sp <sup>1.57</sup>
C5-C11	C5	σ	50.09	36.47	63.42	0.10	sp <sup>1.74</sup>
	C11		49.91	36.04	63.86	0.10	sp <sup>1.77</sup>
N6-C10	N6	σ	61.78	35.95	63.93	0.12	sp <sup>1.78</sup>
	C10		38.22	26.37	73.55	0.09	sp <sup>2.79</sup>
N6-C12	N6	σ	62.70	35.34	64.49	0.16	sp <sup>1.82</sup>
	C12		37.30	31.39	68.53	0.08	sp <sup>2.18</sup>
S7=C16	S7	σ	41.26	19.79	79.77	0.44	sp <sup>4.03</sup>
	C16		58.74	37.44	62.04	0.53	sp <sup>1.66</sup>
	S7	π	69.58	0.00	99.79	0.21	p
	C16		30.42	0.00	99.44	0.56	p
C8-C24	C8	σ	49.63	38.22	61.72	0.06	sp <sup>1.61</sup>
	C14		50.37	35.05	64.83	0.12	sp <sup>1.85</sup>
C8-O33	C8	σ	32.33	24.75	75.12	0.12	sp <sup>3.03</sup>
	O33		67.67	34.13	65.68	0.19	sp <sup>1.92</sup>
O9=C12	O9	σ	64.63	39.96	59.62	0.42	sp <sup>1.49</sup>
	C12		35.37	33.33	66.59	0.09	sp <sup>2.00</sup>
	O9	π	70.48	0.00	99.68	0.32	p
	C12		29.52	0.00	99.86	0.14	p
C10=C15	C10	σ	49.95	34.41	65.51	0.08	sp <sup>1.90</sup>
	C15		50.05	30.72	69.16	0.12	sp <sup>2.25</sup>
	C10	π	47.30	0.00	99.96	0.04	p
	C15		52.70	0.00	99.96	0.04	p
C11=C17	C11	σ	49.48	35.85	64.05	0.10	sp <sup>1.79</sup>
	C17		50.52	36.17	63.74	0.09	sp <sup>1.76</sup>
	C11	π	52.00	0.00	99.97	0.03	p
C17	48.00		0.00	99.96	0.04	p	
C12-C18	C12	σ	48.79	35.09	64.86	0.05	sp <sup>1.85</sup>
	C18		51.21	31.51	68.41	0.08	sp <sup>2.17</sup>
C13=C14	C13	σ	50.83	37.47	62.48	0.05	sp <sup>1.67</sup>
	C14		49.17	34.94	64.95	0.11	sp <sup>1.86</sup>
	C13	π	47.05	0.00	99.97	0.03	p
C14	52.95		0.00	99.95	0.05	p	
C13-N19	C13	σ	37.30	26.62	73.31	0.08	sp <sup>2.75</sup>
	N19		62.70	37.79	62.12	0.08	sp <sup>1.64</sup>
C15-C17	C15	σ	51.64	37.82	62.13	0.05	sp <sup>1.64</sup>
	C17		48.36	35.56	64.34	0.09	sp <sup>1.81</sup>
C15-C18	C15	σ	50.24	31.26	68.67	0.07	sp <sup>2.20</sup>
	C18		49.76	34.81	65.14	0.05	sp <sup>1.87</sup>
C16-N19	C16	σ	37.81	32.99	66.89	0.12	sp <sup>2.03</sup>
	N19		62.19	37.56	62.31	0.12	sp <sup>1.66</sup>
C16-N20	C16	σ	37.81	29.25	70.61	0.14	sp <sup>2.41</sup>
	N20		62.19	38.03	61.82	0.14	sp <sup>1.63</sup>
C18=N21	C18	σ	40.08	33.45	66.47	0.08	sp <sup>1.99</sup>
	N21		59.92	43.25	56.53	0.22	sp <sup>1.31</sup>
	C18	π	46.17	0.00	99.95	0.05	p
N21	53.83		0.00	99.74	0.26	p	
N20-N21	N20	σ	51.89	30.65	69.22	0.13	sp <sup>2.26</sup>
	N21		48.11	26.42	73.33	0.24	sp <sup>2.78</sup>
O33-C34	O33	σ	68.32	27.90	71.87	0.22	sp <sup>2.58</sup>
	C34		31.68	22.41	77.46	0.13	sp <sup>3.46</sup>

**Çizelge 4. 16.** H<sub>2</sub>I3MFT molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri

Verici (i)	Elektron sayısı	Alıcı (j)	Elektron sayısı	E(2) kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
σ(C1-C2)	1,97502	σ*(C1-C3)	0,01491	3,14	1,28	0,057
		σ*(C2-C8)	0,02460	2,97	1,26	0,055
		σ*(C8-O33)	0,03171	3,58	1,06	0,055
σ(C1-C3)	1,97499	σ*(C1-C2)	0,01447	3,10	1,29	0,057
		σ*(C3-C12)	0,02173	3,56	1,25	0,060
		σ*(C3-N19)	0,03062	3,96	1,10	0,059
σ(C2-C8)	1,97181	σ*(C1-C2)	0,01447	2,97	1,28	0,055
		σ*(C8-C14)	0,03007	4,25	1,26	0,065
		σ*(C8-O33)	0,03171	0,84	1,06	0,027
		σ*(O33-C34)	0,00986	3,57	0,98	0,053
σ(C3-C13)	1,96984	σ*(C1-C3)	0,01491	3,25	1,28	0,058
		σ*(C13-C14)	0,02368	4,56	1,27	0,068
		σ*(C13-N19)	0,03062	1,45	1,10	0,036
		σ*(C16-N19)	0,05647	4,44	1,16	0,064
σ(C4-C5)	1,97390	σ*(C4-C10)	0,02282	3,86	1,27	0,063
		σ*(C5-C11)	0,01604	2,71	1,27	0,052
		σ*(N6-C10)	0,02775	6,45	1,10	0,075
π(C4-C5)	1,66733	π*(C10-C15)	0,46193	24,16	0,28	0,075
		π*(C11-C17)	0,33329	18,02	0,29	0,064
σ(C4-C10)	1,97416	σ*(C4-C5)	0,01471	3,11	1,28	0,057
		σ*(N6-C10)	0,02775	2,09	1,13	0,043
		σ*(N6-C12)	0,06998	1,60	1,17	0,039
		σ*(C10-C15)	0,03025	5,34	1,26	0,073
		σ*(C15-C18)	0,03220	1,78	1,20	0,041
σ(C5-C11)	1,97870	σ*(C4-C5)	0,01471	2,79	1,26	0,053
		σ*(C11-C17)	0,01475	2,91	1,27	0,054
σ(N6-C10)	1,98304	σ*(C4-C5)	0,01471	1,14	1,36	0,035
		σ*(C4-C10)	0,02282	2,07	1,38	0,048
		σ*(N6-C12)	0,06998	0,97	1,25	0,032
		σ*(O9-C12)	0,01225	4,03	1,37	0,066
		σ*(C10-C15)	0,03025	1,16	1,34	0,035
		σ*(C15-C17)	0,02458	2,65	1,38	0,054
σ(N6-C12)	1,98779	σ*(C4-C10)	0,02282	3,67	0,064	1,41
		σ*(N6-C10)	0,02775	1,64	1,24	0,040
		σ*(O9-C12)	0,01225	1,48	1,40	0,041
		σ*(C18-N21)	0,01752	2,11	1,40	0,049
σ(S7-C16)	1,97942	σ*(C16-N19)	0,05647	1,73	1,17	0,041
		σ*(C16-N20)	0,06110	0,60	1,11	0,023
		σ*(N20-N21)	0,02868	4,13	1,11	0,060
π(S7-C16)	1,95968	π*(S7-C16)	0,49557	3,97	0,21	0,030
σ(C8-C14)	1,97511	σ*(C2-C8)	0,02460	4,59	1,26	0,068
		σ*(C13-C14)	0,02368	3,76	1,27	0,062
		σ*(C13-N19)	0,03062	4,64	1,10	0,064
σ(C8-O33)	1,99021	σ*(C1-C2)	0,01447	1,43	1,49	0,041
		σ*(C2-C8)	0,02460	0,83	1,46	0,031
		σ*(C8-C14)	0,03007	1,08	1,47	0,036
		σ*(C13-C14)	0,02368	1,32	1,47	0,040
σ(O9-C12)	1,99343	σ*(N6-C10)	0,02775	1,40	1,46	0,041
		σ*(N6-C12)	0,06998	1,57	1,50	0,044
		σ*(C12-C18)	0,08323	1,56	1,44	0,043
π(O9-C12)	1,97530	σ*(C15-C18)	0,03220	0,57	1,53	0,027
		π*(O9-C12)	0,33402	0,76	0,37	0,016
		π*(C18-N21)	0,30745	5,11	0,37	0,042
σ(C10-C15)	1,95878	σ*(C4-C10)	0,02282	4,72	1,26	0,069
		σ*(N6-C10)	0,02775	0,93	1,08	0,029
		σ*(C15-C17)	0,02458	4,19	1,26	0,065
		σ*(C15-C18)	0,03220	2,05	1,16	0,044
		σ*(C18-N21)	0,01752	4,63	1,25	0,068
π(C10-C15)	1,60314	π*(C4-C5)	0,36250	18,40	0,28	0,065
		π*(C10-C15)	0,46193	0,79	0,28	0,013
		π*(C11-C17)	0,33329	21,32	0,29	0,071
		π*(C18-N21)	0,30745	25,22	0,25	0,073

**Çizelge 4.16.** (Devam) H<sub>2</sub>I3MFT molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri

Verici (i)	Elektron sayısı	Alıcı (j)	Elektron sayısı	E(2) kcal/mol	E(j)- E(i)	F(i,j) a.u.
σ(C11-C17)	1,97632	σ*(C5-C11)	0,01604	2,84	1,27	0,054
		σ*(C15-C17)	0,02458	3,70	1,27	0,061
		σ*(C15-C18)	0,03220	5,29	1,17	0,071
π(C11-C17)	1,66382	π*(C4-C5)	0,36250	23,06	0,27	0,072
		π*(C10-C15)	0,46193	19,51	0,27	0,067
σ(C12-C18)	1,97523	σ*(O9-C12)	0,01225	1,21	1,22	0,034
		σ*(C15-C17)	0,02458	4,57	1,23	0,067
		σ*(C15-C18)	0,03220	1,64	1,14	0,039
		σ*(C18-N21)	0,01752	1,65	1,22	0,040
σ(C13-C14)	1,96812	σ*(C3-C13)	0,02173	4,88	1,26	0,070
		σ*(C8-C14)	0,03007	3,43	1,27	0,059
		σ*(C8-O33)	0,03171	4,25	1,07	0,060
		σ*(C13-N19)	0,03062	1,55	1,10	0,037
π(C13-C14)	1,67066	π*(S7-C16)	0,49557	0,52	0,18	0,009
		π*(C13-C14)	0,42132	0,71	0,28	0,013
σ(C13-N19)	1,98402	σ*(C1-C3)	0,01491	1,54	1,39	0,041
		σ*(C3-C13)	0,02173	1,24	1,37	0,037
		σ*(C8-C14)	0,03007	1,42	1,38	0,040
		σ*(C13-C14)	0,02368	1,75	1,38	0,044
		σ*(C16-N19)	0,05647	3,00	1,27	0,056
		σ*(C16-N20)	0,06110	1,63	1,20	0,040
σ(C15-C17)	1,97209	σ*(N6-C10)	0,02775	2,29	1,11	0,045
		σ*(C10-C15)	0,03025	5,18	1,24	0,072
		σ*(C11-C17)	0,01475	3,01	1,28	0,055
		σ*(C12-C18)	0,08323	0,90	1,09	0,028
		σ*(C15-C18)	0,03220	4,45	1,18	0,065
σ(C15-C18)	1,96232	σ*(C4-C10)	0,02282	4,36	1,24	0,066
		σ*(N6-C10)	0,02775	0,84	1,06	0,027
		σ*(O9-C12)	0,01225	2,82	1,23	0,053
		σ*(C10-C15)	0,03025	2,26	1,20	0,047
		σ*(C11-C17)	0,01475	1,58	1,23	0,040
		σ*(C12-C18)	0,08323	0,73	1,05	0,025
		σ*(C15-C17)	0,02458	4,11	1,24	0,064
		σ*(C18-N21)	0,01752	4,20	1,23	0,064
σ(C16-N19)	1,98764	σ*(N20-N21)	0,02173	4,61	1,07	0,063
		σ*(C3-C13)	0,02173	1,06	1,44	0,035
		σ*(S7-C16)	0,01350	0,91	1,16	0,029
		σ*(C3-N19)	0,03062	2,84	1,28	0,054
σ(C16-N20)	1,98415	σ*(C13-N19)	0,03062	4,05	1,25	0,064
		σ*(C16-N19)	0,05647	0,72	1,31	0,028
		σ*(C18-N21)	0,01752	2,86	1,40	0,057
σ(C18-N21)	1,98498	σ*(N20-N21)	0,02868	1,04	1,24	0,032
		σ*(C10-C15)	0,03025	0,67	1,45	0,028
		σ*(C12-C18)	0,08323	1,72	1,30	0,043
		σ*(C15-C18)	0,03220	3,66	1,39	0,064
π(C18-N21)	1,86188	σ*(C16-N20)	0,06110	3,42	1,32	0,061
		σ*(N20-N21)	0,02868	0,61	1,32	0,025
		π*(O9-C12)	0,33402	12,78	0,34	0,062
σ(N20-N21)	1,98528	π*(C10-C15)	0,46193	8,41	0,36	0,054
		π*(C18-N21)	0,30745	3,42	0,34	0,032
		σ*(S7-C16)	0,01350	1,96	1,20	0,043
		σ*(C15-C18)	0,03220	3,50	1,39	0,062
σ(O33-C34)	1,99199	σ*(C16-N20)	0,06110	0,98	1,31	0,032
		σ*(C18-N21)	0,01752	0,93	1,48	0,033
π*(C13-C14)	0,42132	π*(C2-C8)	0,02460	2,93	1,38	0,057
π*(C18-N21)	0,30745	π*(C1-C2)	0,34032	8,78	0,01	0,014
		π*(C10-C15)	0,46193	75,89	0,03	0,066
		π*(C11-C17)	0,33329	0,68	0,04	0,008

**Çizelge 4.17.** H<sub>2</sub>5FI3MFT molekülü için atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri

			%	%s	%p	%d	H.O.
C1=C2	C1	σ	49.88	36.28	63.62	0.10	sp <sup>1.75</sup>
	C2		50.12	36.50	63.40	0.10	sp <sup>1.75</sup>
	C1	π	47.57	0.00	99.96	0.04	p
	C2		52.43	0.00	99.95	0.05	p
C1-C3	C1	σ	49.52	36.06	63.83	0.11	sp <sup>1.77</sup>
	C3		50.48	36.63	63.28	0.09	sp <sup>1.73</sup>
C2-C8	C2	σ	49.52	34.90	64.97	0.13	sp <sup>1.86</sup>
	C8		50.48	36.71	63.23	0.06	sp <sup>1.72</sup>
C3=C13	C3	σ	48.81	35.33	64.56	0.12	sp <sup>1.83</sup>
	C13		51.19	35.72	64.21	0.07	sp <sup>1.80</sup>
	C3	π	52.92	0.00	99.97	0.03	p
	C13		47.08	0.00	99.97	0.03	p
C4=C5	C4	σ	51.07	34.70	65.18	0.12	sp <sup>1.88</sup>
	C5		48.93	38.49	61.46	0.06	sp <sup>1.60</sup>
	C4		π	54.17	0.00	99.93	0.07
C5	45.83	0.00		99.94	0.06	p	
C4-C10	C4	σ	49.16	35.98	63.91	0.11	sp <sup>1.78</sup>
	C10		50.84	38.42	61.53	0.05	sp <sup>1.60</sup>
C5-C11	C5	σ	49.82	39.36	60.58	0.05	sp <sup>1.54</sup>
	C11		50.18	34.60	65.26	0.14	sp <sup>1.89</sup>
C5-F37	C5	σ	26.98	21.82	77.94	0.24	sp <sup>3.57</sup>
	F37		73.02	31.24	68.66	0.10	sp <sup>2.20</sup>
N6-C10	N6	σ	61.61	35.97	63.91	0.12	sp <sup>1.78</sup>
	C10		38.39	26.70	73.21	0.09	sp <sup>2.74</sup>
N6-C12	N6	σ	62.79	35.25	64.59	0.16	sp <sup>1.78</sup>
	C12		37.21	31.20	68.72	0.08	sp <sup>2.20</sup>
S7=C16	S7	σ	41.25	19.78	79.78	0.44	sp <sup>4.03</sup>
	C16		58.75	37.45	62.02	0.53	sp <sup>1.66</sup>
	S7	π	69.54	0.00	99.79	0.21	p
	C16		30.46	0.00	99.44	0.56	p
C8=C14	C8	σ	49.62	38.22	61.72	0.06	sp <sup>1.61</sup>
	C14		50.38	35.05	64.83	0.12	sp <sup>1.85</sup>
	C8	π	45.27	0.00	99.95	0.05	p
	C14		54.73	0.00	99.94	0.06	p
C8-O32	C8	σ	32.34	24.77	75.11	0.12	sp <sup>3.03</sup>
	O32		67.66	34.14	65.67	0.19	sp <sup>1.92</sup>
O9=C12	O9	σ	64.65	40.05	59.52	0.42	sp <sup>1.49</sup>
	C12		35.35	33.35	66.57	0.09	sp <sup>2.00</sup>
	O9	π	70.29	0.00	99.67	0.33	p
	C12		29.71	0.00	99.86	0.14	p
C10=C15	C10	σ	50.09	34.60	65.32	0.08	sp <sup>1.89</sup>
	C15		49.91	30.54	69.34	0.12	sp <sup>2.27</sup>
	C10	π	46.00	0.00	99.96	0.04	p
	C15		54.00	0.00	99.96	0.04	p
C11=C17	C11	σ	50.01	36.44	63.46	0.10	sp <sup>1.74</sup>
	C17		49.99	35.76	64.15	0.09	sp <sup>1.79</sup>
	C11	π	53.78	0.00	99.95	0.05	p
	C17		46.22	0.00	99.95	0.05	p
C12-C18	C12	σ	48.83	35.25	64.70	0.05	sp <sup>1.84</sup>
	C18		51.17	31.48	68.43	0.08	sp <sup>2.17</sup>
C13-C14	C13	σ	50.84	37.48	62.46	0.05	sp <sup>1.67</sup>
	C14		49.16	34.94	64.95	0.11	sp <sup>1.86</sup>
C13-N19	C13	σ	37.28	26.60	73.33	0.08	sp <sup>2.76</sup>
	N19		62.72	37.79	62.13	0.08	sp <sup>1.64</sup>
C15-C17	C15	σ	51.53	37.69	62.26	0.05	sp <sup>1.65</sup>
	C17		48.47	35.92	63.99	0.09	sp <sup>1.78</sup>
C15-C18	C15	σ	50.35	31.56	68.37	0.07	sp <sup>2.17</sup>
	C18		49.65	34.76	65.19	0.05	sp <sup>1.88</sup>
C16-N19	C16	σ	37.81	33.01	66.86	0.12	sp <sup>2.03</sup>
	N19		62.19	37.58	62.29	0.12	sp <sup>1.66</sup>
C16-N20	C16	σ	37.78	29.21	70.65	0.14	sp <sup>2.42</sup>
	N20		62.22	38.04	61.82	0.14	sp <sup>1.63</sup>
C18=N21	C18	σ	40.14	33.52	66.40	0.08	sp <sup>1.98</sup>
	N21		59.86	43.18	56.60	0.22	sp <sup>1.31</sup>
	C18	π	46.19	0.00	99.95	0.05	p
	N21		53.81	0.00	99.74	0.26	p
N20-N21	N20	σ	51.88	30.68	69.18	0.13	sp <sup>2.25</sup>
	N21		48.12	26.50	73.26	0.24	sp <sup>2.76</sup>

**Çizelge 4.18.** H<sub>2</sub>5FI3MFT molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri

Verici (i)	Elektron sayısı	Alıcı (j)	Elektron sayısı	E(2) kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
σ(C1-C2)	1,97503	σ*(C1-C3)	0,01492	3,14	1,28	0,057
		σ*(C2-C8)	0,02460	2,97	1,26	0,055
		σ*(C8-O33)	0,03168	3,58	1,06	0,055
π(C1-C2)	1,70005	π*(C3-C13)	0,42150	17,01	0,27	0,063
		π*(C8-C14)	0,38630	22,93	0,28	0,073
σ(C1-C3)	1,97497	σ*(C1-C2)	0,01445	3,10	1,29	0,057
		σ*(C3-C13)	0,02173	3,56	1,25	0,060
		σ*(C13-N19)	0,03066	3,97	1,10	0,059
σ(C2-C8)	1,97180	σ*(C1-C2)	0,01445	2,97	1,28	0,055
		σ*(C8-C14)	0,03008	4,24	1,26	0,065
		σ*(C8-O32)	0,03168	0,84	1,06	0,027
		σ*(O32-C33)	0,00986	3,58	0,98	0,053
σ(C3-C13)	1,96983	σ*(C1-C3)	0,01492	3,25	1,28	0,058
		σ*(C13-C14)	0,02366	4,56	1,27	0,068
		σ*(C13-N19)	0,03066	1,45	1,10	0,036
		σ*(C16-N19)	0,05646	4,44	1,16	0,064
π(C3-C13)	1,67067	π*(C1-C2)	0,33954	22,76	0,29	0,073
		π*(S7-C16)	0,49569	0,66	0,18	0,010
		π*(C8-C14)	0,38630	15,37	0,29	0,060
σ(C4-C5)	1,97646	σ*(C4-C10)	0,02117	3,53	1,29	0,060
		σ*(C5-C11)	0,02703	3,94	1,27	0,063
		σ*(N6-C10)	0,02674	6,25	1,12	0,075
π(C4-C5)	1,66286	π*(C4-C5)	0,40147	0,90	0,28	0,014
		π*(C10-C15)	0,47117	24,75	0,29	0,078
		π*(C11-C17)	0,34574	16,30	0,30	0,062
σ(C4-C10)	1,97031	σ*(C4-C5)	0,02617	2,79	1,27	0,053
		σ*(C5-F37)	0,02979	3,66	1,00	0,054
		σ*(N6-C10)	0,02674	1,94	1,13	0,042
		σ*(N6-C12)	0,07118	1,65	1,17	0,040
		σ*(C10-C15)	0,02956	5,08	1,26	0,072
		σ*(C15-C18)	0,03220	1,75	1,21	0,041
σ(C5-C11)	1,98112	σ*(C4-C5)	0,02617	3,99	1,26	0,063
		σ*(C11-C17)	0,01284	2,76	1,28	0,053
σ(C5-F37)	1,99460	σ*(C4-C10)	0,02117	1,40	1,59	0,042
		σ*(C11-C17)	0,01284	1,33	1,59	0,041
σ(N6-C10)	1,98293	σ*(C4-C5)	0,02617	1,14	1,35	0,035
		σ*(C4-C10)	0,02117	2,10	1,38	0,048
		σ*(N6-C12)	0,07118	0,95	1,25	0,031
		σ*(O9-C12)	0,01209	3,91	1,38	0,066
		σ*(C10-C15)	0,02956	1,24	1,34	0,036
		σ*(C15-C17)	0,02417	2,62	1,38	0,054
σ(N6-C12)	1,98756	σ*(C4-C10)	0,02117	3,77	1,40	0,065
		σ*(N6-C10)	0,02674	1,65	1,24	0,041
		σ*(O9-C12)	0,01209	1,43	1,40	0,040
		σ*(C18-N21)	0,01748	2,10	1,40	0,049
σ(S7-C16)	1,97936	σ*(C16-N19)	0,05646	1,75	1,17	0,041
		σ*(C16-N20)	0,06126	0,59	1,10	0,023
		σ*(N20-N21)	0,02863	4,13	1,11	0,061
π(S7-C16)	1,95942	π*(S7-C16)	0,49569	3,97	0,21	0,030
σ(C8-C14)	1,97510	σ*(C2-C8)	0,02460	4,58	1,26	0,068
		σ*(C13-C14)	0,02366	3,76	1,27	0,062
		σ*(C13-N19)	0,03066	4,65	1,10	0,064
π(C8-C14)	1,65919	π*(C1-C2)	0,33954	16,12	0,29	0,061
		π*(C3-C13)	0,42150	25,05	0,28	0,076
		π*(C8-C14)	0,38630	0,86	0,28	0,014

**Çizelge 4.18. (Devam) H<sub>2</sub>5FI3MFT molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri**

Verici (i)	Elektron sayısı	Alıcı (j)	Elektron sayısı	E(2) kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
σ(C8-O32)	1,99021	σ*(C1-C2)	0,01445	1,43	1,49	0,041
		σ*(C2-C8)	0,02460	0,84	1,46	0,031
		σ*(C8-C14)	0,03008	1,08	1,47	0,036
		σ*(C13-C14)	0,02366	1,32	1,47	0,039
σ(O9-C12)	1,99347	σ*(N6-C10)	0,02674	1,39	1,46	0,040
		σ*(N6-C12)	0,07118	1,52	1,50	0,043
		σ*(C12-C18)	0,08315	1,59	1,45	0,044
		σ*(C15-C18)	0,03220	0,57	1,54	0,027
π(O9-C12)	1,97518	π*(O9-C12)	0,32814	0,73	0,37	0,016
		π*(C18-N21)	0,31338	5,11	0,37	0,042
σ(C10-C15)	1,95891	σ*(C4-C10)	0,02117	4,47	1,25	0,067
		σ*(N6-C10)	0,02674	1,01	1,09	0,030
		σ*(C15-C17)	0,02417	4,10	1,26	0,064
		σ*(C15-C18)	0,03220	2,11	1,16	0,044
		σ*(C18-N21)	0,01748	4,60	1,25	0,068
π(C10-C15)	1,60420	π*(C4-C5)	0,40147	17,60	0,27	0,062
		π*(C10-C15)	0,47117	1,43	0,28	0,018
		π*(C11-C17)	0,34574	23,49	0,29	0,074
		π*(C18-N21)	0,31338	25,66	0,26	0,074
σ(C11-C17)	1,97185	σ*(C5-C11)	0,02703	2,59	1,25	0,051
		σ*(C5-F37)	0,02979	3,89	0,97	0,055
		σ*(C15-C17)	0,02417	3,52	1,28	0,060
		σ*(C15-C18)	0,03220	5,17	1,18	0,070
π(C11-C17)	1,68362	π*(C4-C5)	0,40147	25,92	0,27	0,076
		π*(C10-C15)	0,47117	17,44	0,27	0,064
		σ*(O9-C12)	0,01209	1,24	1,22	0,035
σ(C12-C18)	1,97520	σ*(C15-C17)	0,02417	4,63	1,23	0,067
		σ*(C15-C18)	0,03220	1,65	1,14	0,039
		σ*(C18-N21)	0,01748	1,66	1,23	0,040
σ(C13-C14)	1,96812	σ*(C3-C13)	0,02173	4,89	1,26	0,070
		σ*(C8-C14)	0,03008	3,43	1,27	0,059
		σ*(C8-O32)	0,03168	4,25	1,07	0,060
		σ*(C13-N19)	0,03066	1,54	1,10	0,037
σ(C13-N19)	1,98400	σ*(C1-C3)	0,01492	1,54	1,39	0,041
		σ*(C3-C13)	0,02173	1,23	1,37	0,037
		σ*(C8-C14)	0,03008	1,42	1,38	0,040
		σ*(C13-C14)	0,02366	1,75	1,38	0,044
		σ*(C16-N19)	0,05646	3,00	1,27	0,056
		σ*(C16-N20)	0,06126	1,64	1,20	0,040
σ(C15-C17)	1,97216	σ*(N6-C10)	0,02674	2,28	1,11	0,045
		σ*(C10-C15)	0,02956	5,10	1,24	0,071
		σ*(C11-C17)	0,01284	2,91	1,27	0,055
		σ*(C12-C18)	0,08315	0,88	1,10	0,028
		σ*(C15-C18)	0,03220	4,59	1,19	0,066
σ(C15-C18)	1,96192	σ*(C4-C10)	0,02117	4,37	1,23	0,066
		σ*(N6-C10)	0,02674	0,81	1,07	0,026
		σ*(O9-C12)	0,01209	2,84	1,23	0,053
		σ*(C10-C15)	0,02956	2,32	1,20	0,047
		σ*(C11-C17)	0,01284	1,61	1,23	0,040
		σ*(C12-C18)	0,08315	0,73	1,05	0,025
		σ*(C15-C17)	0,02417	4,26	1,24	0,065
		σ*(C18-N21)	0,01748	4,21	1,23	0,065
σ(C16-N19)	1,98765	σ*(N20-N21)	0,02863	4,57	1,07	0,063
		σ*(C3-C13)	0,02173	1,06	1,44	0,035
		σ*(S7-C16)	0,01348	0,92	1,16	0,029
		σ*(C3-N19)	0,03066	2,84	1,28	0,054
σ(C16-N20)	1,98412	σ*(C13-N19)	0,03066	4,05	1,25	0,064
		σ*(C16-N19)	0,05646	0,71	1,31	0,028
		σ*(C18-N21)	0,01748	2,87	1,40	0,057
		σ*(N20-N21)	0,02863	1,04	1,24	0,032

**Çizelge 4.18. (Devam) H<sub>2</sub>5FI3MFT molekülü NBO verici-alıcı etkileşimleri**

Verici (i)	Elektron sayısı	Alıcı (j)	Elektron sayısı	E(2) kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
σ(C18-N21)	1,98490	σ*(C10-C15)	0,02956	0,69	1,45	0,028
		σ*(C12-C18)	0,08315	1,76	1,30	0,043
		σ*(C15-C18)	0,03220	3,69	1,39	0,064
		σ*(C16-N20)	0,06126	3,42	1,32	0,061
		σ*(N20-N21)	0,02863	0,61	1,32	0,025
π(C18-N21)	1,86234	π*(O9-C12)	0,32814	12,95	0,34	0,062
		π*(C10-C15)	0,47117	8,28	0,36	0,053
		π*(C18-N21)	0,31338	3,31	0,34	0,031
σ(N20-N21)	1,98531	σ*(S7-C16)	0,01348	1,95	1,20	0,043
		σ*(C15-C18)	0,03220	3,50	1,39	0,063
		σ*(C16-N20)	0,06126	0,98	1,31	0,032
		σ*(C18-N21)	0,01748	0,93	1,48	0,033
σ(O32-C33)	1,99199	σ*(C2-C8)	0,02460	2,94	1,38	0,057
π*(3-C13)	0,42150	π*(C1-C2)	0,33954	246,59	0,01	0,082
π*(C4-C5)	0,40147	π*(C11-C17)	0,34574	251,34	0,01	0,083
π*(C18-N21)	0,31338	π*(C10-C15)	0,47117	92,30	0,02	0,065
		π*(C11-C17)	0,34574	0,93	0,03	0,008

**Çizelge 4.19.** H<sub>2</sub>MI<sub>3</sub>MFT molekülü için atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri

			%	%s	%p	%d	H.O.
C1-C2	C1	σ	49,88	36,29	63,61	0,10	sp <sup>1,7</sup>
	C2		50,12	36,50	63,41	0,10	sp <sup>1,7</sup>
C1=C3	C1	σ	49,54	36,09	63,80	0,11	sp <sup>1,7</sup>
	C3		50,46	36,63	63,28	0,09	sp <sup>1,7</sup>
	C1	π	46,38	0,00	99,96	0,04	p
	C3		53,62	0,00	99,97	0,03	p
C2=C8	C2	σ	49,52	34,91	64,96	0,13	sp <sup>1,8</sup>
	C8		50,48	36,72	63,22	0,06	sp <sup>1,7</sup>
	C2	π	53,79	0,00	99,95	0,05	p
	C8		46,21	0,00	99,96	0,04	p
C3-C13	C3	σ	48,83	35,34	64,55	0,12	sp <sup>1,8</sup>
	C13		51,17	35,66	64,27	0,07	sp <sup>1,8</sup>
C4-C5	C4	σ	50,29	34,93	64,96	0,11	sp <sup>1,8</sup>
	C5		49,71	36,13	63,81	0,06	sp <sup>1,7</sup>
C4-C10	C4	σ	49,05	36,21	63,68	0,10	sp <sup>1,7</sup>
	C10		50,95	38,94	61,01	0,05	sp <sup>1,5</sup>
	C4	π	53,63	0,00	99,94	0,06	p
	C10		46,37	0,00	99,97	0,03	p
C5=C11	C5	σ	50,18	38,76	61,18	0,06	sp <sup>1,5</sup>
	C11		49,82	34,93	64,95	0,12	sp <sup>1,8</sup>
	C5	π	44,16	0,00	99,96	0,04	p
	C11		55,84	0,00	99,96	0,04	p
C5=O37	C5	σ	32,25	24,81	75,06	0,13	sp <sup>3,0</sup>
	O37		67,75	34,38	65,43	0,20	sp <sup>1,9</sup>
N6-C10	N6	σ	61,71	35,98	63,90	0,12	sp <sup>1,7</sup>
	C10		38,29	26,42	73,49	0,09	sp <sup>2,7</sup>
N6-C12	N6	σ	62,75	35,29	64,54	0,16	sp <sup>1,8</sup>
	C12		37,25	31,32	68,60	0,08	sp <sup>2,1</sup>
S7=C16	S7	σ	41,27	19,74	79,82	0,44	sp <sup>4,0</sup>
	C16		58,73	37,36	62,12	0,53	sp <sup>1,6</sup>
	S7	π	70,04	0,00	99,80	0,20	p
	C16		29,96	0,00	99,44	0,56	p
C8-C14	C8	σ	49,64	38,25	61,69	0,06	sp <sup>1,6</sup>
	C14		50,36	35,05	64,83	0,12	sp <sup>1,8</sup>
C8-O32	C8	σ	32,32	24,73	75,15	0,12	sp <sup>3,1</sup>
	O32		67,68	34,11	65,70	0,19	sp <sup>1,9</sup>
O9=C12	O9	σ	64,68	40,11	59,47	0,42	sp <sup>1,4</sup>
	C12		35,32	33,30	66,61	0,09	sp <sup>2,0</sup>
	O9	π	70,40	0,00	99,67	0,33	p
C10-C15	C12	π	29,60	0,00	99,86	0,14	p
	C10		50,08	34,37	65,56	0,08	sp <sup>1,9</sup>
	C15	49,92	30,33	69,55	0,12	sp <sup>2,2</sup>	
C11-C17	C11	σ	50,09	36,50	63,40	0,09	sp <sup>1,7</sup>
	C17		49,91	36,00	63,90	0,09	sp <sup>1,7</sup>
C12-C18	C12	σ	48,88	35,18	64,77	0,05	sp <sup>1,8</sup>
	C18		51,12	31,27	68,64	0,09	sp <sup>2,1</sup>
C13=C14	C13	σ	50,83	37,44	62,51	0,05	sp <sup>1,6</sup>
	C14		49,17	34,93	64,95	0,11	sp <sup>1,8</sup>
	C13	π	46,96	0,00	99,97	0,03	p
	C14		53,04	0,00	99,95	0,05	p
C13-N19	C13	σ	37,36	26,69	73,23	0,08	sp <sup>2,7</sup>
	N19		62,64	37,82	62,10	0,08	sp <sup>1,6</sup>
C15=C17	C15	σ	51,47	37,75	62,20	0,05	sp <sup>1,6</sup>
	C17		48,53	35,97	63,94	0,09	sp <sup>1,7</sup>
	C15	π	55,37	0,00	99,98	0,02	p
C17	44,63		0,00	99,95	0,05	p	
C15-C18	C15	σ	50,30	31,71	68,22	0,07	sp <sup>2,1</sup>
	C18		49,70	34,90	65,05	0,05	sp <sup>1,8</sup>
C16-N19	C16	σ	37,79	32,89	66,99	0,12	sp <sup>2,0</sup>
	N19		62,21	37,52	62,35	0,12	sp <sup>1,6</sup>
C16-N20	C16	σ	37,85	29,43	70,43	0,14	sp <sup>2,3</sup>
	N20		62,15	38,19	61,66	0,14	sp <sup>1,6</sup>

**Çizelge 4.19.** H<sub>2</sub>5MI3MFT molekülü için atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri devam

C18=N21	C18	$\sigma$	40,16	33,59	66,33	0,08	sp <sup>1,9</sup>
	N21		59,84	43,29	56,49	0,22	sp <sup>1,3</sup>
	C18	$\pi$	45,50	0,00	99,95	0,05	p
	N21		54,50	0,00	99,75	0,25	p
N20=N21	N20	$\sigma$	51,95	30,52	69,35	0,13	sp <sup>2,2</sup>
	N21		48,05	26,19	73,57	0,24	sp <sup>2,8</sup>
O32-C33	O32	$\sigma$	68,30	27,90	71,87	0,22	sp <sup>2,5</sup>
	C33		31,70	22,42	77,45	0,13	sp <sup>3,4</sup>
O37-C38	O37	$\sigma$	68,38	27,99	71,79	0,22	sp <sup>2,5</sup>
	C38		31,62	22,38	77,49	0,13	sp <sup>3,4</sup>

**Çizelge 4.20.** H<sub>2</sub>5MI3MFT molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri

Verici (i)	Elektron sayısı	Alıcı (j)	Elektron sayısı	E(2) kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
σ(C1-C2)	1,97498	σ*(C1-C3)	0,01492	3,15	1,28	0,057
		σ*(C2-C8)	0,02459	2,98	1,26	0,055
		σ*(C8-O32)	0,03178	3,59	1,06	0,055
σ(C1-C3)	1,97502	σ*(C1-C2)	0,01450	3,12	1,29	0,057
		σ*(C3-C13)	0,02174	3,56	1,25	0,060
		σ*(C13-N19)	0,03047	3,94	1,10	0,059
π(C1-C3)	1,69757	π*(C2-C8)	0,39998	16,10	0,28	0,062
		π*(C13-C14)	0,42065	23,34	0,28	0,074
σ(C2-C8)	1,97178	σ*(C1-C2)	0,01450	2,98	1,28	0,055
		σ*(C8-C14)	0,03003	4,25	1,26	0,065
		σ*(C8-O32)	0,03178	0,83	1,06	0,027
		σ*(O32-C33)	0,00986	3,57	0,98	0,053
π(C2-C8)	1,61892	π*(C1-C3)	0,37422	25,90	0,28	0,076
		π*(C2-C8)	0,39998	0,83	0,28	0,014
		π*(C13-C14)	0,42065	17,76	0,28	0,063
σ(C3-C13)	1,96982	σ*(C1-C3)	0,01492	3,25	1,28	0,058
		σ*(C13-C14)	0,02370	4,53	1,27	0,068
		σ*(C13-N19)	0,03047	1,47	1,10	0,036
		σ*(C16-N19)	0,05647	4,45	1,16	0,064
σ(C4-C5)	1,96704	σ*(C4-C10)	0,02026	3,67	1,29	0,062
		σ*(C5-C11)	0,02928	3,87	1,24	0,062
		σ*(C5-O37)	0,03021	0,65	1,06	0,023
		σ*(N6-C10)	0,02692	6,18	1,10	0,074
		σ*(O37-C38)	0,00960	3,70	0,97	0,054
σ(C4-C10)	1,97177	σ*(C4-C5)	0,02223	3,05	1,27	0,056
		σ*(C5-O37)	0,03021	2,98	1,09	0,051
		σ*(N6-C10)	0,02692	2,08	1,13	0,043
		σ*(N6-C12)	0,07036	1,62	1,17	0,039
		σ*(C10-C15)	0,03019	5,31	1,26	0,073
		σ*(C15-C18)	0,03219	1,73	1,21	0,041
π(C4-C10)	1,71275	π*(C4-C10)	0,36635	0,68	0,30	0,013
		π*(C5-C11)	0,40486	22,50	0,29	0,074
		π*(C15-C17)	0,38932	14,15	0,30	0,060
σ(C5-C11)	1,97914	σ*(C4-C5)	0,02223	4,16	1,25	0,064
		σ*(C5-O37)	0,03021	0,59	1,07	0,023
		σ*(C11-C17)	0,01307	3,16	1,28	0,057
π(C5-C11)	1,65813	π*(C4-C10)	0,36635	14,02	0,29	0,057
		π*(C5-C11)	0,40486	1,37	0,28	0,018
		π*(C15-C17)	0,38932	23,81	0,30	0,076
σ(C5-O37)	1,99018	σ*(C4-C5)	0,02223	0,75	1,45	0,030
		σ*(C4-C10)	0,02026	1,53	1,50	0,043
		σ*(C5-C11)	0,02928	1,03	1,46	0,035
		σ*(C11-C17)	0,01307	1,11	1,48	0,036
σ(N6-C10)	1,98272	σ*(C4-C5)	0,02223	1,31	1,34	0,037
		σ*(C4-C10)	0,02026	2,21	1,39	0,050
		σ*(N6-C12)	0,07036	0,97	1,25	0,032
		σ*(O9-C12)	0,01215	3,96	1,37	0,066
		σ*(C10-C15)	0,03019	1,14	1,34	0,035
		σ*(C15-C17)	0,02464	2,56	1,39	0,053

**Çizelge 4.20. (Devam) H<sub>2</sub>5MI3MFT molekülü NBO verici-alıcı etkileşimleri**

Verici (i)	Elektron sayısı	Alıcı (j)	Elektron sayısı	E(2) kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
σ(N6-C12)	1,98775	σ*(C4-C10)	0,02026	3,71	1,42	0,065
		σ*(N6-C10)	0,02692	1,66	1,24	0,041
		σ*(O9-C12)	0,01215	1,44	1,40	0,040
		σ*(C18-N21)	0,01737	2,06	1,41	0,048
σ(S7-C16)	1,97925	σ*(C16-N19)	0,05647	1,68	1,17	0,040
		σ*(C16-N20)	0,05973	0,63	1,11	0,024
		σ*(N20-N21)	0,02900	4,19	1,10	0,061
π(S7-C16)	1,96183	π*(S7-C16)	0,50121	4,10	0,21	0,030
σ(C8-C14)	1,97515	σ*(C2-C8)	0,02459	4,60	1,26	0,068
		σ*(C13-C14)	0,02370	3,75	1,27	0,062
		σ*(C13-N19)	0,03047	4,62	1,11	0,064
σ(C8-O32)	1,99019	σ*(C1-C2)	0,01450	1,44	1,49	0,041
		σ*(C2-C8)	0,02459	0,83	1,46	0,031
		σ*(C8-C14)	0,03003	1,07	1,47	0,036
		σ*(C13-C14)	0,02370	1,33	1,47	0,040
σ(O9-C12)	1,99349	σ*(N6-C10)	0,02692	1,40	1,46	0,041
		σ*(N6-C12)	0,07036	1,53	1,50	0,043
		σ*(C12-C18)	0,08389	1,55	1,44	0,043
		σ*(C15-C18)	0,03219	0,55	1,54	0,026
π(O9-C12)	1,97584	π*(O9-C12)	0,32707	0,74	0,37	0,016
		π*(C18-N21)	0,31258	5,04	0,37	0,042
σ(C10-C15)	1,95790	σ*(C4-C10)	0,02026	4,62	1,27	0,069
		σ*(N6-C10)	0,02692	0,92	1,08	0,028
		σ*(C15-C17)	0,02464	4,15	1,26	0,065
		σ*(C15-C18)	0,03219	2,13	1,16	0,045
		σ*(C18-N21)	0,01737	4,66	1,25	0,069
σ(C11-C17)	1,97206	σ*(C5-C11)	0,02928	3,30	1,25	0,057
		σ*(C5-O37)	0,03021	4,49	1,06	0,062
		σ*(C15-C17)	0,02464	3,73	1,28	0,062
		σ*(C15-C18)	0,03219	5,17	1,18	0,070
σ(C12-C18)	1,97500	σ*(O9-C12)	0,01215	1,21	1,22	0,034
		σ*(C15-C17)	0,02464	4,71	1,24	0,068
		σ*(C15-C18)	0,03219	1,62	1,14	0,038
		σ*(C18-N21)	0,01737	1,61	1,23	0,040
		σ*(C3-C13)	0,02174	4,86	1,26	0,070
σ(C13-C14)	1,96807	σ*(C8-C14)	0,03003	3,43	1,27	0,059
		σ*(C8-O32)	0,03178	4,26	1,06	0,060
		σ*(C13-N19)	0,03047	1,57	1,10	0,037
		π*(C1-C3)	0,37422	15,96	0,29	0,061
π(C13-C14)	1,66964	π*(C2-C8)	0,39998	23,85	0,29	0,075
		π*(S7-C16)	0,50121	0,51	0,18	0,009
		π*(C13-C14)	0,42065	0,72	0,28	0,013
		σ*(C1-C3)	0,01492	1,54	1,39	0,041
σ(C13-N19)	1,98410	σ*(C3-C13)	0,02174	1,25	1,37	0,037
		σ*(C8-C14)	0,03003	1,42	1,38	0,040
		σ*(C13-C14)	0,02370	1,77	1,38	0,044
		σ*(C16-N19)	0,05647	2,98	1,27	0,055
		σ*(C16-N20)	0,05973	1,60	1,21	0,040
σ(C15-C17)	1,97173	σ*(N6-C10)	0,02692	2,29	1,11	0,045
		σ*(C10-C15)	0,03019	5,15	1,24	0,071
		σ*(C11-C17)	0,01307	3,06	1,28	0,056
		σ*(C12-C18)	0,08389	0,87	1,09	0,028
		σ*(C15-C18)	0,03219	4,78	1,19	0,067
π(C15-C17)	1,66866	π*(C4-C10)	0,36635	23,77	0,28	0,074
		π*(C5-C11)	0,40486	15,47	0,27	0,059
		π*(C15-C17)	0,38932	0,92	0,29	0,015
		π*(C18-N21)	0,31258	21,58	0,25	0,066

**Çizelge 4.20. (Devam) H<sub>2</sub>MI3MFT molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri**

Verici (i)	Elektron sayısı	Alicı (j)	Elektron sayısı	E(2) kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
σ(C15-C18)	1,96191	σ*(C4-C10)	0,02026	4,25	1,25	0,065
		σ*(N6-C10)	0,02692	0,79	1,07	0,026
		σ*(O9-C12)	0,01215	2,83	1,23	0,053
		σ*(C10-C15)	0,03019	2,35	1,20	0,047
		σ*(C11-C17)	0,01307	1,65	1,23	0,041
		σ*(C12-C18)	0,08389	0,71	1,05	0,025
		σ*(C15-C17)	0,02464	4,47	1,24	0,067
σ(C16-N19)	1,98759	σ*(C18-N21)	0,01737	4,27	1,23	0,065
		σ*(N20-N21)	0,02900	4,61	1,06	0,063
		σ*(C3-C13)	0,02174	1,07	1,43	0,035
σ(C16-N20)	1,98427	σ*(S7-C16)	0,01356	0,89	1,16	0,029
		σ*(C13-N19)	0,03047	2,84	1,28	0,054
		σ*(C13-N19)	0,03047	4,05	1,26	0,064
σ(C18-N21)	1,98506	σ*(C16-N19)	0,05647	0,73	1,31	0,028
		σ*(C18-N21)	0,01737	2,79	1,41	0,056
		σ*(N20-N21)	0,02900	1,03	1,24	0,032
		σ*(C10-C15)	0,03019	0,69	1,45	0,028
π(C18-N21)	1,86812	σ*(C12-C18)	0,08389	1,72	1,30	0,043
		σ*(C15-C18)	0,03219	3,74	1,40	0,065
		σ*(C16-N20)	0,05973	3,34	1,32	0,060
		σ*(N20-N21)	0,02900	0,59	1,31	0,025
σ(N20-N21)	1,98509	π*(O9-C12)	0,32707	12,52	0,33	0,061
		π*(C15-C17)	0,38932	9,09	0,37	0,056
		π*(C18-N21)	0,31258	2,83	0,34	0,029
σ(O32-C33)	1,99201	σ*(S7-C16)	0,01356	2,03	1,20	0,044
		σ*(C15-C18)	0,03219	3,56	1,39	0,063
		σ*(C16-N20)	0,05973	0,98	1,31	0,032
		σ*(C18-N21)	0,01737	0,90	1,47	0,032
σ(O37-C38)	1,99173	σ*(C2-C8)	0,02459	2,92	1,38	0,057
π*(C5-C11)	0,40486	σ*(C4-C5)	0,02223	2,87	1,37	0,056
π*(C18-N21)	0,31258	π*(C15-C17)	0,38932	220,15	0,01	0,081
		π*(C15-C17)	0,38932	69,27	0,04	0,075

**Çizelge 4.21.** Zn[HI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri

			%	%s	%p	%d	H.O.
C1-C2	C1	σ	50,15	30,43	69,45	0,12	sp <sup>2,28</sup>
	C2		49,85	34,04	65,88	0,07	sp <sup>1,94</sup>
C1-C3	C1	σ	50,31	31,66	68,27	0,07	sp <sup>2,16</sup>
	C3		49,69	35,19	64,75	0,06	sp <sup>1,84</sup>
C1=C28	C1	σ	51,69	37,72	62,23	0,05	sp <sup>1,65</sup>
	C28		48,31	35,13	64,77	0,09	sp <sup>1,84</sup>
	C1	π	54,67	0,00	99,98	0,02	p
	C28		45,33	0,00	99,95	0,05	p
C2-N4	C2	σ	38,55	26,80	73,11	0,09	sp <sup>2,73</sup>
	N4		61,45	36,65	63,23	0,12	sp <sup>1,73</sup>
C2=C29	C2	σ	51,39	38,87	61,09	0,05	sp <sup>1,57</sup>
	C29		48,61	35,35	64,54	0,11	sp <sup>1,83</sup>
	C2	π	47,13	0,00	99,98	0,02	p
	C29		52,87	0,00	99,96	0,04	p
C3=N5	C3	σ	39,17	33,42	66,50	0,08	sp <sup>1,99</sup>
	N5		60,83	42,41	57,40	0,19	sp <sup>1,35</sup>
	C3	π	40,80	0,00	99,96	0,04	p
	N5		59,20	0,00	99,88	0,12	p
C3-C23	C3	σ	51,56	31,21	68,71	0,08	sp <sup>2,20</sup>
	C23		48,44	35,40	64,55	0,04	sp <sup>1,82</sup>
N4-C23	N4	σ	63,16	34,48	65,37	0,16	sp <sup>1,90</sup>
	C23		36,84	30,10	69,82	0,08	sp <sup>2,32</sup>
N5-N6	N5	σ	52,52	27,61	72,22	0,16	sp <sup>2,62</sup>
	N6		47,48	25,94	73,78	0,28	sp <sup>2,84</sup>
N6=C7	N6	σ	59,46	38,32	61,38	0,30	sp <sup>1,60</sup>
	C7		40,54	35,63	64,28	0,10	sp <sup>1,80</sup>
	N6	π	65,57	0,00	99,68	0,32	p
	C7		34,43	0,00	99,89	0,11	p
C7-N8	C7	σ	37,55	31,60	68,27	0,13	sp <sup>2,16</sup>
	N8		62,45	38,23	61,65	0,12	sp <sup>1,61</sup>
C7-S24	C7	σ	55,22	32,61	67,19	0,21	sp <sup>2,06</sup>
	S24		44,78	17,05	81,63	1,31	sp <sup>4,79</sup> d <sup>0,08</sup>
N8-C42	N8	σ	62,72	37,96	61,95	0,09	sp <sup>1,63</sup>
	C42		37,28	26,58	73,34	0,08	sp <sup>2,76</sup>
C10=C11	C10	σ	48,31	35,13	64,77	0,09	sp <sup>1,84</sup>
	C11		51,69	37,72	62,23	0,05	sp <sup>1,65</sup>
	C10	π	45,33	0,00	99,95	0,05	p
	C11		54,67	0,00	99,98	0,02	p
C10-C32	C10	σ	50,62	36,07	63,84	0,09	sp <sup>1,77</sup>
	C32		49,38	35,86	64,05	0,09	sp <sup>1,79</sup>
C11-C12	C11	σ	50,15	30,43	69,45	0,12	sp <sup>2,28</sup>
	C12		49,85	34,04	65,88	0,07	sp <sup>1,94</sup>
C11-C13	C11	σ	50,31	31,66	68,27	0,07	sp <sup>2,16</sup>
	C13		49,69	35,19	64,75	0,06	sp <sup>1,84</sup>
C12=N15	C12	σ	38,55	26,80	73,11	0,09	sp <sup>2,84</sup>
	N15		61,45	36,65	63,23	0,12	sp <sup>1,73</sup>
	C12	σ	51,39	38,87	61,09	0,05	sp <sup>1,57</sup>
	C25		48,61	35,35	64,54	0,11	sp <sup>1,83</sup>
C12=C25	C12	π	47,13	0,00	99,98	0,02	p
	C25		52,87	0,00	99,96	0,04	p
	C13	σ	51,56	31,21	68,71	0,08	sp <sup>2,20</sup>
	C14		48,44	35,40	64,55	0,04	sp <sup>1,82</sup>
C13=N16	C13	σ	39,17	33,42	66,50	0,08	sp <sup>1,99</sup>
	N16		60,83	42,41	57,40	0,19	sp <sup>1,35</sup>
	C13	π	40,80	0,00	99,96	0,04	p
	N16		59,20	0,00	99,88	0,12	p
C14-N15	C14	σ	36,84	30,10	69,82	0,08	sp <sup>2,32</sup>
	N15		63,16	34,48	65,37	0,16	sp <sup>1,90</sup>
C14=O26	C14	σ	34,99	34,23	65,68	0,09	sp <sup>1,92</sup>
	O26		65,01	42,09	57,47	0,44	sp <sup>1,37</sup>
	C14	π	31,19	0,00	99,87	0,13	p
	O26		68,81	0,01	99,66	0,33	p

**Çizelge 4.21.** (Devam) Zn[HI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri

			%	%s	%p	%d	H.O.
N16-N17	N16	σ	52,52	27,61	72,22	0,16	sp <sup>2,62</sup>
	N17		47,48	25,94	73,78	0,28	sp <sup>2,84</sup>
N17=C18	N17	σ	59,46	38,32	61,38	0,30	sp <sup>1,60</sup>
	C18		40,54	35,63	64,28	0,10	sp <sup>1,80</sup>
	N17	π	65,57	0,00	99,68	0,32	p
	C18		34,43	0,00	99,89	0,11	p
C18-N19	C18	σ	37,55	31,60	68,27	0,13	sp <sup>2,16</sup>
	N19		62,45	38,23	61,65	0,12	sp <sup>1,61</sup>
C18-S20	C18	σ	55,22	32,61	67,19	0,21	sp <sup>2,06</sup>
	S20		44,78	17,05	81,63	1,31	sp <sup>4,79</sup> d <sup>0,08</sup>
N19-C50	N19	σ	62,72	37,96	61,95	0,09	sp <sup>1,63</sup>
	C50		37,28	26,58	73,34	0,08	sp <sup>2,76</sup>
C23=O27	C23	σ	34,99	34,23	65,68	0,09	sp <sup>1,92</sup>
	O27		65,01	42,09	57,47	0,44	sp <sup>1,57</sup>
	C23	π	31,19	0,00	99,87	0,13	p
	O27		68,81	0,01	99,66	0,33	p
C25-C33	C25	σ	50,80	36,21	63,70	0,09	sp <sup>1,76</sup>
	C33		49,20	35,65	64,24	0,11	sp <sup>1,80</sup>
C28-C31	C28	σ	50,62	36,07	63,84	0,09	sp <sup>1,77</sup>
	C31		49,38	35,86	64,05	0,09	sp <sup>1,79</sup>
C29-C30	C29	σ	50,80	36,21	63,70	0,09	sp <sup>1,76</sup>
	C30		49,20	35,65	64,24	0,11	sp <sup>1,80</sup>
C30=C31	C30	σ	50,11	36,45	63,45	0,10	sp <sup>1,74</sup>
	C31		49,89	35,86	64,04	0,10	sp <sup>1,79</sup>
	C30	π	47,86	0,00	99,96	0,04	p
	C31		52,14	0,00	99,97	0,03	p
C32=C33	C32	σ	49,89	35,86	64,04	0,10	sp <sup>1,79</sup>
	C33		50,11	36,45	63,45	0,10	sp <sup>1,74</sup>
	C32	π	52,14	0,00	99,97	0,03	p
	C33		47,86	0,00	99,96	0,04	p
C42-c43	C42	σ	51,68	37,94	62,01	0,05	sp <sup>1,63</sup>
	C43		48,32	33,59	66,29	0,12	sp <sup>1,97</sup>
C42=C44	C42	σ	50,64	35,29	64,64	0,07	sp <sup>1,83</sup>
	C44		49,36	36,18	63,72	0,10	sp <sup>1,76</sup>
	C42	π	46,90	0,00	99,96	0,04	p
	C44		53,10	0,00	99,96	0,04	p
C43=C45	C43	σ	50,11	35,49	64,41	0,10	sp <sup>1,82</sup>
	C45		49,89	36,60	63,31	0,10	sp <sup>1,73</sup>
	C43	π	51,74	0,00	99,95	0,05	p
	C45		48,26	0,00	99,96	0,04	p
C44-C47	C44	σ	50,09	35,88	64,01	0,11	sp <sup>1,78</sup>
	C47		49,91	36,48	63,45	0,07	sp <sup>1,74</sup>
C45-C48	C45	σ	49,31	35,94	63,96	0,10	sp <sup>1,78</sup>
	C48		50,69	36,61	63,30	0,10	sp <sup>1,73</sup>
C47=C48	C47	σ	50,26	38,54	61,40	0,06	sp <sup>1,58</sup>
	C48		49,74	34,78	65,09	0,13	sp <sup>1,87</sup>
	C47	π	45,45	0,00	99,96	0,04	p
	C48		54,55	0,00	99,96	0,04	p
C47-062	C47	σ	32,26	24,68	75,19	0,12	sp <sup>3,05</sup>
	O62		67,74	33,83	65,98	0,19	sp <sup>1,95</sup>
C50-C51	C50	σ	51,68	37,94	62,01	0,05	sp <sup>1,63</sup>
	C51		48,32	33,59	66,29	0,12	sp <sup>1,97</sup>
C50=C52	C50	σ	50,64	35,29	64,64	0,07	sp <sup>1,83</sup>
	C52		49,36	36,18	63,72	0,10	sp <sup>1,76</sup>
	C50	π	46,90	0,00	99,96	0,04	p
	C52		53,10	0,00	99,96	0,04	p
C51=C53	C51	σ	50,11	35,49	64,41	0,10	sp <sup>1,82</sup>
	C53		49,89	36,60	63,31	0,10	sp <sup>1,73</sup>
	C51	π	51,74	0,00	99,95	0,05	p
	C53		48,26	0,00	99,96	0,04	p
C51-C55	C51	σ	50,09	35,88	64,01	0,11	sp <sup>1,78</sup>
	C55		49,91	36,48	63,45	0,07	sp <sup>1,74</sup>

**Çizelge 4.21.** (Devam) Zn[HI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri

			%	%s	%p	%d	H.O.
C53-C56	C53	σ	49,31	35,94	63,96	0,10	sp <sup>1,78</sup>
	C56		50,69	36,61	63,30	0,10	sp <sup>1,73</sup>
C55=C56	C55	σ	50,26	38,54	61,40	0,06	sp <sup>1,59</sup>
	C56		49,74	34,78	65,09	0,13	sp <sup>1,87</sup>
	C55	π	45,45	0,00	99,96	0,04	p
	C56		54,55	0,00	99,96	0,04	p
C55-O63	C55	σ	32,26	24,68	75,19	0,12	sp <sup>3,05</sup>
	O63		67,74	33,83	65,98	0,19	sp <sup>1,95</sup>
O62-C64	O62	σ	68,09	28,09	71,68	0,23	sp <sup>2,55</sup>
	C64		31,91	22,85	77,03	0,13	sp <sup>3,37</sup>
O63-C68	O63	σ	68,09	28,09	71,68	0,23	sp <sup>2,55</sup>
	C68		31,91	22,85	77,03	0,13	sp <sup>3,37</sup>

**Çizelge 4.22.** Zn[HI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri

Verici (i)	Elektron sayısı	Alıcı (j)	Elektron sayısı	E(2) kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
σ(C1-C2)	1,95792	σ*(C1-C3)	0,02772	2,13	1,15	0,044
		σ*(C1-C28)	0,02530	4,03	1,25	0,064
		σ*(C2-N4)	0,02691	1,08	1,10	0,031
		σ*(C2-C29)	0,02287	4,50	1,25	0,067
		σ*(C3-N5)	0,02057	4,96	1,22	0,070
σ(C1-C3)	1,96566	σ*(C1-C2)	0,03116	2,32	1,20	0,047
		σ*(C1-C28)	0,02530	4,16	1,24	0,064
		σ*(C2-N4)	0,02691	0,70	1,09	0,025
		σ*(C2-C29)	0,02287	4,16	1,24	0,064
		σ*(C3-N5)	0,02057	3,22	1,21	0,056
		σ*(C3-C23)	0,09122	0,55	1,03	0,022
		σ*(N5-N6)	0,02031	4,07	1,08	0,059
		σ*(C23-O27)	0,01133	2,83	1,28	0,054
σ(C1-C28)	1,97218	σ*(C28-C31)	0,01571	1,60	1,24	0,040
		σ*(C1-C2)	0,03116	4,98	1,23	0,070
		σ*(C1-C3)	0,02772	4,45	1,18	0,065
		σ*(C2-N4)	0,02691	2,18	1,13	0,044
		σ*(C3-C23)	0,09122	0,99	1,07	0,029
π(C1-C28)	1,64889	σ*(C28-C31)	0,01571	2,95	1,27	0,055
		π*(C2-C29)	0,37568	22,91	0,28	0,072
		π*(C3-N5)	0,36332	24,64	0,23	0,068
σ(C2-N4)	1,98430	π*(C30-C31)	0,34204	17,28	0,28	0,063
		σ*(C1-C2)	0,03116	1,26	1,34	0,037
		σ*(C1-C28)	0,02530	2,63	1,38	0,054
		σ*(C2-C29)	0,02287	2,26	1,38	0,050
		σ*(N4-C23)	0,07793	0,79	1,23	0,028
σ(C2-C29)	1,97382	σ*(C23-O27)	0,01133	2,92	1,42	0,058
		σ*(C29-C30)	0,01448	1,15	1,37	0,035
		σ*(C1-C2)	0,03116	5,22	1,25	0,072
		σ*(C1-C3)	0,02772	1,79	1,20	0,041
		σ*(C2-N4)	0,02691	2,30	1,15	0,046
π(C2-C29)	1,66497	σ*(N4-C23)	0,07793	1,74	1,14	0,040
		σ*(C29-C30)	0,01448	3,09	1,28	0,056
		π*(C1-C28)	0,39570	15,58	0,30	0,061
σ(C3-N5)	1,98647	π*(C30-C31)	0,34204	21,94	0,29	0,072
		σ*(C1-C2)	0,03116	0,71	1,44	0,029
		σ*(C1-C3)	0,02772	3,14	1,39	0,059
		σ*(C3-C23)	0,09122	1,41	1,27	0,039
		σ*(N5-N6)	0,02031	0,92	1,32	0,031
π(C3-N5)	1,87213	σ*(N6-C7)	0,03454	2,82	1,43	0,057
		π*(C1-C28)	0,39570	7,97	0,38	0,053
		π*(C3-N5)	0,36332	2,62	0,33	0,028
		π*(N6-C7)	0,36332	10,36	0,33	0,058
σ(C3-C23)	1,97251	π*(C23-O27)	0,29113	9,58	0,36	0,055
		σ*(C1-C3)	0,02772	1,27	1,12	0,034
		σ*(C1-C28)	0,02530	4,60	1,22	0,067
		σ*(C3-N5)	0,02057	1,39	1,19	0,036
		σ*(C23-O27)	0,01133	1,59	1,25	0,040
σ(N4-C23)	1,98674	σ*(C2-N4)	0,02691	1,64	1,23	0,040
		σ*(C2-C29)	0,02287	3,93	1,38	0,066
		σ*(C3-N5)	0,02057	2,35	1,35	0,050
		σ*(C23-O27)	0,01133	1,25	1,42	0,038
σ(N5-N6)	1,98048	σ*(C1-C3)	0,02772	3,91	1,35	0,065
		σ*(C3-N5)	0,02057	1,19	1,41	0,037
		σ*(N6-C7)	0,03454	0,77	1,39	0,029
		σ*(C7-N8)	0,04540	3,39	1,33	0,060
σ(N6-C7)	1,98650	σ*(C3-N5)	0,02057	3,25	1,41	0,061
		σ*(C7-N8)	0,04540	1,08	1,33	0,034
		σ*(C7-S24)	0,06649	0,70	1,07	0,025
		σ*(N8-C42)	0,03722	0,51	1,29	0,023

Çizelge 4.22. (Devam) Zn[HI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri

Verici (i)	Elektron sayısı	Alıcı (j)	Elektron sayısı	E(2) kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
π(N6-C7)	1,78086	π*(C3-N5)	0,36332	21,27	0,30	0,074
		π*(N6-C7)	0,36332	1,69	0,30	0,022
σ(C7-N8)	1,98536	σ*(N5-N6)	0,02031	3,44	1,27	0,059
		σ*(N6-C7)	0,03454	1,56	1,38	0,042
		σ*(N8-C42)	0,03722	2,55	1,27	0,051
σ(C7-S24)	1,97976	σ*(C42-C44)	0,01937	1,04	1,43	0,034
		σ*(N8-C42)	0,03722	5,42	1,08	0,068
σ(N8-C42)	1,98287	σ*(C7-N8)	0,04540	2,51	1,26	0,051
		σ*(C7-S24)	0,06649	2,44	1,00	0,045
		σ*(C42-C43)	0,02438	1,64	1,37	0,042
		σ*(C42-C44)	0,01937	1,27	1,37	0,037
		σ*(C43-C45)	0,01586	1,25	1,40	0,037
σ(C10-C11)	1,97218	σ*(C44-C47)	0,02192	1,71	1,37	0,043
		σ*(C10-C32)	0,01571	2,95	1,27	0,055
		σ*(C11-C12)	0,03116	4,98	1,23	0,070
		σ*(C11-C13)	0,02772	4,45	1,18	0,065
		σ*(C12-N15)	0,02691	2,18	1,13	0,044
π(C10-C11)	1,64889	σ*(C13-C14)	0,09122	0,99	1,07	0,029
		π*(C12-C25)	0,37568	22,91	0,28	0,072
		π*(C13-N16)	0,36332	24,64	0,23	0,068
σ(C10-C32)	1,97539	π*(C32-C33)	0,34204	17,28	0,28	0,063
		σ*(C10-C11)	0,02530	3,67	1,26	0,061
		σ*(C11-C13)	0,02772	5,28	1,17	0,070
σ(C11-C12)	1,95792	σ*(C32-C33)	0,01575	2,84	1,26	0,054
		σ*(C10-C11)	0,02530	4,03	1,25	0,064
		σ*(C11-C13)	0,02772	2,13	1,15	0,044
		σ*(C12-N15)	0,02691	1,08	1,10	0,031
		σ*(C12-C25)	0,02287	4,50	1,25	0,067
σ(C11-C13)	1,96566	σ*(C13-N16)	0,02057	4,96	1,22	0,070
		σ*(C10-C11)	0,02530	4,16	1,24	0,064
		σ*(C10-C32)	0,01571	1,60	1,24	0,040
		σ*(C11-C12)	0,03116	2,32	1,20	0,047
		σ*(C12-N15)	0,02691	0,70	1,09	0,025
		σ*(C12-C25)	0,02287	4,16	1,24	0,064
		σ*(C13-C14)	0,09122	0,55	1,03	0,022
		σ*(C13-N16)	0,02057	3,22	1,21	0,056
σ(C12-N15)	1,98430	σ*(C14-O26)	0,01133	2,83	1,28	0,054
		σ*(N16-N17)	0,02031	4,07	1,08	0,059
		σ*(C10-C11)	0,02530	2,63	1,38	0,054
		σ*(C11-C12)	0,03116	1,26	1,34	0,037
		σ*(C12-C25)	0,02287	2,26	1,38	0,050
σ(C12-C25)	1,97382	σ*(C14-N15)	0,07793	0,79	1,23	0,028
		σ*(C14-O26)	0,01133	2,92	1,42	0,058
		σ*(C25-C33)	0,01448	1,15	1,37	0,035
		σ*(C11-C12)	0,03116	5,22	1,25	0,072
		σ*(C11-C13)	0,02772	1,79	1,20	0,041
π(C12-C25)	1,66497	σ*(C12-N15)	0,02691	2,30	1,15	0,046
		σ*(C14-N15)	0,07793	1,74	1,14	0,040
		σ*(C25-C33)	0,01448	3,09	1,28	0,056
σ(C13-C14)	1,97251	π*(C10-C11)	0,39570	15,58	0,30	0,061
		π*(C32-C33)	0,34204	21,94	0,29	0,072
		σ*(C10-C11)	0,02530	4,60	1,22	0,067
		σ*(C11-C13)	0,02772	1,27	1,12	0,034
σ(C13-N16)	1,98647	σ*(C13-N16)	0,02057	1,39	1,19	0,036
		σ*(C14-O26)	0,01133	1,59	1,25	0,040
		σ*(C11-C12)	0,03116	0,71	1,44	0,029
		σ*(C11-C13)	0,02772	3,14	1,39	0,059
σ*(N16-N17)	1,98647	σ*(C13-C14)	0,09122	1,41	1,27	0,039
		σ*(N16-N17)	0,02031	0,92	1,32	0,031
		σ*(N17-C18)	0,03454	2,82	1,43	0,057

Çizelge 4.22. (Devam) Zn[HI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri

Verici (i)	Elektron sayısı	Alıcı (j)	Elektron sayısı	E(2) kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
π(C13-N16)	1,87213	π*(C10-C11)	0,39570	7,97	0,38	0,053
		π*(C13-N16)	0,36332	2,62	0,33	0,028
		π*(C14-O26)	0,29113	9,58	0,36	0,055
		π*(N17-C18)	0,46739	10,36	0,33	0,058
σ(C14-N15)	1,98674	σ*(C12-N15)	0,02691	1,64	1,23	0,040
		σ*(C12-C25)	0,02287	3,93	1,38	0,066
		σ*(C13-N16)	0,02057	2,35	1,35	0,050
		σ*(C14-O26)	0,01133	1,25	1,42	0,038
σ(C14-O26)	1,99399	σ*(C12-N15)	0,02691	1,35	1,51	0,040
		σ*(C13-C14)	0,09122	1,92	1,44	0,048
		σ*(C14-N15)	0,07793	1,22	1,50	0,039
π(C14-O26)	1,97305	π*(C13-N16)	0,36332	5,08	0,35	0,041
		π*(C14-O26)	0,29113	0,51	0,38	0,013
σ(N16-N17)	1,98048	σ*(C11-C13)	0,02772	3,91	1,35	0,065
		σ*(C13-N16)	0,02057	1,19	1,41	0,037
		σ*(N17-C18)	0,03454	0,77	1,39	0,029
		σ*(C18-N19)	0,04540	3,39	1,33	0,060
σ(N17-C18)	1,98650	σ*(C13-N16)	0,02057	3,25	1,41	0,061
		σ*(C18-N19)	0,04540	1,08	1,33	0,034
		σ*(C18-S20)	0,06649	0,70	1,07	0,025
		σ*(N19-C50)	0,03722	0,51	1,29	0,023
π(N17-C18)	1,78086	π*(C13-N16)	0,36332	21,27	0,30	0,074
		π*(N17-C18)	0,46739	1,69	0,30	0,022
σ(C18-N19)	1,98536	σ*(N16-N17)	0,02031	3,44	1,27	0,059
		σ*(N17-C18)	0,03454	1,56	1,38	0,042
		σ*(N19-C50)	0,03722	2,55	1,27	0,051
		σ*(C50-C52)	0,01937	1,04	1,43	0,034
σ(C18-S20)	1,97976	σ*(N19-C50)	0,03722	5,42	1,08	0,068
		σ*(C18-N19)	0,04540	2,51	1,26	0,051
σ(N19-C50)	1,98287	σ*(C18-S20)	0,06649	2,44	1,00	0,045
		σ*(C50-C51)	0,02438	1,64	1,37	0,042
		σ*(C50-C52)	0,01937	1,27	1,37	0,037
		σ*(C51-C53)	0,01586	1,25	1,40	0,037
		σ*(C52-C55)	0,02192	1,71	1,37	0,043
σ(C23-O27)	1,99399	σ*(C2-N4)	0,02691	1,35	1,51	0,040
		σ*(C3-C23)	0,09122	1,92	1,44	0,048
		σ*(N4-C23)	0,07793	1,22	1,50	0,039
π(C23-O27)	1,97305	π*(C3-N5)	0,36332	5,08	0,35	0,041
		π*(C23-O27)	0,29113	0,51	0,38	0,013
σ(C25-C33)	1,97481	σ*(C12-N15)	0,02691	6,10	1,12	0,074
		σ*(C12-C25)	0,02287	3,75	1,27	0,062
		σ*(C32-C33)	0,01575	2,64	1,27	0,052
σ(C28-C31)	1,97539	σ*(C1-C3)	0,02772	5,28	1,17	0,070
		σ*(C1-C28)	0,02530	3,67	1,26	0,061
		σ*(C30-C31)	0,01575	2,84	1,26	0,054
σ(C29-C30)	1,97481	σ*(C2-N4)	0,02691	6,10	1,12	0,074
		σ*(C2-C29)	0,02287	3,75	1,27	0,062
		σ*(C30-C31)	0,01575	2,64	1,27	0,052
σ(C30-C31)	1,97875	σ*(C28-C31)	0,01571	2,89	1,27	0,054
		σ*(C29-C30)	0,01448	2,73	1,26	0,052
π(C30-C31)	1,65913	π*(C1-C28)	0,39570	22,76	0,28	0,072
		π*(C2-C29)	0,37568	17,03	0,27	0,062
σ(C32-C32)	1,97875	σ*(C10-C32)	0,01571	2,89	1,27	0,054
		σ*(C25-C33)	0,01448	2,73	1,26	0,052
π(C32-C32)	1,65913	π*(C10-C11)	0,39570	22,76	0,28	0,072
		π*(C12-C25)	0,37568	17,03	0,27	0,062
σ(C42-C43)	1,97132	σ*(C7-N8)	0,04540	0,52	1,14	0,022
		σ*(N8-C42)	0,03722	1,60	1,09	0,037
		σ*(C42-C44)	0,01937	4,70	1,25	0,069
		σ*(C43-C45)	0,01586	2,83	1,28	0,054

**Çizelge 4.22.** (Devam) Zn[HI3MFT]<sub>2</sub> molekülü NBO verici-alıcı etkileşimleri

Verici (i)	Elektron sayısı	Alıcı (j)	Elektron sayısı	E(2) kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
σ(C42-C44)	1,96747	σ*(C7-N8)	0,04540	4,38	1,15	0,064
		σ*(N8-C42)	0,03722	1,23	1,10	0,033
		σ*(C42-C43)	0,02438	4,33	1,26	0,066
		σ*(C44-C47)	0,02192	3,12	1,26	0,056
		σ*(C47-O62)	0,03213	3,18	1,05	0,052
π(C42-C44)	1,68448	π*(C43-C45)	0,31978	15,53	0,30	0,061
		π*(C47-C48)	0,40810	23,09	0,28	0,074
σ(C43-C45)	1,97386	σ*(N8-C42)	0,03722	5,34	1,09	0,068
		σ*(C42-C43)	0,02438	3,31	1,25	0,057
		σ*(C45-C48)	0,01575	3,02	1,26	0,055
π(C43-C45)	1,68009	π*(C42-C44)	0,41273	24,32	0,26	0,073
		π*(C47-C48)	0,40810	17,03	0,27	0,061
σ(C44-C47)	1,96913	σ*(N8-C42)	0,03722	3,53	1,10	0,056
		σ*(C42-C44)	0,01937	3,38	1,26	0,058
		σ*(C47-C48)	0,02992	4,45	1,26	0,067
		σ*(C47-O62)	0,03213	0,75	1,06	0,025
		σ*(O62-C64)	0,00897	3,49	0,98	0,053
σ(C45-C48)	1,97441	σ*(C43-C45)	0,01586	2,84	1,28	0,054
		σ*(C47-C48)	0,02992	3,45	1,25	0,059
		σ*(C47-O62)	0,03213	5,13	1,05	0,066
σ(C47-C48)	1,97847	σ*(C44-C47)	0,02192	4,67	1,27	0,069
		σ*(C45-C48)	0,01575	3,17	1,28	0,057
		σ*(C47-O62)	0,03213	0,59	1,06	0,022
π(C47-C48)	1,66019	π*(C42-C44)	0,41273	16,33	0,28	0,061
		π*(C43-C45)	0,31978	22,34	0,30	0,073
		π*(C47-C48)	0,40810	0,85	0,28	0,014
σ(C47-O62)	1,98975	σ*(C42-C44)	0,01937	1,69	1,46	0,044
		σ*(C44-C47)	0,02192	0,89	1,46	0,032
		σ*(C45-C48)	0,01575	1,04	1,48	0,035
		σ*(C47-C48)	0,02992	0,96	1,46	0,034
σ(C50-C51)	1,97132	σ*(C18-N19)	0,04540	0,52	1,14	0,022
		σ*(N19-C50)	0,03722	1,60	1,09	0,037
		σ*(C50-C52)	0,01937	4,70	1,25	0,069
		σ*(C51-C53)	0,01586	2,83	1,28	0,054
		σ*(C18-N19)	0,04540	4,38	1,15	0,064
σ(C50-C52)	1,96747	σ*(N19-C50)	0,03722	1,23	1,10	0,033
		σ*(C50-C51)	0,02438	4,33	1,26	0,066
		σ*(C52-C55)	0,02192	3,12	1,26	0,056
		σ*(C55-O63)	0,03213	3,18	1,05	0,052
π(C50-C52)	1,68448	π*(C51-C53)	0,31978	15,53	0,30	0,061
		π*(C55-C56)	0,40810	23,09	0,28	0,074
σ(C51-C53)	1,97386	σ*(N19-C50)	0,03722	5,34	1,09	0,068
		σ*(C50-C51)	0,02438	3,31	1,25	0,057
π(C51-C53)	1,68009	σ*(C53-C56)	0,01575	3,02	1,26	0,055
		π*(C50-C52)	0,41273	24,32	0,26	0,073
σ(C52-C55)	1,96913	π*(C55-C56)	0,40810	17,03	0,27	0,061
		σ*(N19-C50)	0,03722	3,53	1,10	0,056
		σ*(C50-C52)	0,01937	3,38	1,26	0,058
		σ*(C55-C56)	0,02992	4,45	1,26	0,067
		σ*(C55-O63)	0,03213	0,75	1,06	0,025
σ(C53-C56)	1,97441	σ*(O63-C68)	0,00897	3,49	0,98	0,053
		σ*(C51-C53)	0,01586	2,84	1,28	0,054
		σ*(C55-C56)	0,02992	3,45	1,25	0,059
		σ*(C55-O63)	0,03213	5,13	1,05	0,066
σ(C55-C56)	1,97847	σ*(C52-C55)	0,02192	4,67	1,27	0,069
		σ*(C53-C56)	0,01575	3,17	1,28	0,057
		σ*(C55-O63)	0,03213	0,59	1,06	0,022
π(C55-C56)	1,66019	π*(C50-C52)	0,41273	16,33	0,28	0,061
		π*(C51-C53)	0,31978	22,34	0,30	0,073
		π*(C55-C56)	0,40810	0,85	0,28	0,014

**Çizelge 4.22.** (Devam) Zn[HI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri

Verici (i)	Elektron sayısı	Alıcı (j)	Elektron sayısı	E(2) kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
σ(C55-O63)	1,98975	σ*(C50-C52)	0,01937	1,69	1,46	0,044
		σ*(C52-C55)	0,02192	0,89	1,46	0,032
		σ*(C53-C56)	0,01575	1,04	1,48	0,035
		σ*(C55-C56)	0,02992	0,96	1,46	0,034
σ(C62-O64)	1,99199	σ*(C44-C47)	0,02192	2,92	1,39	0,057
σ(C63-O68)	1,99199	σ*(C52-C55)	0,02192	2,92	1,39	0,057
π*(C3-N5)	0,02057	π*(C1-C28)	0,39570	53,40	0,05	0,077
		π*(C23-O27)	0,29113	86,72	0,03	0,079
π*(N6-C7)	0,46739	π*(C42-C44)	0,41273	0,62	0,05	0,008
		π*(C10-C11)	0,39570	0,07	0,05	0,003
π*(C13-N16)	0,36332	π*(C10-C11)	0,39570	53,40	0,05	0,077
		π*(C14-O26)	0,01133	86,72	0,03	0,079
		π*(C1-C28)	0,39570	0,07	0,05	0,003
π*(N17-C18)	0,46739	π*(C50-C52)	0,41273	0,62	0,05	0,008
		π*(C42-C44)	0,41273	0,62	0,05	0,008
π*(C42-C44)	0,41273	π*(C43-C45)	0,31978	159,75	0,02	0,082
π*(C47-C48)	0,40810	π*(C43-C45)	0,31978	165,85	0,02	0,079
π*(C50-C52)	0,41273	π*(C51-C53)	0,31978	159,76	0,02	0,082
π*(C55-C56)	0,40810	π*(C51-C53)	0,31978	165,85	0,02	0,079

**Çizelge 4.23.** Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri

			%	%s	%p	%d	H.O.
C1-C2	C1	σ	50,27	30,69	69,19	0,12	sp <sup>2,25</sup>
	C2		49,73	33,93	66,00	0,08	sp <sup>1,95</sup>
C1-C3	C1	σ	50,47	31,86	68,06	0,07	sp <sup>2,14</sup>
	C3		49,53	35,00	64,93	0,06	sp <sup>1,86</sup>
C1=C28	C1	σ	51,13	37,25	62,69	0,05	sp <sup>1,68</sup>
	C28		48,87	35,84	64,07	0,09	sp <sup>1,79</sup>
	C1	π	52,40	0,00	99,98	0,02	p
C2-N4	C2	σ	38,70	27,00	72,91	0,09	sp <sup>2,70</sup>
	N4		61,30	36,49	63,39	0,12	sp <sup>1,74</sup>
C2=C29	C2	σ	51,29	38,78	61,18	0,05	sp <sup>1,58</sup>
	C29		48,71	35,72	64,17	0,11	sp <sup>1,80</sup>
	C2	π	48,20	0,00	99,97	0,02	p
C3=N5	C3	σ	39,16	33,39	66,54	0,08	sp <sup>1,99</sup>
	N5		60,84	42,29	57,52	0,19	sp <sup>1,36</sup>
	C3	π	41,18	0,00	99,96	0,04	p
	N5		58,82	0,00	99,88	0,12	p
C3-C23	C3	σ	51,68	31,43	68,49	0,08	sp <sup>2,18</sup>
	C23		48,32	35,31	64,64	0,04	sp <sup>1,83</sup>
N4-C23	N4	σ	63,15	34,57	65,28	0,16	sp <sup>1,89</sup>
	C23		36,85	30,14	69,78	0,08	sp <sup>2,32</sup>
N5-N6	N5	σ	52,55	27,80	72,04	0,16	sp <sup>2,59</sup>
	N6		47,45	26,11	73,61	0,28	sp <sup>2,82</sup>
N6=C7	N6	σ	59,44	38,08	61,62	0,30	sp <sup>1,62</sup>
	C7		40,56	35,55	64,35	0,10	sp <sup>1,81</sup>
	N6	π	65,61	0,00	99,67	0,32	p
C7-N8	C7	σ	34,39	0,00	99,89	0,11	p
	N8		37,56	31,71	68,16	0,13	sp <sup>2,15</sup>
C7-S24	C7	σ	62,44	38,28	61,60	0,12	sp <sup>1,61</sup>
	S24		55,20	32,57	67,23	0,20	sp <sup>2,06</sup>
N8-C42	N8	σ	44,80	17,04	81,64	1,32	sp <sup>4,79d0,08</sup>
	C42		62,79	37,95	61,96	0,09	sp <sup>1,63</sup>
C10-C11	C10	σ	37,21	26,50	73,42	0,08	sp <sup>2,77</sup>
	C11		48,87	35,84	64,07	0,09	sp <sup>1,79</sup>
C10=C32	C10	σ	51,13	37,25	62,69	0,05	sp <sup>1,68</sup>
	C32		50,86	34,63	65,23	0,13	sp <sup>1,88</sup>
	C10	π	49,14	38,80	61,15	0,05	sp <sup>1,58</sup>
	C32		49,60	0,00	99,92	0,07	p
C11=C12	C11	σ	50,40	0,00	99,94	0,06	p
	C12		50,27	30,69	69,19	0,12	sp <sup>2,25</sup>
	C11	π	49,73	33,93	66,00	0,08	sp <sup>1,95</sup>
C11-C13	C11	σ	53,04	0,00	99,96	0,04	p
	C13		46,96	0,00	99,96	0,04	p
C12-N15	C11	σ	50,47	31,86	68,07	0,07	sp <sup>2,14</sup>
	C13		49,53	35,00	64,93	0,06	sp <sup>1,85</sup>
C12-C25	C12	σ	38,70	27,00	72,91	0,09	sp <sup>2,70</sup>
	C25		61,30	36,49	63,39	0,12	sp <sup>1,74</sup>
C13-C14	C12	σ	51,29	38,78	61,18	0,05	sp <sup>1,58</sup>
	C25		48,71	35,72	64,17	0,11	sp <sup>1,80</sup>
C13=N16	C13	σ	51,68	31,43	68,49	0,08	sp <sup>2,18</sup>
	C14		48,32	35,31	64,64	0,04	sp <sup>1,83</sup>
	C13	σ	39,16	33,39	66,54	0,08	sp <sup>1,99</sup>
	N16		60,84	42,29	57,52	0,19	sp <sup>1,36</sup>
C14-N15	C13	π	41,18	0,00	99,96	0,04	p
	N16		58,82	0,00	99,88	0,12	p
C14=O26	C14	σ	36,85	30,14	69,78	0,08	sp <sup>2,32</sup>
	N15		63,15	34,57	65,28	0,16	sp <sup>1,89</sup>
	C14	σ	35,02	34,28	65,63	0,09	sp <sup>1,91</sup>
	O26		64,98	42,04	57,51	0,44	sp <sup>1,37</sup>
	C14	π	31,20	0,00	99,87	0,13	p
O26	68,80		0,01	99,66	0,33	p	

Çizelge 4.23. (Devam) Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri

			%	%s	%p	%d	H.O.
N16-N17	N16	σ	52,55	27,80	72,04	0,16	sp <sup>2,59</sup>
	N17		47,45	26,11	73,61	0,28	sp <sup>2,82</sup>
N17=C18	N17	σ	59,44	38,08	61,62	0,30	sp <sup>1,67</sup>
	C18		40,56	35,55	64,35	0,10	sp <sup>1,81</sup>
	N17	π	65,61	0,00	99,67	0,32	p
	C18		34,39	0,00	99,89	0,11	p
C18-N19	C18	σ	37,56	31,71	68,16	0,13	sp <sup>2,15</sup>
	N19		62,44	38,28	61,60	0,12	sp <sup>1,61</sup>
C18-S20	C18	σ	55,20	32,57	67,23	0,20	sp <sup>2,06</sup>
	S20		44,80	17,04	81,64	1,32	sp <sup>4,79</sup> d <sup>0,08</sup>
N19-C50	N19	σ	62,79	37,95	61,96	0,09	sp <sup>1,63</sup>
	C50		37,21	26,50	73,42	0,08	sp <sup>2,77</sup>
C23=O27	C23	σ	35,02	34,28	65,63	0,09	sp <sup>1,91</sup>
	O27		64,98	42,04	57,51	0,44	sp <sup>1,51</sup>
	C23	π	31,20	0,00	99,87	0,13	p
	O27		68,80	0,00	99,66	0,33	p
C25=C33	C25	σ	50,26	35,76	64,14	0,09	sp <sup>1,79</sup>
	C33		49,74	36,31	63,58	0,10	sp <sup>1,75</sup>
	C25	π	51,23	0,00	99,96	0,04	p
	C33		48,77	0,00	99,95	0,05	p
C28-C31	C28	σ	50,86	34,63	65,23	0,13	sp <sup>1,88</sup>
	C31		49,14	38,80	61,15	0,05	sp <sup>1,58</sup>
C29-C30	C29	σ	50,26	35,76	64,14	0,09	sp <sup>1,79</sup>
	C30		49,74	36,31	63,58	0,10	sp <sup>1,75</sup>
C30=C31	C30	σ	50,38	35,07	64,80	0,14	sp <sup>1,85</sup>
	C31		49,62	38,65	61,29	0,06	sp <sup>1,59</sup>
	C30	π	49,85	0,00	99,93	0,07	p
	C31		50,15	0,00	99,94	0,06	p
C31-F73	C31	σ	27,15	22,20	77,56	0,24	sp <sup>3,49</sup>
	F73		72,85	31,30	68,60	0,10	sp <sup>2,19</sup>
C32-C33	C32	σ	49,62	38,65	61,29	0,06	sp <sup>1,59</sup>
	C33		50,38	35,07	64,80	0,14	sp <sup>1,85</sup>
C32-F72	C32	σ	27,15	22,20	77,56	0,24	sp <sup>3,49</sup>
	F72		72,85	31,30	68,60	0,10	sp <sup>2,19</sup>
C42-C43	C42	σ	51,69	38,00	61,95	0,05	sp <sup>1,63</sup>
	C43		48,31	33,59	66,29	0,12	sp <sup>1,97</sup>
C42=C44	C42	σ	50,64	35,31	64,61	0,07	sp <sup>1,83</sup>
	C44		49,36	36,16	63,73	0,10	sp <sup>1,76</sup>
	C42	π	47,04	0,00	99,96	0,04	p
	C44		52,96	0,00	99,96	0,04	p
C43=C45	C43	σ	50,12	35,50	64,41	0,10	sp <sup>1,81</sup>
	C45		49,88	36,58	63,32	0,10	sp <sup>1,73</sup>
	C43	π	51,68	0,00	99,95	0,05	p
	C45		48,32	0,00	99,96	0,04	p
C44-C47	C44	σ	50,10	35,88	64,01	0,11	sp <sup>1,78</sup>
	C47		49,90	36,46	63,47	0,07	sp <sup>1,74</sup>
C45-C48	C45	σ	49,31	35,94	63,96	0,10	sp <sup>1,78</sup>
	C48		50,69	36,61	63,29	0,10	sp <sup>1,73</sup>
C47=C48	C47	σ	50,27	38,54	61,40	0,06	sp <sup>1,59</sup>
	C48		49,73	34,78	65,09	0,13	sp <sup>1,87</sup>
	C47	π	45,54	0,00	99,96	0,04	p
	C48		54,46	0,00	99,96	0,04	p
C46-O62	C46	σ	32,27	24,71	75,17	0,12	sp <sup>3,04</sup>
	O62		67,73	33,83	65,98	0,19	sp <sup>1,95</sup>
C50-C51	C50	σ	51,69	38,00	61,95	0,05	sp <sup>1,63</sup>
	C51		48,31	33,59	66,29	0,12	sp <sup>1,97</sup>
C50=C52	C50	σ	50,64	35,31	64,61	0,07	sp <sup>1,83</sup>
	C52		49,36	36,16	63,73	0,10	sp <sup>1,76</sup>
	C50	π	47,04	0,00	99,96	0,04	p
	C52		52,96	0,00	99,96	0,04	p

**Çizelge 4.23.** (Devam) Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri

			%	%s	%p	%d	H.O.
C51=C53	C51	σ	50,12	35,50	64,41	0,10	sp <sup>1,81</sup>
	C53		49,88	36,58	63,32	0,10	sp <sup>1,73</sup>
C52=C55	C51	π	51,68	0,00	99,95	0,05	p
	C53		48,32	0,00	99,96	0,04	p
C52-C55	C52	σ	50,10	35,88	64,01	0,11	sp <sup>1,78</sup>
	C55		49,90	36,46	63,47	0,07	sp <sup>1,74</sup>
C53-C56	C53	σ	49,31	35,94	63,96	0,10	sp <sup>1,78</sup>
	C56		50,69	36,61	63,29	0,10	sp <sup>1,73</sup>
C55=C56	C55	σ	50,27	38,54	61,40	0,06	sp <sup>1,59</sup>
	C56		49,73	34,78	65,09	0,13	sp <sup>1,87</sup>
	C56	π	45,54	0,00	99,96	0,04	p
C55	54,46		0,00	99,96	0,04	p	
C55-O63	C55	σ	32,27	24,71	75,17	0,12	sp <sup>3,04</sup>
	O63		67,73	33,83	65,98	0,19	sp <sup>1,95</sup>
O62-C64	O62	σ	68,10	28,09	71,67	0,23	sp <sup>2,55</sup>
	C64		31,90	22,83	77,04	0,13	sp <sup>3,37</sup>
O63-C68	O63	σ	68,10	28,09	71,67	0,23	sp <sup>2,55</sup>
	C68		31,90	22,83	77,04	0,13	sp <sup>3,37</sup>

**Çizelge 4.24.** Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri

Verici (i)	Elektron sayısı	Alıcı (j)	Elektron sayısı	E(2) kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
σ(C1-C2)	1,95813	σ*(C1-C3)	0,02719	2,22	1,16	0,045
		σ*(C1-C28)	0,02351	3,82	1,24	0,062
		σ*(C2-N4)	0,02676	1,12	1,10	0,031
		σ*(C2-C29)	0,02230	4,48	1,25	0,067
		σ*(C3-N5)	0,02070	4,94	1,22	0,070
σ(C1-C3)	1,96544	σ*(C1-C2)	0,03033	2,40	1,20	0,048
		σ*(C1-C28)	0,02351	4,09	1,24	0,064
		σ*(C2-N4)	0,02676	0,71	1,09	0,025
		σ*(C2-C29)	0,02230	4,15	1,24	0,064
		σ*(C3-N5)	0,02070	3,19	1,21	0,056
		σ*(C3-C23)	0,09128	0,56	1,04	0,022
		σ*(N5-N6)	0,01993	4,04	1,09	0,059
		σ*(C23-O27)	0,01125	2,78	1,28	0,054
		σ*(C28-C31)	0,02745	1,55	1,22	0,039
σ(C1-C28)	1,96833	σ*(C1-C2)	0,03033	4,77	1,24	0,069
		σ*(C1-C3)	0,02719	4,14	1,19	0,063
		σ*(C2-N4)	0,02676	2,14	1,13	0,044
		σ*(C3-C23)	0,09128	1,01	1,07	0,030
		σ*(C28-C31)	0,02745	2,74	1,26	0,053
		σ*(C31-F73)	0,02957	3,70	0,98	0,054
π(C1-C28)	1,66410	π*(C2-C29)	0,38034	20,66	0,28	0,069
		π*(C3-N5)	0,37100	22,31	0,24	0,065
		π*(C30-C31)	0,38107	20,25	0,28	0,068
σ(C2-N4)	1,98402	σ*(C1-C2)	0,03033	1,31	1,34	0,038
		σ*(C1-C28)	0,02351	2,67	1,37	0,054
		σ*(C2-C29)	0,02230	2,34	1,38	0,051
		σ*(N4-C23)	0,07802	0,77	1,23	0,028
		σ*(C23-O27)	0,01125	2,94	1,42	0,058
		σ*(C29-C30)	0,01235	1,17	1,36	0,036
σ(C2-C29)	1,97410	σ*(C1-C2)	0,03033	5,19	1,25	0,072
		σ*(C1-C3)	0,02719	1,79	1,20	0,041
		σ*(C2-N4)	0,02676	2,37	1,15	0,047
		σ*(N4-C23)	0,07802	1,69	1,15	0,040
		σ*(C29-C30)	0,01235	2,96	1,28	0,055
π(C2-C29)	1,67024	π*(C1-C28)	0,41591	16,92	0,29	0,064
		π*(C30-C31)	0,38107	20,27	0,29	0,069
σ(C3-N5)	1,98636	σ*(C1-C2)	0,03033	0,71	1,44	0,029
		σ*(C1-C3)	0,02719	3,10	1,39	0,059
		σ*(C3-C23)	0,09128	1,45	1,28	0,039
		σ*(N5-N6)	0,01993	0,94	1,33	0,032
		σ*(N6-C7)	0,03482	2,86	1,43	0,057
π(C3-N5)	1,86841	π*(C1-C28)	0,41591	8,51	0,38	0,055
		π*(C3-N5)	0,37100	2,91	0,33	0,029
		π*(N6-C7)	0,47138	10,42	0,33	0,058
		π*(C23-O27)	0,29428	9,64	0,36	0,055
σ(C3-C23)	1,97207	σ*(C1-C3)	0,02719	1,31	1,12	0,034
		σ*(C1-C28)	0,02351	4,64	1,21	0,067
		σ*(C3-N5)	0,02070	1,43	1,19	0,037
		σ*(C23-O27)	0,01125	1,60	1,26	0,040
σ(N4-C23)	1,98670	σ*(C2-N4)	0,02676	1,61	1,23	0,040
		σ*(C2-C29)	0,02230	3,95	1,38	0,066
		σ*(C3-N5)	0,02070	2,38	1,35	0,051
		σ*(C23-O27)	0,01125	1,27	1,42	0,038
σ(N5-N6)	1,98077	σ*(C1-C3)	0,02719	3,87	1,35	0,065
		σ*(C3-N5)	0,02070	1,23	1,41	0,037
		σ*(N6-C7)	0,03482	0,77	1,39	0,029
		σ*(C7-N8)	0,04497	3,32	1,34	0,060

**Çizelge 4.24. (Devam) Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri**

Verici (i)	Elektron sayısı	Alıcı (j)	Elektron sayısı	E(2) kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
σ(N6-C7)	1,98640	σ*(C3-N5)	0,02070	3,32	1,41	0,061
		σ*(C7-N8)	0,04497	1,08	1,34	0,034
		σ*(C7-S24)	0,06636	0,68	1,07	0,024
		σ*(N8-C42)	0,03730	0,50	1,28	0,023
π(N6-C7)	1,76823	π*(C3-N5)	0,37100	22,23	0,30	0,075
		π*(N6-C7)	0,47138	1,70	0,30	0,022
σ(C7-N8)	1,98546	σ*(N5-N6)	0,01993	3,39	1,27	0,059
		σ*(N6-C7)	0,03482	1,55	1,38	0,041
		σ*(N8-C42)	0,03730	2,56	1,27	0,051
		σ*(C42-C44)	0,01934	1,02	1,43	0,034
σ(C7-S24)	1,97988	σ*(N8-C42)	0,03730	5,42	1,08	0,068
σ(N8-C42)	1,98281	σ*(C7-N8)	0,04497	2,54	1,26	0,051
		σ*(C7-S24)	0,06636	2,48	1,00	0,045
		σ*(C42-C43)	0,02432	1,63	1,37	0,042
		σ*(C42-C44)	0,01934	1,25	1,37	0,037
		σ*(C43-C45)	0,01583	1,25	1,40	0,037
		σ*(C44-C47)	0,02194	1,71	1,37	0,043
σ(C10-C11)	1,96833	σ*(C10-C32)	0,02745	2,74	1,26	0,053
		σ*(C11-C12)	0,03034	4,77	1,24	0,069
		σ*(C11-C13)	0,02719	4,14	1,19	0,063
		σ*(C12-N15)	0,02676	2,14	1,13	0,044
		σ*(C13-C14)	0,09128	1,01	1,07	0,030
σ(C10-C32)	1,97772	σ*(C32-F72)	0,02958	3,70	0,98	0,054
		σ*(C10-C11)	0,02350	3,42	1,28	0,059
		σ*(C11-C13)	0,02719	5,11	1,19	0,070
π(C10-C32)	1,66107	σ*(C32-C33)	0,02750	4,25	1,26	0,065
		π*(C11-C13)	0,36971	18,60	0,28	0,067
		π*(C25-C33)	0,38289	21,38	0,28	0,070
σ(C11-C12)	1,95813	σ*(C10-C11)	0,02350	3,82	1,24	0,062
		σ*(C11-C13)	0,02719	2,22	1,16	0,045
		σ*(C12-N15)	0,02676	1,12	1,10	0,031
		σ*(C12-C25)	0,02230	4,48	1,25	0,067
π(C11-C12)	1,59457	σ*(C13-N16)	0,37099	4,94	1,22	0,070
		π*(C10-C32)	0,36971	21,29	0,28	0,069
		π*(C11-C12)	0,47737	0,53	0,28	0,011
		π*(C13-N16)	0,37099	29,93	0,23	0,075
σ(C11-C13)	1,96543	π*(C25-C33)	0,38289	19,40	0,28	0,066
		σ*(C10-C11)	0,02350	4,09	1,24	0,064
		σ*(C10-C32)	0,02745	1,55	1,22	0,039
		σ*(C11-C12)	0,03034	2,40	1,20	0,048
		σ*(C12-N15)	0,02676	0,71	1,09	0,025
		σ*(C12-C25)	0,02230	4,15	1,24	0,064
		σ*(C13-C14)	0,09128	0,56	1,04	0,022
σ(C12-N15)	1,98402	σ*(C13-N16)	0,02070	3,19	1,21	0,056
		σ*(C14-O26)	0,01125	2,78	1,28	0,054
		σ*(N16-N17)	0,01993	4,04	1,09	0,059
		σ*(C10-C11)	0,02350	2,67	1,37	0,054
		σ*(C11-C12)	0,03034	1,31	1,34	0,038
		σ*(C12-C25)	0,02230	2,34	1,38	0,051
σ(C12-C25)	1,97410	σ*(C14-N15)	0,07802	0,77	1,23	0,028
		σ*(C14-O26)	0,01125	2,94	1,42	0,058
		σ*(C25-C33)	0,01235	1,17	1,36	0,036
		σ*(C11-C12)	0,03034	5,19	1,25	0,072
		σ*(C11-C13)	0,02719	1,79	1,20	0,041
σ(C13-C14)	1,97207	σ*(C12-N15)	0,02676	2,37	1,15	0,047
		σ*(C14-N15)	0,07802	1,69	1,15	0,040
		σ*(C25-C33)	0,01235	2,96	1,28	0,055
		σ*(C10-C11)	0,02350	4,64	1,21	0,067
σ(C13-N16)	1,97207	σ*(C11-C13)	0,02719	1,31	1,12	0,034
		σ*(C13-N16)	0,02070	1,43	1,19	0,037
		σ*(C14-O26)	0,01125	1,60	1,26	0,040

Çizelge 4.24. (Devam) Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri

Verici (i)	Elektron sayısı	Alıcı (j)	Elektron sayısı	E(2) kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
σ(C13-N16)	1,98636	σ*(C11-C12)	0,03034	0,71	1,44	0,029
		σ*(C11-C13)	0,02719	3,10	1,39	0,059
		σ*(C13-C14)	0,09128	1,45	1,28	0,039
		σ*(N16-N17)	0,01993	0,94	1,33	0,032
		σ*(N17-C18)	0,03482	2,86	1,43	0,057
π(C13-N16)	1,86841	π*(C11-C12)	0,47737	7,39	0,37	0,051
		π*(C13-N16)	0,37099	2,91	0,33	0,029
		π*(C14-O26)	0,29428	9,64	0,36	0,055
σ(C14-N15)	1,98670	π*(N17-C18)	0,47138	10,42	0,33	0,058
		σ*(C12-N15)	0,02676	1,61	1,23	0,040
		σ*(C12-C25)	0,02230	3,95	1,38	0,066
σ(C14-O26)	1,99393	σ*(C13-N16)	0,02070	2,38	1,35	0,051
		σ*(C14-O26)	0,01125	1,27	1,42	0,038
		σ*(C12-N15)	0,02676	1,35	1,50	0,040
π(C14-O26)	1,97288	σ*(C13-C14)	0,09128	1,93	1,44	0,048
		σ*(C14-N15)	0,07802	1,25	1,50	0,039
		π*(C13-N16)	0,37099	5,11	0,35	0,041
σ(N16-N17)	1,98077	π*(C14-O26)	0,29428	0,53	0,38	0,014
		σ*(C11-C13)	0,02719	3,87	1,35	0,065
		σ*(C13-N16)	0,02070	1,23	1,41	0,037
		σ*(N17-C18)	0,03482	0,77	1,39	0,029
σ(N17-C18)	1,98641	σ*(C18-N19)	0,04497	3,32	1,34	0,060
		σ*(C13-N16)	0,02070	3,32	1,41	0,061
		σ*(C18-N19)	0,04497	1,08	1,34	0,034
		σ*(C18-S20)	0,06636	0,68	1,07	0,024
π(N17-C18)	1,76823	σ*(N19-C50)	0,03730	0,50	1,28	0,023
		π*(C13-N16)	0,37099	22,23	0,30	0,075
σ(C18-N19)	1,98546	π*(N17-C18)	0,47138	1,70	0,30	0,022
		σ*(N16-N17)	0,01993	3,39	1,27	0,059
		σ*(N17-C18)	0,03482	1,55	1,38	0,041
		σ*(N19-C50)	0,03730	2,56	1,27	0,051
σ(C18-S20)	1,97988	σ*(C50-C52)	0,01934	1,02	1,43	0,034
		σ*(N19-C50)	0,03730	5,42	1,08	0,068
σ(N19-C50)	1,98281	σ*(C18-N19)	0,04497	2,54	1,26	0,051
		σ*(C18-S20)	0,06636	2,48	1,00	0,045
		σ*(C50-C51)	0,02432	1,63	1,37	0,042
		σ*(C50-C52)	0,01934	1,25	1,37	0,037
		σ*(C51-C53)	0,01583	1,25	1,40	0,037
σ(C23-O27)	1,99393	σ*(C52-C55)	0,02194	1,71	1,37	0,043
		σ*(C2-N4)	0,02676	1,35	1,50	0,040
		σ*(C3-C23)	0,09128	1,93	1,44	0,048
π(C23-O27)	1,97288	σ*(N4-C23)	0,07802	1,25	1,50	0,039
		π*(C3-N5)	0,37100	5,11	0,35	0,041
σ(C25-C33)	1,97064	π*(C23-O27)	0,29428	0,53	0,38	0,014
		σ*(C12-N15)	0,02676	6,00	1,12	0,073
		σ*(C12-C25)	0,02230	3,57	1,27	0,060
		σ*(C32-C33)	0,02750	2,41	1,25	0,049
π(C25-C33)	1,68231	σ*(C32-F72)	0,02958	3,82	0,98	0,055
		π*(C10-C32)	0,36971	19,91	0,28	0,068
σ(C28-C31)	1,97772	π*(C11-C12)	0,47737	22,71	0,28	0,074
		σ*(C1-C3)	0,02719	5,11	1,19	0,070
		σ*(C1-C28)	0,02351	3,42	1,28	0,059
σ(C29-C30)	1,97064	σ*(C30-C31)	0,02750	4,25	1,26	0,065
		σ*(C2-N4)	0,02676	6,00	1,12	0,073
		σ*(C2-C29)	0,02230	3,57	1,27	0,060
σ(C30-C31)	1,98078	σ*(C30-C31)	0,02750	2,41	1,25	0,049
		σ*(C31-F73)	0,02957	3,82	0,98	0,055
σ(C28-C31)	1,98078	σ*(C28-C31)	0,02745	4,27	1,27	0,066
		σ*(C29-C30)	0,01235	2,57	1,27	0,051

**Çizelge 4.24. (Devam) Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri**

Verici (i)	Elektron sayısı	Alıcı (j)	Elektron sayısı	E(2) kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
$\pi$ (C30-C31)	1,65624	$\pi^*$ (C1-C28)	0,41591	20,51	0,29	0,070
		$\pi^*$ (C2-C29)	0,38034	17,60	0,29	0,064
$\sigma$ (C31-F73)	1,99467	$\sigma^*$ (C1-C28)	0,02351	1,50	1,58	0,044
		$\sigma^*$ (C25-C33)	0,01235	1,30	1,57	0,040
$\sigma$ (C32-C33)	1,98078	$\sigma^*$ (C10-C32)	0,02745	4,27	1,27	0,066
		$\sigma^*$ (C25-C33)	0,01235	2,57	1,27	0,051
$\sigma$ (C32-F72)	(1,99467	$\sigma^*$ (C10-C11)	0,02350	1,50	1,58	0,044
		$\sigma^*$ (C25-C33)	0,01235	1,30	1,57	0,040
$\sigma$ (C42-C43)	1,97138	$\sigma^*$ (C7-N8)	0,04497	0,52	1,14	0,022
		$\sigma^*$ (N8-C42)	0,03730	1,58	1,09	0,037
		$\sigma^*$ (C42-C44)	0,01934	4,73	1,25	0,069
		$\sigma^*$ (C43-C45)	0,01583	2,82	1,28	0,054
$\sigma$ (C42-C44)	1,96747	$\sigma^*$ (C7-N8)	0,04497	4,38	1,15	0,064
		$\sigma^*$ (N8-C42)	0,03730	1,21	1,10	0,033
		$\sigma^*$ (C42-C43)	0,02432	4,35	1,26	0,066
		$\sigma^*$ (C44-C47)	0,02194	3,11	1,26	0,056
		$\sigma^*$ (C47-O62)	0,03210	3,18	1,05	0,052
$\pi$ (C42-C44)	1,68433	$\pi^*$ (C43-C45)	0,31834	15,56	0,30	0,061
		$\pi^*$ (C47-C48)	0,40682	22,95	0,28	0,074
$\sigma$ (C43-C45)	1,97381	$\sigma^*$ (N8-C42)	0,03730	5,37	1,09	0,068
		$\sigma^*$ (C42-C43)	0,02432	3,31	1,25	0,057
		$\sigma^*$ (C45-C48)	0,01572	3,01	1,26	0,055
$\pi$ (C43-C45)	1,67851	$\pi^*$ (C42-C44)	0,41258	24,35	0,26	0,073
		$\pi^*$ (C47-C48)	0,40682	17,14	0,27	0,062
		$\sigma^*$ (N8-C42)	0,03730	3,54	1,10	0,056
$\sigma$ (C44-C47)	1,96911	$\sigma^*$ (C42-C44)	0,01934	3,38	1,26	0,058
		$\sigma^*$ (C47-C48)	0,02992	4,45	1,26	0,067
		$\sigma^*$ (C47-O62)	0,03210	0,75	1,06	0,025
		$\sigma^*$ (O62-C64)	0,00897	3,49	0,98	0,053
		$\sigma^*$ (C43-C45)	0,01583	2,83	1,28	0,054
$\sigma$ (C45-C48)	1,97444	$\sigma^*$ (C47-C48)	0,02992	3,44	1,25	0,059
		$\sigma^*$ (C47-O62)	0,03210	5,12	1,05	0,065
$\sigma$ (C47-C48)	1,97849	$\sigma^*$ (C44-C47)	0,02194	4,67	1,26	0,069
		$\sigma^*$ (C45-C48)	0,01572	3,16	1,28	0,057
		$\sigma^*$ (C47-O62)	0,03210	0,59	1,06	0,022
$\pi$ (C47-C48)	1,65890	$\pi^*$ (C42-C44)	0,41258	16,45	0,28	0,062
		$\pi^*$ (C43-C45)	0,31834	22,23	0,30	0,073
		$\pi^*$ (C47-C48)	0,40682	0,83	0,28	0,014
$\sigma$ (C47-O62)	1,98976	$\sigma^*$ (C42-C44)	0,01934	1,69	1,46	0,044
		$\sigma^*$ (C44-C47)	0,02194	0,89	1,46	0,032
		$\sigma^*$ (C45-C48)	0,01572	1,04	1,48	0,035
		$\sigma^*$ (C47-C48)	0,02992	0,97	1,46	0,034
		$\sigma^*$ (C18-N19)	0,04497	0,52	1,14	0,022
$\sigma$ (C50-C51)	1,97138	$\sigma^*$ (N19-C50)	0,03730	1,58	1,09	0,037
		$\sigma^*$ (C50-C52)	0,01934	4,73	1,25	0,069
		$\sigma^*$ (C51-C53)	0,01583	2,82	1,28	0,054
$\sigma$ (C50-C52)	1,96747	$\sigma^*$ (C18-N19)	0,04497	4,38	1,15	0,064
		$\sigma^*$ (N19-C50)	0,03730	1,21	1,10	0,033
		$\sigma^*$ (C50-C51)	0,02432	4,35	1,26	0,066
		$\sigma^*$ (C52-C55)	0,02194	3,11	1,26	0,056
		$\sigma^*$ (C55-O63)	0,03210	3,18	1,05	0,052
$\pi$ (C50-C52)	1,68433	$\pi^*$ (C51-C53)	0,31834	15,56	0,30	0,061
		$\pi^*$ (C55-C56)	0,40682	22,95	0,28	0,074
$\sigma$ (C51-C53)	1,97381	$\sigma^*$ (N19-C50)	0,03730	5,37	1,09	0,068
		$\sigma^*$ (C50-C51)	0,02432	3,31	1,25	0,057
		$\sigma^*$ (C53-C56)	0,01572	3,01	1,26	0,055
$\pi$ (C51-C53)	1,67851	$\pi^*$ (C50-C52)	0,41258	24,35	0,26	0,073
		$\pi^*$ (C55-C56)	0,40682	17,14	0,27	0,062

**Çizelge 4.24. (Devam) Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub> molekülü NBO verici-alıcı etkileşimleri**

Verici (i)	Elektron sayısı	Alıcı (j)	Elektron sayısı	E(2) kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
$\sigma$ (C52-C55)	1,96911	$\sigma^*$ (N19-C50)	0,03730	3,54	1,10	0,056
		$\sigma^*$ (C50-C52)	0,01934	3,38	1,26	0,058
		$\sigma^*$ (C55-C56)	0,02992	4,45	1,26	0,067
		$\sigma^*$ (C55-O63)	0,03210	0,75	1,06	0,025
		$\sigma^*$ (O63-C68)	0,00897	3,49	0,98	0,053
$\sigma$ (C53-C56)	1,97444	$\sigma^*$ (C51-C53)	0,01583	2,83	1,28	0,054
		$\sigma^*$ (C55-C56)	0,02992	3,44	1,25	0,059
		$\sigma^*$ (C55-O63)	0,03210	5,12	1,05	0,065
$\sigma$ (C55-C56)	1,97849	$\sigma^*$ (C52-C55)	0,02194	4,67	1,26	0,069
		$\sigma^*$ (C53-C56)	0,01572	3,16	1,28	0,057
		$\sigma^*$ (C55-O63)	0,03210	0,59	1,06	0,022
$\pi$ (C55-C56)	1,65890	$\pi^*$ (C50-C52)	0,41258	16,45	0,28	0,062
		$\pi^*$ (C51-C53)	0,31834	22,23	0,30	0,073
		$\pi^*$ (C55-C56)	0,40682	0,83	0,28	0,014
$\sigma$ (C55-O63)	1,98976	$\sigma^*$ (C50-C52)	0,01934	1,69	1,46	0,044
		$\sigma^*$ (C52-C55)	0,02194	0,89	1,46	0,032
		$\sigma^*$ (C53-C56)	0,01572	1,04	1,48	0,035
		$\sigma^*$ (C55-C56)	0,02992	0,97	1,46	0,034
$\sigma$ (C62-O64)	1,99198	$\sigma^*$ (C44-C47)	0,02194	2,92	1,39	0,057
$\sigma$ (C63-O68)	1,99198	$\sigma^*$ (C52-C55)	0,02194	2,92	1,39	0,057
$\pi^*$ (C3-N5)	0,37100	$\pi^*$ (C1-C28)	0,41591	63,25	0,05	0,078
		$\pi^*$ (C23-O27)	0,29428	79,55	0,03	0,079
$\pi^*$ (N6-C7)	0,47138	$\pi^*$ (C42-C44)	0,41258	0,60	0,06	0,008
$\pi^*$ (C13-N16)	0,37099	$\pi^*$ (C10-C32)	0,36971	0,62	0,04	0,008
		$\pi^*$ (C11-C12)	0,47737	60,45	0,04	0,068
		$\pi^*$ (C14-O26)	0,29428	79,55	0,03	0,079
$\pi^*$ (N17-C18)	0,47138	$\pi^*$ (C1-C28)	0,41591	0,06	0,04	0,002
		$\pi^*$ (C50-C52)	0,41258	0,60	0,06	0,008
$\pi^*$ (C42-C44)	0,41258	$\pi^*$ (C43-C45)	0,31834	155,74	0,02	0,082
$\pi^*$ (C47-C48)	0,40682	$\pi^*$ (C43-C45)	0,31834	164,25	0,02	0,079
$\pi^*$ (C50-C52)	0,41258	$\pi^*$ (C51-C53)	0,31834	155,75	0,02	0,082
$\pi^*$ (C55-C56)	0,40682	$\pi^*$ (C51-C53)	0,31834	164,25	0,02	0,079

Çizelge 4.25. Zn[H5MI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri

			%	%s	%p	%d	HO
C1-C2	C1	σ	50,30	30,57	69,32	0,12	sp <sup>2,27</sup>
	C2		49,70	33,74	66,18	0,08	sp <sup>1,96</sup>
C1-C3	C1	σ	50,40	31,58	68,34	0,07	sp <sup>2,16</sup>
	C3		49,60	35,03	64,90	0,06	sp <sup>1,85</sup>
C1=C28	C1	σ	51,28	37,67	62,28	0,05	sp <sup>1,65</sup>
	C28		48,72	35,98	63,94	0,08	sp <sup>1,78</sup>
	C1	π	52,43	0,00	99,98	0,02	p
	C28		47,57	0,00	99,95	0,05	p
C2-N4	C2	σ	38,60	26,91	73,01	0,09	sp <sup>2,71</sup>
	N4		61,40	36,45	63,43	0,12	sp <sup>1,74</sup>
C2=C29	C2	σ	51,24	39,06	60,90	0,05	sp <sup>1,56</sup>
	C29		48,76	35,86	64,02	0,11	sp <sup>1,79</sup>
	C2	π	48,74	0,00	99,98	0,02	p
	C29		51,26	0,00	99,96	0,04	p
C3=N5	C3	σ	39,14	33,42	66,50	0,08	sp <sup>1,99</sup>
	N5		60,86	42,43	57,38	0,19	sp <sup>1,35</sup>
	C3	π	40,95	0,00	99,96	0,04	p
	N5		59,05	0,00	99,88	0,12	p
C3-C23	C3	σ	51,65	31,36	68,55	0,08	sp <sup>2,19</sup>
	C23		48,35	35,23	64,73	0,04	sp <sup>1,84</sup>
N4-C23	N4	σ	63,10	34,68	65,16	0,16	sp <sup>1,88</sup>
	C23		36,90	30,26	69,66	0,08	sp <sup>2,30</sup>
N5-N6	N5	σ	52,54	27,68	72,16	0,16	sp <sup>2,61</sup>
	N6		47,46	26,00	73,71	0,28	sp <sup>2,83</sup>
N6=C7	N6	σ	59,44	38,27	61,43	0,30	sp <sup>1,61</sup>
	C7		40,56	35,64	64,26	0,10	sp <sup>1,80</sup>
	N6	π	65,53	0,00	99,67	0,32	p
	C7		34,47	0,00	99,89	0,11	p
C7-N8	C7	σ	37,53	31,59	68,28	0,13	sp <sup>2,16</sup>
	N8		62,47	38,24	61,64	0,12	sp <sup>1,61</sup>
C7-S24	C7	σ	55,19	32,60	67,19	0,21	sp <sup>2,06</sup>
	S24		44,81	17,08	81,61	1,31	sp <sup>4,78d0,08</sup>
N8-C42	N8	σ	62,68	37,95	61,96	0,09	sp <sup>1,63</sup>
	C42		37,32	26,63	73,29	0,08	sp <sup>2,75</sup>
C10=C11	C10	σ	48,72	35,98	63,94	0,08	sp <sup>1,78</sup>
	C11		51,28	37,67	62,28	0,05	sp <sup>1,65</sup>
	C10	π	47,57	0,00	99,95	0,05	p
	C11		52,43	0,00	99,98	0,02	p
C10-C32	C10	σ	50,13	34,94	64,94	0,12	sp <sup>1,86</sup>
	C32		49,87	36,40	63,54	0,06	sp <sup>1,75</sup>
C11-C12	C11	σ	50,30	30,57	69,32	0,12	sp <sup>2,27</sup>
	C12		49,70	33,74	66,18	0,08	sp <sup>1,96</sup>
C11-C13	C11	σ	50,40	31,58	68,34	0,07	sp <sup>2,16</sup>
	C13		49,60	35,03	64,90	0,06	sp <sup>1,85</sup>
C12-N15	C12	σ	38,60	26,91	73,01	0,09	sp <sup>2,71</sup>
	N15		61,40	36,45	63,43	0,12	sp <sup>1,74</sup>
C12=C25	C12	σ	51,24	39,06	60,90	0,05	sp <sup>1,56</sup>
	C25		48,76	35,86	64,02	0,11	sp <sup>1,79</sup>
	C12	π	48,74	0,00	99,98	0,02	p
	C25		51,26	0,00	99,96	0,04	p
C13-C14	C13	σ	51,65	31,36	68,55	0,08	sp <sup>2,19</sup>
	C14		48,35	35,23	64,73	0,04	sp <sup>1,84</sup>
C13=N16	C13	σ	39,14	33,42	66,50	0,08	sp <sup>1,99</sup>
	N16		60,86	42,43	57,38	0,19	sp <sup>1,35</sup>
	C13	π	40,95	0,00	99,96	0,04	p
	N16		59,05	0,00	99,88	0,12	p
C14-N15	C14	σ	36,90	30,26	69,66	0,08	sp <sup>2,30</sup>
	N15		63,10	34,68	65,16	0,16	sp <sup>1,88</sup>
C14=O26	C14	σ	35,01	34,25	65,66	0,09	sp <sup>1,92</sup>
	O26		64,99	42,02	57,53	0,44	sp <sup>1,37</sup>
	C14	π	30,98	0,00	99,87	0,13	P
	O26		69,02	0,01	99,66	0,33	p

Çizelge 4.25. (Devam) Zn[H5MI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri

			%	%s	%p	%d	HO	
N16-N17	N16	σ	52,54	27,68	72,16	0,16	sp <sup>2,61</sup>	
	N17		47,46	26,00	73,71	0,28	sp <sup>2,83</sup>	
N17=C18	N17	σ	59,44	38,27	61,43	0,30	sp <sup>1,61</sup>	
	C18		40,56	35,64	64,26	0,10	sp <sup>1,80</sup>	
	N17	π	65,53	0,00	99,67	0,32	p	
	C18		34,47	0,00	99,89	0,11	p	
C18-N19	C18	σ	37,53	31,59	68,28	0,13	sp <sup>2,16</sup>	
	N19		62,47	38,24	61,64	0,12	sp <sup>1,61</sup>	
C18-S20	C18	σ	55,19	32,60	67,19	0,21	sp <sup>2,06</sup>	
	S20		44,81	17,08	81,61	1,31	sp <sup>4,78d<sup>0,08</sup></sup>	
N19-C50	N19	σ	62,68	37,95	61,96	0,09	sp <sup>1,63</sup>	
	C50		37,32	26,63	73,29	0,08	sp <sup>2,75</sup>	
C23=O27	C23	σ	35,01	34,25	65,66	0,09	sp <sup>1,92</sup>	
	O27		64,99	42,02	57,53	0,44	sp <sup>1,57</sup>	
	C23	π	30,98	0,00	99,87	0,13	p	
C25-C33	O27	π	69,02	0,01	99,66	0,33	p	
	C25		σ	50,19	35,91	63,99	0,09	sp <sup>1,78</sup>
	C33			49,81	36,20	63,70	0,10	sp <sup>1,76</sup>
C28-C31	C28	σ	50,13	34,94	64,94	0,12	sp <sup>1,86</sup>	
	C31		49,87	36,40	63,54	0,06	sp <sup>1,75</sup>	
C29-C30	C29	σ	50,19	35,91	63,99	0,09	sp <sup>1,78</sup>	
	C30		49,81	36,20	63,70	0,10	sp <sup>1,76</sup>	
C30=C31	C30	σ	50,01	35,53	64,35	0,12	sp <sup>1,81</sup>	
	C31		49,99	38,30	61,64	0,06	sp <sup>1,61</sup>	
	C30	π	52,13	0,00	99,95	0,05	p	
	C31		47,87	0,00	99,96	0,04	p	
C31-O73	C31	σ	32,47	25,00	74,87	0,13	sp <sup>3,00</sup>	
	O73		67,53	33,55	66,26	0,19	sp <sup>1,98</sup>	
C32=C33	C32	σ	49,99	38,30	61,64	0,06	sp <sup>1,61</sup>	
	C33		50,01	35,53	64,35	0,12	sp <sup>1,81</sup>	
	C32	π	47,87	0,00	99,96	0,04	p	
	C33		52,13	0,00	99,95	0,05	p	
C32-O58	C32	σ	32,47	25,00	74,87	0,13	sp <sup>3,00</sup>	
	O58		67,53	33,55	66,26	0,19	sp <sup>1,98</sup>	
C42-C43	C42	σ	51,68	37,93	62,02	0,05	sp <sup>1,63</sup>	
	C43		48,32	33,58	66,30	0,12	sp <sup>1,97</sup>	
C42=C44	C42	σ	50,61	35,25	64,68	0,07	sp <sup>1,84</sup>	
	C44		49,39	36,19	63,71	0,10	sp <sup>1,76</sup>	
	C42	π	46,79	0,00	99,96	0,04	p	
	C44		53,21	0,00	99,96	0,04	p	
C43=C45	C43	σ	50,09	35,47	64,43	0,10	sp <sup>1,82</sup>	
	C45		49,91	36,62	63,28	0,09	sp <sup>1,73</sup>	
	C43	π	51,63	0,00	99,95	0,05	p	
	C45		48,37	0,00	99,96	0,04	p	
C44-C47	C44	σ	50,08	35,88	64,01	0,11	sp <sup>1,78</sup>	
	C47		49,92	36,51	63,43	0,07	sp <sup>1,74</sup>	
C45-C48	C45	σ	49,30	35,93	63,97	0,10	sp <sup>1,78</sup>	
	C48		50,70	36,61	63,29	0,10	sp <sup>1,73</sup>	
C47=C48	C47	σ	50,26	38,56	61,38	0,06	sp <sup>1,59</sup>	
	C48		49,74	34,78	65,09	0,13	sp <sup>1,87</sup>	
	C47	π	45,43	0,00	99,96	0,04	p	
	C48		54,57	0,00	99,96	0,04	p	
C46-O72	C46	σ	32,24	24,64	75,23	0,12	sp <sup>3,05</sup>	
	O72		67,76	33,81	66,00	0,19	sp <sup>1,95</sup>	
C50-C51	C50	σ	51,68	37,93	62,02	0,05	sp <sup>1,63</sup>	
	C51		48,32	33,58	66,30	0,12	sp <sup>1,97</sup>	
C50=C52	C50	σ	50,61	35,25	64,68	0,07	sp <sup>1,87</sup>	
	C52		49,39	36,19	63,71	0,10	sp <sup>1,84</sup>	
	C50	π	46,79	0,00	99,96	0,04	p	
	C52		53,21	0,00	99,96	0,04	p	

**Çizelge 4.25.** (Devam)  $Zn[H5MI3MFT]_2$  molekülü için atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri

			%	%s	%p	%d	HO
C51=C53	C51	$\sigma$	50,09	35,47	64,43	0,10	sp <sup>1,82</sup>
	C53		49,91	36,62	63,28	0,09	sp <sup>1,73</sup>
	C51	$\pi$	51,63	0,00	99,95	0,05	p
	C53		48,37	0,00	99,96	0,04	p
C52-C55	C52	$\sigma$	50,08	35,88	64,01	0,11	sp <sup>1,78</sup>
	C55		49,92	36,51	63,43	0,07	sp <sup>1,74</sup>
C53-C56	C53	$\sigma$	49,30	35,93	63,97	0,10	sp <sup>1,78</sup>
	C56		50,70	36,61	63,29	0,10	sp <sup>1,73</sup>
C55=C56	C55	$\sigma$	50,26	38,56	61,38	0,06	sp <sup>1,59</sup>
	C56		49,74	34,78	65,09	0,13	sp <sup>1,87</sup>
	C55	$\pi$	45,43	0,00	99,96	0,04	p
	C56		54,57	0,00	99,96	0,04	p
C55-O73	C55	$\sigma$	32,24	24,64	75,23	0,12	sp <sup>3,05</sup>
	O73		67,76	33,81	66,00	0,19	sp <sup>1,95</sup>
O58-C59	O58	$\sigma$	68,13	28,25	71,52	0,23	sp <sup>2,53</sup>
	C59		31,87	22,84	77,03	0,13	sp <sup>3,37</sup>
O63-C64	O63	$\sigma$	68,13	28,25	71,52	0,23	sp <sup>2,53</sup>
	C64		31,87	22,84	77,03	0,13	sp <sup>3,37</sup>

Çizelge 4.26. Zn[H5MI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri

Verici (i)	Elektron sayısı	Alıcı (j)	Elektron sayısı	E(2) kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
σ(C1-C2)	1,95730	σ*(C1-C3)	0,02731	2,13	1,15	0,044
		σ*(C1-C28)	0,02273	3,96	1,26	0,063
		σ*(C2-N4)	0,02724	1,07	1,10	0,031
		σ*(C2-C29)	0,02246	4,63	1,26	0,068
		σ*(C3-N5)	0,02052	4,95	1,22	0,070
σ(C1-C3)	1,96524	σ*(C1-C2)	0,03090	2,29	1,20	0,047
		σ*(C1-C28)	0,02273	4,20	1,25	0,065
		σ*(C2-N4)	0,02724	0,72	1,09	0,025
		σ*(C2-C29)	0,02246	4,06	1,25	0,064
		σ*(C3-N5)	0,02052	3,17	1,21	0,056
		σ*(C3-C23)	0,09155	0,54	1,03	0,021
		σ*(N5-N6)	0,02028	4,10	1,08	0,060
		σ*(C23-O27)	0,01134	2,78	1,28	0,054
σ(C1-C28)	1,96966	σ*(C28-C31)	0,02327	1,77	1,22	0,042
		σ*(C1-C2)	0,03090	5,01	1,24	0,070
		σ*(C1-C3)	0,02731	4,30	1,18	0,064
		σ*(C2-N4)	0,02724	2,13	1,13	0,044
		σ*(C3-C23)	0,09155	1,00	1,07	0,030
		σ*(C28-C31)	0,02327	2,97	1,26	0,055
π(C1-C28)	1,68102	σ*(C31-O63)	0,03112	3,07	1,07	0,051
		π*(C2-C29)	0,37335	19,84	0,28	0,068
		π*(C3-N5)	0,35982	22,36	0,24	0,065
		π*(C30-C31)	0,39267	19,23	0,28	0,067
σ(C2-N4)	1,98398	σ*(C1-C2)	0,03090	1,26	1,34	0,037
		σ*(C1-C28)	0,02273	2,66	1,39	0,054
		σ*(C2-C29)	0,02246	2,42	1,39	0,052
		σ*(N4-C23)	0,07689	0,77	1,23	0,028
		σ*(C23-O27)	0,01134	3,00	1,42	0,058
		σ*(C29-C30)	0,01267	1,22	1,36	0,036
σ(C2-C29)	1,97379	σ*(C1-C2)	0,03090	5,37	1,25	0,073
		σ*(C1-C3)	0,02731	1,81	1,20	0,042
		σ*(C2-N4)	0,02724	2,48	1,14	0,048
		σ*(N4-C23)	0,07689	1,64	1,15	0,039
π(C2-C29)	1,69411	σ*(C29-C30)	0,01267	3,10	1,28	0,056
		π*(C1-C28)	0,38924	16,74	0,30	0,064
		π*(C30-C31)	0,39267	18,04	0,29	0,066
σ(C3-N5)	1,98644	σ*(C1-C2)	0,03090	0,71	1,44	0,029
		σ*(C1-C3)	0,02731	3,10	1,39	0,059
		σ*(C3-C23)	0,09155	1,42	1,27	0,039
		σ*(N5-N6)	0,02028	0,94	1,32	0,032
π(C3-N5)	1,87212	σ*(N6-C7)	0,03446	2,83	1,43	0,057
		π*(C1-C28)	0,38924	8,35	0,38	0,054
		π*(C3-N5)	0,35982	2,74	0,33	0,029
		π*(N6-C7)	0,46443	10,39	0,34	0,058
σ(C3-C23)	1,97221	π*(C23-O27)	0,29891	9,46	0,36	0,055
		σ*(C1-C3)	0,02731	1,26	1,12	0,034
		σ*(C1-C28)	0,02273	4,59	1,22	0,067
		σ*(C3-N5)	0,02052	1,42	1,19	0,037
σ(N4-C23)	1,98682	σ*(C23-O27)	0,01134	1,56	1,25	0,040
		σ*(C2-N4)	0,02724	1,61	1,23	0,040
		σ*(C2-C29)	0,02246	3,90	1,39	0,066
		σ*(C3-N5)	0,02052	2,36	1,35	0,051
σ(N5-N6)	1,98055	σ*(C23-O27)	0,01134	1,29	1,42	0,038
		σ*(C1-C3)	0,02731	3,89	1,35	0,065
		σ*(C3-N5)	0,02052	1,21	1,41	0,037
		σ*(N6-C7)	0,03446	0,77	1,39	0,029
σ(N6-C7)	1,98649	σ*(C7-N8)	0,04537	3,38	1,33	0,060
		σ*(C3-N5)	0,02052	3,27	1,42	0,061
		σ*(C7-N8)	0,04537	1,08	1,33	0,034
		σ*(C7-S24)	0,06671	0,70	1,07	0,025
		σ*(N8-C42)	0,03710	0,51	1,28	0,023

Çizelge 4.26. (Devam) Zn[H5MI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri

Verici (i)	Elektron sayısı	Alıcı (j)	Elektron sayısı	E(2) kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
$\pi$ (N6-C7)	1,77738	$\pi^*$ (C3-N5)	0,35982	21,65	0,30	0,074
		$\pi^*$ (N6-C7)	0,46443	1,72	0,30	0,022
$\sigma$ (C7-N8)	1,98537	$\sigma^*$ (N5-N6)	0,02028	3,44	1,27	0,059
		$\sigma^*$ (N6-C7)	0,03446	1,56	1,38	0,042
		$\sigma^*$ (N8-C42)	0,03710	2,55	1,27	0,051
		$\sigma^*$ (C42-C44)	0,01937	1,04	1,42	0,034
$\sigma$ (C7-S24)	1,97976	$\sigma^*$ (N8-C42)	0,03710	5,41	1,08	0,068
$\sigma$ (N8-C42)	1,98286	$\sigma^*$ (C7-N8)	0,04537	2,52	1,26	0,051
		$\sigma^*$ (C7-S24)	0,06671	2,44	1,00	0,045
		$\sigma^*$ (C42-C43)	0,02435	1,65	1,37	0,043
		$\sigma^*$ (C42-C44)	0,01937	1,28	1,37	0,037
		$\sigma^*$ (C43-C45)	0,01585	1,25	1,40	0,037
		$\sigma^*$ (C44-C47)	0,02190	1,72	1,37	0,043
$\sigma$ (C10-C11)	1,96966	$\sigma^*$ (C10-C32)	0,02327	2,97	1,26	0,055
		$\sigma^*$ (C11-C12)	0,03090	5,01	1,24	0,070
		$\sigma^*$ (C11-C13)	0,02731	4,30	1,18	0,064
		$\sigma^*$ (C12-N15)	0,02724	2,13	1,13	0,044
		$\sigma^*$ (C13-C14)	0,09155	1,00	1,07	0,030
		$\sigma^*$ (C32-O58)	0,03112	3,07	1,07	0,051
$\pi$ (C10-C11)	1,68102	$\pi^*$ (C12-C25)	0,37335	19,84	0,28	0,068
		$\pi^*$ (C13-N16)	0,35982	22,36	0,24	0,065
		$\pi^*$ (C32-C33)	0,39267	19,23	0,28	0,067
$\sigma$ (C10-C32)	1,96877	$\sigma^*$ (C10-C11)	0,02273	3,53	1,28	0,060
		$\sigma^*$ (C11-C13)	0,02731	5,06	1,17	0,069
		$\sigma^*$ (C32-C33)	0,02915	4,24	1,25	0,065
		$\sigma^*$ (C32-O58)	0,03112	0,78	1,05	0,026
		$\sigma^*$ (O58-C59)	0,00883	3,47	0,99	0,052
$\sigma$ (C11-C12)	1,95730	$\sigma^*$ (C10-C11)	0,02273	3,96	1,26	0,063
		$\sigma^*$ (C11-C13)	0,02731	2,13	1,15	0,044
		$\sigma^*$ (C12-N15)	0,02724	1,07	1,10	0,031
		$\sigma^*$ (C12-C25)	0,02246	4,63	1,26	0,068
		$\sigma^*$ (C13-N16)	0,02052	4,95	1,22	0,070
$\sigma$ (C11-C13)	1,96524	$\sigma^*$ (C10-C11)	0,02273	4,20	1,25	0,065
		$\sigma^*$ (C10-C32)	0,02327	1,77	1,22	0,042
		$\sigma^*$ (C11-C12)	0,03090	2,29	1,20	0,047
		$\sigma^*$ (C12-N15)	0,02724	0,72	1,09	0,025
		$\sigma^*$ (C12-C25)	0,02246	4,06	1,25	0,064
		$\sigma^*$ (C13-C14)	0,09155	0,54	1,03	0,021
		$\sigma^*$ (C13-N16)	0,02052	3,17	1,21	0,056
		$\sigma^*$ (C14-O26)	0,01134	2,78	1,28	0,054
$\sigma$ (C12-N15)	1,98398	$\sigma^*$ (N16-N17)	0,02028	4,10	1,08	0,060
		$\sigma^*$ (C10-C11)	0,02273	2,66	1,39	0,054
		$\sigma^*$ (C11-C12)	0,03090	1,26	1,34	0,037
		$\sigma^*$ (C12-C25)	0,02246	2,42	1,39	0,052
		$\sigma^*$ (C14-N15)	0,07689	0,77	1,23	0,028
		$\sigma^*$ (C14-O26)	0,01134	3,00	1,42	0,058
$\sigma$ (C12-C25)	1,97379	$\sigma^*$ (C25-C33)	0,01267	1,22	1,36	0,036
		$\sigma^*$ (C11-C12)	0,03090	5,37	1,25	0,073
		$\sigma^*$ (C11-C13)	0,02731	1,81	1,20	0,042
		$\sigma^*$ (C12-N15)	0,02724	2,48	1,14	0,048
$\pi$ (C12-C25)	1,69411	$\sigma^*$ (C14-N15)	0,07689	1,64	1,15	0,039
		$\sigma^*$ (C25-C33)	0,01267	3,10	1,28	0,056
		$\pi^*$ (C10-C11)	0,38924	16,74	0,30	0,064
$\sigma$ (C13-C14)	1,97221	$\pi^*$ (C32-C33)	0,39267	18,04	0,29	0,066
		$\sigma^*$ (C10-C11)	0,02273	4,59	1,22	0,067
		$\sigma^*$ (C11-C13)	0,02731	1,26	1,12	0,034
		$\sigma^*$ (C13-N16)	0,02052	1,42	1,19	0,037
		$\sigma^*$ (C14-O26)	0,01134	1,56	1,25	0,040

Çizelge 4.26. (Devam) Zn[H5MI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri

Verici (i)	Elektron sayısı	Alıcı (j)	Elektron sayısı	E(2) kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
σ(C13-N16)	1,98644	σ*(C11-C12)	0,03090	0,71	1,44	0,029
		σ*(C11-C13)	0,02731	3,10	1,39	0,059
		σ*(C13-C14)	0,09155	1,42	1,27	0,039
		σ*(N16-N17)	0,02028	0,94	1,32	0,032
		σ*(N17-C18)	0,03446	2,83	1,43	0,057
π(C13-N16)	1,87212	π*(C10-C11)	0,38924	8,35	0,38	0,054
		π*(C13-N16)	0,35982	2,74	0,33	0,029
		π*(C14-O26)	0,29891	9,46	0,36	0,055
		π*(N17-C18)	0,46443	10,39	0,34	0,058
σ(C14-N15)	1,98682	σ*(C12-N15)	0,02724	1,61	1,23	0,040
		σ*(C12-C25)	0,02246	3,90	1,39	0,066
		σ*(C13-N16)	0,02052	2,36	1,35	0,051
		σ*(C14-O26)	0,01134	1,29	1,42	0,038
σ(C14-O26)	1,99391	σ*(C12-N15)	0,02724	1,37	1,50	0,041
		σ*(C13-C14)	0,09155	1,90	1,44	0,048
π(C14-O26)	1,97378	σ*(C14-N15)	0,07689	1,27	1,50	0,040
		π*(C13-N16)	0,35982	5,05	0,35	0,041
σ(N16-N17)	1,98055	π*(C14-O26)	0,29891	0,56	0,38	0,014
		σ*(C11-C13)	0,02731	3,89	1,35	0,065
σ(N17-C18)	1,98649	σ*(C13-N16)	0,02052	1,21	1,41	0,037
		σ*(N17-C18)	0,03446	0,77	1,39	0,029
		σ*(C18-N19)	0,04537	3,38	1,33	0,060
		σ*(C13-N16)	0,02052	3,27	1,42	0,061
σ(N17-C18)	1,98649	σ*(C18-N19)	0,04537	1,08	1,33	0,034
		σ*(C18-S20)	0,06671	0,70	1,07	0,025
		σ*(N19-C50)	0,03710	0,51	1,28	0,023
		π*(C13-N16)	0,35982	21,65	0,30	0,074
π(N17-C18)	1,77738	π*(N17-C18)	0,46443	1,72	0,30	0,022
		σ*(N16-N17)	0,02028	3,44	1,27	0,059
σ(C18-N19)	1,98537	σ*(N17-C18)	0,03446	1,56	1,38	0,042
		σ*(N19-C50)	0,03710	2,55	1,27	0,051
		σ*(C50-C52)	0,01937	1,04	1,42	0,034
σ(C18-S20)	1,97976	σ*(N19-C50)	0,03710	5,41	1,08	0,068
		σ*(C18-N19)	0,04537	2,52	1,26	0,051
σ(N19-C50)	1,98286	σ*(C18-S20)	0,06671	2,44	1,00	0,045
		σ*(C50-C51)	0,02435	1,65	1,37	0,043
		σ*(C50-C52)	0,01937	1,28	1,37	0,037
		σ*(C51-C53)	0,01585	1,25	1,40	0,037
		σ*(C52-C55)	0,02190	1,72	1,37	0,043
		σ*(C2-N4)	0,02724	1,37	1,50	0,041
σ(C23-O27)	1,99391	σ*(C3-C23)	0,09155	1,90	1,44	0,048
		σ*(N4-C23)	0,07689	1,27	1,50	0,040
		π*(C3-N5)	0,35982	5,05	0,35	0,041
π(C23-O27)	1,97378	π*(C23-O27)	0,29891	0,56	0,38	0,014
		σ*(C12-N15)	0,02724	6,14	1,12	0,074
σ(C25-C33)	1,97018	σ*(C12-C25)	0,02246	3,80	1,28	0,062
		σ*(C32-C33)	0,02915	3,14	1,25	0,056
		σ*(C32-O58)	0,03112	4,55	1,05	0,062
		σ*(C1-C3)	0,02731	5,06	1,17	0,069
σ(C28-C31)	1,96877	σ*(C1-C28)	0,02273	3,53	1,28	0,060
		σ*(C30-C31)	0,02915	4,24	1,25	0,065
		σ*(C31-O63)	0,03112	0,78	1,05	0,026
		σ*(O63-C64)	0,00883	3,47	0,99	0,052
		σ*(C2-N4)	0,02724	6,14	1,12	0,074
σ(C29-C30)	1,97018	σ*(C2-C29)	0,02246	3,80	1,28	0,062
		σ*(C30-C31)	0,02915	3,14	1,25	0,056
		σ*(C31-O63)	0,03112	4,55	1,05	0,062
σ(C30-C31)	1,97887	σ*(C28-C31)	0,02327	4,47	1,26	0,067
		σ*(C29-C30)	0,01267	2,96	1,26	0,055
		σ*(C31-O63)	0,03112	0,61	1,07	0,023

**Çizelge 4.26. (Devam) Zn[H5MI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri**

Verici (i)	Elektron sayısı	Alıcı (j)	Elektron sayısı	E(2) kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
$\pi$ (C30-C31)	1,66623	$\pi^*$ (C1-C28)	0,38924	18,38	0,29	0,066
		$\pi^*$ (C2-C29)	0,37335	18,44	0,29	0,066
$\sigma$ (C31-O63)	1,98947	$\sigma^*$ (C1-C28)	0,02273	1,72	1,48	0,045
		$\sigma^*$ (C28-C31)	0,02327	0,90	1,45	0,032
		$\sigma^*$ (C29-C30)	0,01267	1,13	1,45	0,036
		$\sigma^*$ (C30-C31)	0,02915	1,07	1,45	0,035
$\sigma$ (C32-C33)	1,97887	$\sigma^*$ (C10-C32)	0,02327	4,47	1,26	0,067
		$\sigma^*$ (C25-C33)	0,01267	2,96	1,26	0,055
		$\sigma^*$ (C32-O58)	0,03112	0,61	1,07	0,023
$\pi$ (C32-C32)	1,66623	$\pi^*$ (C10-C11)	0,38924	18,38	0,29	0,066
$\sigma$ (C32-O58)	1,98947	$\pi^*$ (C12-C25)	0,37335	18,44	0,29	0,066
		$\sigma^*$ (C10-C11)	0,02273	1,72	1,48	0,045
		$\sigma^*$ (C10-C32)	0,02327	0,90	1,45	0,032
		$\sigma^*$ (C25-C33)	0,01267	1,13	1,45	0,036
$\sigma$ (C42-C43)	1,97130	$\sigma^*$ (C32-C33)	0,02915	1,07	1,45	0,035
		$\sigma^*$ (C7-N8)	0,04537	0,51	1,14	0,022
		$\sigma^*$ (N8-C42)	0,03710	1,61	1,09	0,038
		$\sigma^*$ (C42-C44)	0,01937	4,68	1,25	0,068
		$\sigma^*$ (C43-C45)	0,01585	2,82	1,28	0,054
$\sigma$ (C42-C44)	1,96748	$\sigma^*$ (C7-N8)	0,04537	4,37	1,15	0,064
		$\sigma^*$ (N8-C42)	0,03710	1,23	1,10	0,033
		$\sigma^*$ (C42-C43)	0,02435	4,30	1,26	0,066
		$\sigma^*$ (C44-C47)	0,02190	3,13	1,26	0,056
$\pi$ (C42-C44)	1,68406	$\sigma^*$ (C47-O72)	0,03223	3,19	1,05	0,052
		$\pi^*$ (C43-C45)	0,31845	15,51	0,30	0,061
		$\pi^*$ (C47-C48)	0,40912	23,24	0,28	0,074
$\sigma$ (C43-C45)	1,97389	$\sigma^*$ (N8-C42)	0,03710	5,33	1,09	0,068
		$\sigma^*$ (C42-C43)	0,02435	3,29	1,25	0,057
		$\sigma^*$ (C45-C48)	0,01580	3,03	1,26	0,055
$\pi$ (C43-C45)	1,68015	$\pi^*$ (C42-C44)	0,41228	24,27	0,26	0,073
		$\pi^*$ (C47-C48)	0,40912	17,08	0,27	0,061
$\sigma$ (C44-C47)	1,96915	$\sigma^*$ (N8-C42)	0,03710	3,52	1,11	0,056
		$\sigma^*$ (C42-C44)	0,01937	3,38	1,26	0,058
		$\sigma^*$ (C47-C48)	0,02990	4,47	1,26	0,067
		$\sigma^*$ (C47-O72)	0,03223	0,74	1,05	0,025
		$\sigma^*$ (O72-C74)	0,00896	3,48	0,98	0,053
$\sigma$ (C45-C48)	1,97436	$\sigma^*$ (C43-C45)	0,01585	2,84	1,28	0,054
		$\sigma^*$ (C47-C48)	0,02990	3,46	1,25	0,059
$\sigma$ (C47-C48)	1,97844	$\sigma^*$ (C47-O72)	0,03223	5,15	1,05	0,066
		$\sigma^*$ (C44-C47)	0,02190	4,69	1,27	0,069
		$\sigma^*$ (C45-C48)	0,01580	3,18	1,28	0,057
$\pi$ (C47-C48)	1,66246	$\sigma^*$ (C47-O72)	0,03223	0,58	1,06	0,022
		$\pi^*$ (C42-C44)	0,41228	16,22	0,28	0,061
		$\pi^*$ (C43-C45)	0,31845	22,23	0,30	0,073
$\sigma$ (C47-O72)	1,98973	$\pi^*$ (C47-C48)	0,40912	0,85	0,28	0,014
		$\sigma^*$ (C42-C44)	0,01937	1,69	1,46	0,044
		$\sigma^*$ (C44-C47)	0,02190	0,88	1,46	0,032
		$\sigma^*$ (C45-C48)	0,01580	1,04	1,48	0,035
$\sigma$ (C50-C51)	1,97130	$\sigma^*$ (C47-C48)	0,02990	0,95	1,46	0,033
		$\sigma^*$ (C18-N19)	0,04537	0,51	1,14	0,022
		$\sigma^*$ (N19-C50)	0,03710	1,61	1,09	0,038
		$\sigma^*$ (C50-C52)	0,01937	4,68	1,25	0,068
$\sigma$ (C50-C52)	1,96748	$\sigma^*$ (C51-C53)	0,01585	2,82	1,28	0,054
		$\sigma^*$ (C18-N19)	0,04537	4,37	1,15	0,064
		$\sigma^*$ (N19-C50)	0,03710	1,23	1,10	0,033
		$\sigma^*$ (C50-C51)	0,02435	4,30	1,26	0,066
$\pi$ (C50-C52)	1,68406	$\sigma^*$ (C52-C55)	0,03223	3,13	1,26	0,056
		$\sigma^*$ (C55-O73)	0,03223	3,19	1,05	0,052
		$\pi^*$ (C51-C53)	0,31846	15,51	0,30	0,061
		$\pi^*$ (C55-C56)	0,40912	23,24	0,28	0,074

Çizelge 4.26. (Devam) Zn[H5MI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri

Verici (i)	Elektron sayısı	Alıcı (j)	Elektron sayısı	E(2) kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
σ(C51-C53)	1,97389	σ*(N19-C50)	0,03710	5,33	1,09	0,068
		σ*(C50-C51)	0,02435	3,29	1,25	0,057
		σ*(C53-C56)	0,01580	3,03	1,26	0,055
π(C51-C53)	1,68015	π*(C50-C52)	0,41228	24,27	0,26	0,073
		π*(C55-C56)	0,40912	17,08	0,27	0,061
σ(C52-C55)	1,96915	σ*(N19-C50)	0,03710	3,52	1,11	0,056
		σ*(C50-C52)	0,01937	3,38	1,26	0,058
		σ*(C55-C56)	0,01580	4,47	1,26	0,067
		σ*(C55-O73)	0,03223	0,74	1,05	0,025
σ(C53-C56)	1,97436	σ*(O73-C78)	0,00896	3,48	0,98	0,053
		σ*(C51-C53)	0,01585	2,84	1,28	0,054
		σ*(C55-C56)	0,02990	3,46	1,25	0,059
		σ*(C55-O73)	0,03223	5,15	1,05	0,066
σ(C55-C56)	1,97844	σ*(C52-C55)	0,02190	4,69	1,27	0,069
		σ*(C53-C56)	0,01580	3,18	1,28	0,057
		σ*(C55-O73)	0,03223	0,58	1,06	0,022
π(C55-C56)	1,66246	π*(C50-C52)	0,41228	16,22	0,28	0,061
		π*(C51-C53)	0,31846	22,23	0,30	0,073
		π*(C55-C56)	0,40912	0,85	0,28	0,014
σ(C55-O73)	1,98973	σ*(C50-C52)	0,01937	1,69	1,46	0,044
		σ*(C52-C55)	0,02190	0,88	1,46	0,032
		σ*(C53-C56)	0,01580	1,04	1,48	0,035
		σ*(C55-C56)	0,02990	0,95	1,46	0,033
σ(O58-O59)	1,99183	σ*(C10-C32)	0,02327	2,87	1,38	0,056
σ(O63-C64)	1,99183	σ*(C28-C31)	0,00883	2,87	1,38	0,056
σ(O72-C74)	1,99202	σ*(C44-C47)	0,00896	2,90	1,39	0,057
σ(O73-C78)	1,99202	σ*(C52-C55)	0,02190	2,90	1,39	0,057
π*(C3-N5)	0,35982	π*(C1-C28)	0,38924	53,46	0,05	0,078
		π*(C23-O27)	0,29891	84,42	0,03	0,079
π*(N6-C7)	0,46443	π*(C42-C44)	0,41228	0,65	0,05	0,008
		π*(C10-C11)	0,38924	0,06	0,05	0,002
		π*(C13-N16)	0,35982	π*(C10-C11)	0,38924	53,46
π*(C13-N16)	0,35982	π*(C14-O26)	0,29891	84,42	0,03	0,079
		π*(C1-C28)	0,38924	0,06	0,05	0,002
π*(N17-C18)	0,46443	π*(C50-C52)	0,41228	0,65	0,05	0,008
		π*(C42-C44)	0,41228	0,65	0,05	0,008
π*(C42-C44)	0,41228	π*(C43-C45)	0,31845	158,63	0,02	0,082
π*(C47-C48)	0,40912	π*(C43-C45)	0,31845	158,41	0,02	0,079
π*(C50-C52)	0,41228	π*(C51-C53)	0,31846	158,63	0,02	0,082
π*(C55-C56)	0,40912	π*(C51-C53)	0,31846	158,41	0,02	0,079

## BÖLÜM V

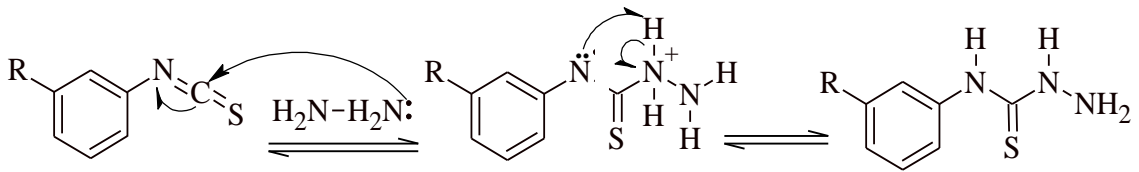
### SONUÇ

Bu çalışma, yapılan kapsamlı bir kaynak araştırması sonucunda, hetero atom içeren fenil-substitue tiyosemikarbazit ile bunlardan oluşturulması plânlanan isatin N-substitue tiyosemikarbazon türevlerinin sentezlenebilmesi amaçlanarak isatin, 5floro isatin, ve 5metoksi isatin moleküllerinin 1:1 mmol oranlarında 3-Metoksifenil tiyosemikarbazid molekülü ile reaksiyonu neticesinde 1-(isatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon (H<sub>2</sub>I3MFT), 1-(5'-floroisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon (H<sub>2</sub>5FI3MFT) ve 1-(5'-metoksiisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon (H<sub>2</sub>5MI3MFT) ligant molekülleri elde edildi. Elde edilen ligant moleküllerinin çinko(II) asetat. 2 hidrat ile reaksiyonu neticesinde Bis(1-(isatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon) çinko(II) (Zn[HI3MFT]<sub>2</sub>), Bis(1-(5'-floroisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon) çinko(II) (Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub>) ve Bis(1-(5'-metoksiisatin)-4-(3'-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazon) çinko(II) (Zn[H5MI3MFT]<sub>2</sub>) kompleks molekülleri elde edildi. Zira, gerek semikarbazonların ve gerekse isatin türevi bileşiklerin biyolojiksel aktiviteye sahip oldukları ve bu nedenle de hem tıbbî ve hem de kimya endüstrisinin bir çok alanında oldukça önemli bir yerinin olduğu yayınların pek çoğunda belirtilmektedir.

Sentezlene ligant ve kompleks moleküllerin, üç boyuttaki yaklaşık geometrisi GaussView 5.0 programında çizilerek, GAUSSIAN 09 paket programında giriş verileri olarak kullanıldı. Bu program yardımıyla molekülün kararlı haldeki (enerji optimizasyonu yapılmış haldeki), bağ uzunlukları, bağ açıları, Mulliken yükleri, elektronik yapı parametreleri, titreşim frekanslarını, TDB3LYP/6-311G(2d,2p) seviyesinde hesaplanan UV-visible spektrum değerleri (nm), uyarılma enerjileri (eV), 0,10 değeri üzerindeki salınım kuvvetleri f (au), bant boşluğu üzerindeki tüm geçişleri, moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri ve NBO analizi, Yoğunluk Fonksiyon Teorisi B3LYP fonksiyoneli kullanılarak hesaplandı. Hesaplama 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p), 6-31G(2d,2p) temel setleri kullanıldı.

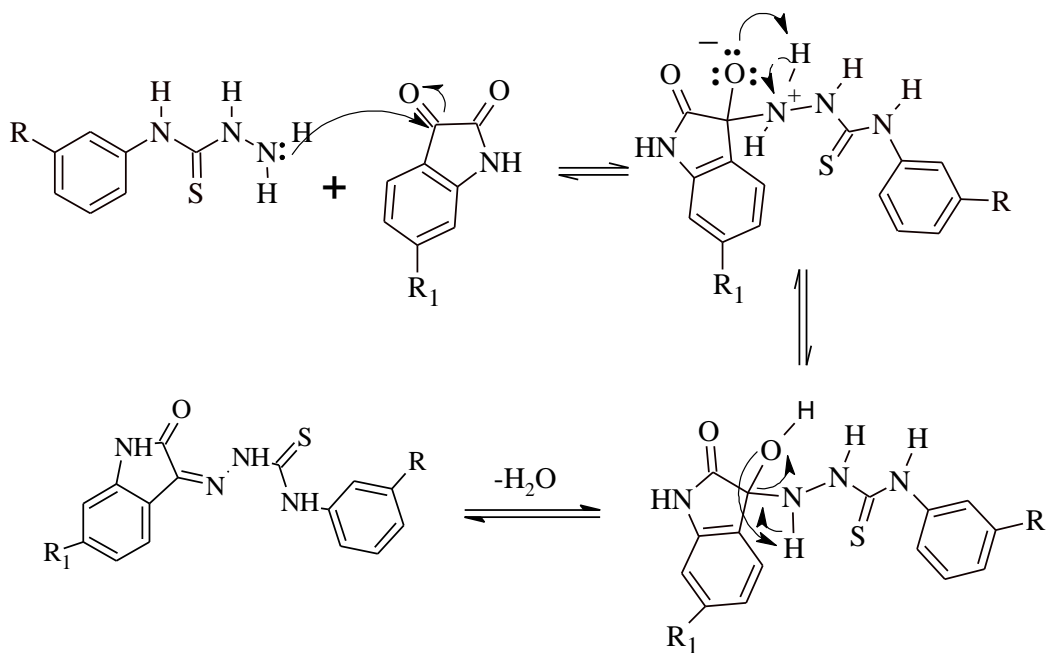
## 5.1 Reaksiyon Mekanizması

Tiyosemikarbazit bileşiğinin reaksiyon mekanizması deneysel olarak, buz banyosu altında 5-sübstitüefenil izotiyosiyanat bileşiklerinin hidrazin monohidratla tepkimesi neticesinde elde edilmiştir. Nükleofil karakterli hidrazinin, izotiyosiyanat yapısındaki karbon atomuna saldırısı neticesinde kükürt atomuna göre daha elektronegatif olan azot atomu üzerine  $\pi$  bağı elektronları açılır. Molekül bünyesindeki protonlardan birinin kayması neticesinde ve yeniden düzenlenmesiyle tiyosemikarbazit bileşiği elde edilir.



Şekil 5.1. Tiyosemikarbazit türevi bileşiklerin reaksiyon mekanizması

İkinci adımda sübstitüe tiyosemikarbazit türevleri, heterosiklik aldehitlerle (isatin türevi bileşikler) geri soğutucu altında tepkimeye sokularak isatin (N-fenil)-3-tiyosemikarbazon türevi bileşikler elde edilmiştir. Reaksiyon mekanizması değerlendirildiğinde Sübstitüe tiyosemikarbazit molekülünün amino bölgesindeki azot atomunun, diğer azot atomuna göre nükleofilik özelliği fazla olduğu için aldehitin karbonil karbonuna saldırır ve tepkime ortamında kararsız kalan karbonil aminin kendi bünyesinde proton transferi gerçekleştirerek su açığa çıkarır ve isatin tiyosemikarbazon türevi bileşikler oluşur.



Şekil 5.2. N-sübstitüe tiyosemikarbazon türevlerinin reaksiyon mekanizması

## 5.2 UV Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen ligantların UV spektrumları incelendiğinde iki adsorbsiyon bandı gözlenmiştir. Bu bantlardan 370-367-368 nm aralığında görülen bant tiyokarbonil (C=S) grubunda bulunan kükürt, azometin ve tiyoamid guruplarının  $n-\pi^*$  geçişlerine atfedilirken, 255-260 nm aralığında görülen diğer bant ise indol ve fenil halkasının  $\pi-\pi^*$  geçişlerine atfedildi.

Komplekslerin UV spektrumları incelendiğinde üç adet elektronik geçiş bandı görülmüştür. ligantta bulunan 370nm civarındaki pik kaybolup yerine 412-450 nm arasında pikler gelmektedir. Bunun nedeni metal atomuyla ligant arasındaki yük aktarımından kaynaklı  $n-\pi^*$  geçişine karşılık gelmektedir. 250-257 nm aralığındaki geçişler indol ve fenil halkasının  $\pi-\pi^*$  geçişinden kaynaklanmakta olup diğer tüm geçişler yüksek (533-799 nm) enerjideki  $d-d^*$  geçişlerine atfedildi.

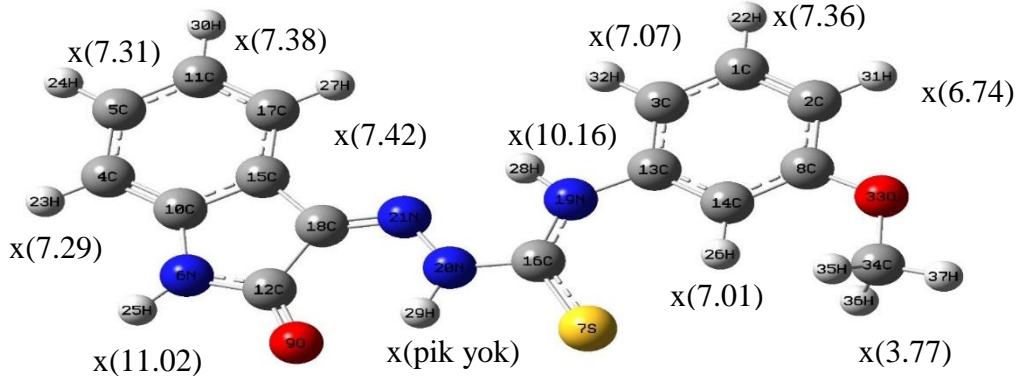
## 5.2 <sup>1</sup>H-NMR Spektrumlarının değerlendirilmesi

Hedeflenen tiyosemikarbazon türevi bileşiklerin oluşumu <sup>1</sup>H NMR spektrumları ile desteklenmiştir. Analiz sonuçlarına göre ve literatür verileri ışığında; tiyosemikarbazit türevlerinde bulunan ve geniş singlet olarak görülen yaklaşık 8,11-9,1 ppm'deki -NH<sub>2</sub> protonlarına ait pikin, sentezlenen tiyosemikarbazon türevlerinde gözlenmemesi reaksiyonun gerçekleştiğinin kanıtıdır (Kohli vd., 2014; Seleem vd., 2001; Güney, 2008; Konstantinovic vd., 2007). Ayrıca 9,67-10,40 ppm aralığında rezonans olan, fenil halkasına bağlı N-H protonuna ait singletlerin varlığı ve tiyoamid grubuna bağlı N-H protonun 10,01-12,30 ppm aralığındaki singlet sinyalleri de tiyosemikarbazon türevlerinin sentezlenmiş olduklarının göstergesidir (Kandemirli, 2012; Köksoy, 2008).

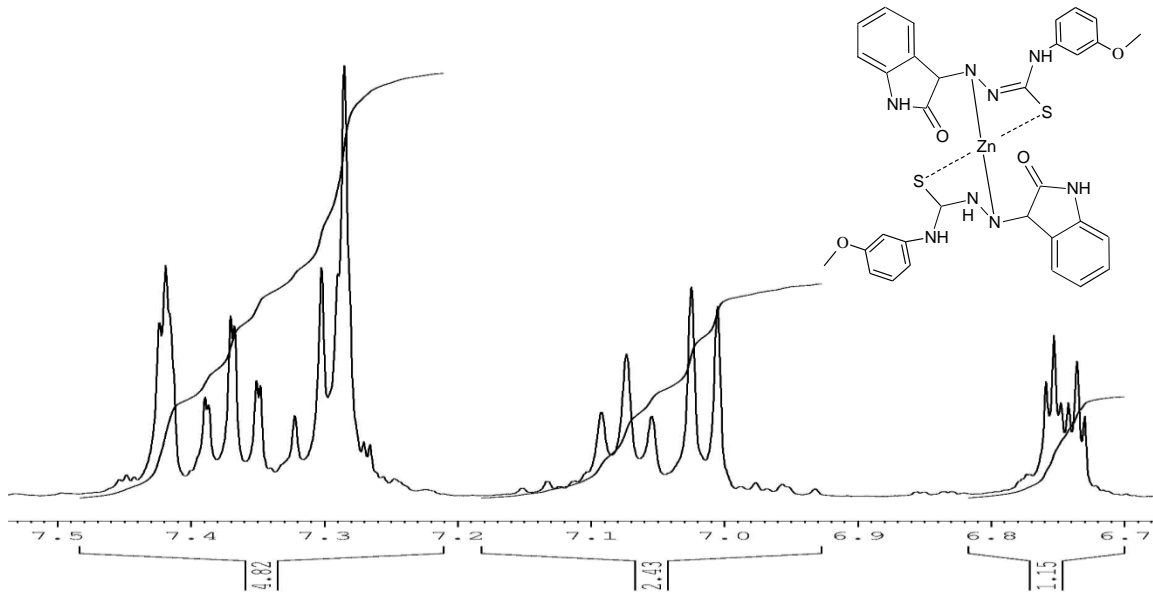
Tiyosemikarbazonlar katı halde tiyon (C=S) formunda bulunurken; çözelti halinde genellikle tiyol (C-S-H) formunda bulunmaktadır. Spektrumlar DMSO-d<sub>6</sub> gibi polar bir çözücü içerisinde alındığından ve spektrumlarda S-H protonuna ait bir pik gözlenmediğinden tüm tiyosemikarbazon türevlerinin tiyon formunda olduğu sonucuna varılmıştır. Sentezlenen ligant ve komplekslerde metoksi (-OCH<sub>3</sub>) grubunun bağlı bulunduğu fenil halkasına mezomerik olarak elektron sağladığından, bağlı bulunduğu komşu karbon atomundaki protonları yukarı alanda rezonans oluşurken, diğerleri aşağı alanda rezonans oluşur ve protonun komşu karbon protonlarıyla spin-spin etkileşmesi oluşturması sonucu çift rezonans oluşturur. Aşağıda moleküllerin modellenen kristal

yapıları üzerinde parantez dışında kalanlar ligantların, parantez içerisinde kalanlar Zn komplekslerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrum değerleridir. Yapıdaki “x” ile gösterilen değerler analizin yapılamadığını belirtir.

### 5.2.1 $\text{Zn}[\text{HI3MFT}]_2$ molekülü için $^1\text{H-NMR}$ yorumu

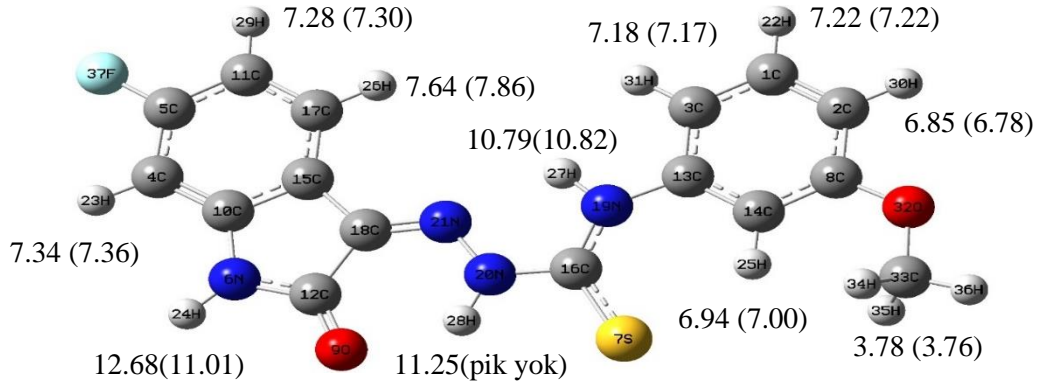


$\text{Zn}[\text{HI3MFT}]_2$  kompleks molekülü için  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde, indol yapısında bulunan benzen halkasındaki protonlar C=C ve C-N-C gruplarının etkisi altında olduklarından H23 protonu yukarı alanda 7,29 ppm’de dublet rezonans oluşurken yukarı alanda H24; 7,31 ppm’de duplet, H30; 7,38ppm’de triplet ve H37; 7,42 ppm’de dublet rezonans oldukları görülmektedir.

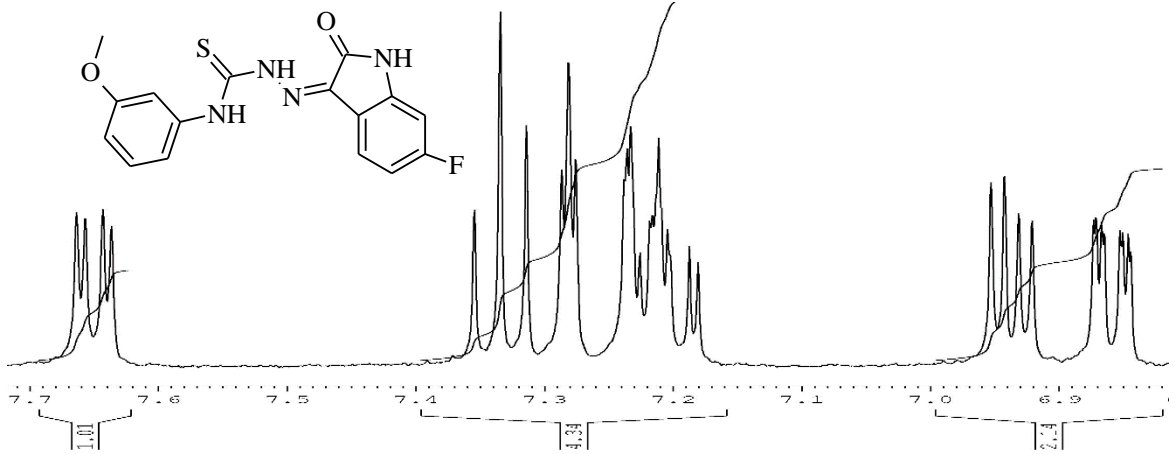


Şekil 5.3.  $\text{Zn}[\text{HI3MFT}]_2$  molekülünün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundan bir kesit

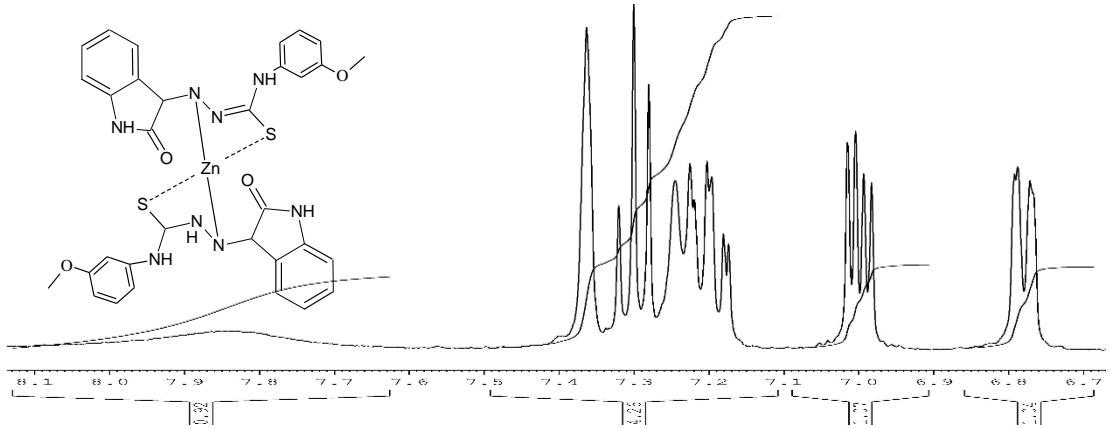
## 5.2.2 H<sub>2</sub>5FI3MFT ve Zn[H<sub>5</sub>FI3MFT]<sub>2</sub> molekülleri için <sup>1</sup>H-NMR yorumu



H<sub>2</sub>5FI3MFT ligant ve Zn[H<sub>5</sub>FI3MFT]<sub>2</sub> kompleks molekülleri için <sup>1</sup>H-NMR spektrumunu incelendiğinde, F atomunun bağlı bulunduğu indol halkasını mezomerik olarak elektronca zenginleştirmesi ve buna ek olarak <sup>19</sup>F izotopunun <sup>1</sup>H-NMR’da aktif oluşu nedeniyle komşu karbon protonlarıyla spin-spin etkileşmesi oluşturması sonucu H<sub>29</sub> protonu 7,28 ppm’de, H<sub>23</sub> protonu 7,34 ppm’de yukarı alanda triplet olarak rezonans oldukları gözlenmektedir.

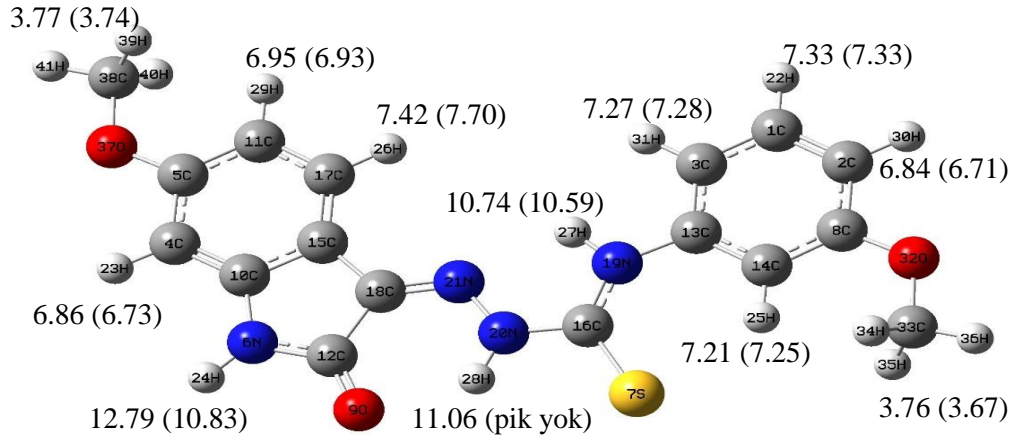


Şekil 5.4. H<sub>2</sub>5FI3MFT molekülünün <sup>1</sup>H-NMR spektrumundan bir kesit

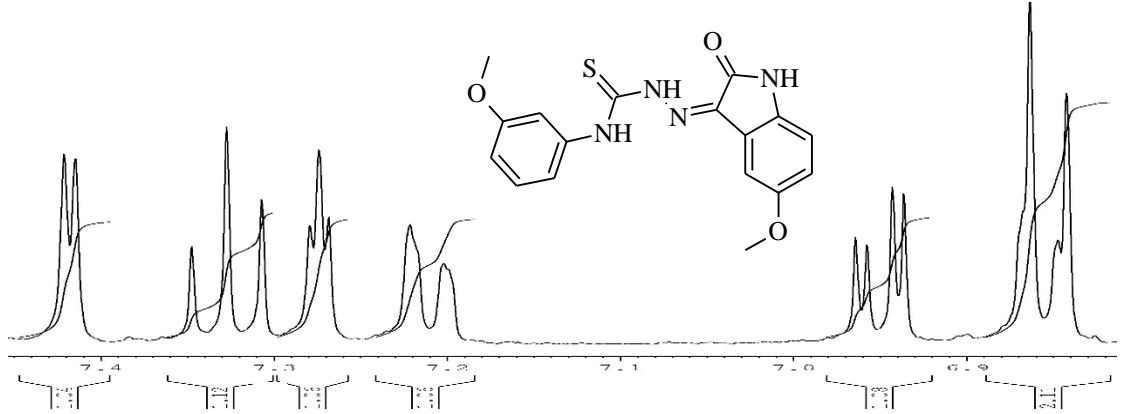


Şekil 5.5. Zn[H<sub>5</sub>FI3MFT]<sub>2</sub> molekülünün <sup>1</sup>H-NMR spektrumundan bir kesit

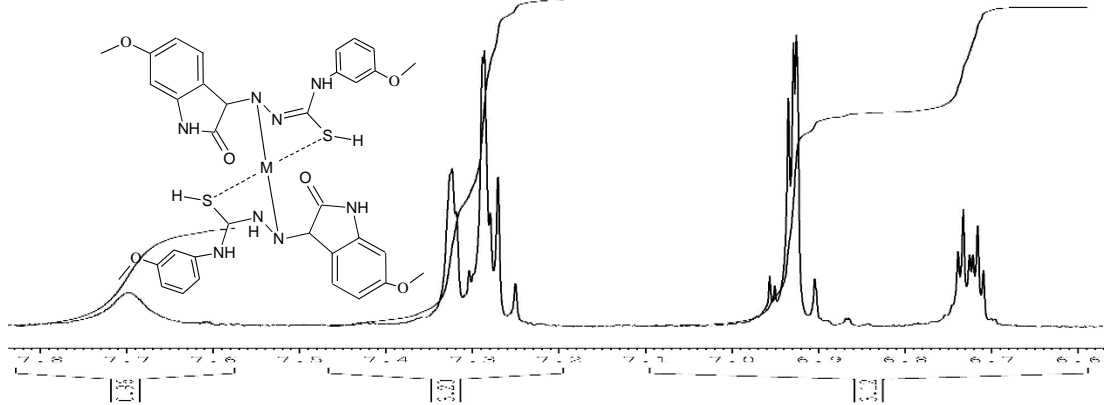
### 5.2.3 H<sub>2</sub>5MI3MFT ve Zn[H5MI3MFT]<sub>2</sub> molekülleri için <sup>1</sup>H-NMR yorumu



H<sub>2</sub>5MI3MFT ligant ve Zn[H5MI3MFT]<sub>2</sub> kompleks molekülleri için <sup>1</sup>H-NMR spekturumu incelendiğinde, metoksi (-OCH<sub>3</sub>) grubu; bağlı bulunduğu fenil ve indol halkasına mezomerik olarak elektron sağladığından, bağlı olduğu karbon atomuna komşu karbon atomlarındaki protonlar yukarı alanda singlet, dublet, çift duplet rezonans oluşurken, H<sub>22</sub>, H<sub>26</sub>, H<sub>31</sub> protonları aşağı alanda triplet, triplet ve duplet olarak rezonans oluşturduğu görülmektedir.



Şekil 5.6. H<sub>2</sub>5MI3MFT molekülünün <sup>1</sup>H-NMR spektrumundan bir kesit



Şekil 5.7. Zn[H5MI3MFT]<sub>2</sub> molekülünün <sup>1</sup>H-NMR spektrumundan bir kesit

### 5.3 IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen ligantların yapısında NH-C=S fonksiyonel grubu moleküllerin tiyon-tiyol tautomerizasyonu halinde bulunmasını sağlar. Sentezlenen bileşiklerin spektrumları incelendiğinde  $2570\text{ cm}^{-1}$  S-H bandına ait herhangi bir gerilme bandının görülmemesi ve fenil, indol, NH-C=S yapılarındaki N-H gerilme bandının  $3328\text{-}3121\text{ cm}^{-1}$  civarında görülmesi ligantların katı halde tiyon formunda tautomerik olduğunu kanıtlamaktadır.

Ligantlarla sentezlenen komplekslerinin IR spektrumları karşılaştırıldığında moleküle metalin girmesiyle halka titreşimlerinde küçük değişiklikler gözlenmektedir. Ligantlarda  $3328\text{-}3121\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen geniş N-H gerilme bandlarının komplekslerde yukarı alana kayması, NH-CS grubunun deprotonasyona uğradığının göstergesidir. Bu sonuçlar, metal iyonunun aynı zamanda imin azotundan koordine olduğunu ve çift dişli şelat olduğunu göstermektedir.

Tiyoamit fonksiyonel gruba C=S gerilme bandının ise  $741\text{-}821\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmesi, tiyosemikarbazon türevlerinin yapısında bulunan imin ve tiyoamit grubunun varlığını işaret etmektedir. Ayrıca sentezlenen moleküllerin IR spektrumlarında, aldehitlerin C=O grubuna ait olan bantların görülmesi yapının oluşumunu desteklemektedir.

**Çizelge 5.1** Sentezlenen moleküllerin IR spektrumlarının karşılaştırılması

Bileşik	$\nu(\text{N6-H})$	$\nu(\text{N19-H})$	$\nu(\text{N20-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=S})$
H <sub>2</sub> I3MFT	3242	3176	3151	1690	1619	842
Zn[HI3MFT] <sub>2</sub>	3250	3130	-	1684	1600	
H <sub>2</sub> 5FI3MFT	3305	3252	3121	1692	1597	820
Zn[H5FI3MFT] <sub>2</sub>	3299	3165	-	1690	1602	
H <sub>2</sub> 5MI3MFT	3328	3277	3238	1692	1599	814
Zn[H5MI3MFT] <sub>2</sub>	3297	3174	-	1690	1588	

Ligantlar, metal atomu ile koordinasyonu sonucunda metal atomu bağ üzerindeki elektronları kendi üzerine çekeceğinden  $\pi$  bağında zayıflama olacaktır, bu zayıflama o bandın daha az bir enerjide titreşmesine dolayısıyla dalga sayısında negatif bir düşüşe neden olacaktır. Buna dayanarak karbonil bandında negatif bir düşüşün görülmediği açıkça ortadadır. Bu da ligantların çinko(II) kompleksinde metal atomuna koordinasyonda karbonil grubunun aktif olmadığını göstermektedir.

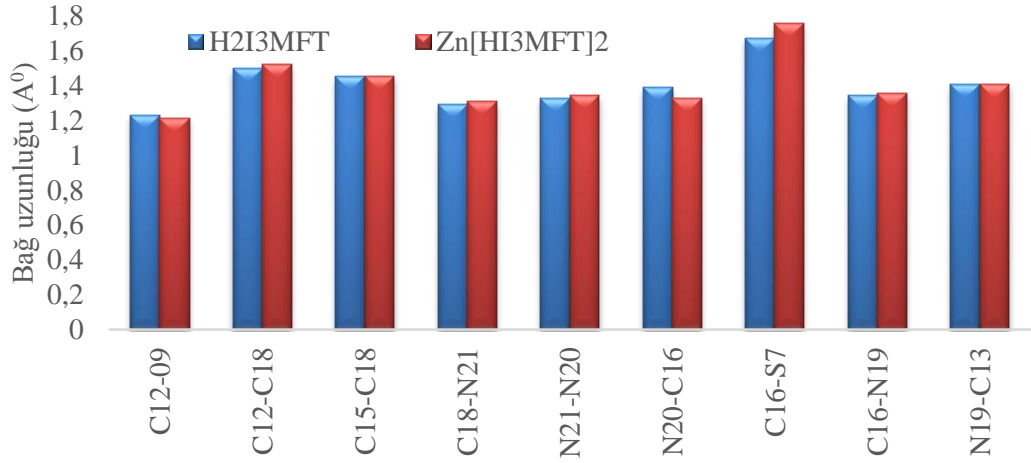
#### 5.4 Ligantların Zn(II) ile Koordinasyonunun Yapı Analizi

Ligantların Zn atomu ile koordinasyonun gerçekleştiği bölgede yapı analizi incelendiğinde, C16-S7 bağı ile C18-N21 bağı metale koordinasyonun olduğu yerlerdir ve bağ uzunluklarında bir artış görülmektedir. Bunun nedeni çift bağı olan C=S ve C=N fonksiyonel gruplarındaki  $\pi$  bağları üzerinden metale koordinasyon gerçekleşince, çift bağlar daki elektronların metale doğru yönelmesinden dolayı bir bağ zayıflığı ve buna bağlı olarak bağ uzaması görülmektedir.

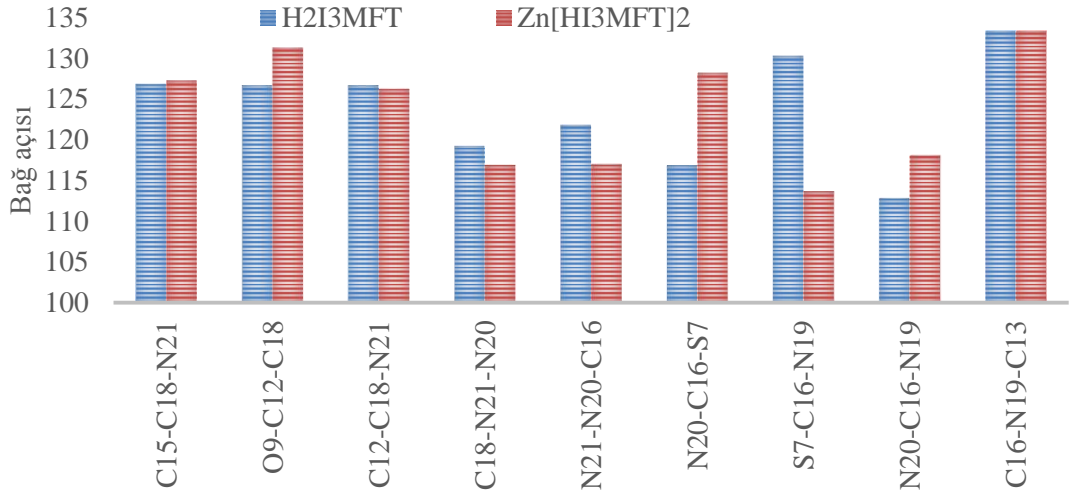
Koordinasyonun gerçekleştiği atomların dışında onlara komşu olan atomların bağlarında da oynamalar olabilir. Örneğin; S atomu ve N atomu üzerinden metale koordinasyon gerçekleştiğinde bu iki fonksiyonel grup arasında kalan N-N bağında S atomunun metale yönelmesi sonucu bir uzama olması söz konusu olabilir. Oluşan Zn-S ve Zn-N bağları diğer bağlara göre uzun olduğu görülmektedir, bunun nedeni kovalent karakterden çok iyonik karakter taşıdıklarından ileri gelmektedir. Kompleks oluşurken tiyo-tiyol tautomerisi gerçekleşir buda o alandaki protonun kaybıyla sonuçlanan ve C=S bağının tam anlamıyla kırılıp C-S- 'e dönüşmesiyle açıklanabilir.

H<sub>2</sub>I3MFT ligantı için Şekil 5.5, H<sub>2</sub>5FI3MFT ligantı için Şekil 5.8 ve H<sub>2</sub>5MI3MFT Şekil 5.11 'e baktığımızda Zn(II) ile koordinasyon sonrasında torsiyon açıların değiştiğini görmekteyiz. Torsiyon açıları yapının herhangi bir kısmının düzlemde veya düzlem dışında olduğunu ifade eder. Torsiyon açısı 0° ise yapı düzlemde, 1° ile 180° ise düzlemin üst kısmında dışarıda -1° ile -180° ise düzlemin alt kısmında dışarıda olduğunu gösterir. Ligantların Zn(II) ile koordinasyonun gerçekleştiğinde, molekül içi bağlarda sapmalar olduğu, bunun da liganttaki imin azotu ve tiyo kükürtün metale doğru yönelmesi neticesinde bağ açılarında değişikliklere neden olduğu görülmektedir.

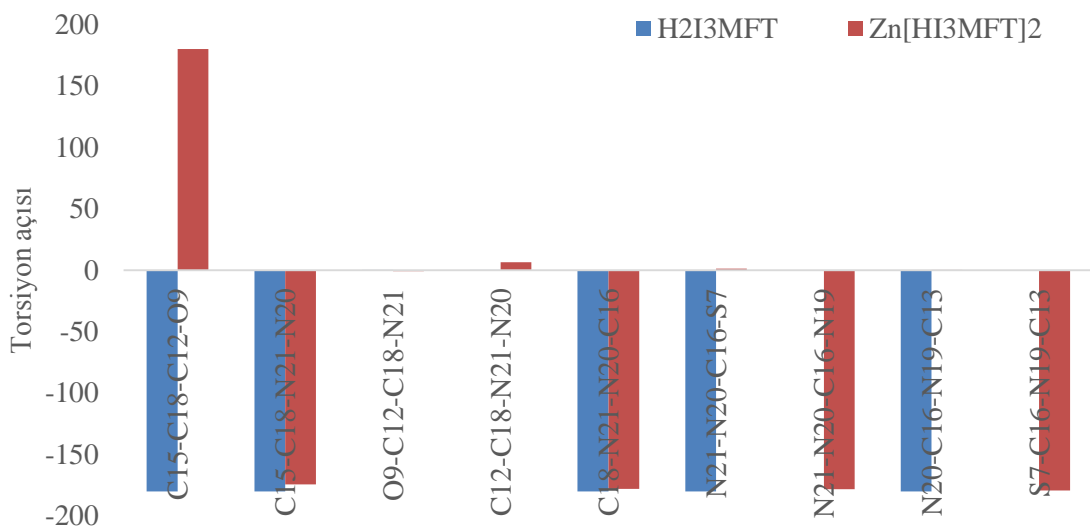
H<sub>2</sub>I3MFT ligantı için Şekil 5.4, H<sub>2</sub>5FI3MFT ligantı için Şekil 5.7 ve H<sub>2</sub>5MI3MFT Şekil 5.10 'a baktığımızda Zn(II) ile koordinasyon sonrasında bağ açıların değiştiğini görmekteyiz. Koordinasyon sonrasında bükülmelerin olduğu gözlenmektedir, bu bükülmeler torsiyon açılarında da belirgin bir şekilde görülmekte olup ligant moleküllerinin geometrisinde değişimler olduğu söylenebilir.



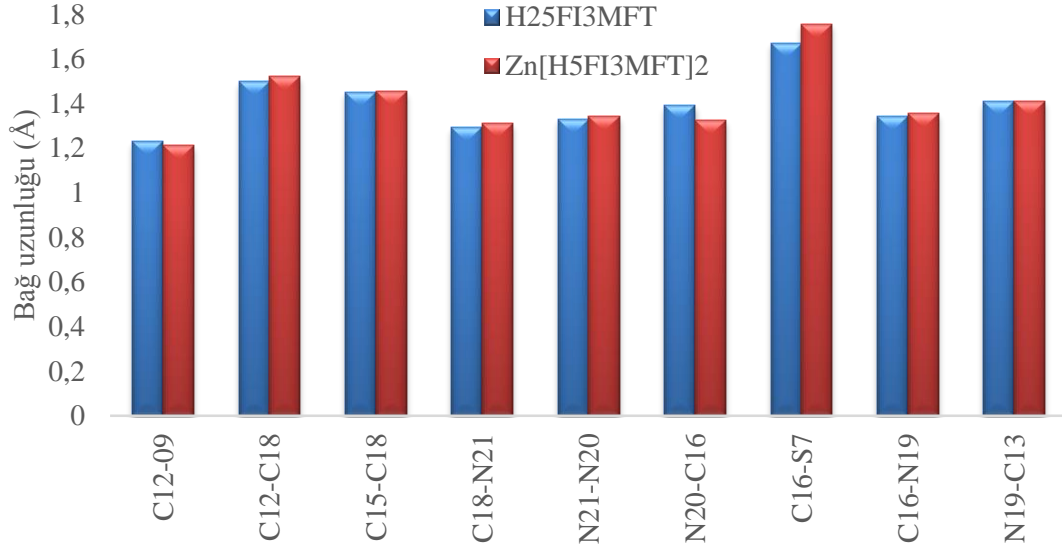
**Şekil 5.8.** H<sub>2</sub>I<sub>3</sub>MFT ligantının Zn(II) ile koordinan bölgesindeki bağ uzunlukları değişimi



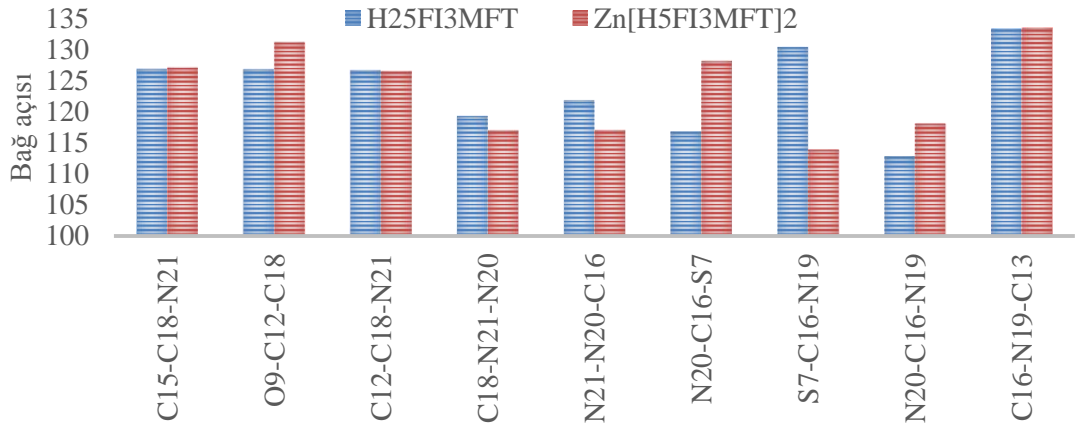
**Şekil 5.9.** H<sub>2</sub>I<sub>3</sub>MFT ligantının Zn(II) ile koordinan bölgesindeki bağ açıları değişimi



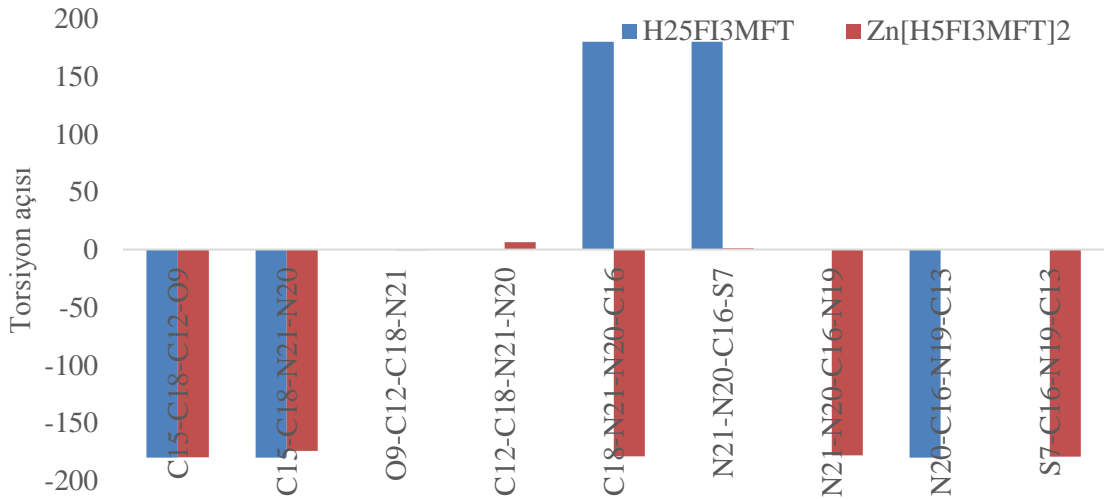
**Şekil 5.10.** H<sub>2</sub>I<sub>3</sub>MFT ligantının Zn(II) ile koordinan bölgesindeki torsiyon açıları değişimi



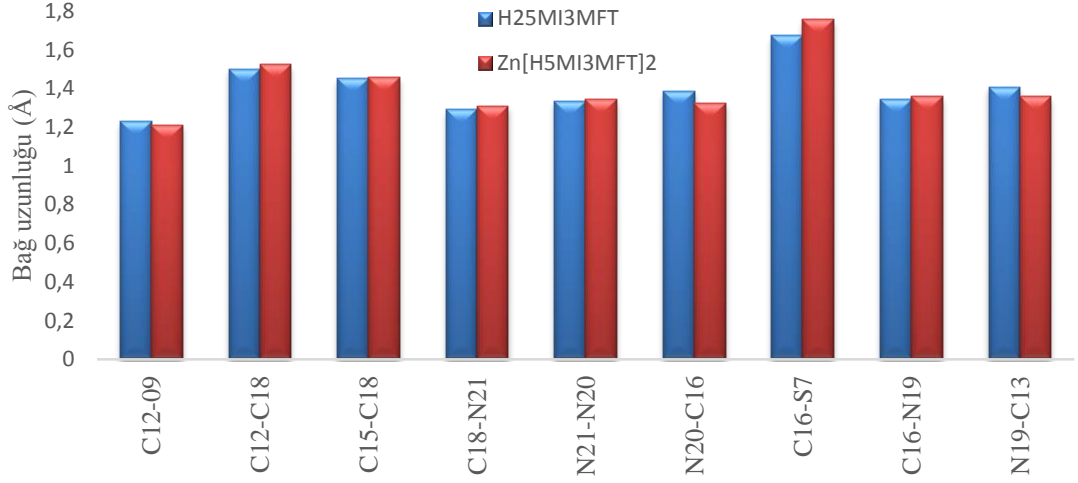
Şekil 5.11. H<sub>2</sub>5FI3MFT ligantının Zn(II) ile koordinan bölgesindeki bağ uzunlukları değişimi



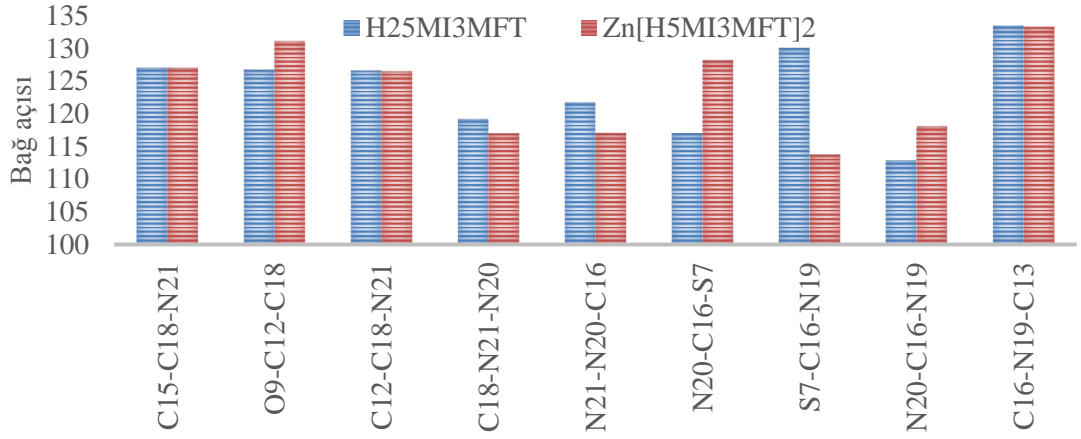
Şekil 5.12. H<sub>2</sub>5FI3MFT ligantının Zn(II) ile koordinan bölgesindeki bağ açıları değişimi



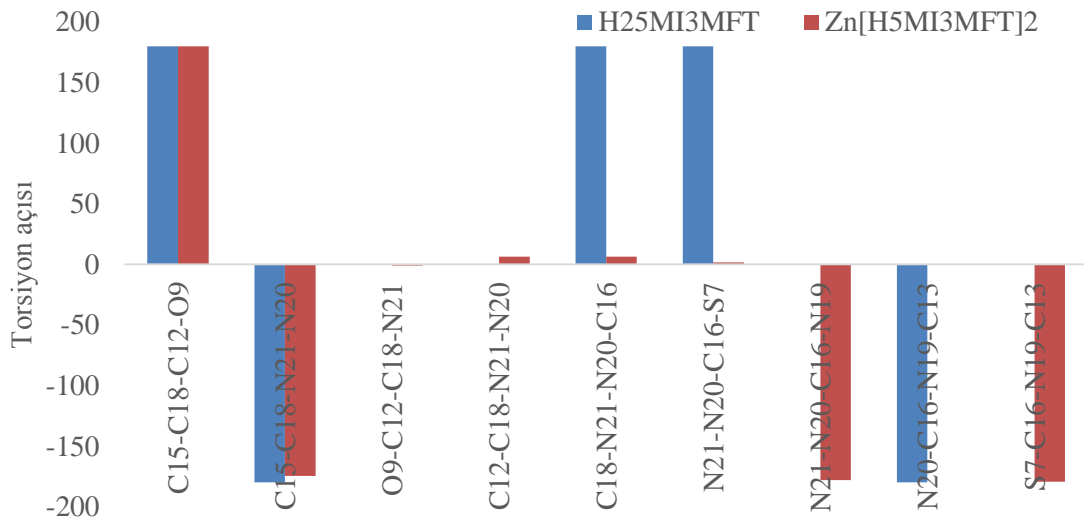
Şekil 5.13. H<sub>2</sub>5FI3MFT ligantının Zn(II) ile koordinan bölgesindeki torsiyon açıları değişimi



**Şekil 5.14.** H<sub>2</sub>5MI3MFT ligantının Zn(II) ile koordinan bölgesindeki bağ uzunlukları değişimi



**Şekil 5.15.** H<sub>2</sub>5MI3MFT ligantının Zn(II) ile koordinan bölgesindeki bağ açıları değişimi

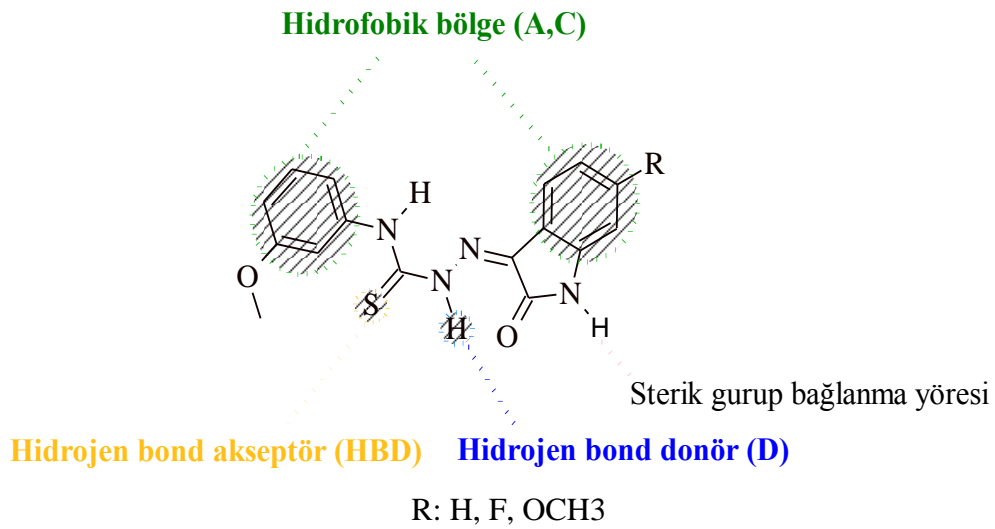


**Şekil 5.16.** H<sub>2</sub>5FI3MFT ligantının Zn(II) ile koordinan bölgesindeki torsiyon açıları değişimi

## 5.5 Sentezlenen Moleküllerde Aktif Bölgeler

Toplam yüzey elektron yoğunlukları haritasında molekülde elektronca zengin bölge kırmızı, elektronca fakir bölge mavi ve nötral bölgeler yeşil renkli olarak gösterilmektedir (Saraçoğlu ve Kandemirli, 2011). Şekil 4.31 incelendiğinde, elektron yoğunluğunun en yüksek olduğu bölgelerin oksijen ve kükürt atomlarının civarında olduğu ve elektron yoğunluğunun en düşük olduğu bölgelerin isatin halkasındaki N-H bölgesinde olduğu görülmektedir.

Sentezlenen bileşiklerde, bölüm ikide bahsedilen aktivite için önerilen dört bölgenin de yer aldığı aşağıda şematize edilmektedir. A ve C hidrofobik bağlanma yöreni, HBD olarak gösterilen bir hidrojen bağı yöreni ve D olarak gösterilen bir elektron donörü bölge hedef bileşiklerde bulunmaktadır.



**Şekil 5.17.** Sentezlenen moleküllerde aktif bölgeler

Bu çalışmada yeni ilaç tasarımında göz önünde bulundurulması gereken kaynaklarda yazılı yapı-etki ilişkilerine katkı sağlanması amaçlanmıştır. Aynı zamanda biyolojik aktivitesi yüksek olan bileşiklerin, ileri aşama tarama testlerine tabi tutularak, tedavilerde kullanıma kazandırılması için adımlar atılması hedeflenmiştir.

## KAYNAKLAR

Azevêdo, S. M., Johann, S., Rodrigues dos Santos Lima, L.M., Campos, F.F., Castro Mendes, I., Beraldo, H., de Souza-Fagundes, E.M., Silva Cisalpino, P., Rosa, C.A., de Almeida Alves, T.M., Pereira de Sá, N. and Leomar Zani, C., “The antimicrobial activity of lapachol and its thiosemicarbazone and semicarbazone derivatives”, *Memorias do Instituto Oswaldo Cruz*. 108 (3), 342–351, 2013.

Alomar, K., K., M. A., Allain, M. and Bouet, G., "Synthesis, crystal structure and characterization of 3-thiophene aldehyde thiosemicarbazone and its complexes with cobalt(II), nickel(II) and copper(II)", *Polyhedron*, 28, 1273-1280, 2009.

Akgemci, E. G., Bingöl, H., Atalay, T. and Ersöz, M., Effect of N(4)-substituent groups on transfer of 2-benzoylpyridine thiosemicarbazone derivatives at the water/1,2-dichloroethane interface, *Electrochimica Acta*. 53, s.673-679, 2007.

Aguirre, M. C., Borrás, J., Castineiras, A., Monteagudo, J.M.G., Santos, I.G., Niclos, J. and West, D.X., “Synthesis, Characterization and Properties of Some Copper(II) Complexes of 2-Pyridineformamide Thiosemicarbazone (Ham4DH)”, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1231-1244, 2006.

Akinchan N. T., Drozdowski P.M. and Holzer W., “Syntheses and spectroscopic studies on zinc(II) and mercury(II) complexes of isatin-3-thiosemicarbazone”, *Journal of Molecular Structure*, 641, 17–22, 2002.

Bermejo, E., Castiñeiras, A., Garcia-Santoz, I. and West, D. X., “Structural and Coordinative Variability in Zinc(II), Cadmium(II) and Mercury(II) Complexes of 2-Pyridineformamide 3-Hexamethyleneiminylthiosemicarbazone”, *Z.Anorg. Allg Chem.*, 630, 1096-1109, 2004.

Becke, A. D., “Density-functional thermochemistry; III. The role of exact exchange”, *J. Chem. Phys.* 98, 5648-5652, 1993.

Balcı, M., Nükleer magnetik rezonans, *Tur Yayın Ltd. Şti.*, İstanbul, 1986.

Bellito, C., Gastaldi, L. and Tomlinson, A. A. G. "Crystal structure of tetraphenylarsonium tetranitratocobaltate(2-), and optical spectrum of tetranitratocobaltate(2-)" *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 989–992, 1976.

Chang, R., Basic principles of spectroscopy, *McGraw Hill*, New York, 1971.

Canadas, M., Lopez, T. E., Martinez, A.A., Mendiola, M.A. and Sevilla, M.T., "Spectroscopic and electrochemical properties of nickel, iron and cobalt complexes with Benzilbisthiosemicarbazone importance of working conditions and the metal salt used in the final complex", *Polyhedron*, 19, 2059-2068, 2000.

Cardia, M. C., Begala, M., Delogu, A., Maccioni, E. and Plumitallo, A., "Synthesis and antimicrobial activity of novel arylideneisothiosemicarbazones", *II Farmaco*, 55 (2), 93-98, 2000.

Campbell, M. J. M., "Transition metal complexes of thiosemicarbazide and thiosemicarbazones", *Coordination Chem. Reviews*, 15, 279-319, 1975.

Coghi L., Lanfredi, A. M. M. and Tiripicchio, A., "Crystal and molecular structure of thiosemicarbazide hydrochloride", *J. C. S. Pekin II*, 1808-1810, 1976.

Kohli, E., Arora, R. and Kakkar R., "Theoretical study of the stability of tautomers and conformers of isatin-3-thiosemicarbazone (IBT)", *Canadian Chemical Transactions*, 2 (3) 327-342, 2014.

Kumar, D., Sharma, V. K., Kumar R., Singh T., Singh H., Singh A. D. and Roy, R. K., "Design, synthesis and anticonvulsant activity of some new 5,7-dibromoisatin semicarbazone derivatives", *Excli Journal*, 12, 628-640, 2013.

Da Silva, J. G., Perdigão, C. C. H., Speziali, N. L. and Beraldo, H., "Chalcone-derived thiosemicarbazones and their zinc(II) and gallium(III) complexes: spectral studies and antimicrobial activity", *Journal of Coordination Chemistry*, 66 (3), 385-401, 2013.

Dikusar, E. A., Potkin, V. I., Kozlov, N. G. and Ogorodnikova, M. M., "Thiosemicarbazones derived from vanillin and vanillal esters", *Russian Journal of General Chemistry*, 76 (9), 1423-1424, 2006.

Demir, A., 3-Fenilfuran molekülünün yapısal, elektronik ve çizgisel olmayan optik özelliklerinin teorik incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 2006.

Dimoglo, A. ve Kandemirli, F., “Kuantum Kimyaya Giriş“, *GYTE Basımevi*, Cilt 1, ISBN-978-975-8316-13-7, 404 p., Mayıs, 2007.

Daintith, J., Oxford Dictionary of Chemistry, *Oxford University Press*, NewYork. 2004.

Dorsett, H. E. and White, A., “Overview of molecular modelling and ab-initio molecular orbital methods suitable for use with energetic materials”, *DSTO technical report*, Australia, 2000.

Dimmock, J. R., Vashishtha, S. C. and Stables, J. P., “Ureylene anticonvulsants and related compounds”, *Pharmazie*, 55 (7), 490-494, 2000.

Dimmock, J. R., Pandeya, S. N., Quail, J.W., Pugazhenti, U., Allen, T. M., Kao, G.Y. Balzarini, J. and DeClercq, E., “Evaluation of the semicarbazones, thiosemicarbazones and bis-carbohydrazones of some aryl alicyclic ketones for anticonvulsant and other biological properties”, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 30 (4), 303-314, 1995.

Dimmock, J. R., Smith, D. C., Brenner, J. M., Jonnalagadda, S. S., Sardessai, M. S. and Wood, J. D., "Antiepileptic and antileukemic thiosemicarbazones and semicarbazones of 4-aryl-3-buten-2-ones", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 21 (3), 187-192, 1986.

Davidson, E. R. and Feller. D., “A review of the relation between Basis set and accuracy with which properties can be calculated”, *Chem. Rev.*, 86, 681, 1986.

Ermüt, G., Karali, N., Çetin, İ., Topçu, M. and Birteksöz, S., "Synthesis and chemotherapeutic activities of 5-chloro-1H-indole-2,3-dione 3-thiosemicarbazones", *Marmara Pharmaceutical Journal*. 17, 147-154, 2013.

Eryılmaz, E., Hidrojen içerikli bazı moleküllerin kimyasal reaksiyon süreçlerinin *ab-initio* çalışması, *Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 2007.

Erdem, S., Organik kimyada teorik yöntemler, *Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 2007.

Erdik, E., Organik kimyada spektroskopik yöntemler, **Gazi kitapevi**, Ankara, 1993.

Frisch, A, Nielsen, A. B. and Holder, Aj., "Gauss View Users Reference, Version 2.0"

**Gaussian Inc.** USA, 2000.

Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schelegel, H. B., Scuseria, G. E., Cheeseman, J. R., Stratmann, R. E., Burant, J. C., Dapprich, S., Millam, J. M., Daniels, A. D., , Kudin, K. N., Strain, M. C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, M., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G. A., Cui, Q., Morokuma, K., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Baboul, A. G., Lui, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gill, P. M. W., Johnson, B. G., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Keith, T. A., Petersson, G. A., Montgomery, J. A., Raghavachari, K., Al-Laham, M. A., Zakrzewski, V. G., Ortiz, J. V., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Peng, C. Y., Ayala, P. Y., Chen, W., Wong, M. W., Andres, J. L., Replogle, E. S., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Binkley, J. S., Defrees, D. J., Baker, J., Stewart, J. P., Head-Gordon, M., Gonzales, C., Pople, J. A., Gaussian 98 Revision A.7, **Gaussian Inc. Pittsburgh PA**, 1998.

Foresman, J. B. and Frisch, A. M, "Exploring Chemistry with electronic structure Methods, Second edition", **Gaussian Inc.**, USA, 1996.

Finar, I. L., "Organic chemistry:fundamental principles, 6<sup>th</sup>ed.", **Longman Group Ltd**, Singapore, 1, 339-349, 1986.

Güney, A., (1-(1h-Benzoimidazol-2-Yl)-Ethanone tiyosemikarbazon) ligantının ve co, zn komplekslerinin sentezi, yapısal karakterizasyonu ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ocak, 2008.

Garrett, B. C. and Truhlar, D. G., "Variational Transition State Theory, Theory and Applications if Computational Chemistry", **Elsevier B.V.** Chapter 5, 67-87, 2005.

Gündüz, T., "İnstrümental analiz", **Gazi kitapevi**, 5. Baskı, Ankara, 1999.

Genel, A.Y., Bazı s-alkil ve s-aril isotiyosemikarbazonların d<sup>5-10</sup> metal iyonları ile verdiği komplekslerin spektroskopik yöntemle incelenmesi, Doktora Tezi, **İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 1999.

Hehre, W. J., Radom, L. P., Schleyer, R. and Pople, J. A., "Ab Initio Molecular Orbital Theory", *Wiley Interscience*, New York, 1986.

Gatterman-Wieland, Semikarbazid, organik kimya laboratuvarı, Çevirenler: Dikmen, C., Ergener, L., *Çağlayan Kitabevi*, 106-107, 1975.

Gans P., 'Vibrating Molecules: An Introduction to the Interpretation of Infrared and Raman Spectra', *Chapman and Hall*, London, 1971.

Glatta J. P. and Pitha, J. J., Thiosemicarbazide, *Inorg.Synth.*, **4**, *McGraw-HillBook Company*, 39-40, 1933.

Günay, N., Pir, H. ve Atalay, Y., "L-Asparaginyum pikrat molekülünün spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi", *Saü Fen Edebiyat Dergisi* , Sakarya Üniversitesi, 2011.

Pervez, H., Mohammad, S., Iqbal, Saira N., Yaqub M. and Tahir, M. N., "4-(3-Methoxyphenyl)-1-(2-oxoindolin-3-ylidene)thiosemicarbazide", *Acta Crystallographica*, 66, 1404, ref 1, 2010.

Hu, K., Yang, Z. H., Pan, S. S., Xu, H. J. and Ren, J., "Synthesis and antitumor activity of liquiritigenin thiosemicarbazone derivatives", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45, 3453-3458, 2010.

Hong, W-S., Wu, C-Y., Lee, C-S., Hwang, W-S. and Chiang, M. Y., "Novel Iron carbonyl complexes from thiophene-2-carboxaldehyde thiosemicarbazone", *Journal of Organometallic Chemistry*, 689, 277-285, 2004.

Höltje, H., Sipplw, D., Rognan D. and Folkers, G., "Molecular modelling", *Willey*, **2nd ed.**, s.18-78, 2003.

Hansch, C. and Fujita, T., "Additions and Corrections  $\rho$ - $\sigma$ - $\pi$  Analysis: A Method for The Correlation of Biological and Chemical Structure", *J.Amer.Chem. Soc.* 86, 1616-1620, 1964.

Islam, F., Mohsin, Ali. S. M. and Khanam, J. A., "Hepatoprotective effect of acetone semicarbazone on Ehrlich ascites carcinoma induced carcinogenesis in experimental mice", *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine.* 3 (2), 105-110, 2013.

Jagadeesh, M., Asha Kumara, V., Ramachandraiah, C. and Varada Reddy, A., "New halogenatedthiosemicarbazones as potential antimicrobial agents: synthesis and spectral characterization", *Journal of Applied Pharmaceutical Science*. 3 (7), 111-115, 2013.

Kumar, S. and Kumar, N., "Synthesis and biological activity of acetylacetone thiosemicarbazone and their metallic complexes", *International Current Pharmaceutical Journal*. 2 (4), 88-91, 2013.

Karadeniz, B. ve Yıldız, E., "Azo bileşikleri içeren metal komplekslerinin sentezi ve fotokromik özelliklerinin incelenmesi", *Ç.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 28-4, 2012.

Kandemirli, .F., Choudhary, M. I., Siddiq, S., Saracoglu, M., Sayiner, H., Arslan, T., Erbay, A. and Köksoy, B., "Quantum chemical calculations for some isatin thiosemicarbazones", *Molecules for Innovations*, ISBN 978-953-51-0372-1, 2012.

Karataş, F., Bal, C., Kara, H. ve Çukurovalı, A., "Ratlarda tiyosemikarbazon türevlerinin bazı kan parametrelerine etkileri", *Sağlık Bilimleri Dergisi*, 18, 93-99, 2009.

Kandemirli, F., Arslan, T., Karadayı N., Ebenso, E. E. ve Köksoy, B., "Synthesis and theoretical study of 5-methoxyisatin-3-(N-cyclohexyl)-thiosemicarbazone and its Ni(II) and Zn(II) complexes" *Journal of Molecular Structure*, 938, 89-96, 2009.

Köksoy, B., Bazı isatin-3 tiyosemikarbazon ve türevlerinin metal komplekslerinin sentezi ve kuantum kimyasal hesaplanması, Yüksek Lisans Tezi, *Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli, 2008.

Kaya, C., İnorganik Kimya, Sivas, Türkiye. 2008.

Karali, N., Gürsoy, A. and Kandemirli, F., "Synthesis and structure-anti tuberculosis activity relationship of 1H-indole-2,3-dion derivatives", *Bioorg.Med.Chem*, 1-17, 2007.

Konstantinovic, Sandra S., Radovanovic, Blaga C., Todorovic, Zoran B. and Ilıç, Slavica B., "Spectrophotometric study of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) and Hg(II) complexes with isatin-β-thiosemicarbazone", *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (10), 975–981, 2007.

Kovala-Demertzi, D., Yadav, P. N., Wiecek, J., Skoulika, S., Varadinova, T. and Demertzis, M. A., "Zinc(II) complexes derived from pyridine-2-carbaldehyde

thiosemicarbazone and (1E)-1-pyridin-2-ylethan-1-one thiosemicarbazone. Synthesis, crystal structures and antiproliferative activity of zinc(II) complexes”, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100, 1558-1567, 2006.

Karatepe, M. and Karatas, F., "Antioxidant, pro-oxidant effect of the thiosemicarbazone de-rivative Schiff base (4-(1-phenylmethylcyclobutane-3-yl)-2-(2-hydroxybenzylidenehydrazino) thiazole) and its metal complexes on rats", *Cell Biochem*, 6 (24) ,547-554, 2006.

Kon, U., 1,2,4-Triazol-5-on türevlerinin asit-baz davranışlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 2006.

Karabıyık, E., A.S-Dimetil-I.H-Difenil-S-Diaza-Undekanı.H-Dion Dihidrat Schiff baz ligandının kristal yapısının ve moleküler şekillenim özelliklerinin ab-initio yöntemiyle incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, 2005.

Kuhawar, M. Y. and Arain, G. M.,”Liquid chromatographic determination of cis-platin as platinum(II) in pharmaceutical preparation, serum and urine samples of cancer patients”, *Talanta*, 2004.

Kurt, Y.D., 2-Amino-5-Klorobenzofenon tiyosemikarbazon türevlerinin geçiş metal komplekslerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 2003.

Keresztury, G., Holly, S., Sundius, T. and Lóránd, T., “Analysis of vibrational spectra of some new E- and Z-4-arylidene-3-isochromanones” *Vibrational Spectroscopy*, 23 (1-2), 53–59, 2002.

Katsyuba, S. A., Schmutzler, R., Hohm, U. and Kunze, C., “Vibrational spectra and conformational isomerism of calixarene building blocks. III. 2,6-Dimethylanisole and n-propyl-2,6-dimethylphenyl ether”, *Journal of Molecular Structure*, 610 (1), 113-125, 2002.

Kovala-Demertzi, D., Miller J. R., Kourkoumelis, N., Hadijikakou, S. K. and Demertzis, M. A., "Palladium(II) and platinum(II) complexes of pyridine-2-carbaldehyde thiosemicarbazone with potential biological activity. Synthesis, structure and spectral

properties. Extended network via hydrogen bond linkages of [Pd(PyTsc)Cl]", *Polyhedron*, 18, 1005-1013, 1999.

Kuhawar, M. Y. and Lanjwani, S. N., "Liquid Chromatographic Determination of Cobalt(II), Copper(II) and Iron(II) Using 2-Thiophenylaldehyde-4-Phenyl-3-Thiosemicarbazone as Derivatizing Reagent", *Talanta*, 46, 485-490, 1998.

Köksal, F., Fenciler için Kuantum Kimyası, *Ondokuz Mayıs Üniv. Yayınları*, 1992.

Lobana, T. S., Khanna, S., Sharma, R., Hundal G., Sultana, R., Chaudhary, M., Butcher R. J., and Castineiras, A., "Versatility of thiosemicarbazones in the construction of monomers, dimers and hydrogen-bonded networks of silver(I) complexes", *Crystal Growth & Design*, 8, 1203–1212, 2008.

Labisbal, E., Sousa, A., Castineiras A., Garcia-Vazquez J. A., Romero J. and West D. X., "Spectral and structural studies of metal complexes of isatin 3-hexamethyleneiminyl thiosemicarbazone prepared electrochemically", *Polyhedron*, 19, 1255-1262, 2000.

Ramzan, M., Pervez, H., Tahir, M. N. and Yaqub, M., "4-(3-Fluorophenyl)-1-(2-oxoindolin-3-ylidene) Thiosemicarbazide", *Acta Cryst.* 66, 2494–2495, 2010.

Ramzan, M., Pervez, H., Yaqub, M., and Tahir, M. N., "1-(2-Oxoindolin-3-ylidene)-4-[2-(trifluoromethyl) phenyl] thiosemicarbazide", *Acta Cryst.* 66, 2387, 2010.

Mcquade, P., Martin, K. E., Castle, T. C., Went, M. T., Blower, P. J., Welch, M. J. and Lewis, J. S., "Investigation into <sup>64</sup>Cu-labeled bis(selenosemicarbazone) and bis(thiosemicarbazone) complexes as hypoxia imaging agents", *Nucl. Med. Biol.* 32, 147-156, 2005.

Mahajan, R. K., Kaur, I. and Lobana, T. S., "Analysis of uranium and its correlation with some physico-chemical properties of drinking water samples from Amritsar", *Talanta*, 59, 101, 2003.

Mishra, V., Pandeya, S. N., Pannecouque, C., Witvrouw, M., and Clercq, E., "Anti-HIV activity of thiosemicarbazone and semicarbazone derivatives of (+/-)-3-menthone", *Archiv Der Pharmazie*, 335 (5), 183-186, 2002.

Michael, L., "Hair Infrared Spectroscopy In Surface Chemistry", *Journal of Molecular Structure*, 4 (1), 112-112, Newyork, 1967.

Ölmez, H. ve Yılmaz, V. T., Anorganik Kimya Temel Kavramlar, Samsun, Türkiye, 2004.

Özkar, S. ve Tunalı, N. K., Anorganik Kimya, *Gazi Kitabevi*, Ankara, Türkiye, 1999.

Pahontu, E., Fala, V., Gulea, A., Poirier, D., Tapcov, V. and Rosu, T., "Synthesis and Characterization of Some New Cu(II), Ni(II) and Zn(II) Complexes with Salicylidene Thiosemicarbazones: Antibacterial, Antifungal and in Vitro Antileukemia Activity", *Molecules*, 18, 8812-8836, 2013.

Zhan, P., Chen, X., Li, D., Fang, Z., De Clercq, E. and Liu, X., "HIV-1 NNRTIs: Structural Diversity, Pharmacophore Similarity and Implications for Drug Design", *Medicinal Research Reviews*, DOI 10.1002/med, 2011

Pandeya, S. N., Raja, A. S. and Stables, J. R., "Synthesis of isatin semicarbazones as novel anticonvulsants-Role of hydrogen bonding", *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 5 (3), 266-271, 2002.

Perez, J. M., Matesanz, A. I., Martin-Ambite, A., Novarro, P., Alonso, C. ve Savza, P., "Synthesis and Characterization of Complexes of p-Isopropyl Benzaldehyde and Methyl-2- Pyridyl Ketone Thiosemicarbazones with Zn(II) and Cd (II), Metallic Centers. Cytotoxic Activity and Induction of Apoptosis in Pam", *Ras Cells. J. of Inorganic, Biochem*, 75, 255-261, 1999.

Pandeya, S. N., Sriram, D., Nath, G. ve Declercq, E., "Synthesis, antibacterial, antifungal and anti-HIV activities of Schiff and Mannich bases derived from isatin derivatives and N-[4-(4 '-chlorophenyl)thiazol-2-yl] thiosemicarbazide", *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 9 (1), 25-31, 1999.

Puthucode, R. N., Pugazhenti, U., Quail, J. W., Stables, J. P. and Dimmock, J. R. "Anticonvulsant activity of various aryl, arylidene and aryloxyaryl semicarbazones", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 33 (7-8), 595-607, 1998.

Padhye S. and Kauffman G. B., "Transition metal complexes of emicarbazones and thiosemicarbazones", *Coord.Chem.Rev.* 63, 127-160, 1985.

RXMediaPharma®, İnteraktif İlaç Bilgi Kaynağı, Sürüm 9.5.0.0, Genel Mühendislik Mekanik Sanayi ve Tic. A.Ş. *GEMAS*, İzmir, 2009.

Ratan, B. T. and Anad, B., "Synthesis and evaluation of anti-HIV activity of isatin-3-thiosemicarbazone derivatives", *Bioorg.Med.Chem.Lett*, 15, 4451-4455, 2005.

Rai, A., Sengupta, S. K. and Pandey, Om. P., "Lanthanum(III) and praseodymium(III) complexes with isatin-thiosemicarbazones", *Spectrochimica Acta Part A*, 61, 2761-2765, 2005.

Rodriguez, J., Torres, A. G. and Cano-Pavon, J. M., "Analytical properties of the bis(4-Phenyl-3-Thiosemicarbazone) of 1,3-Cyclohexanedione and its 2-Methyl and 5,5'-Dimethyl derivatives", *Talanta*, 28, 131-133, 1981.

Rayner, J. H. and Powell, H. M., "Structure of molecular compounds part X. crystal structure of the compounds of benzene with an ammonia-nickel cyanide complex", *J. Chem. Soc.* 319-328, 1952.

Sain Güven, G., HIV İnfeksiyonun Klinik Özellikleri ve Tedavisi, *HIV/AIDS Tedavi ve Araştırma Merkezi*, <http://www.hatam.hacettepe.edu.tr/klinik.shtml>, Hacettepe Üniversitesi, 10 Kasım 2014.

Saraçoğlu, M. ve Kandemirli, F., "Molekül yapısı ve korozyon inhibisyonunu arasındaki ilişkinin ve bu ilişkinin kuantum kimyasal incelenmesinin araştırılması", Normal Araştırma Projesi, *Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi*, Kayseri, 10, 2011.

Sampath, N., Mathews, R. and Ponnuswamy, M. N., "Crystal structure and conformation study of 3-methyl-2,6-bis(4-chlorophenyl) piperidin-4-one thiosemicarbazone derivative". *Journal of Chemical Crystallography*, 40, 1099-1104, 2010.

Sagdınc S., Köksoy B., Kandemirli F. and Haman B. S., "Theoretical and spectroscopic studies of 5-fluoro-isatin-3-(N-benzylthiosemicarbazone) and its zinc(II) complex", *Journal of Molecular Structure*, 917 63–70, 2009.

Sağdınc, S., Kandemirli, F., Karalı, N. ve Dımoğlu, A., "5-Nitro-1h-indol-2,3-Dion-3-(N-Fenil tiyosemikarbazon) molekülünün infrared spektroskopisi ve teorik incelenmesi", *BAÜ FBE Dergisi*, 9 (2), 3-16, 2007.

Suni, V., Kurup, M. R. P. and Nethaji, M., "Structural and spectral perspectives of a novel thiosemicarbazone synthesized from di-2-pyridyl ketone and 4-phenyl-3-

thiosemicarbazide", *Spectrochimica Acta Part a- Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 63 (1), 174-181, 2006.

Sreekanth, A., Fun, H-K. and Kurup, M. R. P., "Structural and Spectral Studies of an Iron (III) Complex [Fe(Pranthal) 2] [FeCl 4 ] Derived from 2-Acetylpyridine-N(4), N(4)-(Butane-1,4-diy) Thiosemicarbazone (HPranthal)", *Journal of Molecular Structure*, 737, 61-67, 2005.

Seleem, H. S. M., "El-Behary, M., Mashaly, M. M. and Mena, H. H., "Thermodynamics of complexation of isatin-3-thiosemicarbazone (HIT) and other related derivatives with some metal ions", *J.Serb.Chem.Soc.* 67 (4), 243–256, 2002.

Solomons G. T. W. ve Fryhle C. B., Organik kimya, Çeviri Editörleri: Okay, G. ve Yıldırım, Y., *Literatür yayınları*, İstanbul, 2002.

Singh, H. L., Sharma, M. and Varshney, A. K. "Synthesis and characterization of some tin(II) complexes with semicarbazones and thiosemicarbazones of heterocyclic ketones", *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metai-Organic Chemistry*, 29 (5), 817-826, 1999.

Skoog, D. A., Holler, F. J. and Nieman, T. A., (Çev. Kılıç, E., Köseoğlu, H. ve Yılmaz, H.), "Enstrümental analiz ilkelere", *Bilim yayıncılık*, İstanbul, 1998.

Skoog, D. A. and Leary, J. J., Principles of Instrumental Analysis, *Saunders College Publishing*, 1992

Schaefer, H. F., "III. The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results". *Addison-Wesley Publ. Reading, Massachusetts*, 1972.

Türker Acar, E., "Kanserin fotodinamik terapisinde kullanılan metalo-ftalosiyeninlerin kuantum kimyasal yöntemlerle fizikokimyasal ve fotofiziksel özelliklerinin araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze, 2008.

Tosun, Z., Bazı oksim bileşiklerinin titreşimlerinin analizi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 2006.

Tüzün, C., Organik reaksiyon mekanizmaları, *Palme Yayın Dağıtım*, Ankara, 1999.

West, D. X., El-Sawaf, K. A. and Bain, G. A., ‘‘Metal complexes of N(4)-substituted analogues of the antiviral drug methisazone(1-methylisatin-thiosemicarbazone)’’, *Transition.Met.Chem*, 23, 1-6, 1998.

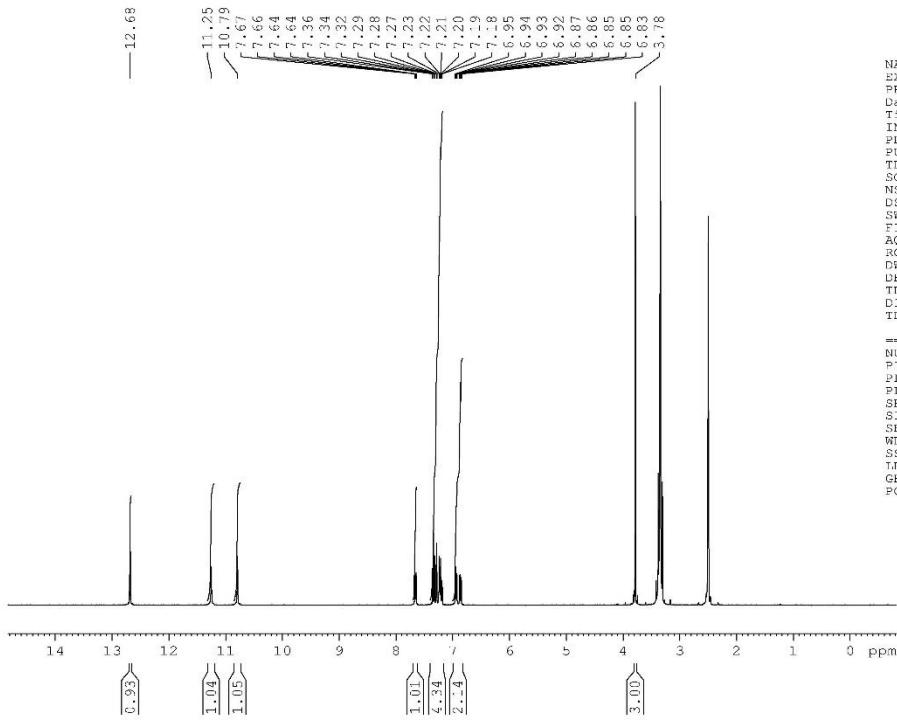
Yetgin, C. E., Kloraloz türevi semikarbazonların ve tiyosemikarbazonların sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Manisa 2014.

Yıllar, D. O., Antiviral ajanlar, *Farmakoloji ve Klinik Farmakoloji Anabilim Dalı*, İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa Tıp Fakültesi, <http://www.ctf.edu.tr/farma/okanyillarnot.htm>, Nisan 2005.

Zirek Vekil, S., Bazı indol türevi bileşiklerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve biyolojik etkileri üzerindeki çalışmalar, Yüksek Lisans Tezi, *Mersin Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Mersin s.50, 2010.

# Ek-A NMR SONUÇLARI

## H<sub>2</sub>5FI3MFT /H-NMR

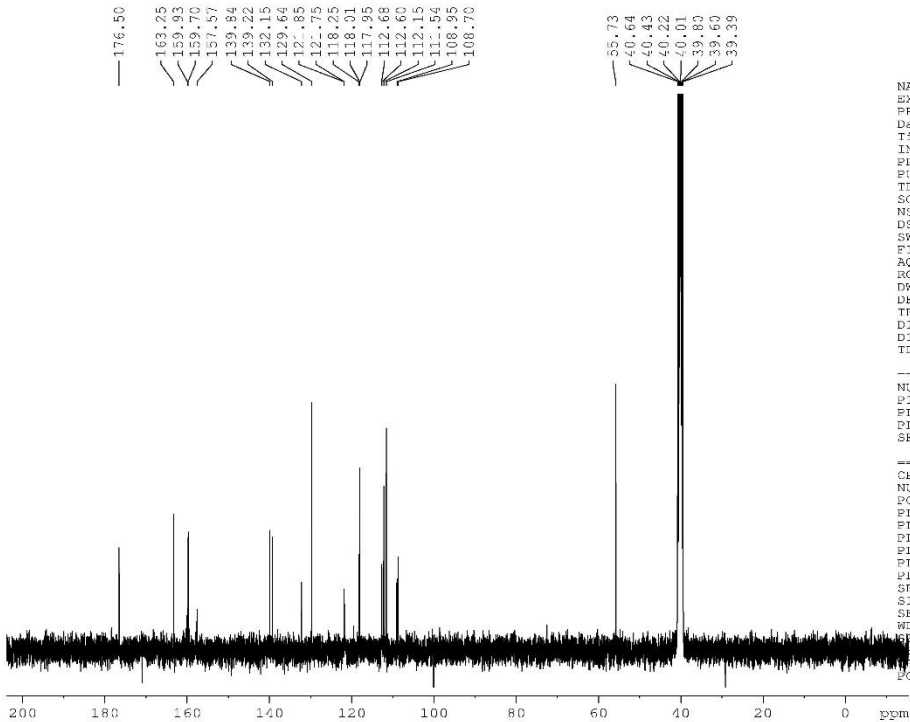


```

NAME           Falma K
EXPNO          30
PROCNO         1
Date_          20120920
Time           15.01
INSTRUM        spect
PROBHD         5 mm FAPBO BB-
PULPROG        zg30
TD             65536
SOLVENT        DMSO
NS             6
DS             2
SWH            8223.685 Hz
FIDRES         0.125483 Hz
AQ            3.9846387 sec
RG            203
DW            60.800 usec
DE            6.50 usec
TE            300.0 K
D1            1.00000000 sec
TD0           1

----- CHANNEL f1 -----
NUC1           1H
P1            10.00 usec
PL1           -3.80 dB
PL1W          23.80110359 W
SFO1          400.1324710 MHz
SI            32768
SF           400.1300000 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            0.30 Hz
GB            0
PC            1.00
    
```

## H<sub>2</sub>5FI3MFT /C-NMR



```

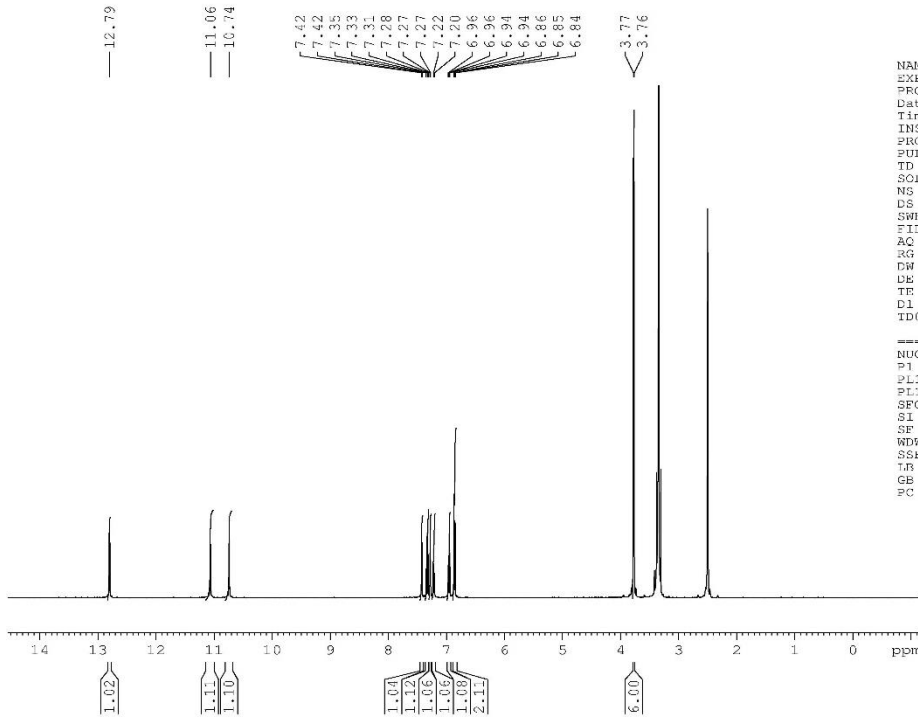
NAME           Falma K
EXPNO          31
PROCNO         1
Date_          20120920
Time           15.01
INSTRUM        spect
PROBHD         5 mm FAPBO BB-
PULPROG        zgpg30
TD             65536
SOLVENT        DMSO
NS            4822
DS            4
SWH           24038.461 Hz
FIDRES         0.366798 Hz
AQ            1.3631988 sec
RG            32800
DW            20.800 usec
DE            6.50 usec
TE            300.0 K
D1            2.00000000 sec
D11           0.03000000 sec
TD0           1

----- CHANNEL f1 -----
NUC1           13C
P1            10.50 usec
PL1           0.00 dB
PL1W          35.16649854 W
SFO1          100.6228298 MHz

----- CHANNEL f2 -----
CHDPKG2       waltz16
NUC2           1H
PCPD2         70.00 usec
PL2           -3.80 dB
PL12          13.10 dB
PL13          14.00 dB
PL1W          23.80110359 W
PL12W         0.48595613 W
PL13W         0.39500001 W
SFO2          400.1316905 MHz
SI            32768
SF           100.6127690 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            1.00 Hz
GB            0
PC            1.40
    
```

# Ek-A (Devam) NMR SONUÇLARI

## H<sub>2</sub>5MI3MFT / H-NMR

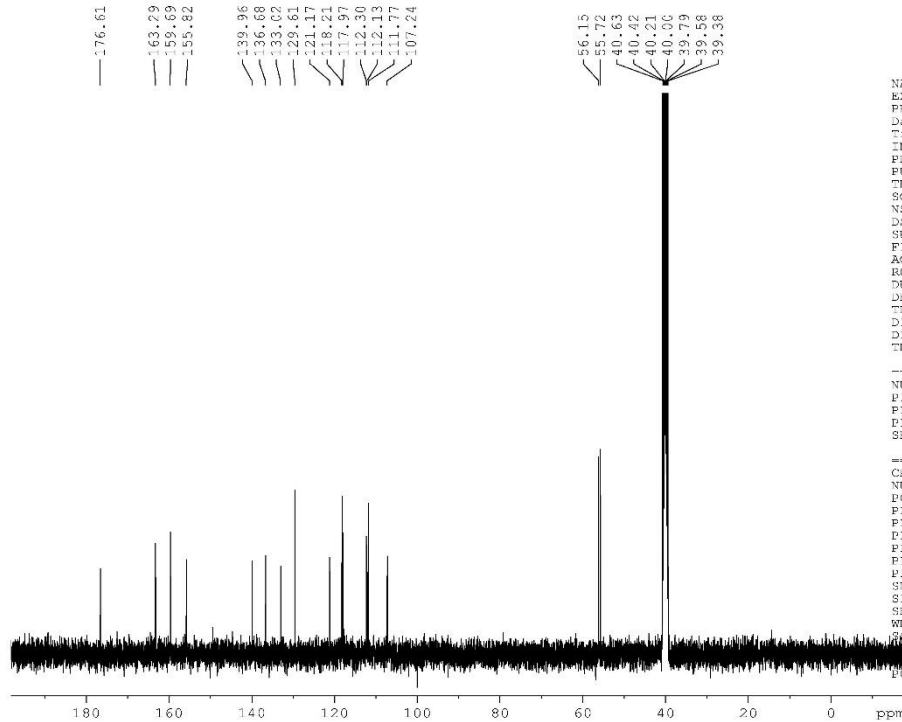


```

NAME           Falma K
EXPNO          34
PROCNO         1
Date_          20120921
Time           14.32
INSTRUM        spect
PROBHD         5 mm PABBO BB-
PULPROG        zg30
TD             65536
SOLVENT        DMSO
NS             9
DS             2
SWH            8223.685 Hz
FIDRES         0.125483 Hz
AQ            3.9846387 sec
RG            203
DW            60.800 usec
DE            6.50 usec
TE            300.0 K
D1            1.00000000 sec
TD0           1

----- CHANNEL f1 -----
NUC1           1H
P1            10.00 usec
PL1           -3.80 dB
PL1W          23.80110359 W
SFO1          400.1324710 MHz
SI            32768
SF            400.1300000 MHz
WDW           EM
SSB           0
IR            0.30 Hz
GB            0
PC            1.00
    
```

## H<sub>2</sub>5MI3MFT / C-NMR



```

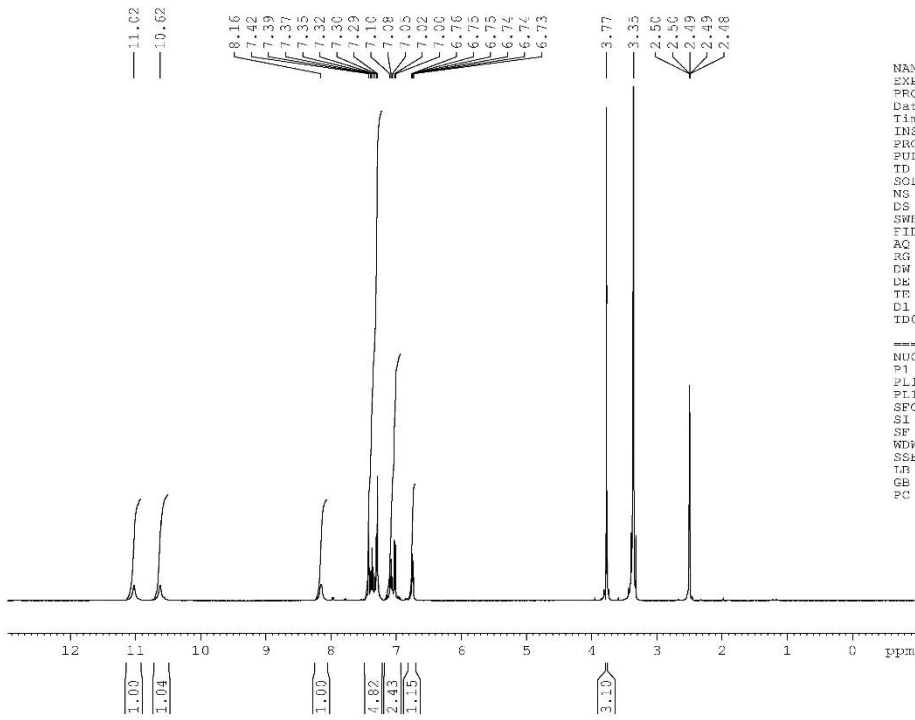
NAME           Falma K
EXPNO          35
PROCNO         1
Date_          20120921
Time           14.50
INSTRUM        spect
PROBHD         5 mm PABBO BB-
PULPROG        zgpg30
TD             65536
SOLVENT        DMSO
NS            2032
DS             4
SWH           24038.461 Hz
FIDRES         0.366798 Hz
AQ            1.3631988 sec
RG            32800
DW            20.800 usec
DE            6.50 usec
TE            300.0 K
D1            2.00000000 sec
D11           0.03000000 sec
TD0           1

----- CHANNEL f1 -----
NUC1           13C
P1            10.50 usec
PL1           0.00 dB
PL1W          35.16640854 W
SFO1          100.6228298 MHz

----- CHANNEL f2 -----
CPDPRG2        waltz16
NUC2           1H
PCPD2          70.00 usec
PE2           -3.80 dB
PL12          13.10 dB
PL13          14.00 dB
PL2W          23.80110359 W
PL1W          0.48595513 W
PL13W         0.39500001 W
SFO2          400.1316005 MHz
SI            32768
SF            100.6127690 MHz
WDW           EM
SSB           0
IR            1.00 Hz
GB            0
PC            1.40
    
```

# Ek-A (Devam) NMR SONUÇLARI

## Zn[HI3MFT]<sub>2</sub> /H-NMR

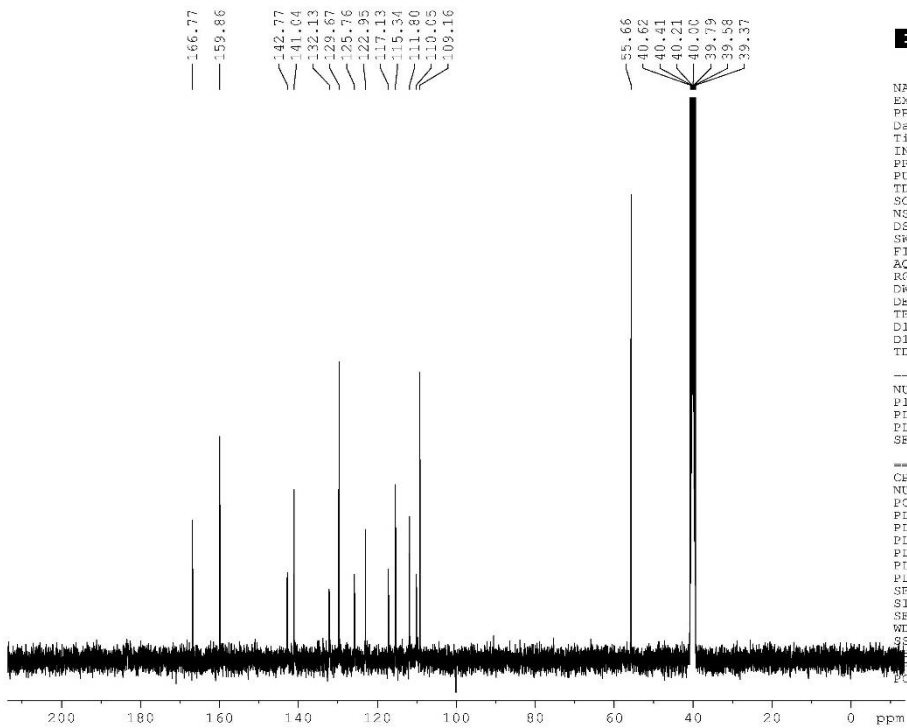


```

NAME      Falma K
EXPNO     28
PROCNO    1
Date_     20120920
Time      10.01
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm PABBO BB
PULPROG   zg30
TD         65536
SOLVENT   DMSO
NS         16
DS         2
SWH        8223.685 Hz
FIDRES     0.125483 Hz
AQ         3.9846387 sec
RG         181
DW         60.800 usec
DE         6.50 usec
TE         300.0 K
D1         1.0000000 sec
TD0        1

----- CHANNEL f1 -----
NUC1      1H
P1         10.00 usec
PL1        -3.80 dB
PL1W       23.80110359 W
SF01       400.1324710 MHz
SI         32768
SF         400.1300000 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00
    
```

## Zn[HI3MFT]<sub>2</sub> /H-NMR



```

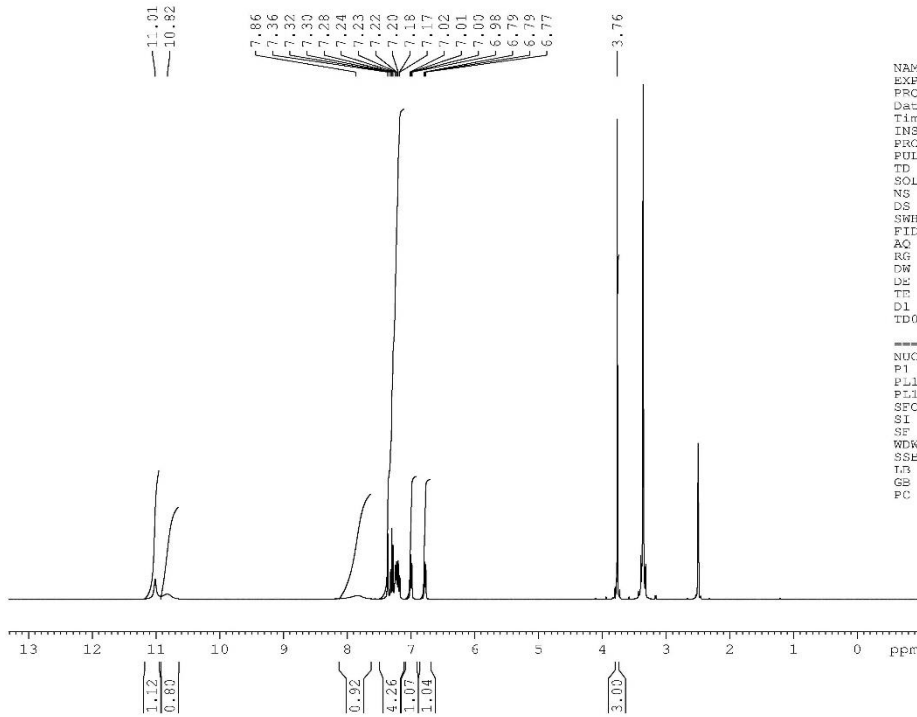
NAME      Falma K
EXPNO     29
PROCNO    1
Date_     20120920
Time      10.13
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm PABBO BB
PULPROG   zgpg30
TD         65536
SOLVENT   DMSO
NS         3474
DS         4
SWH        24038.461 Hz
FIDRES     0.365798 Hz
AQ         1.3631988 sec
RG         32800
DW         20.800 usec
DE         6.50 usec
TE         300.0 K
D1         2.0000000 sec
D11        0.0300000 sec
TD0        1

----- CHANNEL f1 -----
NUC1      13C
P1         10.50 usec
PL1         0.00 dB
PL1W       35.16640854 W
SF01       100.6228298 MHz

----- CHANNEL f2 -----
CPDPRG2   waltz16
NUC2      1H
PCPD2     70.00 usec
PL2         -3.80 dB
PL12       13.10 dB
PL13       14.00 dB
PL2W       23.80110359 W
PL12W      0.48595613 W
PL13W      0.39500001 W
SF02       400.1316005 MHz
SI         32768
SF         100.6127690 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         1.00 Hz
GB         0
PC         1.40
    
```

# Ek-A (Devam) NMR SONUÇLARI

## Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub> /H-NMR



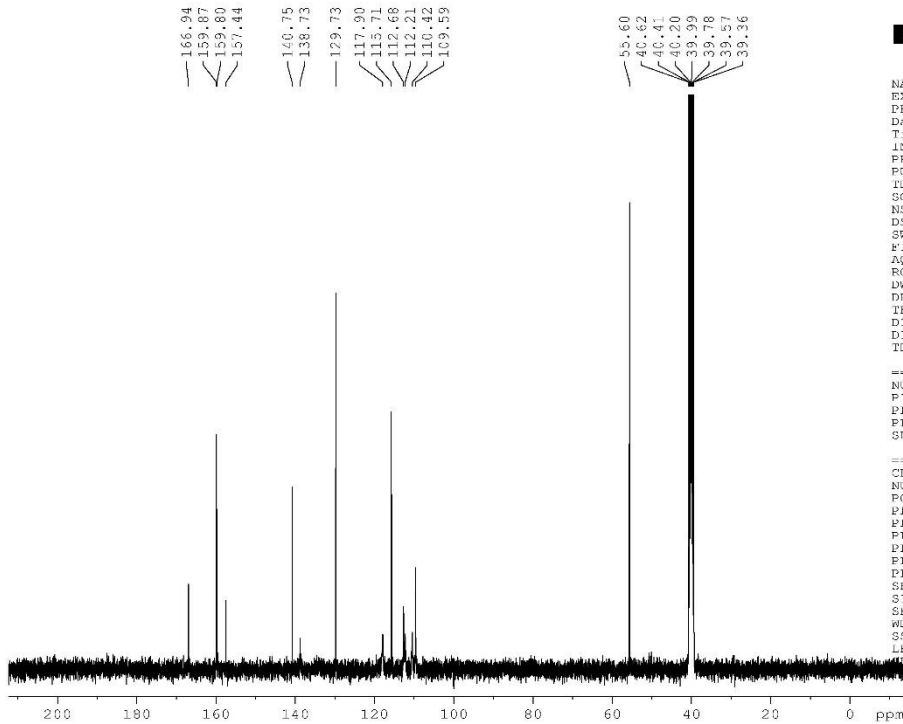
```

NAME      Fatma K
EXPNO    32
PROCNO   1
Date_    20120921
Time     8.48
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB
PULPROG  zg30
TD       65536
SOLVENT  DMSO
NS       6
DS       2
SWH      8223.683 Hz
FIDRES   0.125483 Hz
AQ       3.9846387 sec
RG       161
DW       60.800 usec
DE       5.50 usec
TE       300.0 K
D1       1.0000000 sec
TD0      1
    
```

```

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      1H
P1        10.00 usec
PL1      -3.80 dB
PL1W     23.80110359 W
SFO1     400.1324716 MHz
SI        32768
SF       400.1300000 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.30 Hz
GB       0
PC       1.00
    
```

## Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub> /C-NMR



```

NAME      Fatma K
EXPNO    33
PROCNO   1
Date_    20120921
Time     11.05
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB-
PULPROG  zgpg30
TD       65536
SOLVENT  DMSO
NS       4
DS       4
SWH      24038.461 Hz
FIDRES   0.366798 Hz
AQ       1.3631988 sec
RG       32800
DW       20.800 usec
DE       5.50 usec
TE       300.0 K
D1       2.0000000 sec
D11     0.0300000 sec
TD0      1
    
```

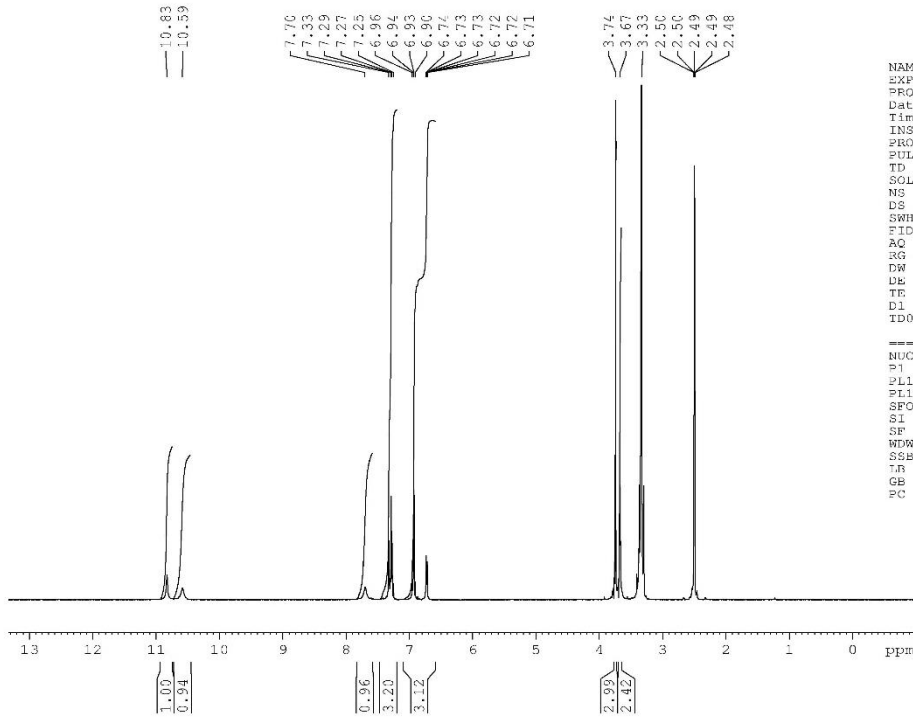
```

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      13C
P1        10.50 usec
PL1       0.00 dB
PL1W     35.16640854 W
SFO1     100.6228298 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2  waltz16
NUC2      1H
PCPD2    70.00 usec
PL2      -3.80 dB
PL2W    13.16 dB
PL13     14.00 dB
PL2W     23.80110359 W
PL12W    0.4899613 W
PL13W    0.3950001 W
SFO2     400.1315005 MHz
SI        32768
SF       100.6127690 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       1.00 Hz
GB       0
PC       1.40
    
```

# Ek-A (Devam) NMR SONUÇLARI

## Zn[5MI3MFTH]<sub>2</sub> /H-NMR

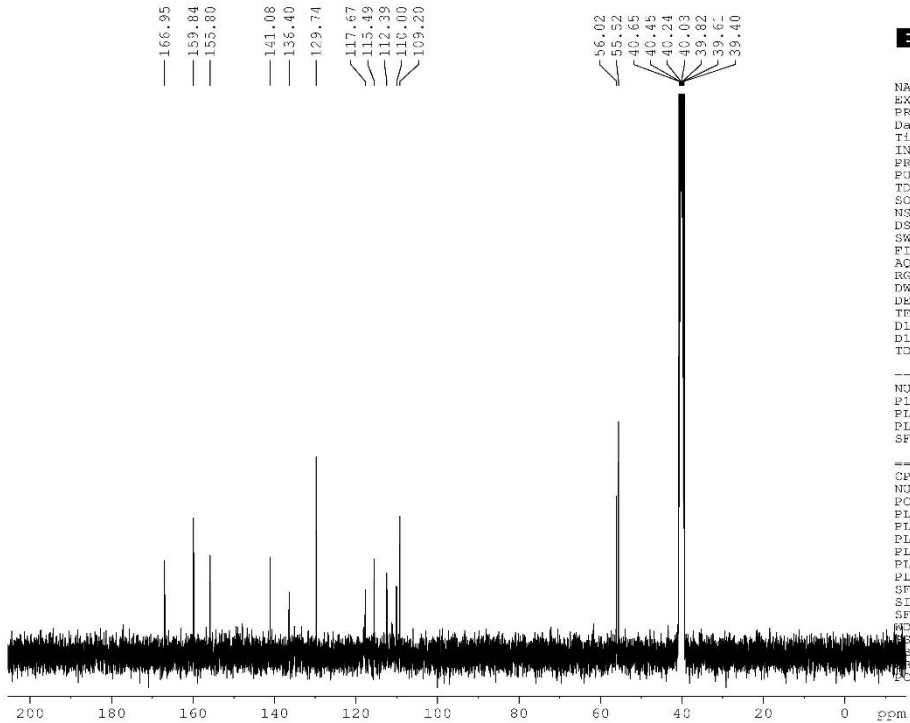


```

NAME           Falma K
EXPNO          36
PROCNO         1
Date_          20120921
Time           16.34
INSTRUM        spect
PROBHD         5 mm PABBO BB-
PULPROG        zg30
TD             65536
SOLVENT        DMSO
NS             6
DS             2
SWH            8223.683 Hz
FIDRES         0.125403 Hz
AQ            3.9846387 sec
RG            203
DW            60.800 usec
DE            6.50 usec
TE            300.0 K
D1            1.0000000 sec
TD0           1

----- CHANNEL f1 -----
NUC1           1H
P1            10.00 usec
PL1           -3.80 dB
PL1W          23.80110339 W
SFO1          400.1324710 MHz
SI            32768
SF           400.1300000 MHz
WDW           EM
SSB           0
GB            0.30 Hz
PC            1.00
    
```

## Zn[5MI3MFTH]<sub>2</sub> /C-NMR



```

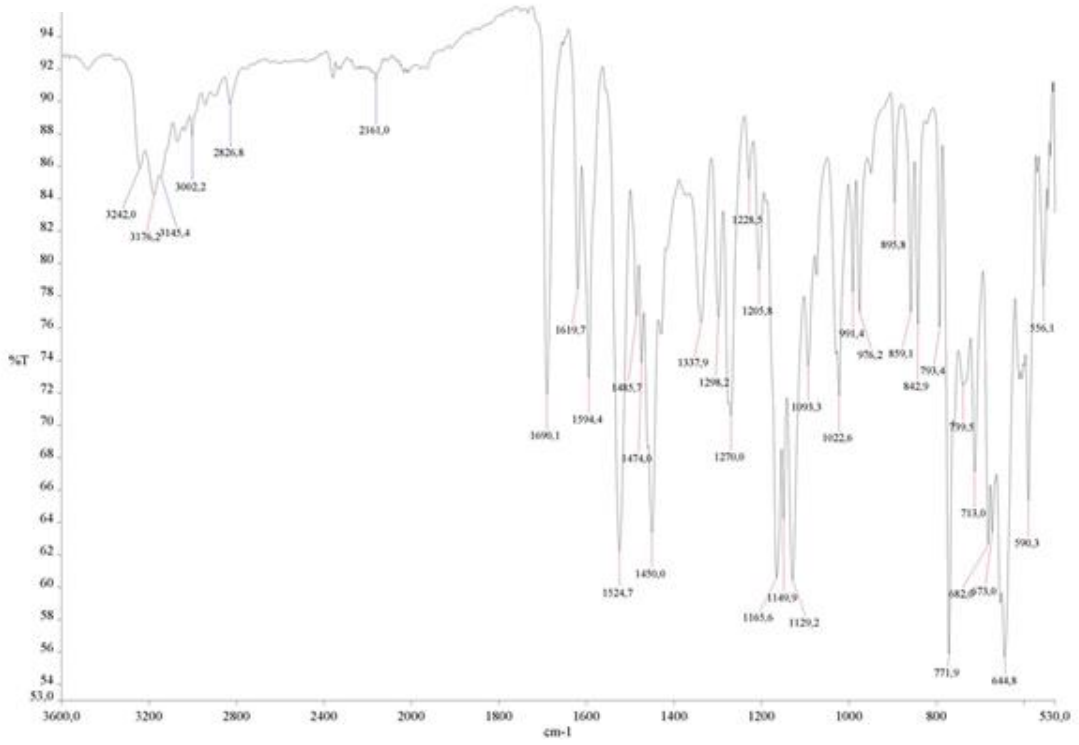
NAME           Falma K
EXPNO          37
PROCNO         1
Date_          20120921
Time           16.40
INSTRUM        spect
PROBHD         5 mm PABBO BB-
PULPROG        zgpg30
TD             65536
SOLVENT        DMSO
NS            5063
DS             4
SWE           24038.461 Hz
FIDRES         0.366798 Hz
AQ            1.3631988 sec
RG            32800
DW            20.800 usec
DE            6.50 usec
TE            300.0 K
D1            2.0000000 sec
D11           0.0300000 sec
TD0           1

----- CHANNEL f1 -----
NUC1           13C
P1            10.50 usec
PL1           0.00 dB
PL1W          35.16640654 W
SFO1          100.6228298 MHz

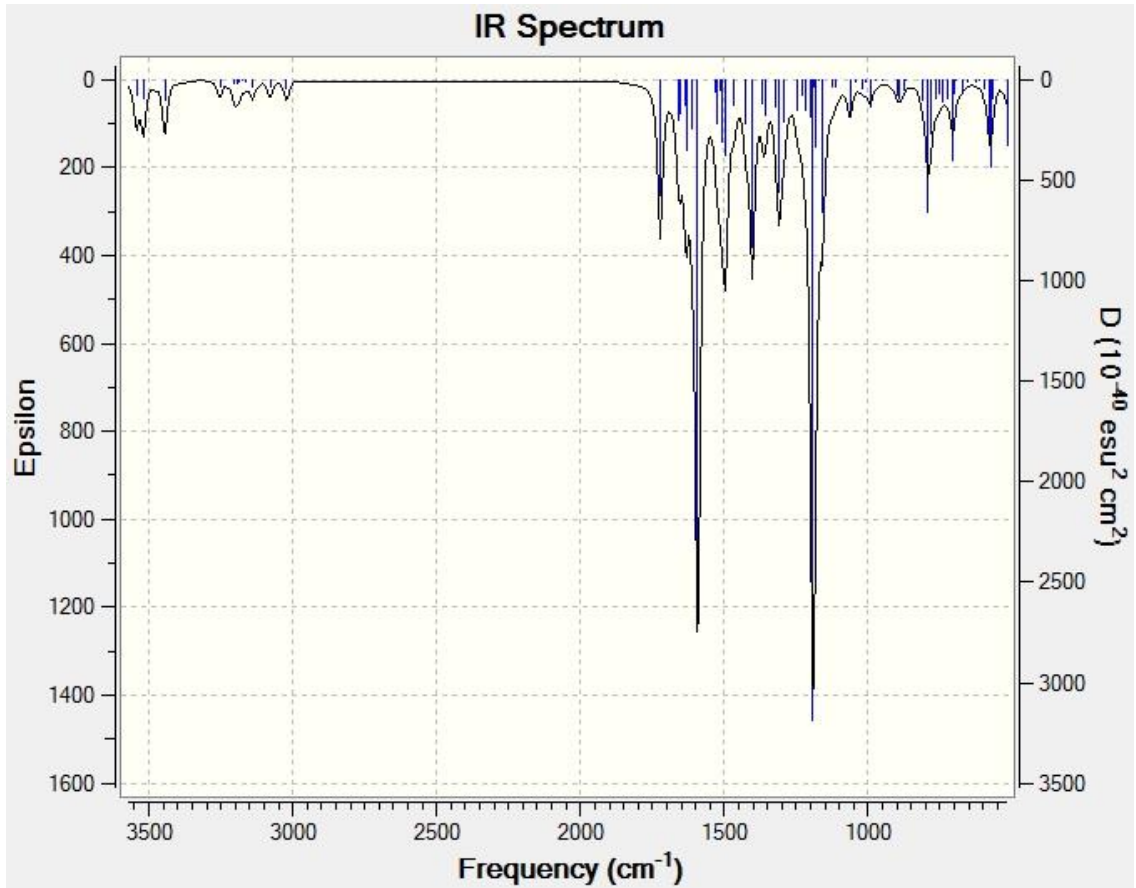
----- CHANNEL f2 -----
CPDPRG2        waltz16
NUC2           1H
PCPD2         70.00 usec
PL2           -3.80 dB
PL12          13.10 dB
PL13          14.00 dB
PL2W          23.80110339 W
PL12W         0.48595613 W
PL13W         0.39500001 W
SFO2          400.1316005 MHz
SI            32768
SF           100.6127690 MHz
WDW           EM
SSB           0
GB            1.00 Hz
PC            1.40
    
```

## Ek-B FT-IR SONUÇLARI

H<sub>2</sub>I3MFT / Deneysel FT-IR

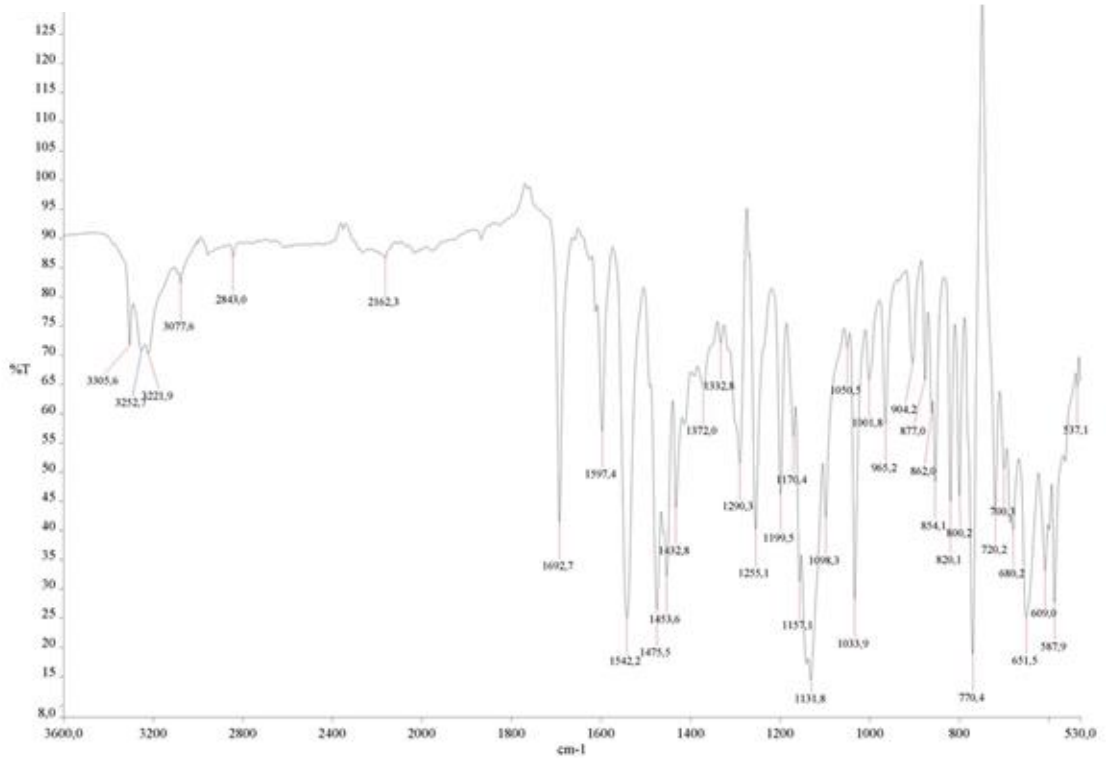


H<sub>2</sub>I3MFT / 6-311G(d,p) temel seti ile hesaplanan FT-IR

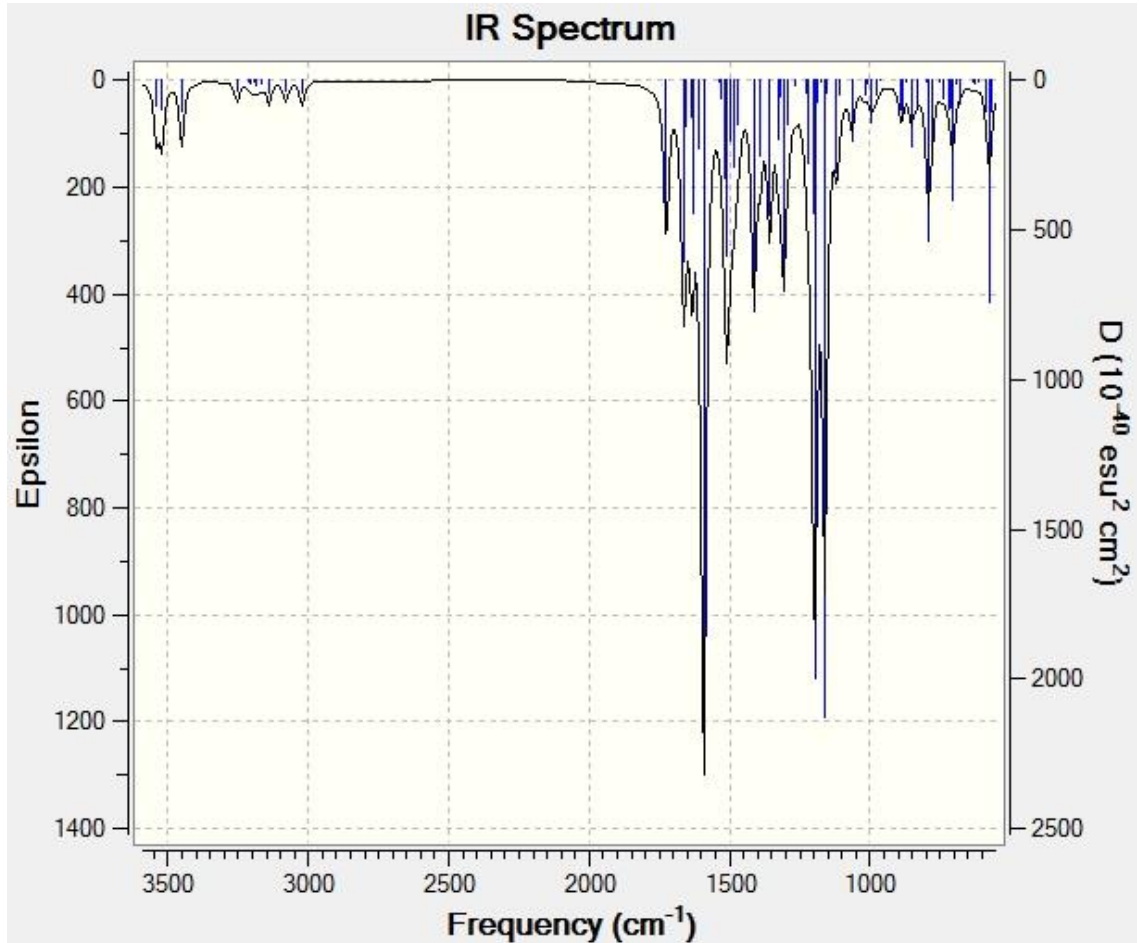


## Ek-B (Devam) FT-IR SONUÇLARI

H<sub>2</sub>5FI3MFT / Deneysel FT-IR

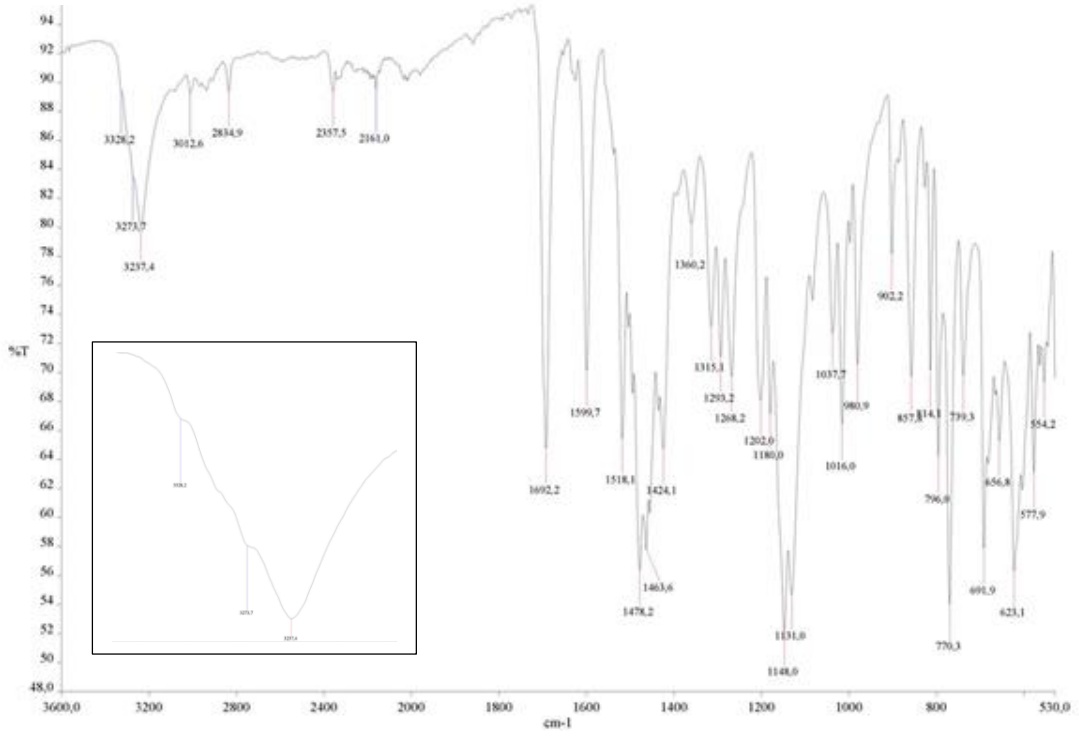


H<sub>2</sub>5FI3MFT / 6-311G(d,p) temel seti ile hesaplanan FT-IR



## Ek-B (Devam) FT-IR SONUÇLARI

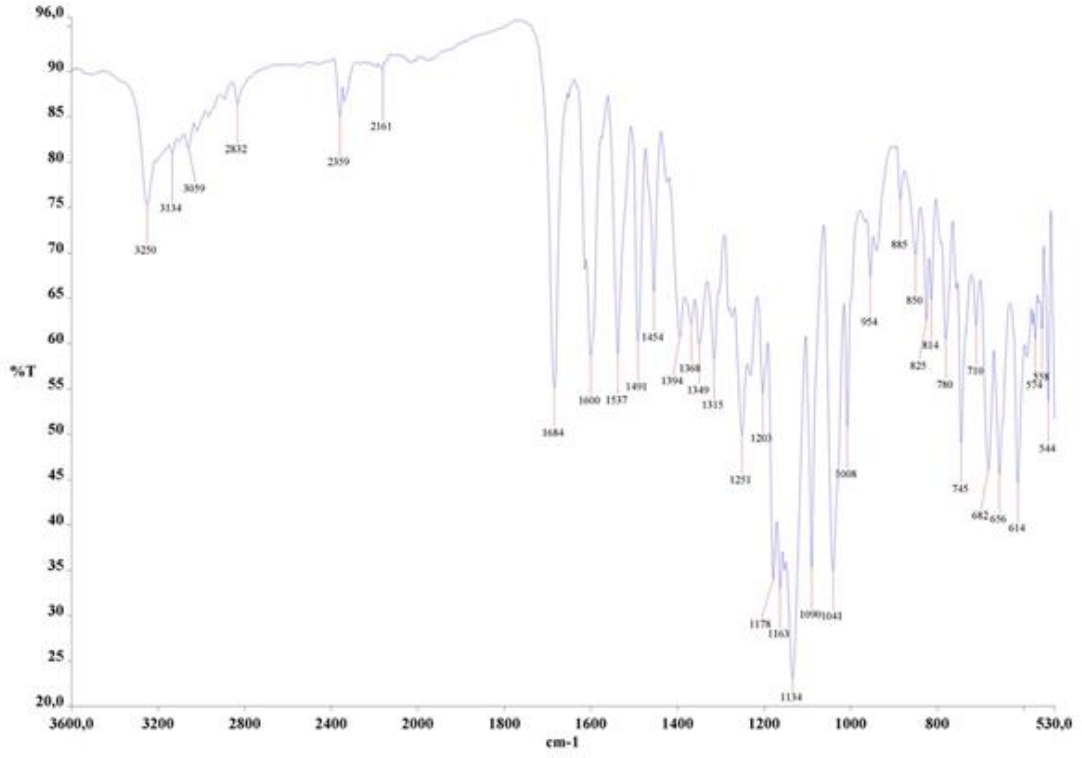
### H<sub>2</sub>MI3MFT / Deneysel FT-IR



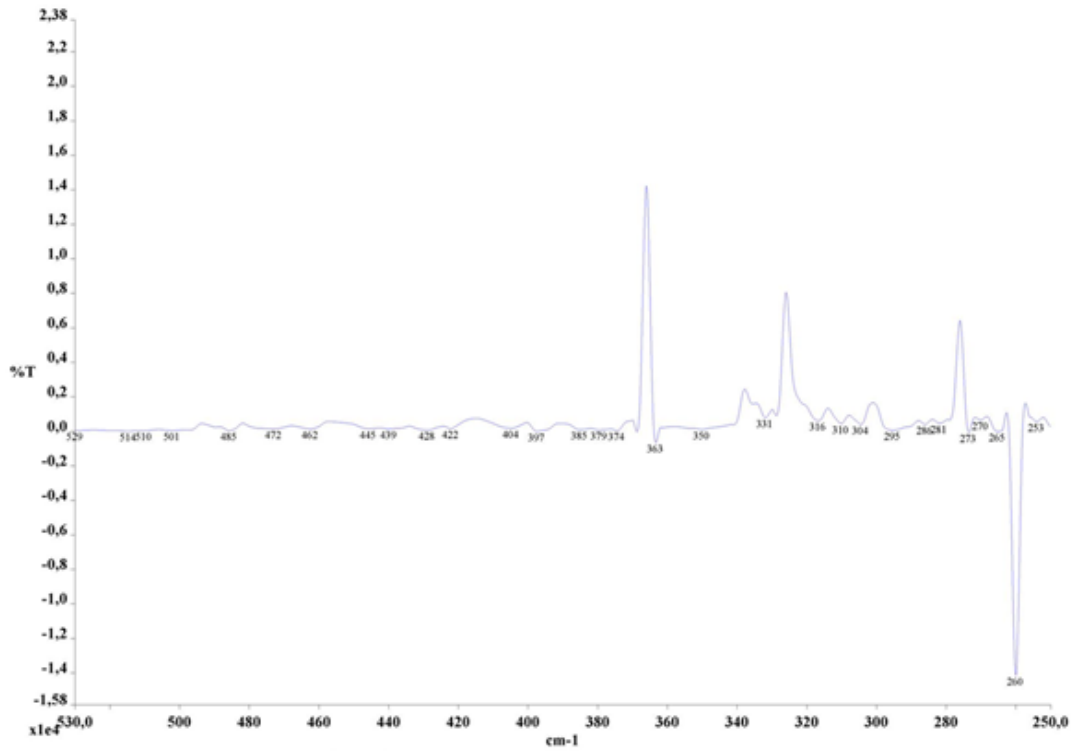
### H<sub>2</sub>MI3MFT / 6-311G(d,p) temel seti ile hesaplanan FT-IR

## Ek-B (Devam) FT-IR SONUÇLARI

### Zn[HI3MFT]<sub>2</sub> / Deneysel FT-IR

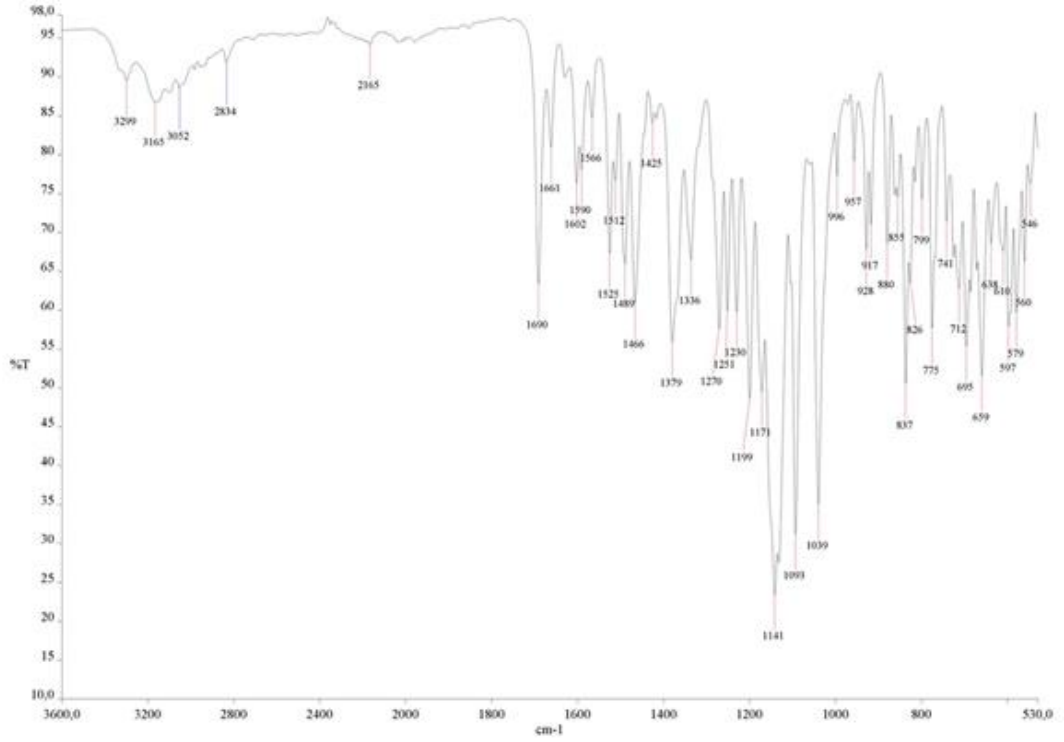


### Zn[HI3MFT]<sub>2</sub> / Deneysel FT-IR (Devam)

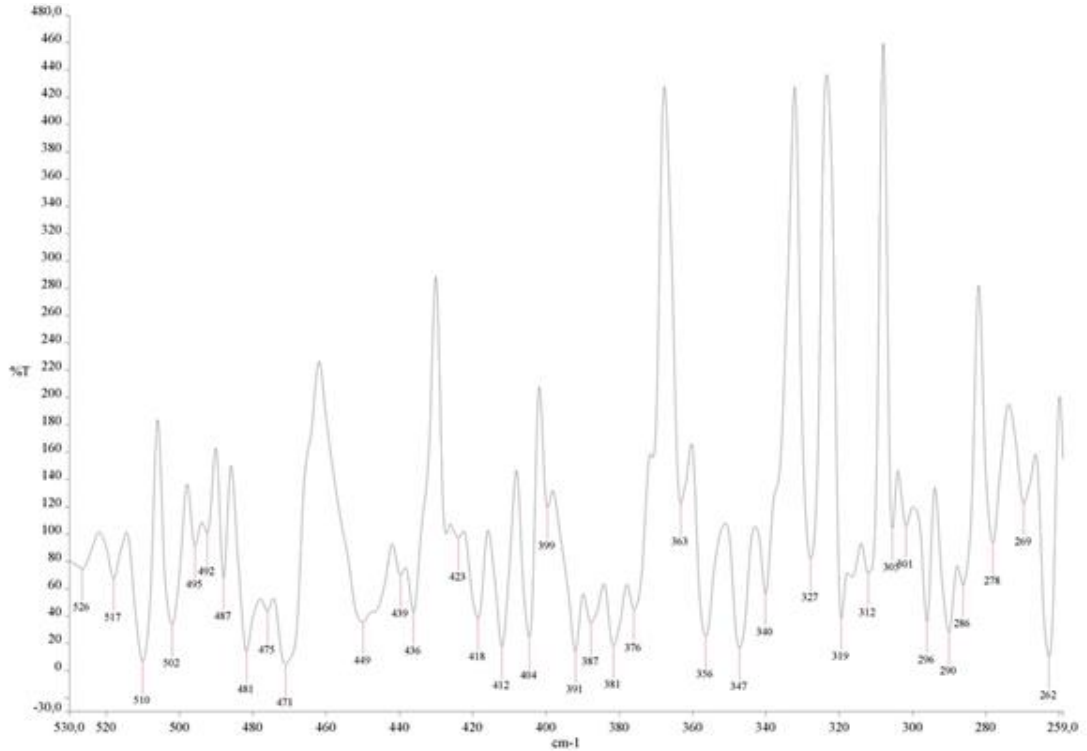


## Ek-B (Devam) FT-IR SONUÇLARI

### Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub> / Deneysel FT-IR

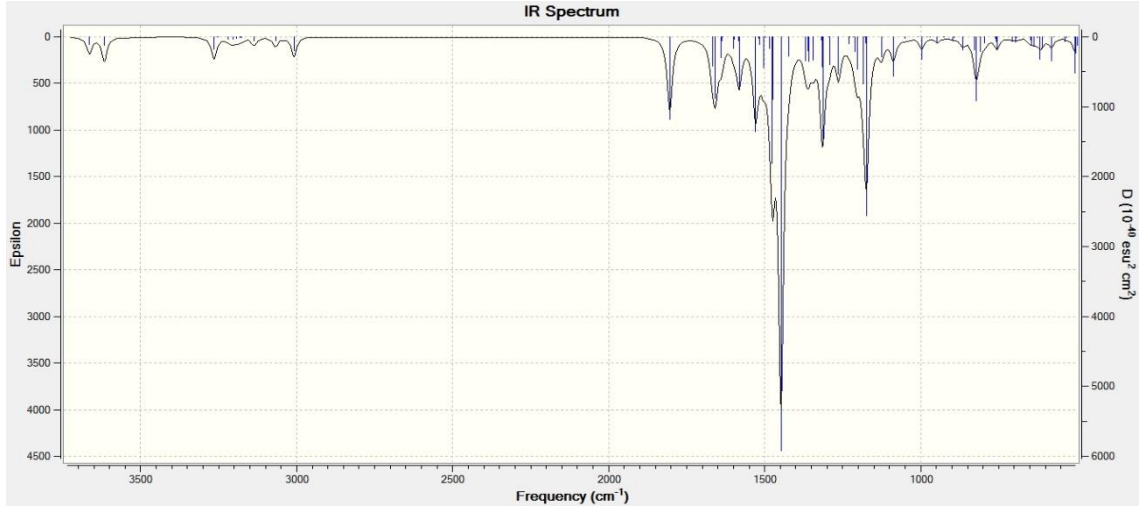


### Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub> / Deneysel FT-IR (Devam)

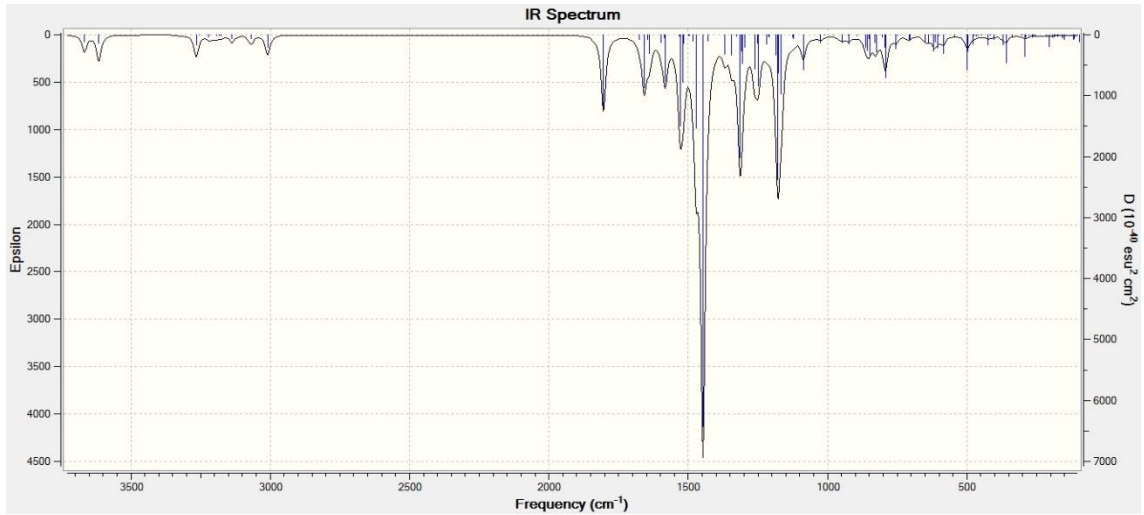


## Ek-B (Devam) FT-IR SONUÇLARI

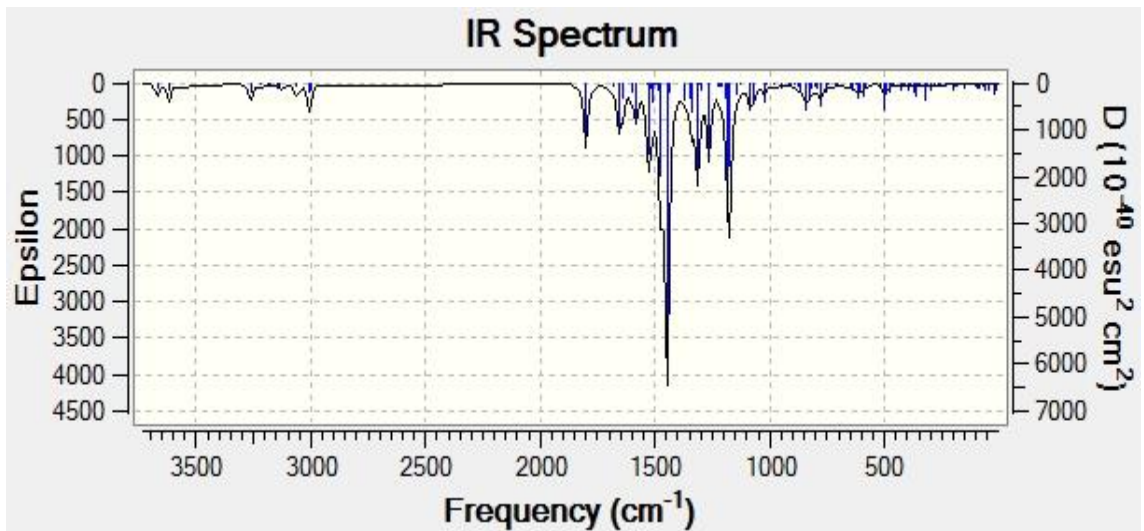
Zn[HI3MFT]<sub>2</sub> / 6-311G(d,p) temel seti ile hesaplanan FT-IR



Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub> / 6-311G(d,p) temel seti ile hesaplanan FT-IR

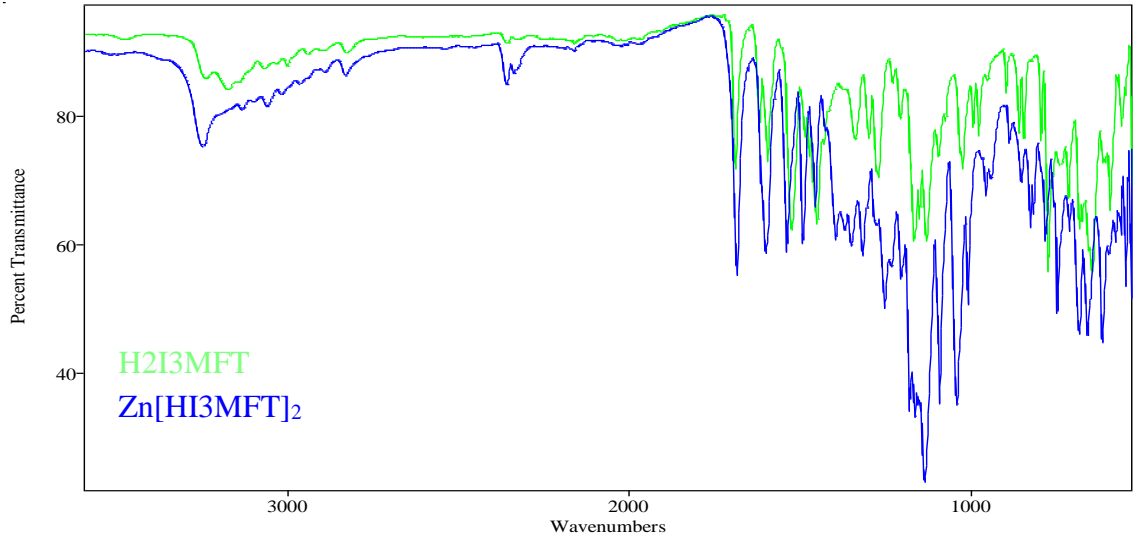


Zn[5MI3MFTH]<sub>2</sub> / 6-311G(d,p) temel seti ile hesaplanan FT-IR

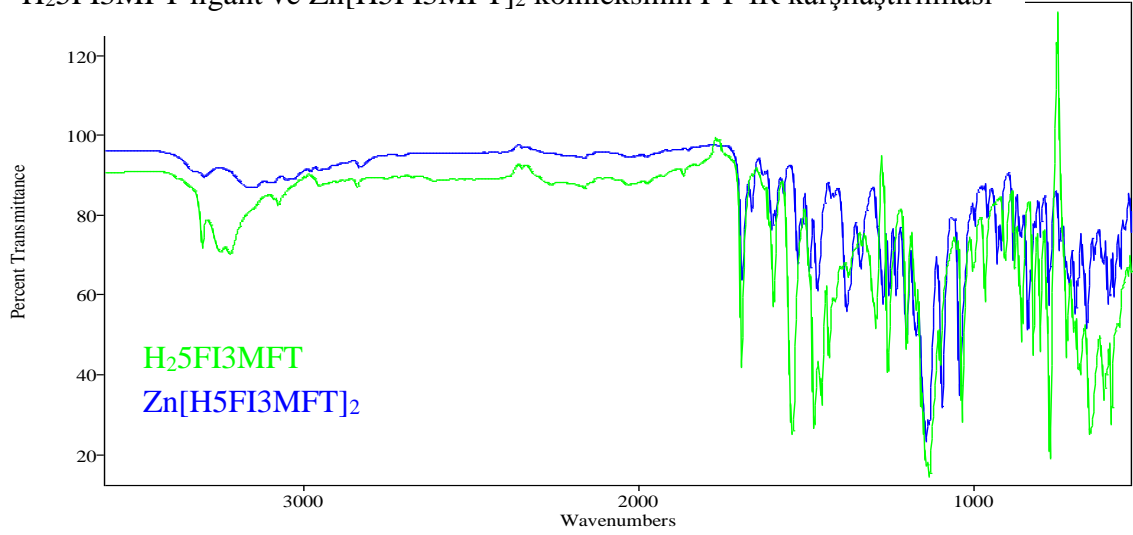


## Ek-B (Devam) FT-IR SONUÇLARI

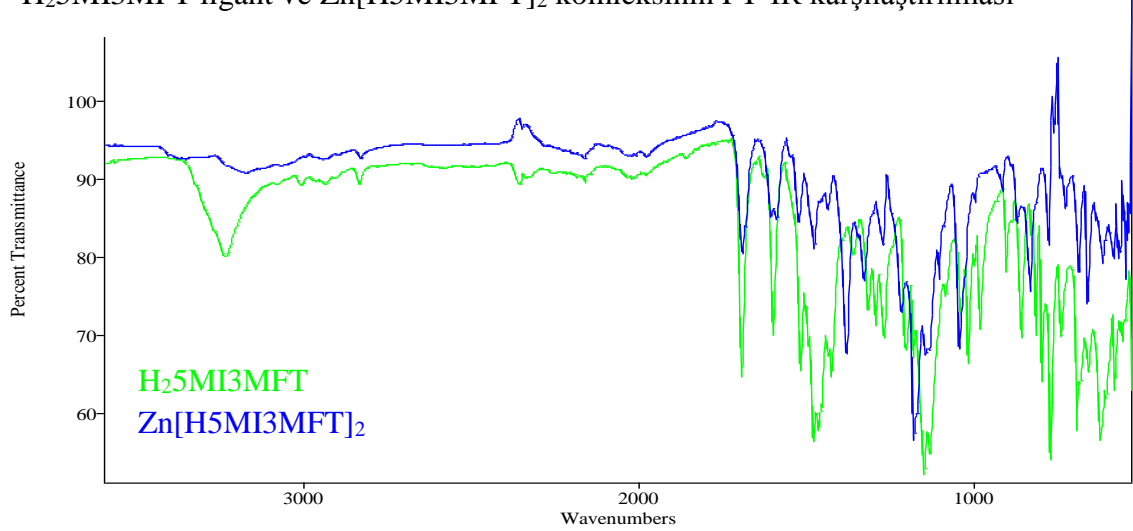
### H<sub>2</sub>I3MFT ligant ve Zn[H<sub>2</sub>I3MFT]<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR karşılaştırılması



### H<sub>2</sub>5FI3MFT ligant ve Zn[H<sub>2</sub>5FI3MFT]<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR karşılaştırılması

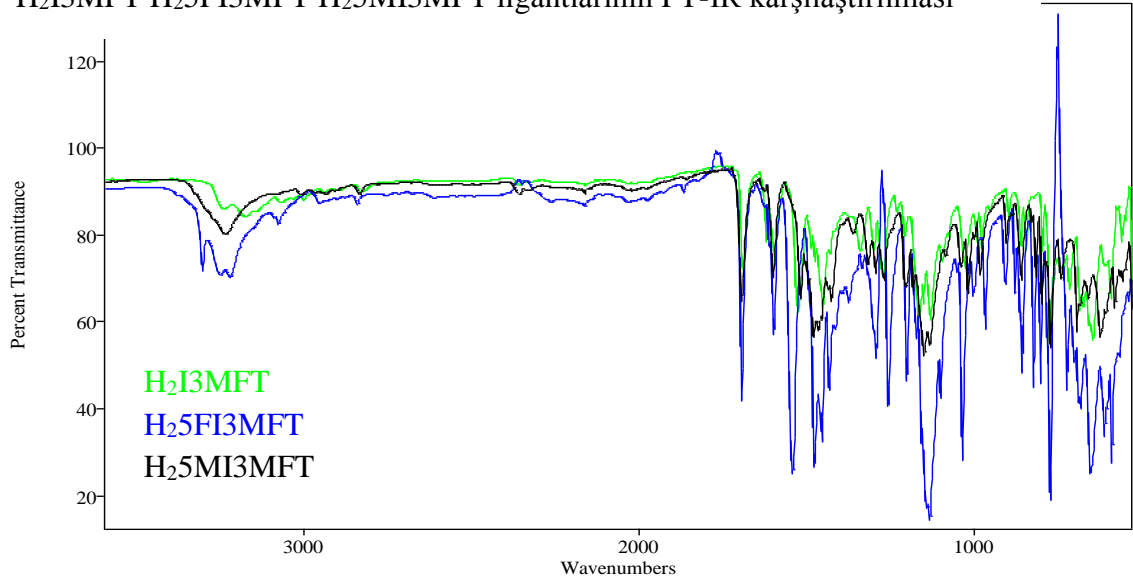


### H<sub>2</sub>5MI3MFT ligant ve Zn[H<sub>2</sub>5MI3MFT]<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR karşılaştırılması

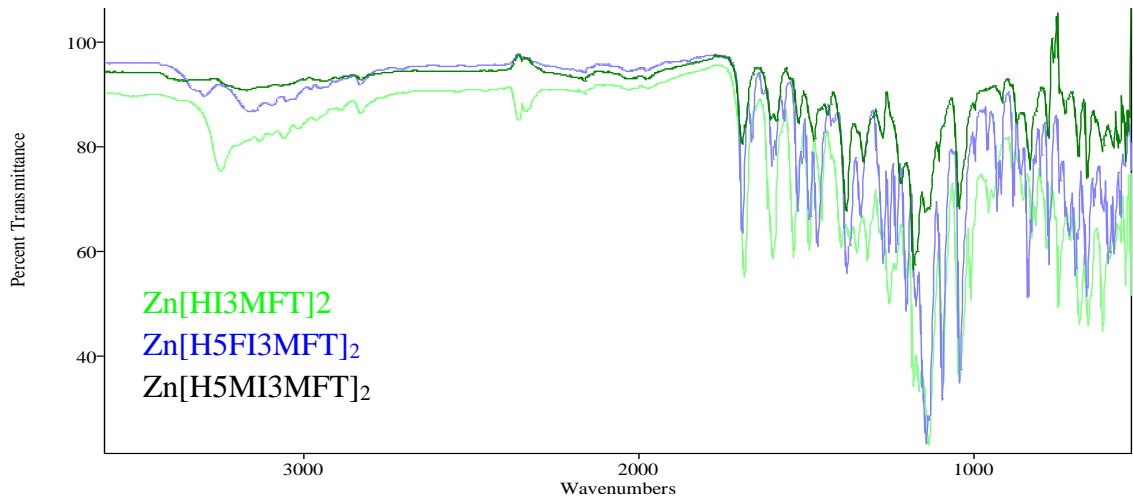


## Ek-B (Devam) FT-IR SONUÇLARI

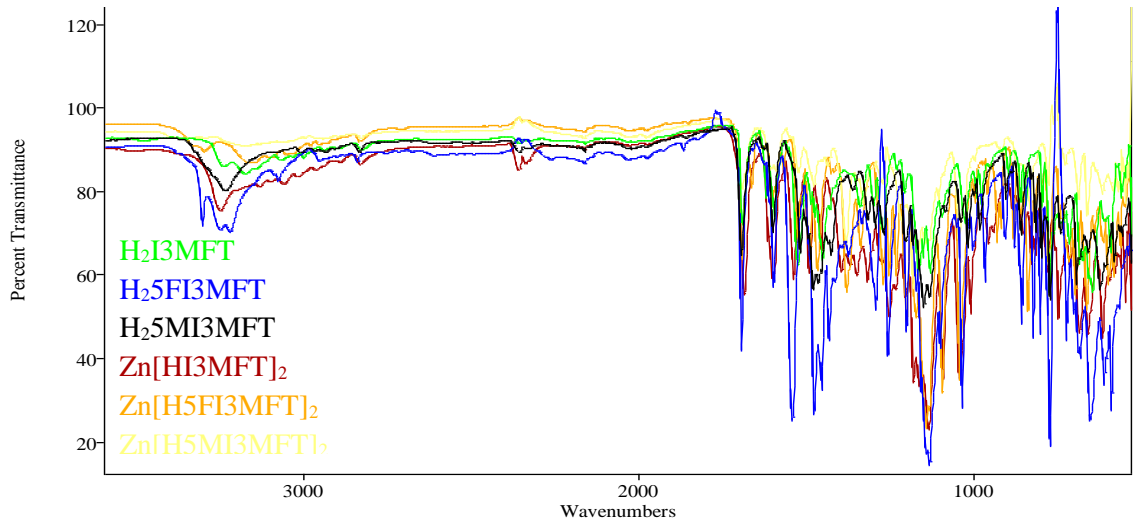
### H<sub>2</sub>I3MFT H<sub>2</sub>5FI3MFT H<sub>2</sub>5MI3MFT ligantlarının FT-IR karşılaştırılması



### Zn[HI3MFT]<sub>2</sub>, Zn[H5FI3MFT]<sub>2</sub>, Zn[H5MI3MFT]<sub>2</sub> komplekslerin FT-IR karşılaştırılması

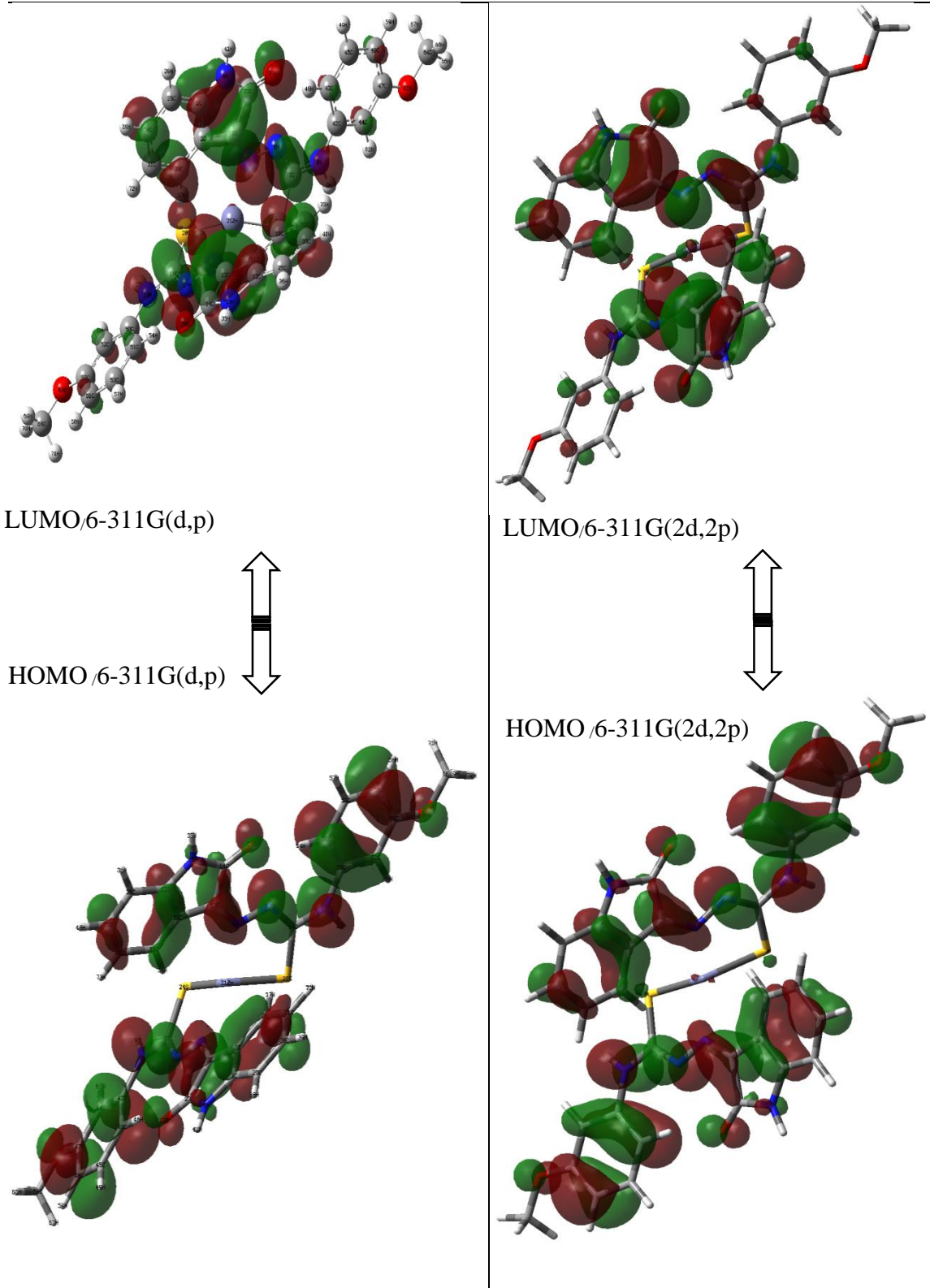


### Ligant ve komplekslerin FT-IR karşılaştırılması



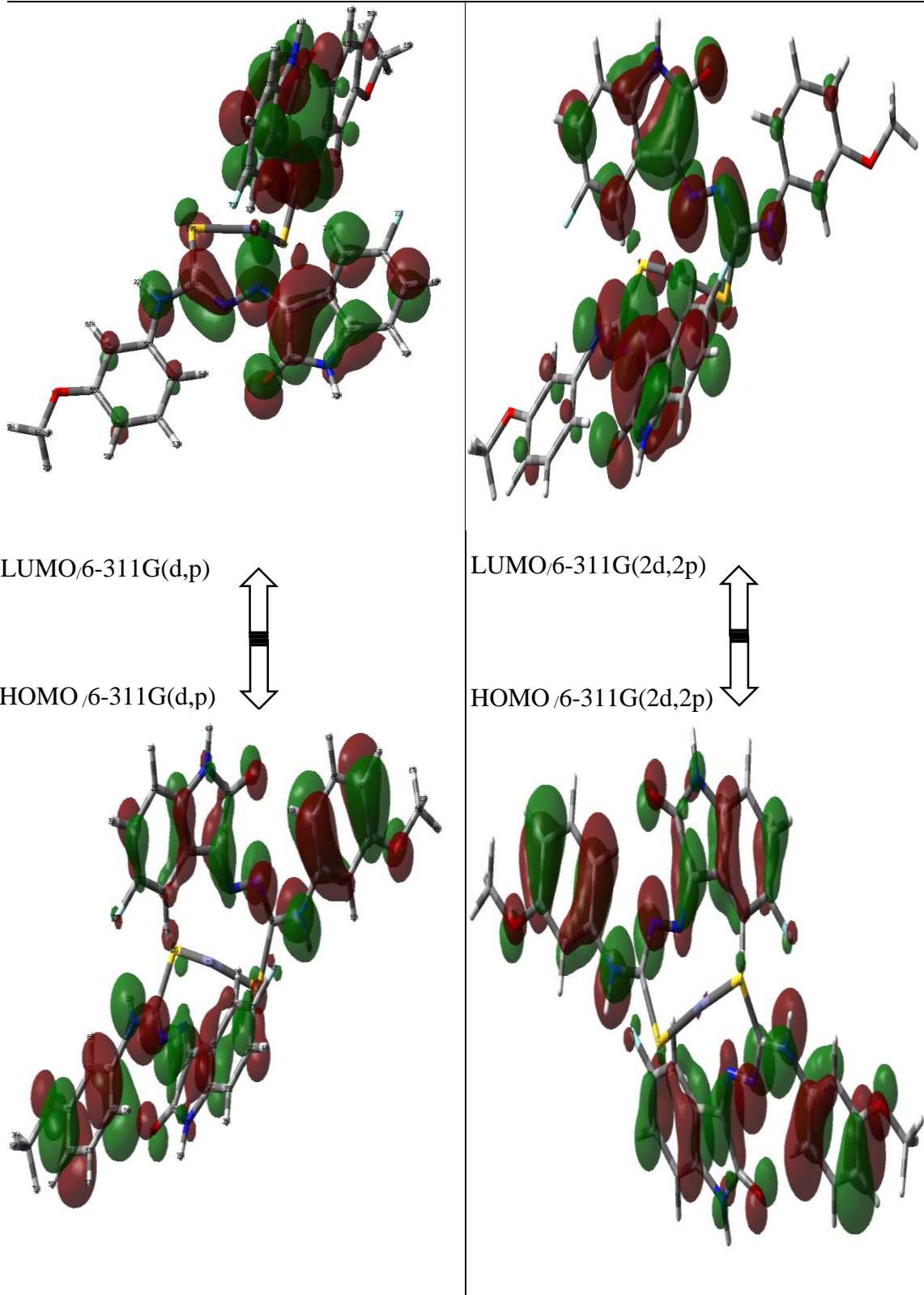
Ek-C Zn[HI3MFT]<sub>2</sub> molekülü için B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile yapılan hesaplamalardan elde edilen HOMO, LUMO gösterimleri

Zn[HI3MFT]<sub>2</sub>



Ek-C (Devam) Zn[5MI3MFTH]<sub>2</sub> molekülü için B3LYP metodu, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) setleri ile yapılan hesaplamalardan elde edilen HOMO, LUMO gösterimleri

Zn[5MI3MFTH]<sub>2</sub>



## ÖZ GEÇMİŞ

İlk orta ve lise öğretimini Pozantı'da tamamlayan, 31.07.1985 tarihinde Pozantıda doğan Lokman ULUDAĞ, 2007 yılında girdiği Niğde Üniversitesi Kimya Bölümün'den Temmuz 2011'de mezun oldu. 2011-2012 Öğretim yılında Niğde Üniversitesi Kimya Bölümün'de yüksek lisans öğrenimine başladı. 2012 yılından bu yana kimyager olarak çalıştığı "Göknur Gıda Maddeleri İthalat İhracat Ticaret ve Sanayi A.Ş." de halen devam etmektedir.