

**SCHIFF BAZLARI VE SCHIFF BAZLARININ
LANTANİT KOMPLEKSLERİ ÜZERİNDE
DENEYSEL VE TEORİK ÇALIŞMALAR**

TANER ARSLAN

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Eylül,2005

**EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDIES
ON SCHIFF BASES AND
THEIR LANTHANIDE COMPLEXES**

TANER ARSLAN

Ph.D Thesis

Department of Chemistry

September,2005

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
SIMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
1.GİRİŞ	1
1.1.Schiff Bazlarının Sentezi	1
1.2.Schiff Bazları ve Özellikleri	3
2. SCHIFF BAZLARININ METAL KOMPLEKSLERİ	8
2.1.Schiff Bazı Komplekslerinin Özellikleri	10
3.LANTANİTLER	16
3.1.Metallerin Templeyt Reaksiyonlarda Kullanılması	18
3.1.1. Lantanitlerin metal değiştirme reaksiyonlarında kullanımı	21
3.2.Dinükleer Lantanit Kompleksleri	22
3.3.Trinükleer Lantanit Kompleksleri	22
3.4. Lantanit Komplekslerinin Termal Kararlılıkları	23
3.5.Lantanit Komplekslerinin Yapısal Özellikleri	23
3.6.Lantanit Komplekslerinin Tıpta Kullanımı	26
3.7.Lantanit Komplekslerinin Spektroskopide Kullanılmaları	28

4. KUANTUM KİMYASAL YÖNTEMLER	30
4.1. Moleküler Mekanik Yöntem.....	30
4.2. Yarı Deneysel Moleküler Orbital Yöntemleri.....	31
4.3. <i>Ab initio</i> Moleküler Orbital Yöntemleri.....	32
4.4. Gaussian'98 Programı.....	35
4.4.1. Gaussian'98 programı hakkında genel bilgi.....	35
4.4.2 Moleküler geometrinin programa tanıtılması.....	35
4.4.3. Temel setler.....	36
4.4.3.1 Minimal temel setler	37
4.4.3.2. Split valance temel setler.....	38
4.4.3.3. Polarize temel setler.....	39
4.4.4 Diffuse fonksiyonlar.....	39
4.4.5. Açık ve kapalı kabuk seçimi	40
4.4.6. Teori düzeyi (yöntem)	42
4.4.6.1. Hartree-Fock teori.....	42
4.4.6.2. Møller -Plesset pertürbasyon teori.....	44
4.4.6.3. Yoğunluk fonksiyon teorisi (Density Functional Theory).....	46
4.4.6.4.Periyodik Tablonun Üçüncü Sıra Atomlarından Sonraki Atomlar İçin Taban Kümeler.....	51
5. TARTIŞMA	52
5.1.Kullanılan Maddeler ve Cihazlar.....	52

5.2.Sentezler.....	53
5.3.Ligandın(LH ₂) ve Komplekslerin IR, NMR, UV, Elementel Analiz ve TG-DTA	
Karakterizasyonu	58
5.3.1. Ligand ve komplekslerin IR spektrumları.....	58
5.3.2. Ligand ve komplekslerin UV ve VIS spektrumları.....	72
5.3.3. Ligand ve komplekslerin TG-DTA spektrumları.....	81
5.3.4.Ligand ve La kompleksinin ¹ H-NMR spektrumları.....	88
5.3.5 .Ligand komplekslerin mikroanaliz sonuçları.....	96
5.4. Sentezlenen Ligand ve Kompleksler Üzerinde Yapılan Kuantum Kimyasal Hesaplamalar	97
5.4.1 .Ligand üzerinde yapılan kuantum kimyasal hesaplamalar.....	100
5.4.2. Kompleks üzerinde yapılan kuantum kimyasal hesaplamalar.....	106
5.4.3.Ligand ve La kompleksine ait B3LYP/LANL2DZ metoduyla hesaplanmış IR	
spektrumlarının incelenmesi.....	109
6.SONUÇ	112
Ek-1.Liganda ait olası konformerlerin B3LYP/LANL2DZ parametresi ile optimize edilmiş	114
geometrilerinin farklı açılardan görünüşleri.....	
EK-2.La kompleksinin B3LYP/LANL2DZ parametresi ile optimize edilmiş geometrilerinin	120
farklı açılardan görünüşleri.....	
EK-3 Liganda ait B3LYP/LANL2DZ parametresi ile hesaplanmış HOMO ve LUMO	122
orbitallerinin farklı açılardan görünüşleri.....	
EK-4.La kompleksinin B3LYP/LANL2DZ parametresi ile hesaplanmış HOMO ve LUMO	134
orbitallerinin farklı açılardan görünüşleri.....	
KAYNAKLAR	136

ÖZET

Bu çalışmada Etil-2,2'-bisiminometilkinolin-8-ol Schiff bazı sentezlenmiş ve elde edilen Schiff bazının bazı lantanit nitrat tuzlarıyla yaptığı kompleks yapıları deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. İncelenen tüm moleküllerin yapıları spektroskopik olarak aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Elde edilen Schiff bazının olası konformerleri moleküler mekanik ve DFT yöntemlerle incelenerek en kararlı yapı saptanmaya çalışılmıştır. Ligandın spektroskopik verileri DFT yöntemlerle elde edilen verilerle karşılaştırılıp deneysel ve teorik veriler arasındaki uyum incelenmiştir. İncelenen komplekslerin olası yapıları spektroskopik ve DFT yöntemlerle aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Lantanit, Hekzadentat Schiff Bazı, DFT, Kuantum Kimyasal Metot

SUMMARY

Schiff base of Ethyl-2,2'-bisiminomethylquinolin-8-ol was synthesised and its lanthanite nitrate complexes were investigated by experimental and theoretical methods. The structures of all molecules were attempted to be determined by spectroscopic methods.

Possible conformers of the Schiff base were investigated using molecular mechanics and DFT methods to find the stable form of the ligand. Spectroscopic results were compared with DFT data. Possible forms of complexes were elucidated using spectroscopic and DFT methods also.

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın hazırlanmasında bana yol gösteren ve her türlü desteği sağlayan sayın hocam danıőmanım Prof.Dr.Cemil ÖĞRETİR'e ve ikinci danıőmanım Yunanistanın Ioannina niversitesinden Prof.Dr.Niko HADJILIADIS'e teőekkürlerimi bir borç bilirim.

Yine bu çalışma sırasında zamanlarını ayıran ve her türlü konuda bana yardımcı olan Ioannina Universitesi Kimya bölümündeki, sayın Doç.Dr. John Plakatouras'a, sayın Yrd.Doç.Dr.Sotiris Hadjikakou 'ya ve arkadaőlıkları ile bana evimi aratmayan Nikos LEKKAS'a teşekkür ederim.

Osmangazi Universitesi ve Ioannina Universitesine ve rektrlerine ve Kimya bölüm baőkanlarına desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Bu alıőma sırasında her zaman yanımda olan ve beni sabırla destekleyip g veren eőim Ummahan EGE (ARSLAN)'a teşekkür ederim.

Taner ARSLAN

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1 . Sentezlenen ligand ve komplekslerin bazı IR değerleri.....	58
Çizelge 2. Sentezlenen ligand ve komplekslerin UV ve VIS λ_{\max} değerleri.....	72
Çizelge 3. Ligand ve bazı komplekslerin TG-DTA verileri.....	81
Çizelge 4. Liganda ve La kompleksine ait $^1\text{H-NMR}$ değerleri.....	88
Çizelge 5. Ligand ve komplekslere ait mikroanaliz sonuçları.....	96
Çizelge 6. Çalışılan moleküllerin B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle hesaplanmış bazı dihedral açı,bağ uzunluğu ve atomlar arası uzaklık değerleri(ConfMM2--> DFT)	100
Çizelge 7. Çalışılan moleküllerin B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle hesaplanmış bazı dihedral açı, bağ uzunluğu ve atomlar arası uzaklık değerleri(ConfMM3-->DFT)	101
Çizelge 8. Çalışılan moleküllerin B3LYP/LANL2DZ parametresi ile hesaplanan E.ZPE ve dipol moment değerleri.....	102
Çizelge 9. Çalışılan moleküllerin B3LYP/LANL2DZ parametresi ile hesaplanan E_{HOMO} . E_{LUMO} ve n (nükleofilik) değerleri.....	103
Çizelge 10. Çalışılan moleküllerin Mulliken yük değerleri.....	105
Çizelge 11. La komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ parametresi ile hesaplanmış bağuzunluğu ve dihedral açı değerleri.....	106
Çizelge 12. Lantan komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ parametresi ile hesaplanan E.ZPE ve dipol moment değerleri.....	107
Çizelge 13. Lantan komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ parametresi ile hesaplanan mulliken yük değerleri.....	108
Çizelge 14. Liganda ait B3LYP/LANL2DZ parametresi ile hesaplanan bazı IR verileri...	109
Çizelge 15. Komplekslere ait B3LYP/LANL2DZ parametresi ile hesaplanan bazı IR verileri.....	110

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Asit katalizörlüğündeki Schiff bazı reaksiyonu.....	2
Şekil 2. Asit katalizörlü imin oluşum mekanizması.....	2
Şekil 3. N- hegzadesil-5-iminometil-8hidroksikinolin bileşiğinin sentezi.....	7
Şekil 4. Fotokromik ve termokromik özellik gösteren 2-fenilliminometil-fenol Schiff bazı.....	7
Şekil 5. Salen tipi Schiff bazlarıyla kompleks hazırlama yöntemleri.....	13
Şekil 6. Templeyt sentezlerde metalin iyon yarıçapının değişimiyle ürünlerin değiştiğini gösteren reaksiyonlar.....	19
Şekil 7. 2,6 diformilfenolün poliaminlerle olan bazı reaksiyonları.....	20
Şekil 8. Antibakteriyel özellikleri incelenen bazı bis salisiitiyosemikarbazid schiff bazı metal kompleksleri.....	28
Şekil 9. Asetil-L- karnitin içindeki D enantiyomerinin miktarını tespit için NMR kaydırma reaktifi olarak kullanılan bazı Lantanit kompleksleri.....	29
Şekil 10. Sentezlenen ligand ve komplekslerin olası formülleri.....	53
Şekil 11. Liganda ait IR spektrumu.....	62
Şekil 12. La kompleksine ait IR spektrumu.....	63
Şekil 13. Ho kompleksine ait IR spektrumu.....	64
Şekil 14. Dy kompleksine ait IR spektrumu.....	65
Şekil 15. Gd kompleksine ait IR spektrumu.....	66
Şekil 16. Pr kompleksine ait IR spektrumu.....	67
Şekil 17. Nd kompleksine ait IR spektrumu.....	68
Şekil 18. Sm kompleksine ait IR spektrumu.....	69
Şekil 19. Eu kompleksine ait IR spektrumu.....	70

Şekil 20. Tb kompleksine ait IR spektrumu.....	71
Şekil 21. Liganda ait UV ve VIS spektrumları.....	73
Şekil 22. La kompleksine ait UV ve VIS spektrumları.....	74
Şekil 23. Ho kompleksine ait UV ve VIS spektrumları.....	75
Şekil 24. Dy kompleksine ait UV ve VIS spektrumları.....	76
Şekil 25. Gd kompleksine ait UV ve VIS spektrumları.....	77
Şekil 26. Pr kompleksine ait UV ve VIS spektrumları.....	78
Şekil 27. Nd kompleksine ait UV ve VIS spektrumları.....	79
Şekil 28. Sm kompleksine ait UV ve VIS spektrumları.....	80
Şekil 29. Liganda ait TG-DTA spektrumu.....	82
Şekil 30. La kompleksine ait TG-DTA spektrumu.....	83
Şekil 31. Eu kompleksine ait TG-DTA spektrumu.....	84
Şekil 32. Dy kompleksine ait TG-DTA spektrumu.....	85
Şekil 33. Pr kompleksine ait TG-DTA spektrumu.....	86
Şekil 34. Sm kompleksine ait TG-DTA spektrumu.....	87
Şekil 35. Liganda ait ¹ H-NMR spektrumu (0-9 ppm arası)	90
Şekil 36. Liganda ait ¹ H-NMR spektrumu (7-9 ppm arası).....	91
Şekil 37. Liganda ait ¹ H-NMR spektrumu (0-4,5 ppm arası).....	92
Şekil 38. La kompleksine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	93
Şekil 39. La kompleksine ait ¹ H-NMR spektrumu (6,5-10,2 ppm arası).....	94
Şekil 40. La kompleksine ait ¹ H-NMR spektrumu (0-4 ppm arası).....	95
Şekil 41. Ligandın olası konformerleri.....	96

Şekil 42. Ligand için izlenen kuantum kimyasal hesaplama yolu.....	97
Şekil 43. Ligand- E+ZPE grafiği	102
Şekil 44. Ligand – nükleofilik grafiği.....	104
Şekil 45. Etil-2,2'-bisiminometilkinolin-8-ol Schiff bazının oluşum reaksiyonu.....	112

1. GİRİŞ

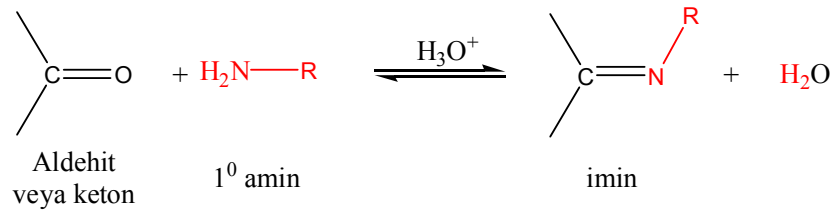
İlk olarak 1864 yılında Hugo Schiff tarafından bir aldehit ve bir aminin reaksiyonu ile elde edilen ve ismini kendisini keşfeden bilim adamından alan Schiff bazları ve çeşitli Schiff bazlarının ligand olarak kullanıldığı günümüzde metal kompleksleri bilim dünyasında çok fazla yer bulmaktadır. Seçilen aldehit ve amin gruplarına göre farklı özellikler gösteren ve bir çok türü sentezlenebilen Schiff bazlarının tıbbi olarak antimikrobiyal, antifungal, antikanser, antitüberküler etkileri vardır (Chen A. et al., 2003; Panneerselvam P.,2005). Ayrıca polimerik Schiff bazlarının yüksek ısıda kararlı yapıya sahip olması ve iletken özellikte olmaları ile likit kristal endüstrisinde yer bulur (Cerrada P. et al, 1999; Ogiri S.,1999) . Schiff bazlarının farklı metal kompleksleri kataliz reaksiyonlarında sıkça kullanılırlar.(Cozzi PG.,2004) Gd elementi ile yapılan Schiff bazı kompleksleri tıpta kullanılan MR yöntemi için uygun özellikte maddelerdir (Alexander V,1995).

1.1.Schiff Bazlarının Sentezi

Aldehit ya da ketonların primer aminlerle (RNH_2) reaksiyonuyla imin adı verilen karbon-azot çift bağlı ($RCH=NR$ ve ya $R_2C=NR$) bileşikler oluşur.Bu tür imin içeren gruplara genel olarak Schiff bazları denmektedir.

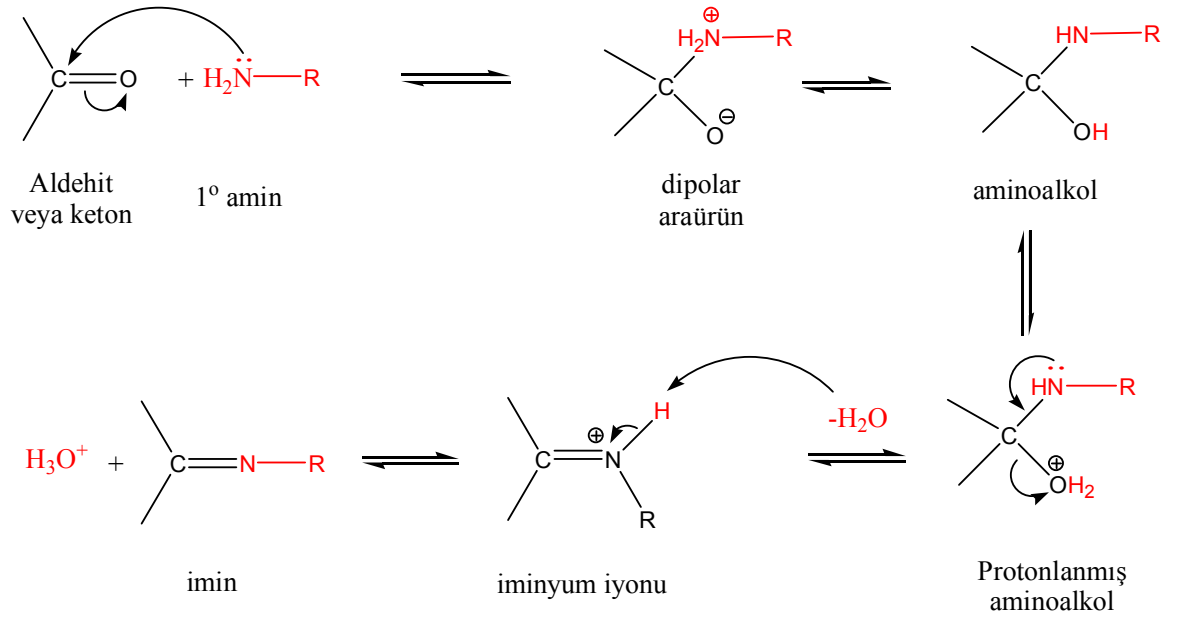
Schiff bazları farklı reaksiyon şartlarında ve farklı çözücüler içerisinde sentezlenebilmektedir. Ancak genellikle oda sıcaklığında ve geri soğutucu altında gerçekleştirilen Schiff bazı reaksiyonlarında çözücü olarak etanol kullanılması iyi sonuçlar verir. Bununla birlikte reaksiyon ortamına $MgSO_4$ gibi su çıkışıını sağlayacak maddelerin eklenmesi Schiff bazı oluşumunu kolaylaştırmaktadır (Cozzi PG.,2004) .

Schiff bazı reaksiyonları asit katalizörlüğünde kolayca gerçekleşebilmektedir (Şekil 1).



Şekil 1. Asit katalizörlüğündeki Schiff bazı reaksiyonu

Şekil 2 deki reaksiyon mekanizmasına göre amin grubundaki ortaklanmamış elektronların karbonil karbonuna saldırması ile oluşan aminoalkol, ortamdaki asit ile protonlanır. Böylece aminoalkoldeki zayıf çıkıcı grup olan OH grubunun protonlanmasıyla istenen su çıkışı kolaylaşır. Su çıkışıyla devam eden reaksiyon iminyum iyonundan proton koparılması ile son bulur.



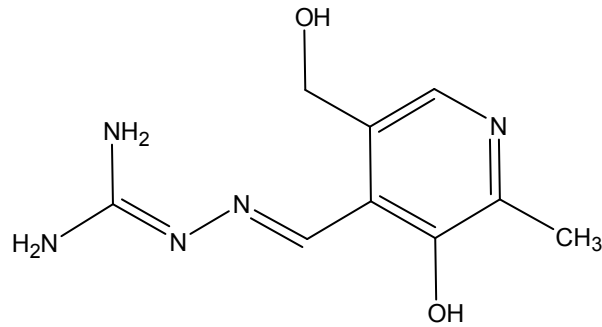
Şekil 2. Asit katalizörlü imin oluşum mekanizması

İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH' da genellikle yavaşken pH=4 ve pH=5 aralığında hızlıdır. Bu tür imin bağları bir çok biyokimyasal reaksiyonda da oluşmaktadır. Çünkü enzimler genellikle bir aldehit ya da ketonla yapılarındaki -NH₂ gruplarıyla reaksiyona girerler (Solomons Graham TW.,1996).

1.2. Schiff Bazları ve Özellikleri

Schiff bazları imin grubuna bağlı substitüentlere göre değişen bir çok özelliğe sahiptirler.

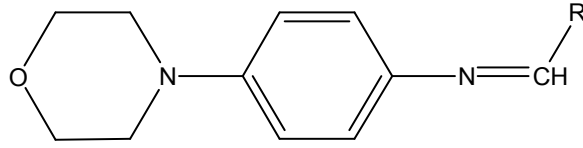
Chen A. ve çalışma arkadaşları tarafından pridoksal(vitamin B₆) ve aminoguanidinin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazının (5- Hidroksimetil- 4-(N - (diaminometilen)- hidrazonometil)- 2- metil – piridin - 3- ol), antidiabetik etkisinin aminoguanidinden daha fazla olduğunu; ayrıca yine şeker hastası (diabetik) fareler üzerinde yapılan çalışmalarda bu Schiff bazının böbrek bozukluğunu önleyici antioksidant etkisinin olduğunu tespit etmişlerdir (Chen A. et al., 2003).



5-Hidroksimetil-4-(N-(diaminometilen)-hidrazonometil)-2-metil-piridin-3-ol

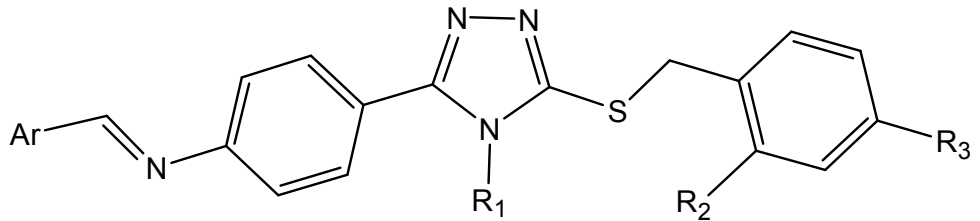
Panneerselvam P. ve çalışma arkadaşları 4-(4-aminofenil)morfolin türevi olan bazı Schiff bazlarının özellikle *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*,

Bacillus cereus , *Micrococcus luteus* , *Escherichia coli* bakterilerine karşı çok iyi derecede antimikrobiyal ve *Candida albicans* , *Aspergillus niger* mantarlarına karşı orta derecede antifungal özellikleri olduğunu tespit etmişlerdir(Panneerselvam P. et al, 2005).



R= fenil, 2-klorofenil, 3-nitrofenil, 2-hidroksifenil, 4-hidroksifenil, 4-metoksifenil, 4-hidroksi-3-metoksi fenil, 3,4 dimetoksifenil, 3,4,5- trimetoksifenil, stiren ,furan

Küçükgülzel İ. ve çalışma arkadaşları aşağıda verilen Benzilidin -(4-(5-benzilsulfanil-4H-(1,2,4) triazol – 3 - il)- fenil) - amin türevlerinin antibakteriyel , antikonvulsan ve antitüberkülotik özellikleri olduğunu ve incelenen yapıların bir çoğunun sinir sistemi üzerinde zararlı etkilerinin olmadığını bildirmişlerdir. (Küçükgülzel İ.et al,2004)



R₁: CH₃, CH₂CH=CH₂, C₆H₅, C₆H₁₁, C₆H₄CH₃ ;

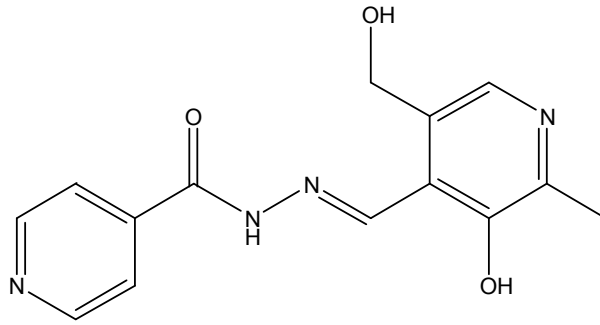
R₂: Cl,H;

R₃: Cl,H,NO₂;

Ar: C₆H₃Cl₂,C₆H₄F,C₆H₄OH,5-nitrofuril

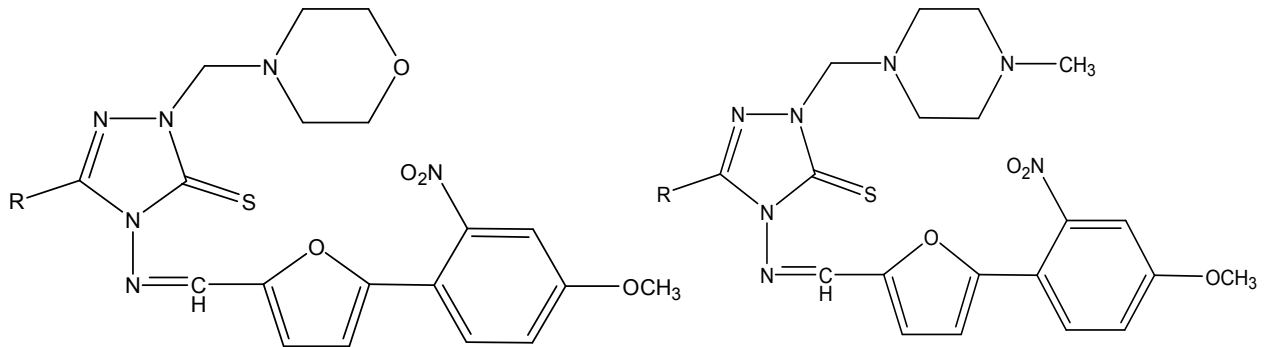
Di Virgillio F. yaptığı çalışmada ATP nin oksitlenmesinden elde edilen ve Schiff bazı türündeki yapının P2X₇ reseptörüne karşı kullanıldığını bildirmiştir. (Di Virgilio F. , 2003)

T.Simunek ve çalışma arkadaşları antikanser ilaçların yan etkisinden kaynaklanan kalp kası bozukluklarına karşı pridoksal(Vitamin B₆) ve izonikotinic asit hidrazid in Schiff bazı reaksiyonundan elde edilen piridoksal izonikotinoil hidrazon bileşiğinin kalp kası bozukluğunu önleyici etkisi olduğunu bildirmişlerdir.(Simunek T. et al, 2005)



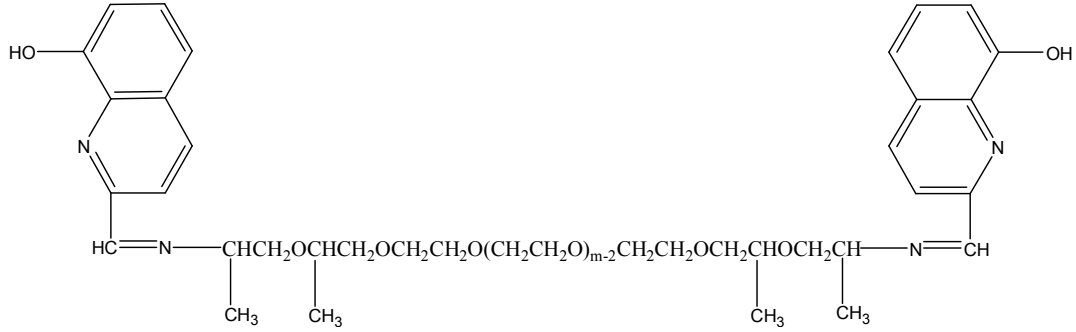
Piridoksal izonikotinoil hidrazon

Holla BS. ve çalışma arkadaşları aşağıda verilen 1,2,4 triazol türevlerinden elde edilmiş bazı Schiff bazlarının kanser önleyici etkileri olduğunu bildirmişlerdir (Holla BS. Et al, 2003).



R= H,CH₃,C₂H₅,C₃H₇, 2-ClC₆H₄-OCH₂, 2,4-Cl₂C₆H₄-OCH₂,4-Cl,3-CH₃C₆H₃-OCH₂

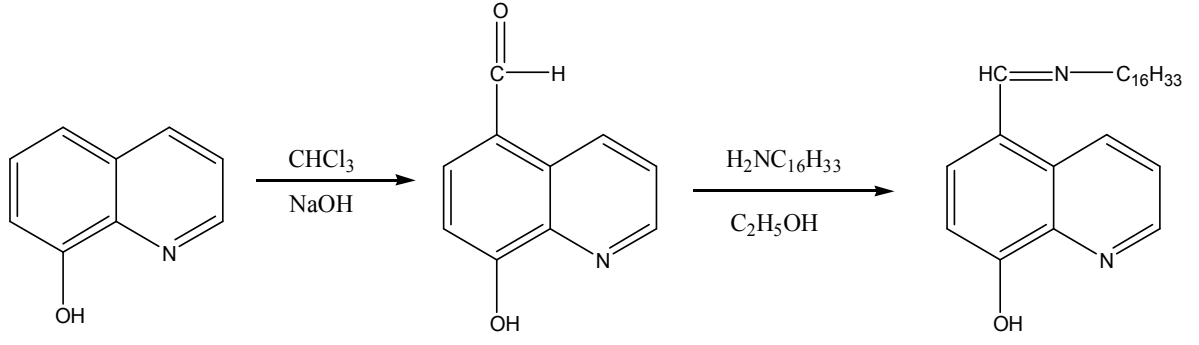
Mledenova R. ve çalışma arkadaşları aşağıda verilen 8-hidroksikinolin-2-karboksaldehit ve uçlarında amin grubu bağlı poliyeter (Jeffamin ED) reaksiyonundan elde ettikleri polimerik Schiff bazının antibakteriyel ve antifungal özelliklerinin olduğunu bildirmişlerdir (Mledenova R. et al. 2002).



Catanescu O. ve çalışma arkadaşları aromatik yapılı Schiff bazı polimerlerinin yüksek ısıya dayanıklı olduklarını ve elektronik konjugasyonun fazlalığı nedeniyle çok yüksek derecede iletken özellikleri olduğunu bildirmişlerdir (Catanescu O. et al., 2001).

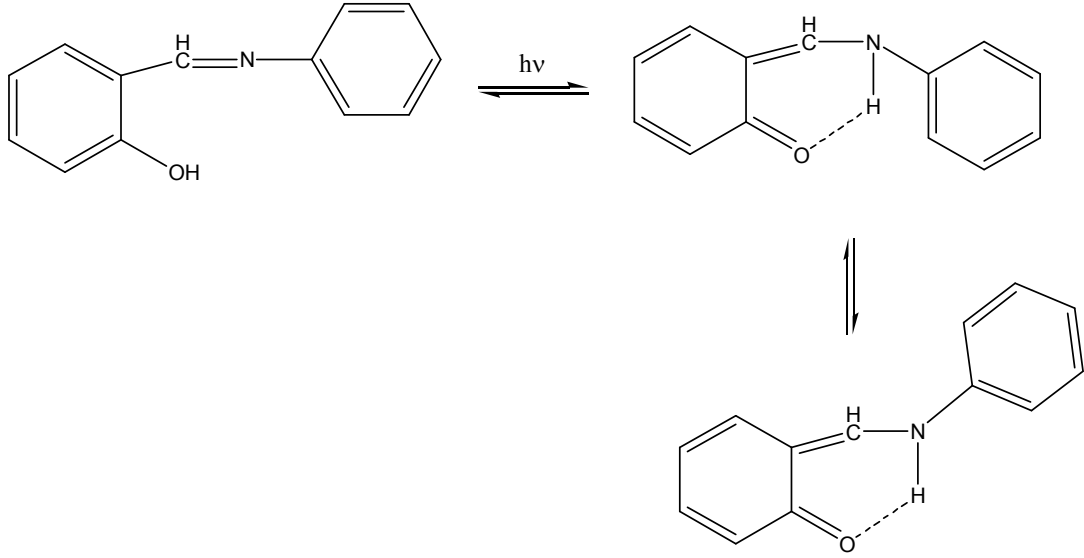
Khuhawar M.Y ve çalışma arkadaşları yüksek ısıya dayanıklı Schiff bazı polimerlerinin poliamitler gibi gaz kromatografisinde sabit faz olarak kullanıldığını bildirmişlerdir (Khuhawar M.Y. et al., 2004).

Jiang C. ve çalışma arkadaşları 8-hidroksikinolinden başlayarak hem suya hem de yağa duyarlı (amfilik) özelliğe sahip N- hegzadesil-5-iminometil-8-hidroksikinolin bileşiğini sentezlediklerini bildirmişlerdir (Şekil 3) (Jiang C. et al., 2000).



Şekil 3. N- hegzadesil-5-iminometil-8hidroksikinolin bileşiğinin sentezi

Hadjoudis E. ve çalışma arkadaşları tarafından keto-enol tautomerizmi gösterebilen Schiff bazlarının fotokromik ve termokromik yani ısı ve ışığa göre renk değiştirdiklerini bildirmişlerdir.(Şekil 4). Elektromanyetik radyasyon değişimini ortaya koyan bu durum yapıyı da değiştireceği için önemli olduğunu belirtmişlerdir (Hadjoudis E. et al, 2004).



Şekil 4. Fotokromik ve termokromik özellik gösteren 2-fenilliminometil-fenol Schiff bazı

2. SCHIFF BAZLARININ METAL KOMPLEKSLERİ

Bir merkezi atomun (M), Ligand (L) adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan bileşiklere **Koordinasyon Bileşiği** veya **Kompleks** adı verilir.

Koordinasyon bileşiminin merkezinde yer alan ve diğer yan gruplara bağlı olan atom veya iyon **Merkez Atomu** veya **Merkez İyonu** denir. Bunlar genellikle metal atomu veya katyonlarıdır. Koordinasyon bileşiminin merkezinde eksi yüklü bir iyon yer alamaz. Bilinen elektrostatik kurallara göre, eksi yükler cisimlerin çevresine doğru yayılmak zorundadır. Merkezde daima metal atomu veya tek atomlu katyonu bulunur. Bu genel gözleme aykırı çok az örnek vardır (UO_2^{+2} gibi). Yan gruplara bağlanırken elektron çifti aldıkları düşünüldüğünden merkez atomları veya iyonlarını Lewis asiti olarak düşünebiliriz.

Merkez atomuna bağlı olan nötr molekül veya anyonlara **Ligand** denir. Ligand moleküllerinde merkez atomuna bağlanan atoma **Donör** denir. Donör sözcüğü verici anlamındadır. Bağlandığı merkez atomuna elektron çifti verdiği düşünüldüğünden ligandları Lewis bazı olarak düşünebiliriz.

Ligandlarda bir veya daha çok sayıda donör atom bulunabilir. Tek donör atomlu ligandlar sadece bir atom ile merkez atomuna bağlanacaklarından böyle ligandlara **tek dişli (monodentat)** ligand denir. Bazı ligandlarda iki veya daha çok sayıda donör atom bulunur. Böyle ligandlara **iki dişli (bidentat)**, **üç dişli (tridentat)**..... çok dişli ligandlar denir. İki veya daha çok dişli ligandlara **Şelat** da denmektedir (Tunalı NK.,1996).

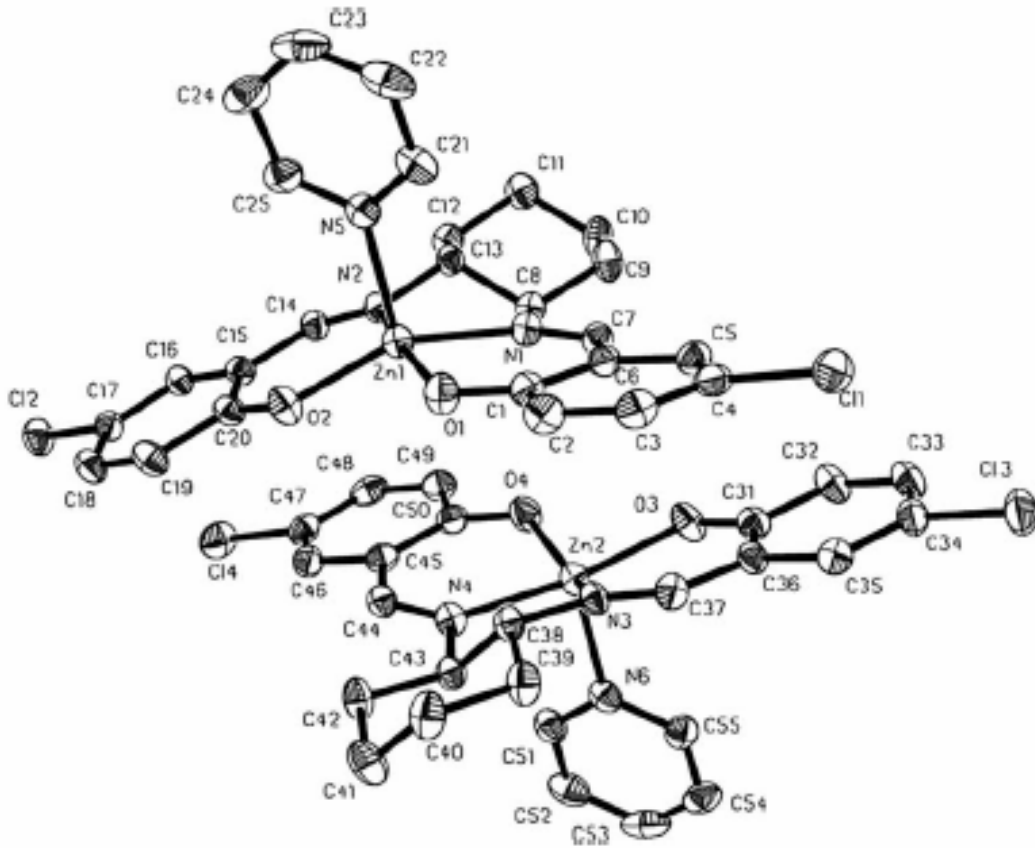
Koordinasyon bileşiklerinin sayılarının fazlalığı, manyetik ve tıbbi özellikleri nedeniyle anorganik kimyada çok önemlidir.

Schiff bazları yapılarında bulunan (C=N) grubundan dolayı potansiyel olarak ligand özelliği gösterirler. C=N grubundaki azot atomuna ait ortaklanmamış elektronlar kolayca bir metal atomuna bağlanmak için kullanılabilir. Schiff bazları koordinasyon kimyasının gelişmesinde büyük rol oynamaktadır. Elde edilen Schiff bazı komplekslerinin bir çoğu tıbbi özellik göstermekte, reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmakta ve yine Schiff bazları gibi fotokromik ve termokromik etki göstermektedirler. Metal atomu içerdikleri için manyetik yönden de sıklıkla incelenmektedir. Ayrıca Schiff bazı kompleksleri çok kararlı ve dayanıklı bileşikler

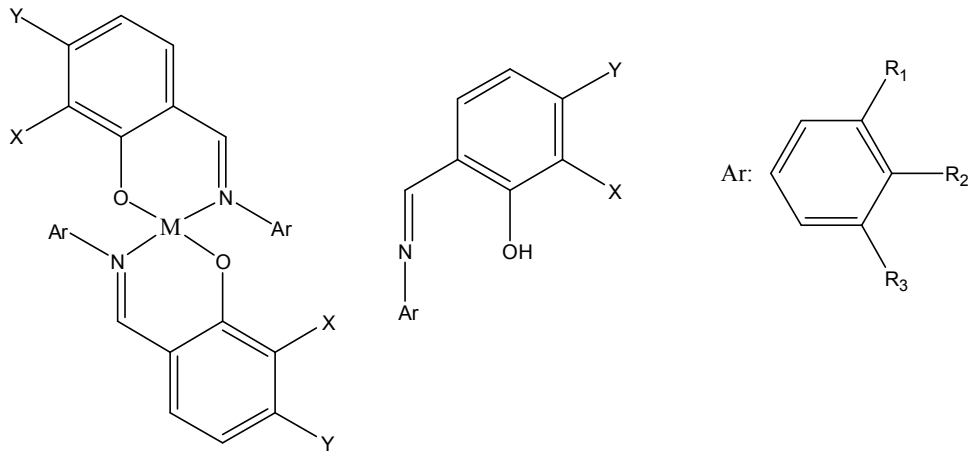
olup boya, plastik ve likit kristal endüstrisinde de kullanılmaktadır (Riberio da Silva MAV. et al.,1997).

2.1.Schiff Bazı Komplekslerinin Özellikleri

Szlyk E. ve çalışma arkadaşları tarafından Zn(II) komplekslerinin protein yapılarıyla sıkça kullanıldığını, ilaç öncüsü olduklarını,boya ve plastik endüstrisinde ve likit kristal endüstrisinde kullanıldığını bildirmiş ve optikçe aktif (1R,2R)-(-) sikloheksandiamin ile 5-klorosalisilaldehit ve 5-bromosalisilaldehit reaksiyonundan oluşan Schiff bazıyla Zn(II) komplekslerini hazırlayarak piridin/metanol kullanarak elde ettikleri kristallerin X-ray analizlerini yapmışlardır. Bu analiz sonucundan çinkonun 5 bağ yaptığı ve moleküller arasında hidrojen bağları olduğu anlaşılmıştır (Szlyk E. et al., 2005).



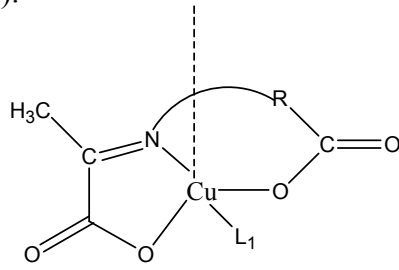
Gölcü A. ve çalışma arkadaşları tarafından aşağıdaki Schiff bazları ve Cd(II), Cu(II) kompleksleri sentezlenmiş ve bu maddelerin antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir. *B.megaterium* isimli bakteriye karşı tüm ligand ve komplekslerin etkili oldukları ve *C.tropicalis* isimli mantara da Cu(A₁)₂ kompleksi hariç tüm maddelerin etkili oldukları tespit edilmiştir (Gölcü A. et al., 2005).



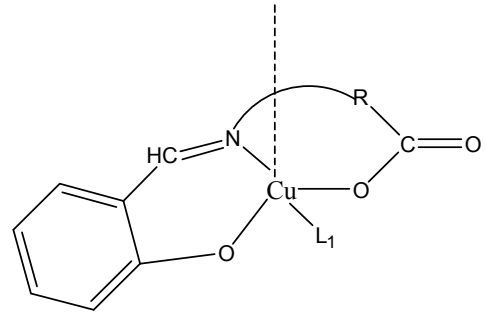
M=Cu(II) ve Cd(II)

	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
X	OH	OH	OH	OH	H
Y	OH	OH	H	H	OH
R ₁	H	C(CH ₃) ₃	H	H	C(CH ₃) ₃
R ₂	Br	OH	CH ₃	Br	OH
R ₃	H	C(CH ₃) ₃	H	H	C(CH ₃) ₃

Vanco J. ve çalışma arkadaşları tarafından salisilaldehit ile α veya β alaninin tiyöüre türevleriyle elde edilen bazı Schiff bazlarıyla Cu(II) kompleksleri hazırlanmış ve bu komplekslerin şeker hastalığına karşı etkileri araştırılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda aşağıda verilen II, III ve IV numaralı komplekslerin şeker hastalığına karşı etkili oldukları ve ayrıca antiradikal aktiflik de gösterdikleri anlaşılmıştır (Vanco J. et al., 2004).



$L_1=H_2O$, $R=-CH_2-CH_2$ (I)



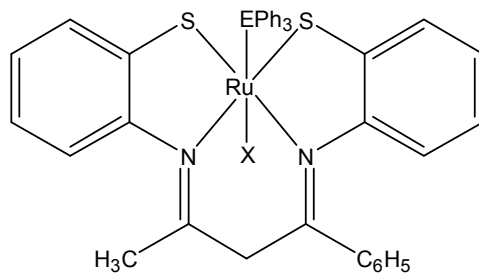
$L_1=H_2O$, $R=izo-propil$ (II)

$L_1=H_2O$, $R=-CH_2-CH_2$ (III)

$L_1=-SC(NH_2)_2$, $R=-CH_2-CH_2$ (IV)

Prabhakaran R ve çalışma arkadaşları tarafından aşağıdaki Ru kompleksleri sentezlenmiş ve bu komplekslerin *E.Coli*, *S.Aureous*, *Salmonella typhi*, *A. hydrophilia*, *V. cholorea*, *P. aeruginosa* bakterilerine karşı antibakteriyel özellikleri incelenmiştir.

Sonuç olarak bütün komplekslerin ligandan (Schiff bazı) daha fazla aktif oldukları ve özellikle 2 ve 3 nolu komplekslerin *E.coli* ve *S.aureus* bakterilerine; 1 ve 4 nolu komplekslerinde *A.hydrophilia* bakterisine karşı hayli yüksek antibakteriyel etkiye sahip oldukları tespit edilmiştir (Prabhakaran R. et al., 2004).



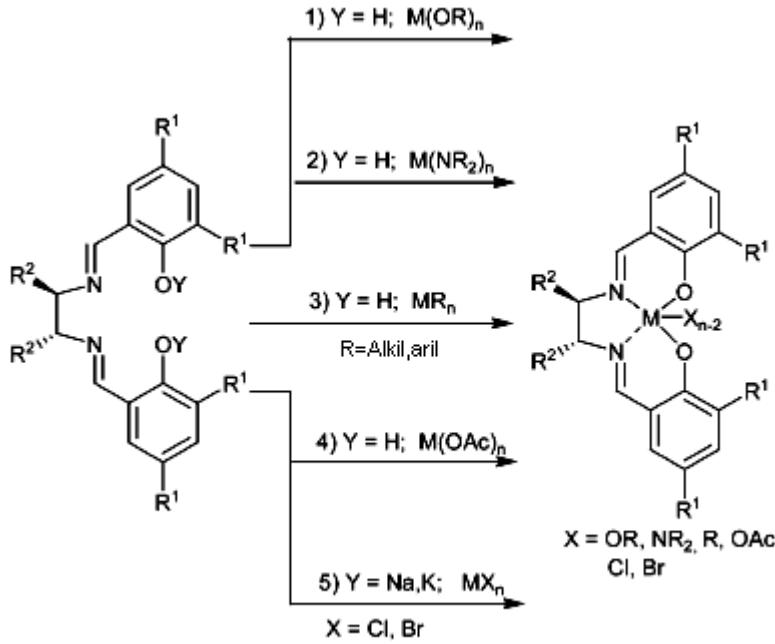
(1) $X=Cl$, $E=P$

(2) $X=Cl$, $E=As$

(3) $X=Br$, $E=As$

(4) $X=Br$, $E=P$

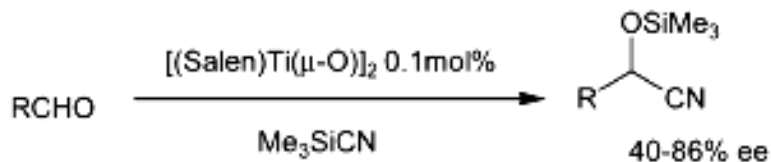
Cozzi PG. Salisil aldehitin diaminlerle reaksiyonundan elde edilen ve Salen tipi ligand olarak adlandırılan Schiff bazlarının metal komplekslerinin oluşum reaksiyonlarını gösterdikten sonra bu komplekslerin bir çok reaksiyonda katalizör olarak kullanıldığını bildirmiştir (Cozzi PG.,2004).



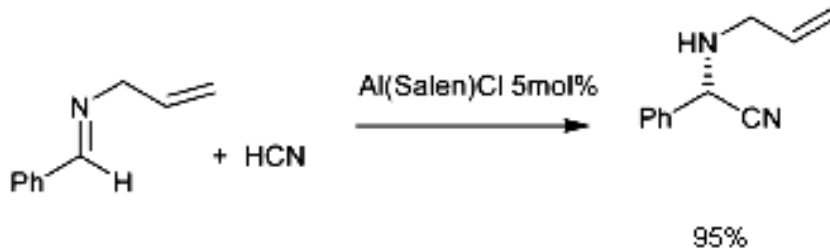
Şekil 5. Salen tipi Schiff bazlarıyla kompleks hazırlama yöntemleri

Salen tipi komplekslerin katalizör olarak kullanıldığı bazı reaksiyonlar :

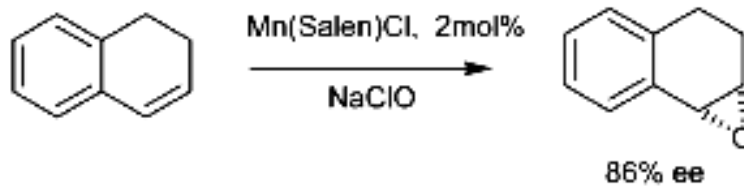
1. Ti (salen) kompleksinin katalizör olarak kullanıldığı aldehitlere SiMe₃ katılma reaksiyonu



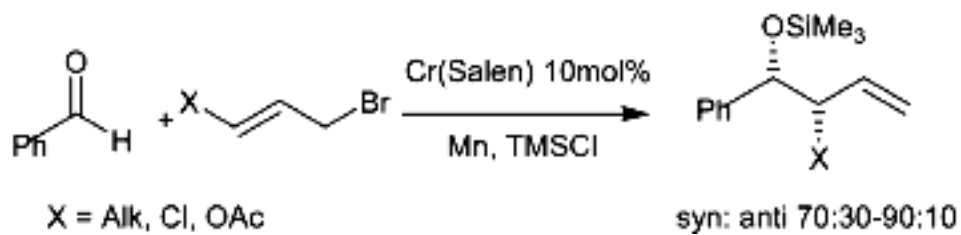
2. Al (salen) kompleksinin katalizör olarak kullanıldığı iminlere HCN katılması



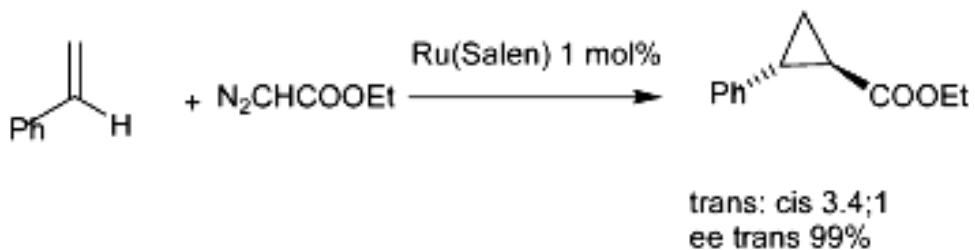
3. Mn (Salen) kompleksinin katalizör olarak kullanıldığı epoksit oluşum reaksiyonu



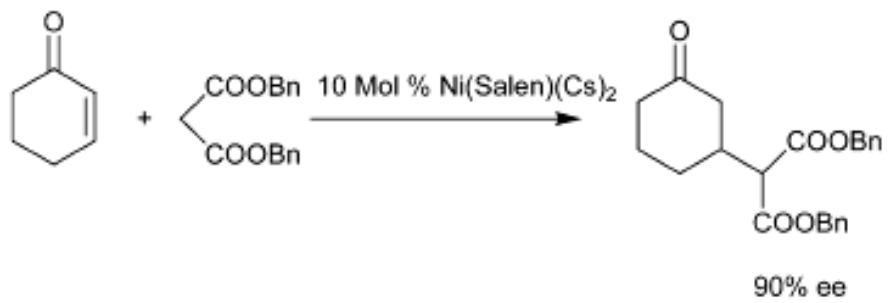
4. Cr(Salen)kompleksinin katalizör olarak kullanıldığı redoks reaksiyonu



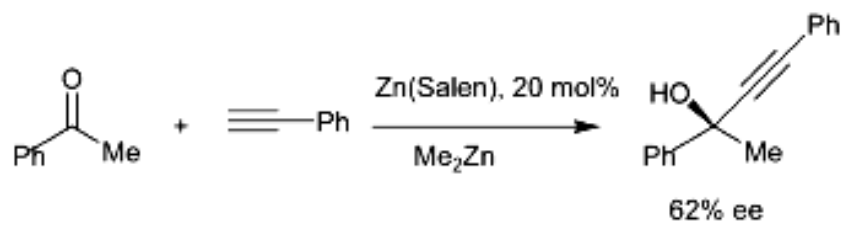
5. Ru (Salen) kompleksinin katalizör olarak kullanıldığı siklopropan oluşum reaksiyonu



6. Ni (salen) katalizörlüğünde gerçekleşen Michael katılma reaksiyonu



7. Zn (Salen) katalizörlüğünde gerçekleşen alkin katılma reaksiyonu



3. LANTANİTLER

Periyodik cetvelde IIIB grubu elementlerinin üçüncüsü olan Lantan ile başlayan ve kendisinden sonra gelen ondört tane f bloku elementinden oluşan gruba **Lantanitler** denir.

Lantanitlerin periyodik cetvelde yer almaları 1794 de J.Gadolinin günümüzde *gadolinit* olarak bilinen mineralden Yitria isimli saf olmayan Yitriumoksit bileşimini elde etmesi ile başlar. Daha sonra 1803 de Berzelius ve Klaproth ilk Ce(Cerium) bileşimini izole etmiştir. Daha sonra gelen araştırmacılar Yitria'nın Yitrium(Y), Erbiyum(Er) ve Terbium(Tb) elementlerinin oksitlerinden oluştuğunu göstermişlerdir. Mosander tarafından 1839-1843 yılları arasında lantan ve seryum oksitlerinden oluşan serit ve erbiyumoksit elde edilmiştir. Daha sonra Cleve ve Marignac 1878-1880 yılları arasında erbiyum oksitin erbiyum, holmiyum, tholyum ve yitterbiyum oksitlerinden oluştuğunu göstermişlerdir. 1907 de lutesyumun da keşfiyle bütün seri tamamlanmıştır. Lantanitler içinde Prometyum doğada bulunmayan radyoaktif bir element olup en kararlı izotopu ^{147}Pm ($t_{1/2}=2,6$ yıl) bir β yayıcısıdır ve ağır çekirdeklerin parçalanması sonucunda oluşmaktadır.

Lantanitlerde bir elementten diğerine gidildikçe atom yarıçapında önemsenmeyecek ölçüde küçülme gözlenir. Ancak lantanitler grubunun sonuna varıldığında bu küçülme önemli büyüklüklere varır. d ve f orbitalleri çekirdek yükünü etkin olarak perdelemediğinden bu orbitallerin dolmasından sonra iyon büyüklükleri önemli ölçüde azalır. Bu küçülmeye Lantanit büzülmesi denmektedir. Bunun bir sonucu olarak 2.ve 3.sıra geçiş elementlerinin atom ve iyon büyüklükleri hemen hemen aynı kalır.



r: 1,032 > 1,01 > 0,99 > 0,983 > 0,97 > 0,958 > 0,947 > 0,93 > 0,923 > 0,912 > 0,901 > 0,89 > 0,88 > 0,868 > 0,861

Lantanitlerin birbirlerinden ayrılması ve saf halde elde edilmeleri birbirine benzer özelliklerinden dolayı çok zor olmuştur. Genellikle lantanitleri birbirinden ayırmak için ayrımsal kristallendirme yöntemi kullanılmıştır. Ancak uzun süreli işlemler gerektiren bu yöntem yerine günümüzde iyon değiştiriciler kullanılmaktadır. İyon değiştirici reçineye uygun bir kompleksleşme maddesi (EDTA gibi) eklenir ve azalan atom numarasına göre uzun kolonlar kullanılarak lantanitler birbirinden ayrılır.

Geçiş metallere olduğu gibi lantanitler dizisinde de farklı elektron dizilişleri vardır. Ancak +3 değerli Lantanit iyonlarının hepsinde değerlik elektronları 4f orbitalindedir. Geçiş metallere d orbitallerindeki oktahedral alan yarıma enerjisi 200-400 kJ/mol iken lantanit iyonlarının f orbitallerindeki oktahedral alan yarıma enerjisi yaklaşık 1kJ/mol dur. Bu bakımdan +3 değerlikli lantanit iyonları ligant alanından pek fazla etkilenmezler.

Diğer elementlerin kimyasal özelliklerinde olduğu gibi lantanitler oksijen ve flor bileşiklerinde yüksek değeriğe varırken, diğer halojenlerle özellikle iyot ile yaptığı bileşiklerde düşük değeriğindedir. Örneğin metalik iletkenliğe sahip La₂ bileşiğinde +2 değeriğindedir.

Lantanitler için en kararlı değeriğ +3 olarak düşünülebilir. Ancak f alt kabuğundaki elektron dağılımının küresel olması kararlılığı etkiler. Örneğin 4f⁰ ve 4f⁷ elektron dizilişine sahip Ce⁺⁴ ve Tb⁺⁴ kararlıdır ve +4 değeriğlikli lantanit iyonlarına göre daha güç indirgenirler. Aynı nedenle Eu⁺² (4f⁰) ve Yb⁺² (4f¹⁴), +2 değeriğlikli lantanitlere göre daha güç yükseltgenirler.

Lantanitler koordinasyon sayısı 6 dan büyük (genellikle 8-9) bileşikler oluştururlar. Kullanılan lantanitin iyon yarıçapına göre koordinasyon sayısı değeriğir. İyon yarıçapı azaldıkça koordinasyon sayısı da azalır.

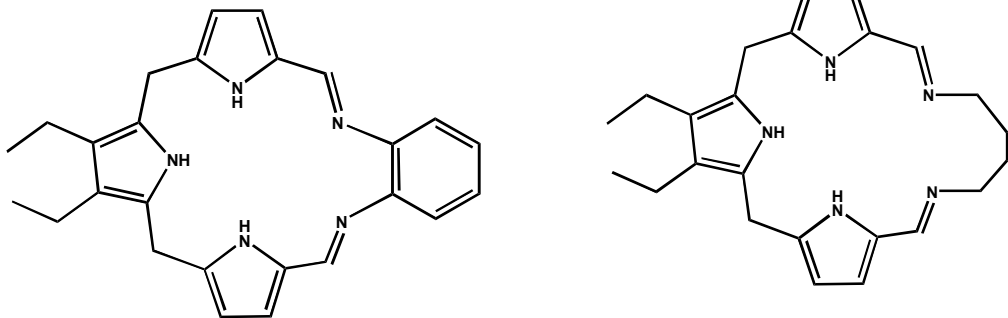
Lantanitler endüstride, renkli televizyonların tüplerinde, tıpta MRI (manyetik rezonans gözlenmesinde), lazer çalışmalarında da Neodmiyum (Nd) sıkça kullanılır.

Lantanitlerin makrosiklik kompleksleri radyasyon ile bağışıklık sisteminin tedavisinde, pozitron emisyon tomografisinde, manyetik rezonans gözlemlenmesinde (MRI) , protein ve biyolojik maddelerin relaksasyon ve NMR(Nükleer Magnetik Rezonans) tekniğinde kaydırma reaktifi olarak kullanılmaktadır. Luminesans özellikteki lantanit kompleksleri bağışıklık sistemi üzerindeki çalışmalarda yer bulur (Alexander V,1995).

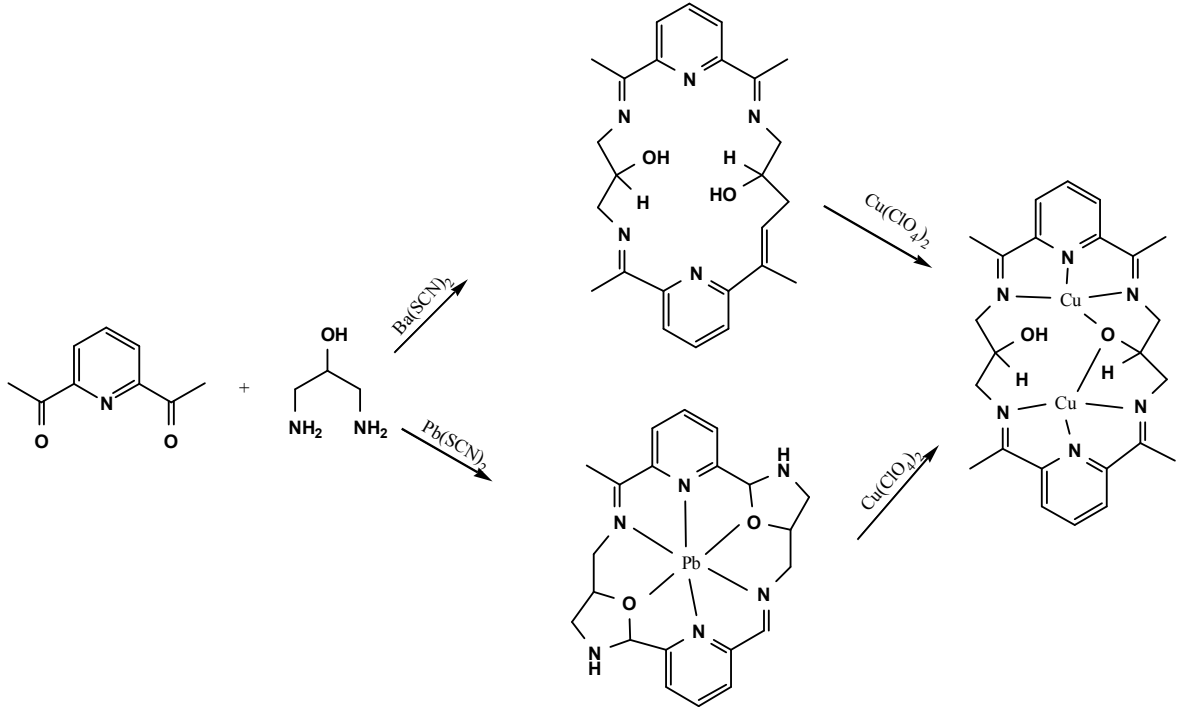
3.1.Metallerin Templeyt Reaksiyonlarda Kullanılması

Makrohalkalı ligandların metal kompleksleri, ligand sentezlendikten sonra metal ile kompleks oluşturulması ile elde edilebilir. Ancak bu yöntemin bazı dezavantajları vardır. Makrohalkalı yapıların sentezinde verimin düşüklüğü, yan reaksiyonların çokluğu ve polimerleşme gibi sorunlarla karşılaşılabilir. Bu sorunları aşmak için halka kapatılması aşamasında aşırı seyreltme gibi yöntemler uygulanabilmektedir. En etkili yöntemlerden birisi de halkalaşma aşamasında reaksiyon ortamında metal iyonunun bulunmasıdır. Metal iyonu reaksiyonun yönlendirilmesinde çok önemli rol oynar ve bu etkide metal templeyt etkisi olarak adlandırılır (metal template effect). Reaksiyon ortamındaki metal, polimerik ürün yerine halkalı ürün oluşmasında ve oluşan makrohalkalı bileşiğin kararlılığının artırılmasında etkilidir. Kullanılan metale göre ürünler değişebilmektedir. Metal iyonunun büyüklüğü oluşan üründe etkilemektedir. Bu tür reaksiyonlar genellikle istenilen kompleksin de tatmin edici bir saflıkta elde edilmesine olanak sağlar. Örneğin :

Sesler ve arkadaşları aşağıda verilen pirol içeren makrohalkalı yapıları reaksiyon ortamına ekledikleri $BaCO_3$ üzerinden gerçekleştirmeye çalışmışlar ve başarısız olmuşlardır. Ortama UO_2^{+2} ve Pb^{+2} nin eklenmesiyle bu ürünleri daha yüksek verimle elde etmişlerdir (Sesler JL. et al., 1987).

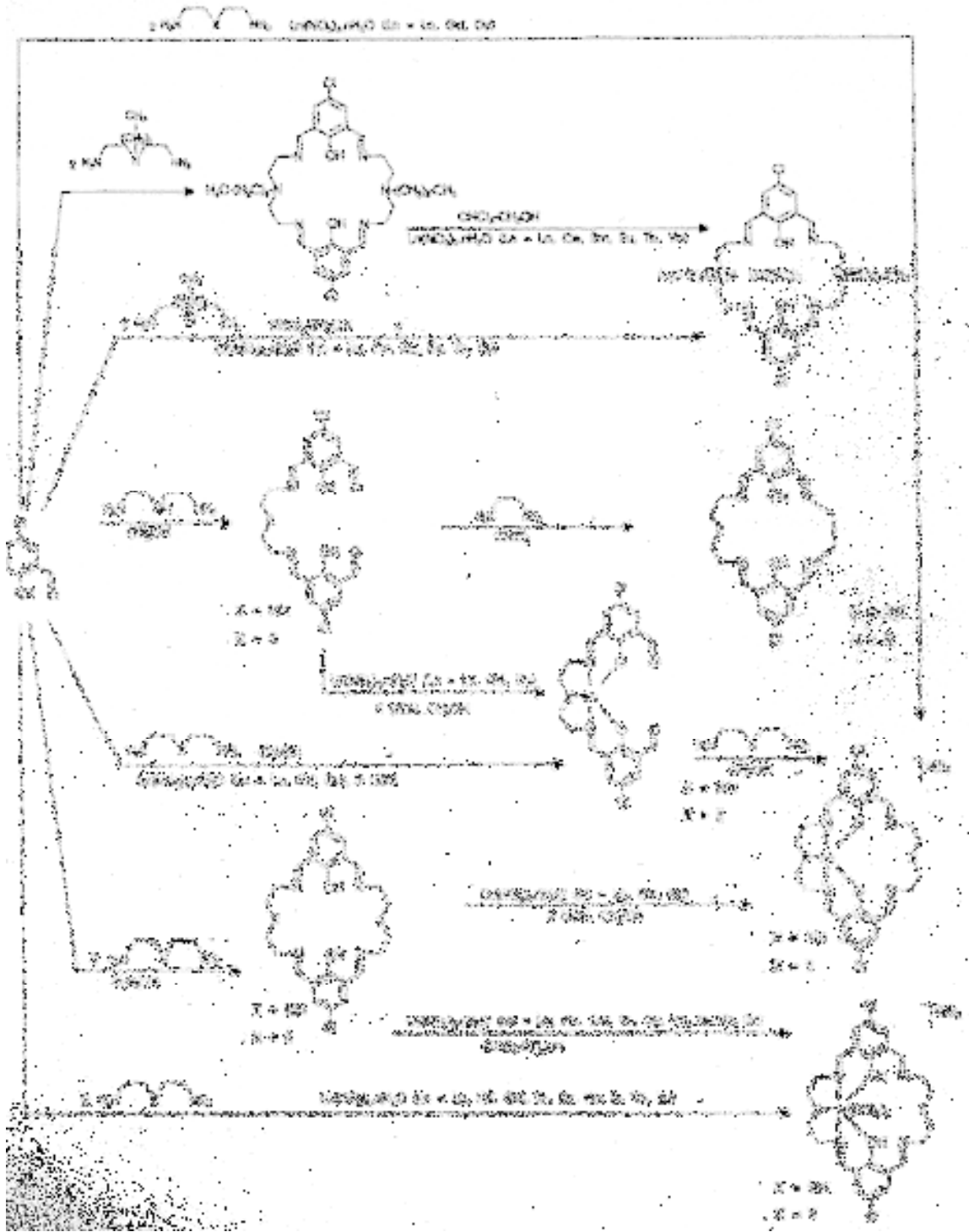


Yine Bailey ve Adams yaptıkları çalışmalarda aynı reaktiflerin, iyon yarıçapı büyük Ba^{+2} iyonu ve iyon yarıçapı küçük Pb^{+2} iyonu ile birbirinden farklı ürünler (Şekil 6) verdiğini ortaya koymuşlardır (Bailey NA. et al, 1983; Adams H. et al, 1987).



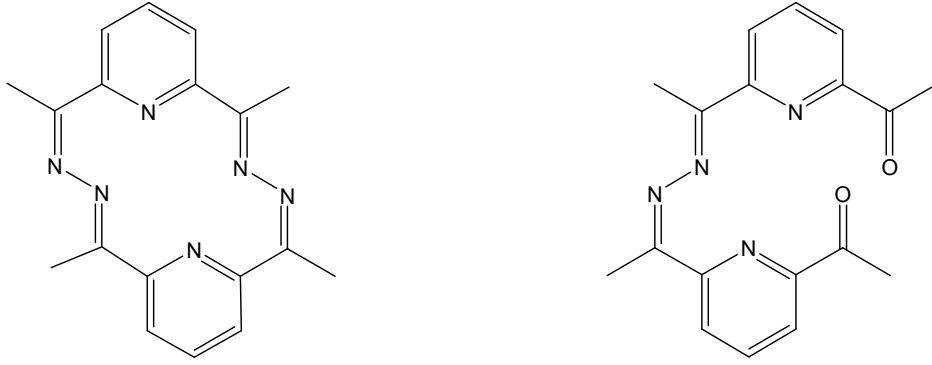
Şekil 6. Templeyt sentezlerde metalin iyon yarıçapının değişimiyle ürünlerin değiştiğini gösteren reaksiyonlar

Lantanitler de templeyt sentezlerde sıkça kullanılmaktadır. Şekil 7 de hem templeyt hem de ligand sentezinden sonra gerçekleştirilen kompleks oluşumu 2,6 diformilfenolün poliaminlerle olan bazı reaksiyonları üzerinden örneklenmiştir. (Alexander V,1995).



Şekil 7. 2,6 diformilfenolün poliaminlerle olan bazı reaksiyonları

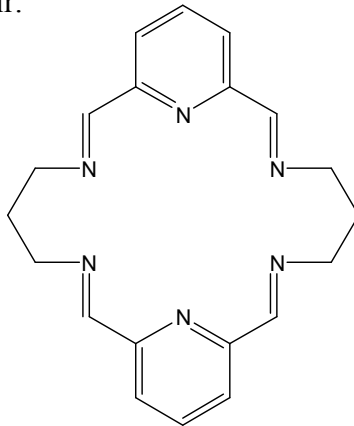
Radecka-Paryzek W. yaptığı çalışmada 2,6-diasetilpiridin, hidrazin ve Tb^{+3} , Dy^{+3} , Ho^{+3} , Er^{+3} , Tm^{+3} , Yb^{+3} ve Lu^{+3} ile gerçekleştirdiği templeyt sentezlerde aşağıda verilen makrohalkalı bileşiğin komplekslerini elde etmişlerdir. Yine aynı çalışmada metal olarak La^{+3} ve Ce^{+3} kullanıldığında ise halkalı olmayan ligand kompleksi oluşmuştur. (Radecka-Paryzek W. , 1981).



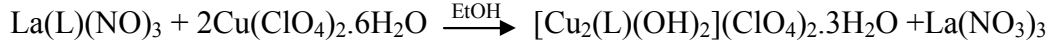
3.1.1. Lantanitlerin metal değiştirme reaksiyonlarında kullanımı

Çok büyük Schiff bazlarıyla geçiş metallerinin templeyt sentezi her zaman kompleks vermeyebilir. Bu durum geçiş metallerinin doğasından kaynaklanmaktadır. Bu tür durumlarda önce daha büyük metallerle (lantanit ve aktinitlerle) templeyt sentezle kompleks eldesi daha sonra da metalin değiştirilmesi ile yeni kompleks oluşumu sağlanabilir.

Abid K.K ve arkadaşları tarafından aşağıdaki ligandla La kompleksi hazırlanmış ve oluşan kompleks Cu^{+2} ile reaksiyona sokularak Lantan elementi ile 2 adet bakırın yer değiştirmesi sağlanmıştır.

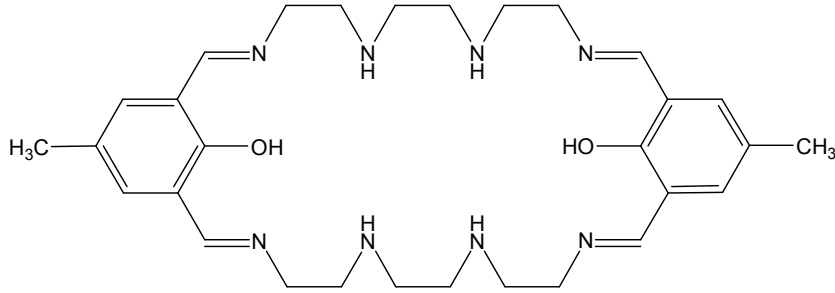


Ligand L ise gösterildiğinde bu yer değiştirme reaksiyonu aşağıdaki şekilde gösterilebilir. [Abid KK. et al.,1984]



3.2.Dinükleer Lantanit kompleksleri

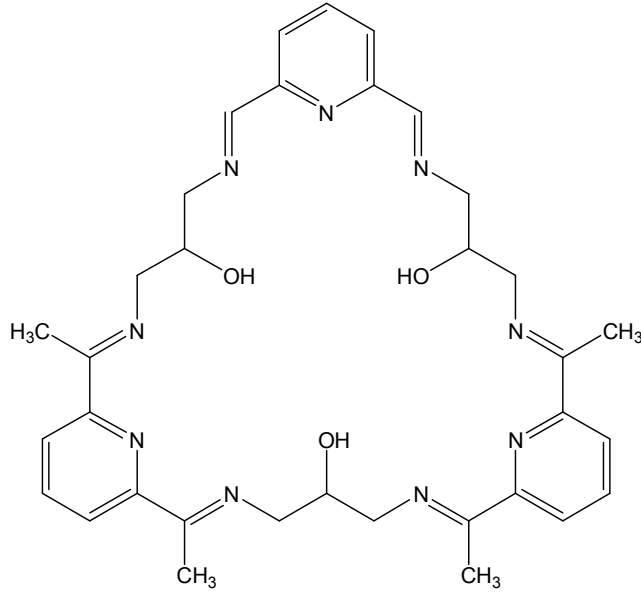
İki adet lantanit içeren ilk kompleks 1986 da Kahwa ve arkadaşları tarafından aşağıdaki ligand kullanılarak elde edilmiştir.



Sentezleme aşamasında reaksiyon ortamına lantanitlerin nitrat tuzları eklenerek $[\text{Ln}_2(\text{L})(\text{NO}_3)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0$ veya 2) ve $[\text{Ln}_2(\text{L})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{4-x}]$ ($x=2$ veya 3) kompleksleri elde edilmiştir. X-Ray çalışmalarıyla Lantanitlerin kristal içerisinde homojen olarak dağıldığını göstermişlerdir (Kahwa IA. et al.,1986).

3.3.Trinükleer Lantanit kompleksleri

1988 yılında Fenton ve arkadaşları tarafından aşağıdaki ligandla üç adet lantanit içeren $\text{La}_3(\text{L})(\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ kompleksi sentezlenmiştir.[Fenton DE. et al., 1988] Aynı ligandla Aspinall ve arkadaşları 1993 de $[\text{Ln}_3(\text{L})(\text{OH})(\text{NCS})_5] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La,Pr,Eu}$ veya Gd) komplekslerini sentezlemişlerdir. Kullanılan metalin iyonik yarıçapı azaldığında reaksiyon veriminin düştüğü görülmüştür (Aspinall CH. et al.,1993).



3.4. Lantanit komplekslerinin termal kararlılıkları

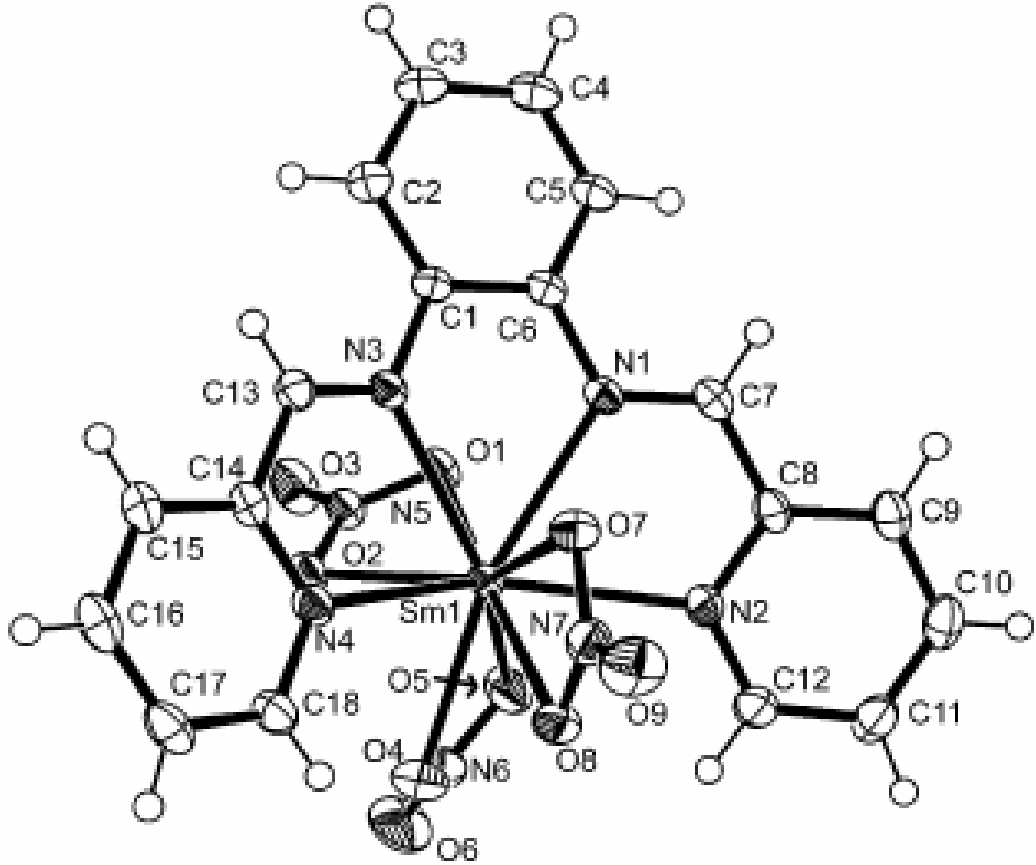
Lantanitlerin Schiff bazı kompleksleri çok yüksek termal kararlılığa sahiptir. Eğer kompleks yapılarında su varsa bu suyun 60⁰C nin altında yapıdan uzaklaştığı tespit edilmiştir. Ancak susuz olan ürün tekrar atmosferden su alabilir. Diasetat içeren kompleksler de 180-220⁰C arasında asetat kaybedebileceği ve kalan katyonun kararlılığını 240-260⁰C aralığına kadar koruyabildiği bildirilmiştir (De Cola L., 1986). Eğer kompleksler kristal yapılarında çözücü içeriyorlarsa, çözücünün cinsine bağlı olarak yapıdan 150⁰C ye kadar uzaklaştırılabileceği tespit edilmiştir (Aspinall CH. et al.,1993).

3.5.Lantanit komplekslerinin yapısal özellikleri

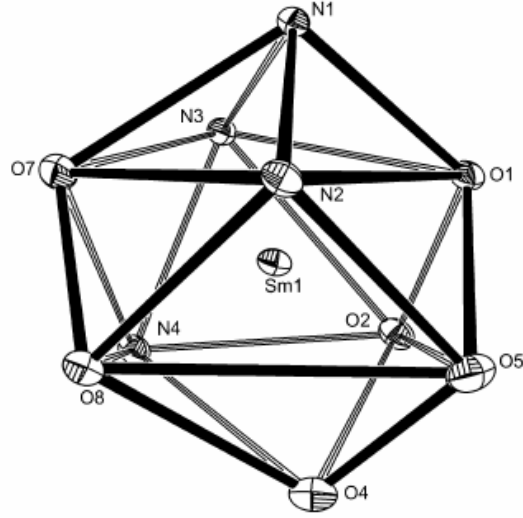
Lantanitlerin 6 dan büyük (8-12) koordinasyona sahip olmaları iyonik yarıçaplarının büyük olmaları ve 4f-5f orbitallerinin kristal alan etkilerinin düşüklüğüyle açıklanabilir. Lantanitlerin 4f orbitalleri 5s ve 5p elektronları tarafından perdelenir ve lantanit serisi boyunca orbitallerde büzülme gözlenir (lantanit büzülmesi). Ayrıca bir periyotta iyonik yarıçap atom numarası arttıkça azalır. Çok büyük iyonik yarıçapa sahip olmaları ve metal-ligand arasındaki bağların iyonik karakterlerinin

yüksek olması koordinasyon sayısının artmasına sebep olduğu bildirilmiştir (Hart FA.,1987).

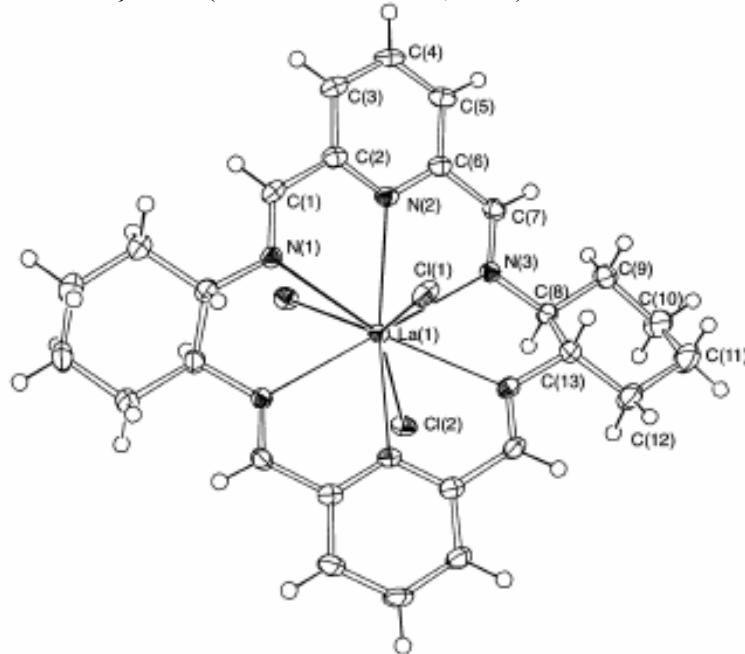
Tsiouri M., ve çalışma arkadaşları N,N'-bis(piridin-2-ilmetilen) benzen-1,2-diamin Schiff bazı ile $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$; $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$; $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ in direkt reaksiyonu sonucunda aşağıda örneği verilen 10 koordinasyona sahip kompleksler elde etmişlerdir. Kullanılan ligandı L ile gösterecek olursak Lantan ile koordinasyon küresi içine girmiş bir hidrat suyu içeren $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{L}]$ kompleksi, diğer metallerle de $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{L}]$ ($\text{Ln}=\text{Sm},\text{Gd},\text{Pr}$) kapalı formülüne sahip kompleksleri elde etmişlerdir. Lantan kompleksi iyonik yarıçapından dolayı su veya çözücü moleküllerini koordinasyon küresine alabilmektedir. Samaryum kompleksinin yapısı X-Ray ile aydınlatılmıştır.



X-Ray gösteriminden anlaşılacağı üzere tris (nitrat,O,O') { N,N'-bis(piridin-2-iletillen) benzen-1,2-diamin} Samaryum (III) kompleksi ligand da bulunan 4 azot atomu ve 3 mol NO₃ de bulunan toplam 6 oksijen atomu ile (her bir nitrat molekülüyle bidentat) olmak üzere toplam 10 koordinasyona sahip bir yapıdadır. Koordinasyon polyhedronu bicapped kare prizma ile daha iyi gösterilebilmiştir. Ayrıca elde edilen komplekslerin 350⁰C ye kadar dayanıklı olduklarını bildirmişlerdir (Tsiouri M. et al, 2002).



Likowski J. ve arkadaşları trans-1,2-diaminosikloheksan ve 2,6-diformilpiridine ile elde ettikleri makro halkalı Schiff bazıyla La(III), Ce(III), Pr(III) ve Eu(III) komplekslerini hazırlamışlar ve aşağıda verilen 9 koordinasyona sahip kompleksler elde etmişlerdir (Likowski J. et al ,2002).



3.6.Lantanit Komplekslerinin Tıpta Kullanımı

Tıpta teşhis koyabilmek için görüntüleme (imaging) sıkça kullanılan bir yöntemdir. Özellikle MR temel prensip olarak kimyadaki spektroskopiye çok benzer. Kimyadaki tanıma göre bir kaynaktan örneğe gönderilen radyasyon bir örnekle karşılaştığında absorblanır ve bu absorblanan miktar bir detektör tarafından tespit edilir. Tıpta kullanılan örnek insan vücududur. İnsan vücudunda bulunan doku boşluklarına kontrast sağlayıcı ancak insana zararı olmayan ilaçlar verilerek dokuların gözlenmesi sağlanır. Bu maddelerin dokuda bulunduğu ve bulunmadığı yerlerdeki hareketlerinin gözlenmesi ile teşhis yapılmaya çalışılır.

Lantanitler özellikle manyetik rezonans gözlemeleme (MRI) maddesi olarak tıpta yer bulur. NMR gözlemeleme tomografik bir teknik olup dokunun 3 boyutlu ve parçalar halinde gözlemeleme sağlar. Pratikte tıbbi gözlemeleme protonlarla sınırlıdır çünkü en duyarlı ve en çok bulunan çekirdek protonlardır. Özellikle su protonları insan vücudunda en çok bulunan protonlardır. Protonların manyetik alanda uyarıldıktan sonra tekrar temel durumlarına dönerler yani gevşerler. Bu durum örneğe gönderilen radyasyonun şiddetini etkiler. Ancak kanın hareketi bu durumun gözlenmesini zorlaştırır. Bu yüzden daha yeni maddelere ihtiyaç duyulmuştur. Bu tür maddelere MRI kontrast maddeler denmektedir. Bu maddeler normal ve hasta dokularda farklı görüntüler verirler. Bu özellikleri ile organ fonksiyonlarına ve kan akışının izlenmesinde de kullanılırlar. MRI kontrast maddeler paramanyetik özellikte olup dokuların farklı yerlerine yerleşip dokulardaki su protonlarının gevşeme hızlarını değiştirerek kontrastı artırır.

Özellikle Gd^{+3} çok yüksek olan manyetik momenti ($\mu=63$), uzun süreli elektron spin gevşeme süresi ve çok büyük gevşemeye ($f=20$ MHz) sahip olmaları nedeniyle MRI maddesi olarak kullanılabilir. Yapısında su içeren Gd kompleksleri en yüksek gevşemeye (relaxivity) sahiptirler. Koordinasyon küresinin içinde yer alan su Gd^{+3} iyonuna çok yakındır (3.1 Å). Bu durum Gd-O bağıyla birlikte su protonlarının yerleşimi için önemlidir. Koordine olmuş suyun protonlarının gevşeme süresi koordine olmamışlara göre 10^6 kat azalır.

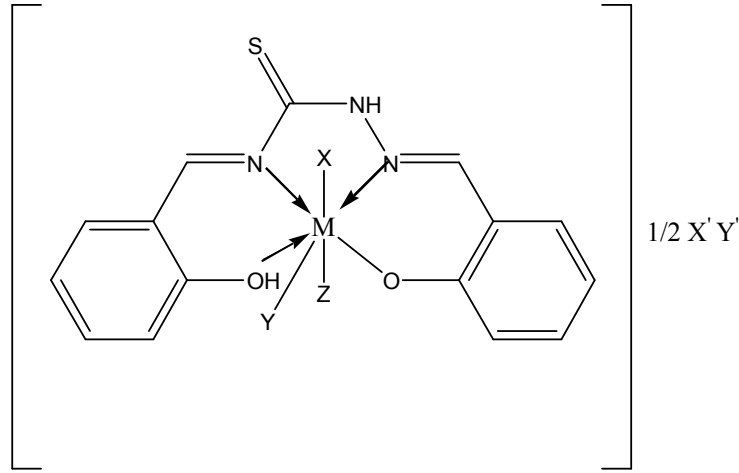
Kontrast maddelerde aranan bazı özellikler; suda çözünürlük, yüksek derecede su proton gevşemesine sahip olması, vücutta iyi derecede dağılması, metal iyonunu kaybetmeye dirençli olması, canlı vücudunda çok az tolere edilmesidir.

Temel olarak Gd^{+3} komplekslerinin kontrast maddesi olarak kullanılabilmesi için iki özellik aranır.

- 1.Yüksek derecede termodinamik ve kinetik kararlılığa sahip olmaları
2. En az 1 adet su molekülünün koordinasyon küresi içinde yer alması.

Dietilentriaminpentaasetik asit(DTPA) ile Gadolinyumun anyonik (-2 yüklü) kompleksi insan vücudunda da kullanılabilen bir kontrast maddesidir (Alexander V,1995; Lauffer RB,1987).

Lantanit komplekslerinin antibakteriyel özellikleriyle ilgili olarak Z.H.Abd El Wahab ve çalışma arkadaşları bis salisitiyosemikarbazid Schiff bazı ile hazırladıkları Co(II), $UO_2(VI)$ ve Ce(III) komplekslerinin antibakteriyel özelliklerini incelemişler ve Septarine ve Cefoboid isimli antibiyotiklerin etkinlikleriyle karşılaştırmışlardır. Ligand ve komplekslerin karşılaştırılan antibiyotiklerden daha iyi antibakteriyel özellikte olduğunu göstermişlerdir. Ce(III) kompleksinin *S.aureus* bakterisine karşı ligandan daha etkin olduğunu ancak *B.Subtilis*, *P.Aeruginosa*, ve *E.Coli* bakterilerine karşı ligandan daha az etkin olduğu tespit edilmiştir (Abd El-Wahab ZH. et al., 2004).



$M = Co^{+2}$, $X = Cl$, $Y = H_2O$, $Z = X' = Y' = -$

$M = Ce^{+3}$, $X = Y = NO_3$, $Z = X' = H_2O$, $Y = -$

$M = UO_2^{+6}$, $X = Y = X' = H_2O$, $Z = -$, $Y' = NO_3$

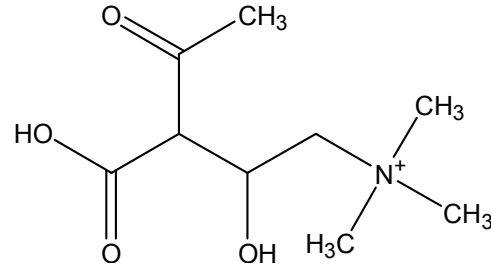
Şekil 8. Antibakteriyel özellikleri incelenen bazı bis salisiitiyosemikarbazid schiff bazı metal kompleksleri

3.7. Lantanit Komplekslerinin Spektroskopide Kullanılmaları

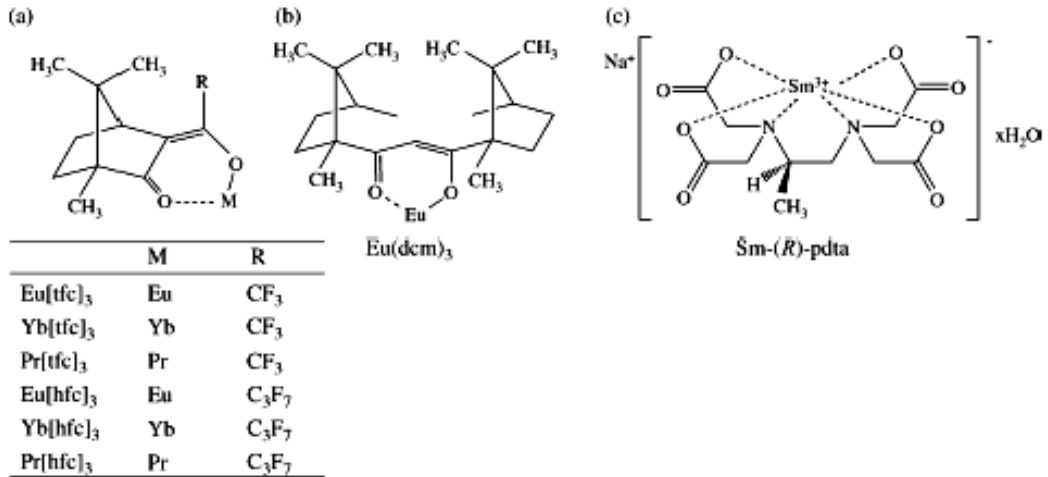
Bir bileşiğin NMR spektrumu ne kadar karmaşık ise analizi de o kadar güçtür. Spektrum analizinin kolay yapılabilmesi için spektrumun basite indirgenmesi gerekir. Bu basite indirgemedede kaydırıcı reaktiflerin kullanılması sıkça başvurulan yöntemlerdendir.

Bir metal ile kompleks yapabilecek gruplar (N,O...vb) içeren herhangi bir organik bileşiğin 1H -NMR spektrumu paramanyetik tuzların varlığında alınırsa protonların kimyasal kayma değerlerinin beklenen değerlerden saptığı gözlenir. Örneğin dar bir bölgede (2.0 ile 3. ppm arası) görülen pikler daha geniş bir alana yayılır ve yorumlanması kolaylaşır. Bugüne kadar yapılan çalışmalardan lantanit bileşiklerinin etkili olduğu ve en iyi sonuçların Eu(III) ve Yb(III) tuzlarıyla elde edildiği bilinmektedir. (Balcı M.,)

Miyuki Kagawa ve çalışma arkadaşları enantiyomerlerin birbirlerinden farklı özellikler gösterebildiklerini belirttikten sonra ilaçlardaki farklı enantiyomerlerden kaynaklanan safsızlığın tespiti için Lantanit komplekslerinin kullanılabileceğini söylemişler ve bunun için aşağıda formülü verilen asetil-L –karnitin klorür ile bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada farklı lantanit kompleksleri kullanılarak asetil-L karnitin klorür içinde bulunan D enantiyomerinin miktarını tespit etmeye çalışmışlar ve özellikle Pr(III) kompleksiyle çok başarılı sonuçlar elde edilmiştir.



Asetil-L- karnitin



Şekil 9. Asetil-L- karnitin içindeki D enantiyomerinin miktarını tespit için NMR kaydırma reaktifi olarak kullanılan bazı Lantanit kompleksleri

4. KUANTUM KİMYASAL YÖNTEMLER

Kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri Schrödinger denkleminin çözümüne dayanır.

$$H\psi = E\psi$$

Ancak, en küçük sistemlerin dışında Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Dolayısıyla problemler çeşitli yaklaşımlar ile çözülmeye çalışılır. Elektronik yapı yöntemleri, denklemin çözümü için kullanılan değişik matematiksel yaklaşımlarla tanımlanırlar.

4.1. Moleküler Mekanik Yöntem

Bir molekül yarı deneysel metodlar kullanılamıyacak kadar büyük ise çözüm için Moleküler Mekanik Yöntemi kullanılabilir. Bu metotta, bir bileşiğin toplam enerjisinin bulunması için, dalga fonksiyonunun bilgisayarla hesaplanmasına gerek kalmadan, basit cebirsel açılımlar kullanır (Hinchliffe, 1997). Enerji açılımı, bağ gerilmesi, açı, dönü, hidrojen bağı gibi moleküller arası kuvvetlerle ilgili enerjiyi tanımlamak için harmonik osilatör denklemleri gibi klasik basit denklemlerden oluşur. Bu denklemlerdeki sabitlerin tümü deneysel verilerden veya *ab initio* hesaplamalarından elde edilmelidir.

Moleküler mekaniğin avantajı, çok büyük moleküllerin modelleştirilmesine olanak sağlayabilmesidir. Dezavantajı ise bazı kimyasal özellikleri örneğin uyarılmış elektronik durumlarla ilgili hesaplamaları içermemesidir.

4.2. Yarı Deneysel Moleküler Orbital Yöntemleri

MOPAC, HyperChem ve Gaussian gibi programların içinde yer alan AM1, MNDO, MINDO, PM3 gibi, "Yarı deneysel Yöntemler" de hesaplamaları basitleştirmek için deneysel bilgilerden elde edilen parametreler kullanılır. İncelenen sistem tipi için uygun parametreler bulunduğunda, Schrödinger denkleminin yaklaşık bir çözümü yapılır.

Hesaplamalarda yapılan yaklaşımlar sonucu doğacak hataları düzeltmek ve elde edilen sonucun deneysel sonuçlarla mümkün olduğunca uyuşması için, hesaplama değerleri parametrize edilir.

Yarı deneysel Moleküler Orbital (MO) yöntemlerinde *ab initio* yöntemlerden farklı olarak, Fock matriksini oluşturan iki elektron integrallerinin büyük bir kısmı ihmal edilir (Hincliffe, 1997). Hesaplamalarda sadece valans elektronları dikkate alınır ve temel fonksiyonlar Slater tipi orbitallerle tanımlanır. Bu metodlar çok büyük moleküllere uygulanır, genellikle büyük sistemlerde *ab initio* veya DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teori) optimizasyonları için başlangıç yapıyı oluşturmada kullanılır. Bir molekülün, moleküler orbitalleri, atomik yükleri ve titreşim modları gibi kalitatif bilgilerini elde etmekte ve ayrıca konformasyon ve süstitüent etkilerinde enerjinin öngörülmesinde kullanılabilir (Frisch, et.al., 2000). Kristal yapıların incelenmesinde deneysel X-Ray yapılarına uyumlu geometriler elde edilmesinde ve yapı-aktivite ilişkilerinin incelenmesinde kullanılabilir (Yenikaya C. and Ogretir C., 2005, Yenikaya C. et al , in press).

4.3 *Ab initio* Moleküler Orbital Yöntemleri

Ab initio terimi latin kökenli olup "*Başlangıçtan Beri*" anlamındadır. Schrödinger denkleminin yazılarak çözülmesine dayanır. Bu hesaplamalar, deneysel parametre içermeyen doğrudan teorik prensiplerden türetilmiştir (Hinchliffe, 1997).

Ab initio hesaplamaların en yaygın tipi, Hartree Fock hesaplamaları diye adlandırılan merkezi alan yaklaşıklığıdır. Bu yaklaşıtırmada, Coulomb elektron-elektron itmesi başlangıçta hesaplamalara özellikle alınmaz. Bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılmaktadır. *Ab initio* hesaplamaları varyasyonel bir hesaplama türüdür. Bu nedenle hesaplanan yaklaşık enerji değeri, gerçek enerji değerine eşit veya gerçek enerji değerinden daha büyüktür. HF hesaplamalarında ikinci yaklaşıtırma, dalga fonksiyonun, tek elektronlu sistemler için hesaplanmış fonksiyonlarla, tanımlanma zorunluluğudur.

En sık kullanılan fonksiyonlar, Slater tipi orbitaller veya Gaussian tipi orbitallerin lineer kombinasyonudur (doğrusal toplamı). Dalga fonksiyonu, atomik orbitallerin lineer kombinasyonlarından (doğrusal toplamı) veya daha sık olarak kullanılan temel fonksiyonların lineer kombinasyonlarından (doğrusal toplamı) oluşturulmuştur. Bu yaklaşıtırmalar nedeniyle çoğu HF hesaplamaları HF limitinden daha büyük bir enerji değeri verir. *Ab initio* hesaplamalarında kullanılan temel fonksiyonlar STO-3G veya 6-31G** gibi kısaltmalarla gösterilir.

Birçok *ab initio* hesaplamaları, HF hesaplamalarıyla başlar, daha sonra korelasyon olarak adlandırılan elektron-elektron itmesini hesaba katan düzeltmelerle devam eder. Bu korelasyon metodlarının bazıları, Møller-Plesset Pertürbasyon Teori (MP_n, n burada düzeltme derecesidir), Genelleştirilmiş Valans Bağ (GVB) metodu, Coupled Cluster Teorisi (CC) dir. Bu metodların hepsi düzeltme hesaplarını içerir.

Yarı deneysel ve *ab initio* yöntemler, hesaplama süresi ve sonucun kesinliği ölçütleri ile birbirlerinden farklıdır. Yarı-deneysel hesaplar göreceli olarak daha ucuzdur ve iyi parametre kümelerinin olduğu sistemler için yeterli yaklaşıklıkla enerji değerini hesaplarlar. *Ab initio* hesaplamalar ise birçok sistem için yüksek kalitede sayısal sonuçlar sağlar (Foresman and Frisch, 1996; Atkins and Friedman, 1997).

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

$$\left\{ \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right\} \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z) \quad (1)$$

Burada ∇^2 Laplace işlemcisidir ve üç boyutlu uzayda,

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

şeklinde tanımlanır.

Bu eşitlikte ψ taneciğin dalga fonksiyonu, m taneciğin kütlesi, h Planck sabiti ve V taneciğin hareket ettiği potansiyel alandır. $|\psi|^2$ tanecikler için olası yoğunluk olarak tanımlanır. Bu nedenle ψ 'nin normalize olması gerekir. Eğer tüm uzayda integre edilecek olursa, olasılık tanecik sayısını verir.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |C\psi|^2 d\tau = n \quad (3)$$

Molekül gibi tanecik topluluğu Schrödinger eşitliğinden pek farklı değildir. Moleküler bir sistem için ψ , molekül içindeki elektron (F) ve çekirdeğin (\vec{R}) konumlarının bir fonksiyonudur. Bu semboller, her bir taneciğin konumunu tanımlayan bileşen vektörler setinin kısaltmalarıdır. Hamiltonian, kinetik enerji işlemcisi ve potansiyel enerji işlemcisinin toplamıdır.

$$H = T + V \quad (4)$$

Kinetik enerji işlemcisi, moleküldeki tüm tanecikler için,

$$T = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (5)$$

şeklinde ifade edilir. Potansiyel enerji bileşeni, yüklü niceliklerin her bir çifti arasındaki Coulomb itmesidir.

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{k < j} \frac{e_j e_k}{\Delta r_{jk}} \quad (6)$$

Burada Δr_{jk} iki tanecik arasındaki uzaklıktır. e_j ve e_k , j ve k taneciklerinin yükleridir. Bir elektron için yük -e, bir çekirdek için yük Z_e dir. (Z atomun, atom numarasıdır.) Moleküldeki çekirdekler 'J,I' ve elektronlar 'ij' indeksleri ile gösterilirse potansiyel enerji aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[-\sum_i \sum_I \left(\frac{Z_I e^2}{\Delta r_{iI}} \right) + \sum_i \sum_{j < i} \left(\frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) + \sum_i \sum_{J < I} \left(\frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta r_{IJ}} \right) \right] \quad (7)$$

İlk terim elektron-çekirdek çekimi, ikincisi elektron-elektron itmesi ve üçüncüsü çekirdek-çekirdek itme terimidir.

4.4. Gaussian'98 Programı

4.4.1. Gaussian'98 programı hakkında genel bilgi

Gaussian'98, GaussianXY serisinin son versiyonudur. (XY, programın oluşturulma tarihidir). Programın önceki versiyonları sadece büyük moleküller için kullanılırken, sonraları küçük sistemler üzerinde çalışan araştırmacıların da dikkatini çekmiş ve günümüzde tüm sistemler için yaygın olarak kullanılan bir paket program haline gelmiştir.

Gaussian'98 programı içinde pek çok farklı model bulunmaktadır. Modeller, teori düzeyi veya metodu ile temel kümelerinin bir kombinasyonudur. Gaussian programı ile yapılan her hesaplama için model oluşturulurken, seçilen modelin incelenen moleküler sistemi iyi bir şekilde tanımlamasına dikkat edilmelidir. Gaussian'98 paket programı moleküler geometri, kuvvet alanları gibi değerleri hesaplama yöntemleri içermektedir. *Ab initio* metodlar dışında, programla deneysel ve yarı-deneysel hesaplamalar da yapılabilmektedir. Grafik açısından oldukça zayıf olan programın bu açığı Gaussian'98 View ek programı ile kapatılmıştır.

Program kullanılırken, *ab initio* hesap yöntemi ile hesap yapılacaksa, öncelikle bir teori düzeyi belirlemek gerekmektedir (HF veya DFT gibi). Bir sonraki adım ise bir baz kümesi belirlemek olmalıdır (Foresman and Frisch, 1996; Frisch and Frisch, 1999; Frisch et.al., 2000).

4.4.2 Moleküler geometrinin programa tanıtılması

Moleküler yapı hesaplarının çoğu Born-Oppenheimer yaklaşımı altında yapıldığından, öncelikle moleküler geometrinin tam olarak programa tanıtılması gerekir. Geometri tanıtımı Z-matriks yöntemiyle yapılmaktadır. Z-matriks yöntemi aslında geometriyi, bağ uzunlukları ve çeşitli bağ ve düzlem açıları (yani iç koordinatlar) cinsinden tanımlamadır (Hinchliffe, 1997).

Z-matriks oluşturma tekniğini geometrisi en basit moleküllerden biri olan su molekülü üzerinde tartışalım. Su molekülünün Z-matriks tekniği ile bilgisayara tanıtılması aşağıda gösterildiği gibidir:

```
O
H1 O ROH
H2 O ROH H1 AÇI
ROH 0,956
AÇI 104,5
```

Öncelikle hangi atomla Z-matriks oluşturmaya başlanacağı tamamıyla serbesttir. Birinci satırdaki O, tanımlanan ilk atomun Oksijen olduğunu göstermektedir. Bir sonraki satır, H1'in (Hidrojen atomlarından birincisi) Oksijene ROH bağ uzunluğuyla bağlı olduğunu göstermektedir. Üçüncü satır, H2'nin (Hidrojen atomlarından ikincisi; Oksijen atomuna ROH bağ uzunluğu ile bağlı olduğunu ve H2OH1 açısının da AÇI değerinde olduğunu göstermektedir. Son iki satırda ise ROH ve AÇI'nın değerlerinin, neler olduğu belirtilmektedir.

Eğer çalışılan molekülün 3'ten fazla atomu bulunuyorsa, Z-matriksinin ek satırlara ihtiyacı olacaktır:

```
E N1 U N2 A N3 D
```

genel formatında olacak bu satırlarda E; yeni tanımlanacak atomun sembolünü, N1; daha önce tanımlanmış bir atomu, U; ikisi arasındaki bağın uzunluğunu, N2 ve N3-; tanımlı başka atomları, A; E, N1 ve N2 arasındaki açığı, D; EN1N2 ve N1N2N3 düzlemleri arasındaki dihedral açığı tanımlamaktadırlar.

4.4.3. Temel setler

Moleküler orbitallerin yaklaşık olarak oluşturulabilmesi için moleküldeki her atoma bir grup temel fonksiyonu karşılık getirilerek temel kümeleri oluşturulur.

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 (Foresman and Frisch, 1996).

Elektronik yapı hesaplamalarında temel setler bir moleküldeki moleküler orbitalleri oluşturmak için gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarını kullanır. Gaussian programı, içerdikleri fonksiyonların tipi ve sayısına göre sınıflandırılabilen temel setlerin geniş bir yelpazesini sunar. Temel setler, bir molekül içindeki her bir atom için bir grup temel fonksiyonu tanımlar. Bu temel fonksiyonlar, gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonundan oluşmuşlardır ve sıkıştırılmış (contracted) fonksiyonlar, bileşen gaussian fonksiyonları ise ilkel (primitiv) fonksiyonlar olarak adlandırılır.

4.4.3.1 Minimal temel setler

Her bir atomik orbital için gerekli olan temel fonksiyon tanedir. Minimal temel setler sabit büyüklükte atomik tipi orbitaller kullanır. STO-3G temel seti minimal bir temel settir. Temel fonksiyon başına üç gaussian primitif fonksiyonu kullanır. Onun için adında "3G" bulunur. "STO" ise slater tipi orbital demektir. STO-3G temel seti her bir slater orbitalinin 3 gaussian fonksiyonunun lineer kombinasyonundan oluştuğunu

belirtir. Slater tipi orbitaller moleküler orbital hesaplamalarında kullanmak için matematiksel olarak uygun olmadıklarından daha fazla sayıda fonksiyon gerektirse de gaussian tipi fonksiyonlar tercih edilir. Minimal temel setlerin pek çok eksiklikleri vardır. Minimal temel setlerin kullanımı özellikle oksijen ve flor gibi periyodun sonundaki atomları içeren bileşikler için problemler yaratır. Böyle atomlar daha çok elektron taşıdıkları halde periyodun başlarındaki atomlarla aynı sayıda temel fonksiyonları ile tanımlanırlar. Minimal temel setlerin diğer bir dezavantajı da elektron dağılımının küresel olmayan yönlerini tanımlayamamasıdır. Minimal bir temel sette karbon gibi ikinci sıra bir element için 2px, 2py ve 2pz fonksiyonlarının eşdeğer olması zorunludur. Fakat pek çok bileşik için bu doğru değildir. Minimal bir temel setteki fonksiyonların sayısının iki katı alan bir temel set double zeta temel set olarak tanımlanır. Basit gaussian fonksiyonlarının genel formu:

$$\theta_{ijk}(r_1 - r_c) = (x_1 - x_c)^i (y_1 - y_c)^j (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha(r_1 - r_c)} \quad (8)$$

şeklinindedir. Burada, i, j, k birer pozitif tamsayı ve α pozitif bir katsayıdır. (x_c, y_c, z_c) kullanılan koordinat sisteminin merkezinin koordinatlarıdır ve (x_1, y_1, z_1) ise elektronun kartezyen koordinatlarıdır.

Eğer $i+j+k = 0$ ise kullanılan gaussian fonksiyonu s-tipi, $i+j+k = 1$ ise p-tipi, $i+j+k = 2$ ise d-tipi ve $i+j+k = 3$ ise f-tipi olarak adlandırılır.

4.4.3.2. Split valance temel setler

Çift zeta temel yaklaşımına bir alternatif, iç kabuk orbitallerini tek bir fonksiyon ile valans orbitallerini ise fonksiyon sayısının iki katı ile tanımlamaktır. Bu yaklaşımın temel mantığı, iç orbitallerin bir molekülden diğerine pek az değişmesi ve kimyasal özelliklere etki etmemesidir. Böyle temel setlere split valance double zeta temel setler (3-21G ve 6-31G gibi) denir. Örneğin 3-21G temel seti, iç kabuk orbitallerinin üç ilkel gaussian fonksiyonunun kombinasyonundan oluştuğunu, valans orbitallerinin her biri

için iki temel fonksiyonunun ve bu temel fonksiyonlarından birinin 2 diğ erinin 1 ilkel gaussian fonksiyonundan oluştuğ unu ifade eder. Benzer şekilde triple split valance temel setler (6-311G gibi) de valans orbitallerinin her biri için üç temel fonksiyonun tanımlandığı nı ifade eder. Böyle temel setler elektron korelasyon metotlarında, elektronlar arasındaki etkileşimlerin tanımlanmasında yararlıdır. Bu temel setlere Hartree-Fock hesaplamalarında genellikle gerek duyulmaz. Bazı büyük temel setler de atomların periyodik tabloda buldukları yerlere bağı lı olarak farklı polarizasyon fonksiyonları kullanır. Örneğ in 6-311G (3df,2df,p) temel seti, periyodik tabloda ikinci ve daha yüksek sıradaki ağır atomlara 3d fonksiyonu ve 1f fonksiyonu, ilk sıradaki ağır atomlara 1f ve 2d fonksiyonları, hidrojen atomlarına ise 1p fonksiyonu ekler (periyodik tablonun sıralarını numaralarken, kuantum kimyacılar H ve He atomlarını göz ardı ederler).

4.4.3.3. Polarize temel setler

Polarizasyon fonksiyonları baz kümelerine katılarak molekül orbitalleri, atom orbitallerinin melezleşmesinden elde edilen melez orbitallerden oluşturulabilir. Polarizasyon fonksiyonları, karbon atomları için "d", hidrojen atomları için "p" ve geçiş metalleri için "f" isimlerini alırlar. Örnek olarak 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) temel kümelerini gösterebiliriz.

Bu temel set ağır atomlara "d" fonksiyonlarını hidrojen atomlarına "p" fonksiyonlarını ekler. Çoklu polarizasyon fonksiyonları içeren temel setler (High annular momentum temel setler) de vardır. Örneğ in 6-31G(2d) temel seti her bir ağır atom başına bir yerine iki "d" fonksiyonu ekler. 6-311++G(3df, 3pd) temel seti valans bölge fonksiyonlarının üç setini, hidrojen ve ağır atomlar üzerine diffuse fonksiyonlarını ve çoklu polarizasyon fonksiyonlarını (ağır atomlara 3d, 1f fonksiyonu ve hidrojen atomlarına 1d, 3p fonksiyonu) ekler.

4.4. Diffuse fonksiyonlar

6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel setinin ağır atomlarına diffuse fonksiyonların eklenmiş halidir. 6-31++G(d) ise hidrojen atomlarına da diffuse fonksiyonların eklendiğini gösterir. Hidrojen atomlarına diffuse fonksiyonların eklenmesi sonuçlarda önemli bir fark oluşturmaz.

Farklı temel fonksiyonların kullanılması ile farklı enerji değerlerinin bulunacağı açıktır. Örneğin bir minimal temel seti kullanılarak E_1 toplam elektronik olsun. Eğer çift zeta temel seti ile SCF (Self Consistent Field) hesaplaması tekrarlanırsa bulunan E_2 enerjisi, E_1 den daha düşük olacaktır. Çift-zeta temel setine polarizasyon fonksiyonları eklenerek SCF (Self Consistent Field) tekrarlanırsa E_2 den daha düşük bir enerji bulunur. Bu enerji elde edilmiş şekilde temel setleri büyütürük her defasında toplam elektronik enerji daha iyileştirilebilir. Temel fonksiyonları matematik tamlığa ulaşınca ardışık iki temel set için hesaplanan enerji değerleri birbirinin aynısı olur. Temel setin daha fazla iyileştirilmesi enerjiyi değiştirmez.

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. Baz kümelerine "diffuse" fonksiyonların dahil edilmesi "+" veya "++" işaretleriyle temsil edilir. "+" işareti hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için diffuse fonksiyonlarının kümeye dahil edildiğini, "++" işareti ise hem ağır atomlar için hem de hidrojen atomu için diffuse fonksiyonlarının kümeye dahil edildiğini gösterir. Örnek olarak 6-31+G ve 6-1++G temel kümelerini verebiliriz (Atkins and Friedman, 1997; Jensen, 1999).

Atomik yörüngelerin oluşturulmasında hem diffuse hem de polarizasyon fonksiyonlarının yer alması istendiğinde çeşitlilik oldukça artar (6-31+G(d), 6-31++G(d,p) vb gibi).

4.4.5. Açık ve kapalı kabuk seçimi

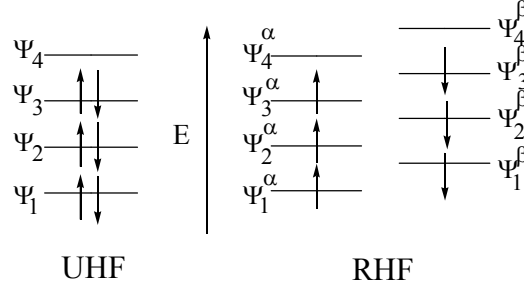
Gaussian'98 hesaplamalarında teori düzeyi ve baz kümesi belirlendikten sonra, elektron spininin nasıl ele alınacağını gösteren closed/open shell modellerinden birisinin seçilmesi gerekmektedir. Bu iki seçenek sırasıyla, sınırlandırılmamış ve sınırlandırılmış hesaplamalar olarak da bilinirler. "Kapalı kabuk molekülleri" modelinde molekülün elektron sayısının çift olması ve bunların zıt spinli çiftler olarak bulunması koşulu söz konusudur. Elektron yerleşimi bu koşulla sınırlandırılmıştır.

Kapalı kabuk orbitalleri, tek bir sıkıştırılmış gaussian fonksiyonu ile temsil edilirken, açık kabuk orbitalleri iki sıkıştırılmış gaussian fonksiyonu ile temsil edilmektedir. Bu tip baz kümelerine 3-21G ve 6-31G baz kümelerini örnek verebiliriz.

Açık kabuk sistemleri için ise -örneğin, spin yukarıda ve spin aşağıda elektron sayılarının eşit olmadığı moleküllerde- sınırlandırılmamış model kullanılmalıdır. Sınırlandırılmış kapalı kabuk hesaplarında, her elektron çifti tek bir yörüngede yer almaya zorlanırlarken açık kabuk hesapları, spin yukarı ve spin aşağı (α ve β) durumundaki elektronlar için farklı yörüngeler kullanır. Sınırlandırılmamış hesaplar; uyarılmış seviyeler veya tek sayıda elektronu olan moleküller (örneğin iyonlar) için gereklidir.

Gaussian programında açık kabuk hesapları U anahtar sözcüğüyle ve kapalı kabuk hesapları da R anahtar sözcüğüyle belirlenir. Örneğin Hartree Fock teori düzeyi

kullanılan bir hesapta UHF (Unrestricted Hartree Fock) veya RHF (Restricted Hartree Fock) anahtar sözcükleri kabuk seçimini belirler (Foresman and Frisch,1996).



. Açık kabuk ve kapalı kabuk modellerinde elektronların orbitallere yerleşimi üstte verilmiştir.

4.4.6. Teori düzeyi (yöntem)

Gaussian'98 programında pek çok değişik teori düzeyi yer almaktadır. Bunlardan en çok kullanılanları kısaltmaları ile birlikte aşağıdaki gibidir:

Kısaltma	Metod
HF	Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi
B3LYP	Becke tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Lee-Yang-Parr korelasyon modelini kullanır)
MP2	2. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
MP4	4. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
QCISD(T)	2. derece Konfigürasyon Etkileşmesi (tekli, ikili, üçlü)

4.4.6.1. Hartree-Fock teorisi

Ab initio yöntemlerinin ve yarı deneysel kuantum mekaniksel yöntemlerin çoğunun başlangıç noktası Hartree-Fock teorisidir. Bazı geçiş yapılarının ve kararlı moleküllerin yapılarını ve titreşim frekanslarını hesaplamada oldukça iyidir.

Hartree-Fock teorisinin dayandığı yaklaşım, moleküldeki bir elektronun, diğer elektronların ve çekirdeklerin etkilerinden doğan enerjinin ortalaması kadar enerjili küresel bir alan içinde hareket ettiğiidir. Bu yaklaşım kullanılarak Schrödinger denklemi sadece bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür.

Hartree-Fock teorisinin en önemli problemi, moleküler bir sistem içindeki özellikle karşıt spinli elektronlar arasındaki korelasyonları tanımlamada yetersiz oluşudur. Elektron korelasyonu, elektronların birbiriyle etkileşmesinden gelen enerji katkıları olarak tanımlanır. HF dalga fonksiyonu, elektron korelasyonunu antisimetri nedeniyle kısmen göz önüne alır. SCF (self consistend field) metodunda elektronların, diğer elektronların ortalama bir potansiyeli içinde hareket ettiği kabul edilir ve bir elektronun anlık konumu bir komşu elektronun varlığından etkilenmez. Gerçekte HF enerjisi, en düşük enerji ya da en doğru enerji değildir. Sistemin non-rölativistik enerjisi (deneysel enerji) ile HF enerjisi arasındaki fark korelasyon enerjisi olarak tanımlanır. Elektron korelasyonun ihmali bu teoriyi bazı amaçlar için uygunsuz yapar. Örneğin, korelasyonun ihmal edildiği bir hesaplama, H_2 tamamıyla ayrılmış olsa da, H_2 molekülündeki elektronların her iki çekirdek etrafında eşit zaman geçirdiğini öngörür. Denge yapıları için HF geometrileri ve enerjileri genellikle deneysel sonuçlarla uyum içindedir. Dengedeki türlerle ilgilenildiğinde korelasyon etkileri çok önemli değildir. Fakat yine de kantitatif sonuçlar gerektiğinde elektron korelasyon etkilerini hesaba katmak gerekir. Elektron korelasyon metotları post-SCF (variasyon teorisi) metotları olarak adlandırılır. Çünkü onlar, temel HF modeline korelasyon düzeltmeleri ekler.

Hartree-Fock yaklaşımı, N elektronun ortalama potansiyelinde elektronun enerji seviyeleri hesabıdır. Bu matematiksel olarak, elektronların dalga fonksiyonu, N elektronun tek elektron fonksiyonlarının çarpımı olarak alınmasıdır.

N elektronlu bir sistem için Hamiltonianin genel formu:

$$H = \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{13}} + \Lambda \right) \quad (9)$$

Burada elektronlar 1,2,3,..., çekirdekler A,B,C,... olarak işaretlenmiştir.

Enerji ifadesini, sistemin toplam elektronik enerjisine katkıda bulunan üç tip etkileşimin genel bir formu şeklinde yazmak daha uygun olacaktır. Bunlardan ilki, çekirdek alanında hareket eden her bir elektronun potansiyel enerjisi vardır. Enerjiye ikinci katkı, elektron çiftleri arasındaki elektrostatik itmelerden gelir. Bu etkileşimler, elektron-elektron arasındaki uzaklığa bağlıdır. Enerjiye üçüncü katkı ise değiş tokuş etkileşimidir.

Bir *ab initio* moleküler orbital hesaplamasına elektron korelasyon etkileri dahil edilebilir. Bunun pek çok yolu vardır. Bunlardan biri Møller-Plesset Pertürbasyon Teorisidir.

4.4.6.2. Møller -Plesset pertürbasyon teori

Møller ve Plesset, 1934 yılında elektron korelasyon probleminin çözümü için alternatif bir yol önermişlerdir. Møller-Plesset hesaplamaları oldukça uzun zaman aldığından kullanımı genellikle daha düşük teori kullanılarak elde edilen bir geometri ile 'single-point' hesaplamalarla sınırlandırılır. Møller-Plesset hesaplamaları, moleküler kuantum mekaniksel hesaplamalarına elektron korelasyonunu dahil etmenin en popüler yoludur (özellikle de MP2 düzeyi). Bir Møller-Plesset hesaplaması temel set ve teori düzeyi kullanılarak sınıflandırılır (MP2, MP3 gibi). Böylece MP2/6-31G*, 6-31 G* basis seti ile bir ikinci derece Møller-Plesset hesaplamasını belirtir (Foresman and Frisch, 1996). Bu metot, Rayleigh - Schrödinger pertürbasyon teori üzerine dayanır. Pertürbasyon teoriye göre bir sistemin hamiltonianı H için Schrödinger eşitliğinin

çözümü yapılamıyorsa bu hamiltonian, çözümü bilinen bir H_0 hamiltonianı ile bir V pertürbasyon teriminin toplamı olarak yazılarak yaklaşık bir çözüm bulunabilir. Gerçek problemin hamiltonian'ı

$$H = H_0 + \lambda v \quad (10)$$

şeklinde bir λ reel parametresine bağlı olarak yazılır (bu λ , parametresi seri açılımı kolaylaştırmak içindir, işlemler sonunda $\lambda=1$ alınır). H hamiltonianın özdeğer ve özfonksiyonları bu λ parametresine bağlı bir seri olarak yazılır.

$$\begin{aligned} \psi &= \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \lambda^3 \psi^{(3)} + \Lambda \Lambda \\ E &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \Lambda \Lambda \end{aligned} \quad (11)$$

Pertürbe olmuş dalga fonksiyonu ve enerji Schrödinger eşitliğinde yerine konur.

$$(H_0 + \lambda v)(\psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \Lambda) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \Lambda)(\psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \Lambda) \quad (12)$$

λ 'nın her bir kuvveti için denklemin her iki yanı eşitlenirse λ 'nın 0,1,2 kuvvetlerine göre eşitliklerin ilk üçü aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\begin{aligned} (H_0 - E^{(0)})\psi^{(0)} &= 0 \\ (H_0 - E^{(0)})\psi^{(1)} &= (E^{(1)} - V)\psi^{(0)} \\ (H_0 - E^{(0)})\psi^{(2)} &= (E^{(1)} - V)\psi^{(1)} + E^{(2)}\psi^{(0)} \end{aligned} \quad (13)$$

Møller–Plesset pertürbasyon teoriye göre H_0 tek-elektron Fock operatörlerinin toplamı olarak tanımlanır.

$$H_0 = \sum_i F_i \quad (14)$$

F_i , i inci elektron üzerine etkiyen Fock operatörüdür. Hartree-Fock determinanı ve süstitüye determinantların tümü H_0 in özfonksiyonudur.

Pay ve payda daima pozitifdir. Çünkü $E^{(0)}$ pertürbe olmayan sistemin en düşük enerji özdeğeridir. Buna ek olarak pay sadece ikili yerdeğıştirmeler için sıfır olmayacaktır. Tek permütasyonlar bu ifadeyi sıfır yapar. Üçlü ve daha yüksek süstitüsyonlar, hamiltonian sadece tek ve iki elektron terimlerini içerdiğinden sıfır değerini alır. Böylece $E^{(2)}$ nin değeri yani HF enerjisine ilk pertürbasyon, daima negatif olacaktır. Benzer şekilde üçüncü ve dördüncü derece korelasyon türetilir. Üçüncü ve dördüncü (MP3 ve MP4) Møller–Plesset hesaplamaları pek çok *ab initio* paket programlarında standart seçenekler olarak elde edilebilir. Bununla birlikte Møller–Plesset pertürbasyon teori varyasyonel değildir ve bazen doğru enerjiden daha düşük enerjiler verebilir.

Yakın zamanda, elektronik yapı metodlarının bir üçüncü sınıfı çok yaygın olarak kullanıma girmiştir; Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Functional Theory, DFT). Bu metot *ab initio* metodlarla birçok yönden benzerlik gösterir. DFT hesapları, bir *ab initio* metot olan Hartree-Fock teorisi ile yaklaşık aynı miktarda hesaplama kaynakları gerektirir.

4.4.6.3. Yoğunluk fonksiyon teorisi (Density Functional Theory)

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 (Foresman and Frisch, 1996; Frisch et.al., 2000).

DFT metodu çekicidir, çünkü modellerinde, elektron korelasyonunun -bir moleküler sistemdeki elektronların birbirlerinin hareketlerine reaksiyon verme ve birbirlerinin yönünden uzak durma çabalarının olması- etkilerini içerir. Hartree-Fock hesapları sadece ortalama olarak bu etkiyi ele alırken -her elektron ortalama bir elektron yoğunluğunu görür ve reaksiyon verir- elektron korelasyonunu da içeren metotlar, zıt spinli elektron çiftlerinin anlık etkileşmelerini hesaplar.

$$E_{(\rho)} = E_{KE(\rho)} + E_{V(\rho)} + E_{J(\rho)} + E_{XC(\rho)} \quad (15)$$

Yoğunluk fonksiyonel teori, atom ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemek için yapılan bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından ileri sürülen bir teoriye dayanır. Bu teoriye göre bir sistemin temel halinin tüm özellikleri yük yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Böylece Hohenberg- Kohn teoremi toplam elektronik enerjiyi, elektron yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyonu olarak yazma imkanı verir. $E_{KE(\rho)}$ kinetik enerji terimi (elektron hareketlerinden doğan), $E_{V(\rho)}$ çekirdek çiftleri arasında itme ve çekirdek- elektron arasındaki çekmenin potansiyel enerjisini tanımlayan terimler içerir. $E_{J(\rho)}$ elektron-elektron itme terimidir ve elektron yoğunluğunun karşılıklı Coulomb etkileşimleri olarak tanımlanır. $E_{xc(\rho)}$ ise elektron-elektron etkileşimlerinin geriye kalan kısmını içerir, ve değiş tokuş-korelasyon terimidir.

Çekirdek – çekirdek itmesi hariç tüm terimler elektron yoğunluğunun, ρ , bir fonksiyonudur. $E_{J(\rho)}$ ve $E_{xc(\rho)}$ terimleri tüm elektron-elektron etkileşimlerini içine alır. Enerjiye katkı yapan bu bileşenler yoğunluğa bağlı olarak yazılmalıdır.

$$E_{(\rho)} = 2 \sum \int \psi_i \left(\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i d\tau + \int V_{\text{çekirdek}} \rho(r) d\tau + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d\tau d\tau' + E_{XC}[\rho(r)] \quad (16)$$

$E_{xc(\rho)}$ terimi değiş-tokuş ve korelasyon olmak üzere iki bileşene ayrılır.

$$E_{xc(\rho)} = E_{X(\rho)} + E_{C(\rho)} = \int \rho(r) \varepsilon_x[\rho(r)] dr + \rho(r) \varepsilon_c[\rho(r)] dr \quad (2.60)$$

Burada ε_x ve ε_c tanecik başına düşen enerjidir. Potansiyel enerji, enerjinin yoğunluğa göre türevi olarak verilir.

$$V_{XC(r)} = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{XC}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC}(r)}{\partial \rho} \quad (17)$$

Daha önce de bahsedildiği gibi paralel spinli elektronlar arasındaki korelasyon, zıt spinli elektronlar arasındakinden farklıdır. Değiş-tokuş enerjisi α ve β spin yoğunluklarından gelen katkıların toplamı olarak verilir.

$$\begin{aligned} E_x[\rho] &= E_x^\alpha[\rho_\alpha] + E_x^\beta[\rho_\beta] \\ E_c[\rho] &= E_c^{\alpha\alpha}[\rho_\alpha] + E_c^{\beta\beta}[\rho_\beta] + E_c^{\alpha\beta}[\rho_\beta, \rho_\alpha] \end{aligned} \quad (18)$$

Toplam yoğunluk α ve β katkılarının toplamıdır, $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$. Kapalı kabuk sistemlerde $\rho_\alpha = \rho_\beta$ dır. Değiş - tokuş ve korelasyon enerjilerinin fonksiyonelleri spin yoğunlukları ile ifade edilir. Bununla birlikte sık sık yoğunluk yerine spin polarizasyonu (ζ) fonksiyonu olarak verilir.

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}, \quad \frac{4}{3} \pi r_s^3 = \rho^{-1} \quad (19)$$

Burada r_s bir elektron içeren etkin hacmin yarıçapıdır.

Değiş - tokuş ve korelasyon enerjileri farklı iki yaklaşım ile tanımlanabilir. Bunlardan biri uniform elektron gazı olarak adlandırılan bir modele dayalı yoğunluk yaklaşımıdır. Uniform elektron gazında, elektron yoğunluğu sabittir. Lokal yoğunluk

yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA) yük yoğunluğunun bir molekül üzerinde çok yavaş değiştiğini varsayar. Öyle ki; molekülün lokalize bir bölümü uniform elektron gazı gibi davranır. Uniform elektron gazı için değiş-tokuş enerjisi aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$E_{\chi}^{LDA}[\rho] = -C_{\chi} \int \rho^{4/3}(r) dr$$

$$C_{\chi} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (20)$$

Burada ρ , r nin bir fonksiyonudur, α ve β yoğunluklarının eşit olmadığı durumlar için LDA yerini lokal spin yoğunluk yaklaşımı (Local Spin Density Approximation, LSDA) kullanılır.

$$E_{\chi}^{LSDA}[\rho] = -2^{1/2} C_{\chi} \int [\rho_{\alpha}^{4/3} + \rho_{\beta}^{4/3}] dr \quad (21)$$

Genellikle LSDA metotları ile HF metodu ile elde edilen sonuçlarla aynı doğrulukta sonuçlar elde edilir. LSDA yaklaşımı üzerine yapılacak iyileştirmeler, bir uniform olmayan elektron gazını hesaba katmayı gerektirir. Bu yönde atılacak ilk adım, değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerinin yalnızca elektron yoğunluğuna değil aynı zamanda yoğunluğun türevlerine de bağlı olarak ifade etmektir. Böyle metotlar Gradient Corrected Approximation (GA) olarak adlandırılır. Becke 1988 de LDA değiş-tokuş fonksiyonellerine bağlı olarak aşağıdaki gradient corrected değiş-tokuş fonksiyonellerini türetmiştir.

$$E_{Becke88}^{\chi} = E_{LDA}^{\chi} - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} \chi^2}{(1 + 6\gamma \sin^{-1} \chi)} dr \quad (22)$$

Burada χ boyutsuz gradient değişimidir ve $\chi = \rho^{-4/3} |\nabla \rho|$ dur. γ ise inert gaz atomlarının bilinen değiş-tokuş enerjilerine uyum sağlamak için seçilmiş bir

parametredir. Becke onun değerini 0.0042 Hartree olarak tanımlar. Bu şekilde LDA fonksiyonellerinin eksikliklerinin pek çoğu giderilmiş olur.

Korelasyon enerjisi için önerilen, gradient corrected fonksiyonelleri de vardır. Buna örnek olarak Lee, Yang ve Parr (LYP) fonksiyoneli verilebilir.

$$\varepsilon_C^{LYP} = -\alpha \frac{\gamma}{(1+d\rho^{-1/3})} - ab \frac{\gamma e^{-c\rho^{-1/3}}}{9(1+d\rho^{-1/3})\rho^{8/3}} \quad (2.67)$$

$$X \left[\begin{array}{l} 18(2^{2/3})C_F(\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) - 18\rho t_w \\ + \rho_\alpha(2t_w^\alpha + \nabla^2 \rho_\alpha) + \rho_\beta(2t_w^\beta + \nabla^2 \rho_\beta) \end{array} \right]$$

$$\gamma = 2 \left[1 - \frac{\rho_\alpha^2 + \rho_\beta^2}{\rho^2} \right]$$

(23)

$$t_w^\alpha = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla \rho_\alpha|^2}{\rho_\alpha} - \nabla^2 \rho_\alpha \right)$$

Burada a, b, c ve d parametreleri helyum atomunun verilerine uyum sağlamak için seçilmiştir. t_w fonksiyoneli lokal Weizsacker kinetik enerji yoğunluğu olarak bilinir. Tüm spinler aynı yönlü olduğunda ($\rho = \rho_\alpha, \rho_\beta = 0$) γ faktörü sıfır olur. Böyle bir durumda LYP fonksiyoneli her paralel spin korelasyonunu öngörmez. Örneğin helyumda LYP korelasyon enerjisi sıfırdır. Becke ve LYP fonksiyonellerinin kombinasyonu B-LYP metodunu oluşturur. Bir başka önemli gradient-corrected korelasyon fonksiyoneli de Perdew tarafından (Perdew86 ve Perdew-Wang 91 olarak bilinir) türetilmiştir. Ayrıca, Hartree - Fock, lokal ve gradient – corrected, değiş-tokuş terimlerinin lineer kombinasyonu olarak tanımlanan hibrit fonksiyonelleri de vardır.

$$E_{hibrit}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (24)$$

Buradaki C ler sabittir. Bu hibrit fonksiyonellerinin en iyi bilinenlerinden bir tanesi üç-parametre formulasyonudur. (Örneğin; B3LYP, B3PW91) Becke tipi üç-parametrelili hibrit fonksiyonelleri şimdiye kadar tanımlanan geleneksel fonksiyonellere göre en üstün olandır ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + C_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + C_X \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + C_C(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (25)$$

Becke, B3LYP fonksiyonelindeki bu üç parametre değerlerini, atomizasyon enerjisi, iyonlaşma potansiyeli, proton ilgisi gibi deneysel enerjilere göre ayarlamış ve C_0 , C_X ve C_C değerlerini sırasıyla 0,2 , 0,72 ve 0,81 olarak belirlemiştir. Farklı fonksiyoneller bilinen fonksiyonellerin değişmesiyle ve bu üç parametrenin değerlerinin ayarlanmasıyla elde edilebilir (Jensen, 1999).

4.4.6.4. Periyodik Tablonun Üçüncü Sıra Atomlarından Sonraki Atomlar İçin Taban Kümeler

Periyodik tablonun üçüncü sırasından sonraki atomlar için taban kümeler oldukça farklıdır. Çok büyük çekirdeklerde çekirdeğe yakın elektronlara, yaklaşık olarak etkili çekirdek potansiyeli (ECPs) gibi muamele edilir. Bu muamele, bu atomlar için önemli olan bazı görelili etkileri içerir. LANL2DZ taban kümesi bunların en iyi bilinenidir. LANL2DZ üçüncü sıra atomlarından sonraki atomlar için çekirdeğe yakın elektronları gösteren etkili çekirdek potansiyelini içeren bir double zeta taban kümesidir (Dimoglo A ve Kandemirli F., 2005) .

5.TARTIŞMA

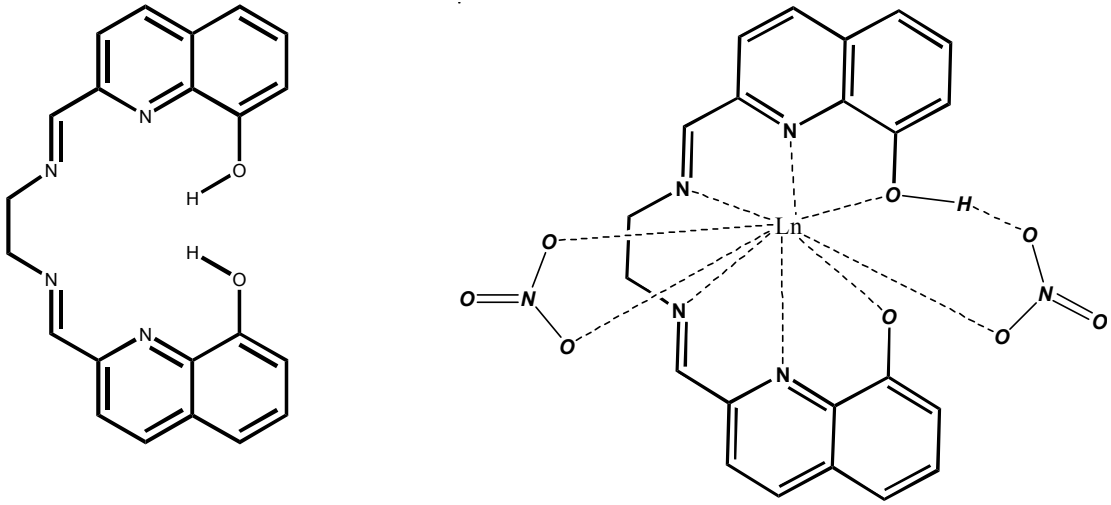
5.1. Kullanılan maddeler ve cihazlar,

Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler, Metanol, Etanol, Dietil eter, Lantanit nitrat tuzları, Dietilamin, ve 8-hidroksikinolin maddeleri Aldrich markadır. Elementel analiz sonuçları İonnina Üniversitesi Mikroanalitik servisinde , Infrared ve far-IR analizleri İonnina Üniversitesi Kimya Bölümüne ait Perkin –Elmer Spectrum GX FT IR System makina ile alınmıştır. IR için KBr disk kullanılmıştır. Ultraviyole-Görünür bölge spektroskopik ölçümleri Jasco V-570 makinada alınmıştır. NMR spektrumları Bruker 400 MHz cihazı kullanılarak İonnina Üniversitesinde alınmıştır. TG-DTA analizleri N₂ atmosferinde dakikada 5°C akış hızıyla Shimadzu DTG 60 Thermal Analyser kullanılarak Ioannina üniversitesinde yapılmıştır. Kuantum kimyasal hesaplamalar Ioannina Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Cache Worksystem Pro 6,1 programı ve İonnina Computer Centerda kurulu bulunan Gaussian 98 programı kullanılarak yapılmıştır. Çalışmaların tamamı İonnina Üniversitesi ve Osmangazi Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

5.2.Sentezler

Bu çalışmada sentezlenen ligand ve komplekslerin formülleri Şekil 10 da gösterilmiştir ve sentez yöntemleri aşağıda belirtilmiştir.

Şekil 10. Sentezlenen ligand ve komplekslerin formülleri



Ln:La, Ho, Dy, Gd, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb

Ligand (LH₂) (Etil-2,2'-bisiminometilkinolin-8-ol) (1)

8-hidroksikinolin-2-karboksaldehit (1 g, 5,77 mmol) ml etil alkol içinde çözülerek içerisine 0,18 ml etilendiamin eklendi, Oda sıcaklığında 4 saat reflaks edildi. Elde edilen ürün süzülerek dietil eterle yıkandı ve vakum altında 2 saat kurutuldu. Sarı-açık turuncu renkli katı elde edildi. Verim %90 (0,90 gr); e.n 171°C ; IR (cm⁻¹) 3436 (O-H) ; 3052 (C-H) ar; 2922, 2877 (C-H) al, ; 1645 (C=N); 1468 (C=C) ; 1284 (CH₂) ; 1200 (C-O); 854 (C-C); 762 (C-N) ;UV (DMF) : 272 nm ; VIS(DMF): 456 nm; ¹H NMR (DMSO) : 4,096 s (4H); 7,122-7,098 d (2H); 7,490,7,464,7,439,7,401,7,737 m (4H); 8,053,8,025 d (2H); 8,334,8,305, 8,2774 t(2H); 8,586 s (2H); TG-DTA: 170 °C Endotermik pik.; Mikro analiz: C₂₂H₁₈N₄O₂; Hesaplanan: %C 71,3; H 4,91; N 15,12 ; Bulunan : %C 72,54; H 4,97; N 15,22

La(LH₂)(NO₃)₂ kompleksi (2)

Etil-2,2'-bisiminometilkinolin-8-ol den 0,02 gr (0,57 mmol) alınarak 28 ml etanol içerisinde, La(NO₃)₃.6H₂O tuzundan 0,024 g (0,57 mmol) alınarak 2 ml metanolde çözüldü. Bu iki karışım birbirine karıştırılarak eklendi. Ekleme sırasında sarı-turuncu renkli katı oluştu. Ekleme işlemi bittikten sonra 1 saat karıştırıldı ve oluşan katı miktarının arttığı gözlemlendi. Elde edilen katı ürün süzülerek soğuk dietil eterle birkaç kez yıkandı. Ürün vakumda kurutuldu. Verim %50 (0,02 gr); IR (cm⁻¹): 3422 (O-H); 3010 (C-H) ar ; 2912, 2865 (C-H) al; 1649 (C=N); 1458 ,1384 , 1280 (NO₃) ; UV (DMF) 295 nm ;VIS(DMF) 482 nm; ¹H NMR (DMSO) :2,077 s(3H); 3,984 s(4H); 6,725 s(1H); ,6,984 s(1H); 7,5169-7,4437 m(4H); 7,870-7,844 d(2H); 8,5174-8,4686 t(2H); 8,8611 s(2H); 10,14 s(1H) ;TG-DTA: 60,348,413 °C ekzotermik; Mikro analiz C₂₂H₁₈N₆O₈La ; Hesaplanan %C 41,5; H 3,10; N 12,67; Bulunan %C 41,92; H 2,79; N 13,10

Ho(LH₂)(NO₃)₂ kompleksi (3)

Etil-2,2'-bisiminometilkinolin-8-ol den 0,02 gr (0,57 mmol) alınarak 28 ml etanol içerisinde. Ho(NO₃)₃.5H₂O tuzundan 0,024 g (0,57 mmol) alınarak 2 ml metanolde çözüldü. Bu iki karışım birbirine karıştırılarak eklendi ve az miktarda katı oluştuğu gözlemlendi. Karışım ısıtılarak karıştırıldı. Isıtma işleminden sonra oluşan katı miktarının arttığı gözlemlendi. Elde edilen katı ürün süzülerek soğuk dietil eterle birkaç kez yıkandı, Ürün vakumda kurutuldu, Verim % 52 (0,022 g); IR (cm⁻¹): 3432 (O-H); 3030 (C-H) ar ; 2908, 2855 (C-H) al; 1653 (C=N); 1462 ,1384, 1284 (NO₃); UV (DMF) 295 nm ;VIS (DMF) 476 nm; Mikro analiz C₂₂H₁₈N₆O₈Ho : Hesaplanan : %C 40,12; N 12,70; H 2,68 Bulunan : % C 40,32 ; N 12,67; H 2,68

Dy(LH₂)(NO₃)₂ kompleksi (4)

Etil-2,2'-bisiminometilkinolin-8-ol den 0,02 gr (0,57 mmol) alınarak 28 ml etanol içerisinde, Dy(NO₃)₃.5H₂O tuzundan 0,025 g (0,57 mmol) alınarak 2 ml metil alkolde çözüldü. Bu iki karışım birbirine karıştırılarak eklendi ve az miktarda katı oluştuğu gözlemlendi. Karışım ısıtılarak karıştırıldı, Isıtma işleminden sonra oluşan katı miktarının arttığı gözlemlendi. Elde edilen katı ürün süzülerek soğuk dietileter ile birkaç kez yıkandı. Ürün vakumda kurutuldu. Verim % 57 (0,024 gr) ; IR (KBr) (cm⁻¹): 3424 (O-H) ; 3040 (C-H) ar ; 2929, 2848 (C-H) al; 1653 (C=N); 1460 ,1384 , 1284 (NO₃); UV (DMF) 295 nm; VIS(DMF) 463 nm;TG-DTA: 346,445,494 ekzotermik, Mikro Analiz C₂₂H₁₈N₆O₈Dy : Hesaplanan %C 40,20; N 12,70; H 2,80 Bulunan % C 39,78 ; N 12,26; H 2,80

Gd(LH₂)(NO₃)₂ kompleksi (5)

Etil-2,2'-bisiminometilkinolin-8-ol den 0,02 gr (0,57 mmol) alınarak 28 ml etanol içerisinde, Gd(NO₃)₃.5H₂O tuzundan 0,024 g (0,57 mmol) alınarak 2 ml metanolde çözüldü. Bu iki karışım birbirine karıştırılarak eklendi. Ekleme sırasında sarı-turuncu renkli katı oluştu. Ekleme işlemi bittikten sonra 1 saat karıştırıldı ve oluşan katı miktarının arttığı gözlemlendi. Elde edilen katı ürün süzülerek soğuk dietil eterle birkaç kez yıkandı. Ürün vakumda kurutuldu. Verim %50 (0,02g); IR (cm⁻¹): 3425 (O-H) ; 3012 (C-H) ar ; 2915, 2870 (C-H) al; 1652 (C=N); 1461 ,1383 ,1283 (NO₃); UV (DMF) 295 nm; VIS (DMF) 463 nm; Mikro Analiz C₂₂H₁₈N₆O₈Gd : Hesaplanan %C 40,50; H 2,80; N 12,80; Bulunan %C 39,81; H 2,62; N 12,50

Pr(LH₂)(NO₃)₂ kompleksi (6)

Etil-2,2'-bisiminometilkinolin-8-ol den 0,02 gr (0,57 mmol) alınarak 28 ml etanol içerisinde, Pr(NO₃)₃.5H₂O tuzundan 0,024 g (0,57 mmol) alınarak 2 ml metanolde çözüldü. Bu iki karışım birbirine karıştırılarak eklendi. Ekleme sırasında sarı-turuncu renkli katı oluştu. Ekleme işlemi bittikten sonra 1 saat karıştırıldı ve oluşan katı miktarının arttığı gözlemlendi. Elde edilen katı ürün süzülerek soğuk dietil eterle birkaç kez yıkandı. Ürün vakumda kurutuldu. Verim %50 (0,02g); IR (KBr) (cm⁻¹): 3424 (O-H); 3011 (C-H) ar ; 2910, 2867 (C-H) al; 1651 (C=N); 1459, 1384, 1280 (NO₃); UV (DMF) 295 nm; VIS (DMF) 463 nm; TG-DTA: 346,415 °C ekzotermik; Mikro Analiz C₂₂H₁₈N₆O₈Pr : Hesaplanan : %C 41,60; H 2,80; N 13,20; Bulunan %C 41,74; H 2,76; N 13,13

Nd(LH₂)(NO₃)₂ kompleksi (7)

Etil-2,2'-bisiminometilkinolin-8-ol den 0,02 gr (0,57 mmol) alınarak 28 ml etanol içerisinde. Nd(NO₃)₃.5H₂O tuzundan 0,024 g (0,57 mmol) alınarak 2 ml metanolde çözüldü. Bu iki karışım birbirine karıştırılarak eklendi. Ekleme sırasında sarı-turuncu renkli katı oluştu. Ekleme işlemi bittikten sonra 1 saat karıştırıldı ve oluşan katı miktarının arttığı gözlemlendi. Elde edilen katı ürün süzülerek soğuk dietil eterle birkaç kez yıkandı, Ürün vakumda kurutuldu, Verim %50 (0,02g); IR (cm⁻¹): 3425 (O-H); 3052 (C-H) ar ; 2917, 2874 (C-H) al; 1651 (C=N); 1460, 1383, 1280 (NO₃); UV (DMF) 296 nm; VIS (DMF) 481 nm; Mikro Analiz C₂₂H₁₈N₆O₈Pr : Hesaplanan: %C 41,30; H 2,80; N 13,10; Bulunan: %C 41,28; H 2,73; N 12,92

Sm(LH₂)(NO₃)₂ kompleksi (8)

Etil-2,2'-bisiminometilkinolin-8-ol den 0,02 gr (0,57 mmol) alınarak 28 ml etanol içerisinde, Sm(NO₃)₃.6H₂O tuzundan 0,025 g (0,57 mmol) alınarak 2 ml metanolde çözüldü. Bu iki karışım birbirine karıştırılarak eklendi. Ekleme sırasında sarı-turuncu renkli katı oluştu. Ekleme işlemi bittikten sonra 1 saat karıştırıldı ve oluşan

katı miktarının arttığı gözlemlendi. Elde edilen katı ürün süzülerek soğuk dietil eterle birkaç kez yıkandı. Ürün vakumda kurutuldu. Verim %50 (0,02g); IR (KBr) (cm^{-1}): 3424(O-H) ; 3050 (C-H) ar ; 2920, 2876 (C-H) al; 1652 (C=N); 1461 ,1383 , 1282 (NO_3); UV (DMF) 296 nm; VIS (DMF) 477 nm; TG-DTA: 345,417 ° C ekzotermik; Mikro Analiz $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_8\text{Sm}$: Hesaplanan %C 40,9; H: 2,8; N 13 ; Bulunan %C 39,95; H 2,62; N 12,58

Eu(LH₂)(NO₃)₂ kompleksi (9)

Etil-2,2'-bisiminometilkinolin-8-ol den 0,02 gr (0,57 mmol) alınarak 28 ml etanol içerisinde, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 0,025 g (0,57 mmol) alınarak 2 ml metanolde çözüldü. Bu iki karışım birbirine karıştırılarak eklendi. Ekleme sırasında az miktarda turuncu renkli katı oluştu. Ekleme işlemi bittikten sonra 1 saat karıştırıldı ve oluşan katı miktarının arttığı gözlemlendi. Elde edilen katı ürün süzülerek soğuk dietil eterle birkaç kez yıkandı. Ürün vakumda kurutuldu. Verim %50 (0,02 g); IR (KBr) (cm^{-1}): 3430 (O-H) ; 3059 (C-H) ar ; 2928, 2872 (C-H) al; 1651 (C=N); 1467 ,1383 , 1283 (NO_3), TG-DTA 424 ,514 ekzotermik

Tb(LH₂)(NO₃)₂ kompleksi (10)

Etil-2,2'-bisiminometilkinolin-8-ol den 0,02 gr (0,57 mmol) alınarak 28 ml etanol içerisinde, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 0,025 g (0,57 mmol) alınarak 2 ml metanolde çözüldü. Bu iki karışım birbirine karıştırılarak eklendi. Ekleme sırasında az miktarda turuncu renkli katı oluştu. Ekleme işlemi bittikten sonra 1 saat karıştırıldı ve oluşan katı miktarının arttığı gözlemlendi. Elde edilen katı ürün süzülerek soğuk dietil eterle birkaç kez yıkandı. Ürün vakumda kurutuldu. Verim %50 (0,02 g); IR (KBr) (cm^{-1}): 3416 (O-H) ; 3059 (C-H) ar ; 2923, 2866 (C-H) al; 1651 (C=N); 1466 ,1383 , 1283 (NO_3)

5.3. Ligandın(LH₂) ve Komplekslerin IR,NMR,UV,Elementel Analiz ve TG-DTA Karakterizasyonu

5.3.1. Ligand ve komplekslerin IR spektrumları

8-hidroksikinolin-2-karboksaldehit ve etilendiaminin 1:2 oranında kullanılmasıyla gerçekleştirilen Schiff bazı kondensasyonundan Etil-2,2'-bisiminometilkinolin-8-ol bileşiği elde edilmiştir. Ürün etanol,metanol ve DMF de çözünebilmektedir.

Çizelge 1 . Sentezlenen ligand ve komplekslerin bazı IR değerleri (cm⁻¹)

	V (OH)	V (C-H) _{ar}	V (C-H) _{al}	V (C=N)	V (NO ₃ -)
Ligand (1)	3436 3434	3010 1564,1507,1468	2922 2877	1645,1630	-
La kompleksi(2)	3427	3058	2912,2865	1649,1605	1458,1384,1280
Ho kompleksi(3)	3429	3059	2963,2929	1652,1601	1462,1383,1284
Dy kompleksi(4)	3426	3040	2929,2900	1652,1601	1460,1384,1284
Gd kompleksi(5)	3426	3059	2951,2915	1652,1601	1461,1383,1283
Pr kompleksi(6)	3425	3060	2934,2896	1650,1598	1459,1384,1280
Nd kompleksi(7)	3426	3059	2923,2908	1651,1604	1460,1383,1280
Sm kompleksi(8)	3424	3050	2929,2876	1651,1603	1461,1383,1282
Eu kompleksi(9)	3430	3059	2928,2872	1651,1605	1467,1381,1283
Tb kompleksi(10)	3416	3059	2923,2866	1651,1605	1466,1383,1283

Çizelge 1' de ve Şekil 11-20 de görüldüğü gibi ligand da bulunan iki adet C=N grubuna ait pikler 1630-1645 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Kompleksleri incelediğimizde La kompleksinde 1649, 1605; Ho kompleksinde 1652, 1601; Dy kompleksinde 1601, 1652; Gd kompleksinde 1601, 1652; Pr kompleksinde 1598, 1650; Nd kompleksinde 1604, 1651; Sm kompleksinde 1603,1651; Eu kompleksinde 1605, 1651; Tb kompleksinde 1605, 1651 cm⁻¹ de olmak üzere yine iki pik gözlenmiştir.

Ligandla kompleksleri karşılaştırdığımızda, liganddaki C=N gruplarının azot atomlarının metal ile koordinasyonundan dolayı, liganda göre biri artacak diğeri azalacak şekilde dalga boyunda belirgin iki farklı kayma gözlenmiştir. Bu durum metalin C=N gruplarındaki azot atomlarına farklı güçlerde bağlandığı şeklinde

açıklanabilir (Erdik E,1993). Ayrıca C=N gruplarının etrafındaki alan farklı ise dipollerde değişme gözlemlendiği bildirilmiştir.(Erdik). Yani bağlanan nitrat gruplarından bir tanesi bir C=N grubuna daha yakın ise yakın olan tarafın dipol karakterini daha fazla artırmış ve bu durumda frekansı daha düşük alana kaydırmıştır(Erdik E,1993). Her iki pikide incelediğimizde; iyonik yarıçapı en büyük olan Lantan elementiyle oluşan kompleks de 1649 da gelen pik liganda göre en az kayma gösteren piktir (4 cm^{-1}), iyonik yarıçapları daha küçük olan (Gd, Dy, Ho) komplekslerinde ise en fazla kaymalar 7 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Aynı şekilde Ligand da 1630 cm^{-1} de gelen C=N piki en az kaymayı La, Eu ve Tb komplekslerinde en az kaymaya uğramışken (25 cm^{-1}), Pr kompleksinde en fazla kaymanın olduğu gözlenmiştir (32 cm^{-1}). Bu durum iyonik yarıçapın kayma miktarına etkisini göstermiştir.

Ligand ait OH gruplarının pikleri 3436 ve 3434 cm^{-1} de gözlenmiştir. Komplekslerdeki La kompleksinde 3427 , Ho kompleksinde 3429 , Dy kompleksinde 3426 , Gd kompleksinde 3426 , Pr kompleksinde 3425 , Nd kompleksinde 3426 , Sm kompleksinde 3424 , Eu kompleksinde 3430 , Tb kompleksinde 3416 cm^{-1} de olmak üzere tek ve yayvan pik gözlenmiştir.

OH grubuna ait IR piklerini incelediğimizde C=N gruplarına benzer bir durum olduğu görülmüştür. En az kayma Eu ve Ho komplekslerinde ($6-7 \text{ cm}^{-1}$);en fazla kayma ise Tb kompleksinde gözlenmiştir(20 cm^{-1}). Burada da metalin ligand da bulunan OH gruplarıyla koordinasyon yaptığından dolayı dalga boyunda kaymaya neden olduğunu düşünmekteyiz. Ancak burada ligandın OH pikine göre dalga boyunda artış değil azalış söz konusudur. Bu durum metal koordinasyonunun molekül içi hidrojen bağlanmasını artırdığını göstermiştir. Ayrıca komplekslerde bulunan nitrat iyonlarındaki oksijen atomlarının da OH gruplarıyla hidrojen bağı yapabileceği ve bu durumda frekans da azalmaya neden olacağı düşünülmüştür. Ayrıca ligandla karşılaştırıldığında OH piklerinin çok daha yayvan olduğu görülmüştür. Bu durum yine ligandın geometrisinin değiştiğini ve liganda göre çok kuvvetli bir hidrojen bağının olduğunu düşündürmektedir.

Liganda ait IR de gözlenen 2922 ve 2877 cm^{-1} deki zayıf iki pikin $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ gruplarına ait olduğu tespit edilmiştir. Bu pikler La kompleksinde $2912,2865$, Ho

kompleksinde 2963,2929; Dy kompleksinde 2929,2900, Gd kompleksinde 2951,2915,Pr kompleksinde 2934,2896; Nd kompleksinde 2923,2876, Sm kompleksinde 2929,2876, Eu kompleksinde 2928,2872 ,Tb kompleksinde 2923,2866 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Alifatik gruplara ait gerilme titreşim frekanslarını incelediğimizde ise liganda göre en fazla kayma Ho kompleksinde (41 cm^{-1}); en az kayma ise La kompleksinde (10 cm^{-1}) gözlenmiştir. Bu durum bize metal koordinasyonunun ligandın geometrisini değiştirdiğini, ve farklı iyonik yarıçaplara sahip metallere göre değişen miktarda alifatik grupları da etkilediğini göstermiştir.

Aromatik gruplara ait pikler ligandta 3010, La kompleksinde 3058, Ho kompleksinde 3059; Dy kompleksinde 3040, Gd kompleksinde 3059, Pr kompleksinde 3060; Nd kompleksinde 3059, Sm kompleksinde 3050, Eu kompleksinde 3059 ,Tb kompleksinde 3059 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Ligandta bulunan aromatik halkalarda metal ile koordinasyon yapabilecek, halka içinde azot ve halkaya bağlı substituent olarak da hidroksil ve konjugasyon yapabilecek C=N gruplarının bulunması, bu gruplarda oluşabilecek bir etkinin (metal koordinasyonu) aromatik halkayı da etkileyeceğini tahmin etmekteyiz . Çizelge 1'den de görüleceği gibi değişim miktarı 40 cm^{-1} civarındadır ve değişim miktarı metale göre çok fazla farklılaşmamıştır.

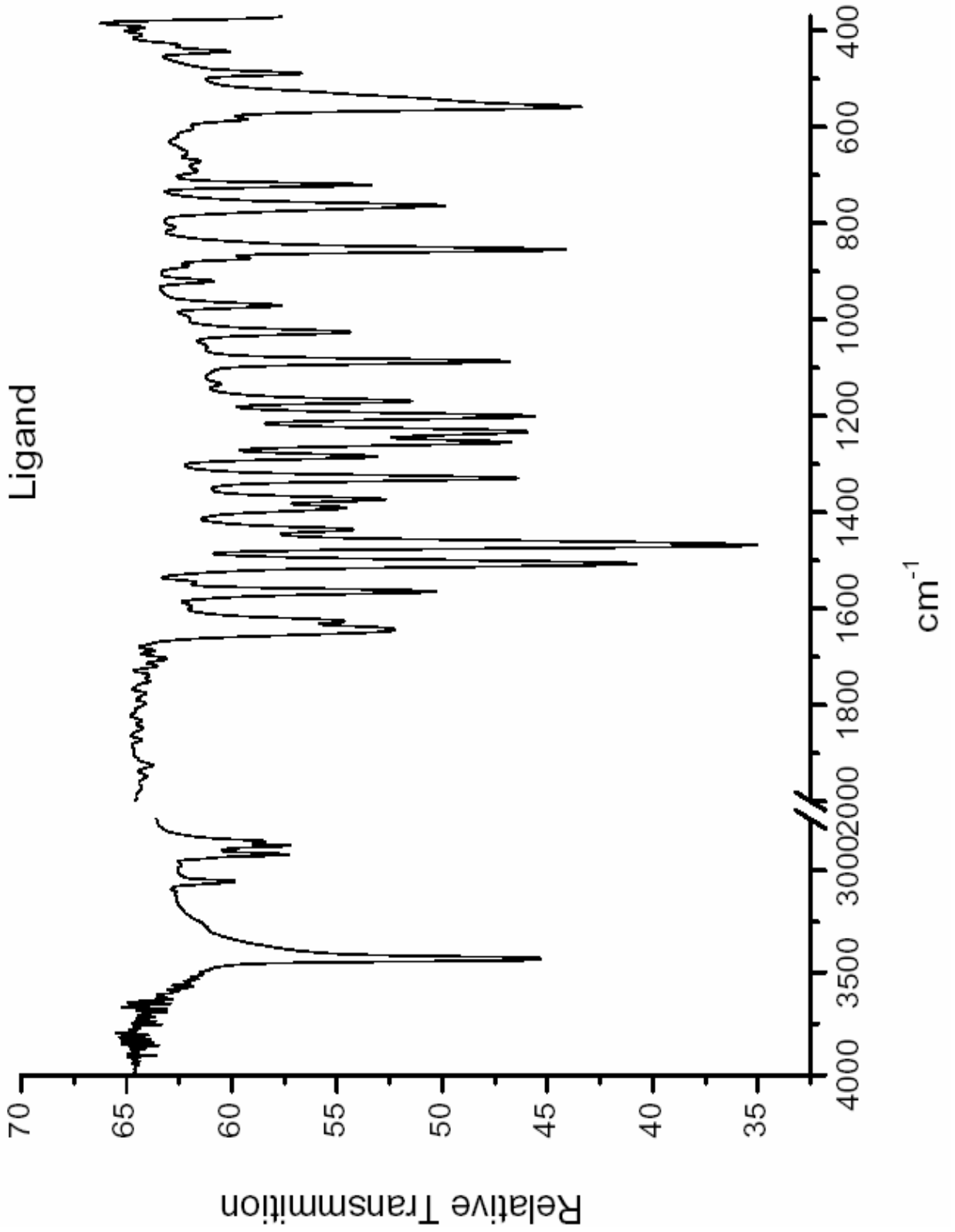
Ligand da 1564,1507 ve 1468 deki sırasıyla orta şiddetli, şiddetli ve çok şiddetli üç pik 8-hidroksikinoline ait halka gerilme pikleri olarak tespit edilmiş ancak komplekslerde bu piklerin nitrat gruplarının pikleriyle örtüşmesi sonucu tespit edilememiştir.

Nitrat grubuna ait üç pik La kompleksinde 1458,1384,1280, Ho kompleksinde 1462,1384,1284; Dy kompleksinde 1460,1384,1284, Gd kompleksinde

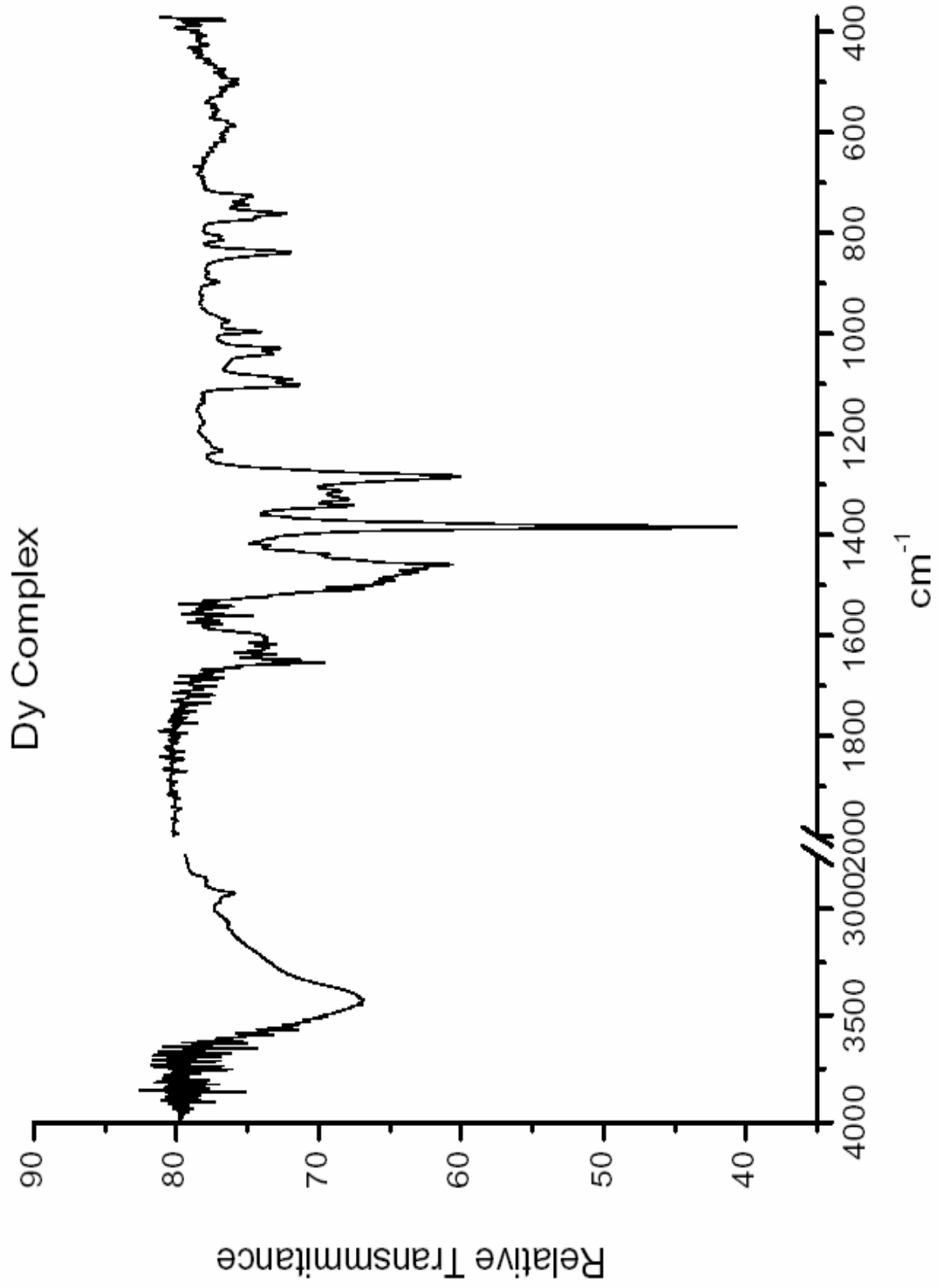
1461,1383,1283, Pr kompleksinde 1459,1384,1280; Nd kompleksinde 1460,1383,1280, Sm kompleksinde 1461,1383,1282, Eu kompleksinde 1467,1381,1283; Tb kompleksinde 1466,1383,1283 cm^{-1} de gözlenmiştir.

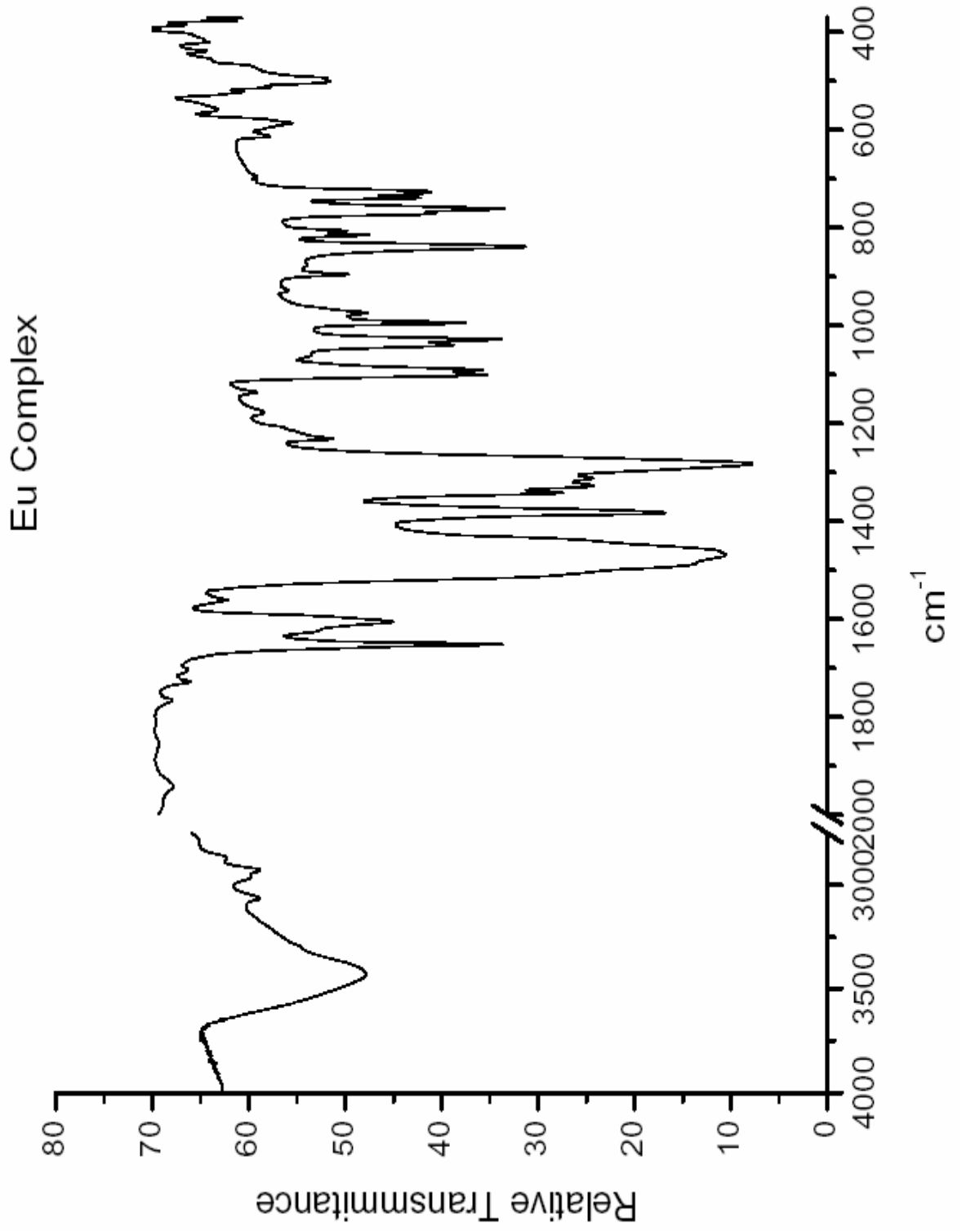
Nitrat grubuna ait bu piklerde en düşük frekans La kompleksinde en yüksek frekanslar ise Eu ve Tb komplekslerinde gözlenmiştir. Ayrıca nitrat piklerinin şekillerini incelediğimizde (IR pikleri) Eu ve Tb komplekslerine ait nitrat piklerinin diğer komplekslerden farklı olduğu görülmüştür. Bu durum nitrat gruplarının Eu ve Tb komplekslerinde farklı miktarda yani bir tanesi monodentat diğeri bidentat olacak şekilde bağlanma yaptığını düşündürmüştür.

Şekil 11.Liganda ait IR spektrumu



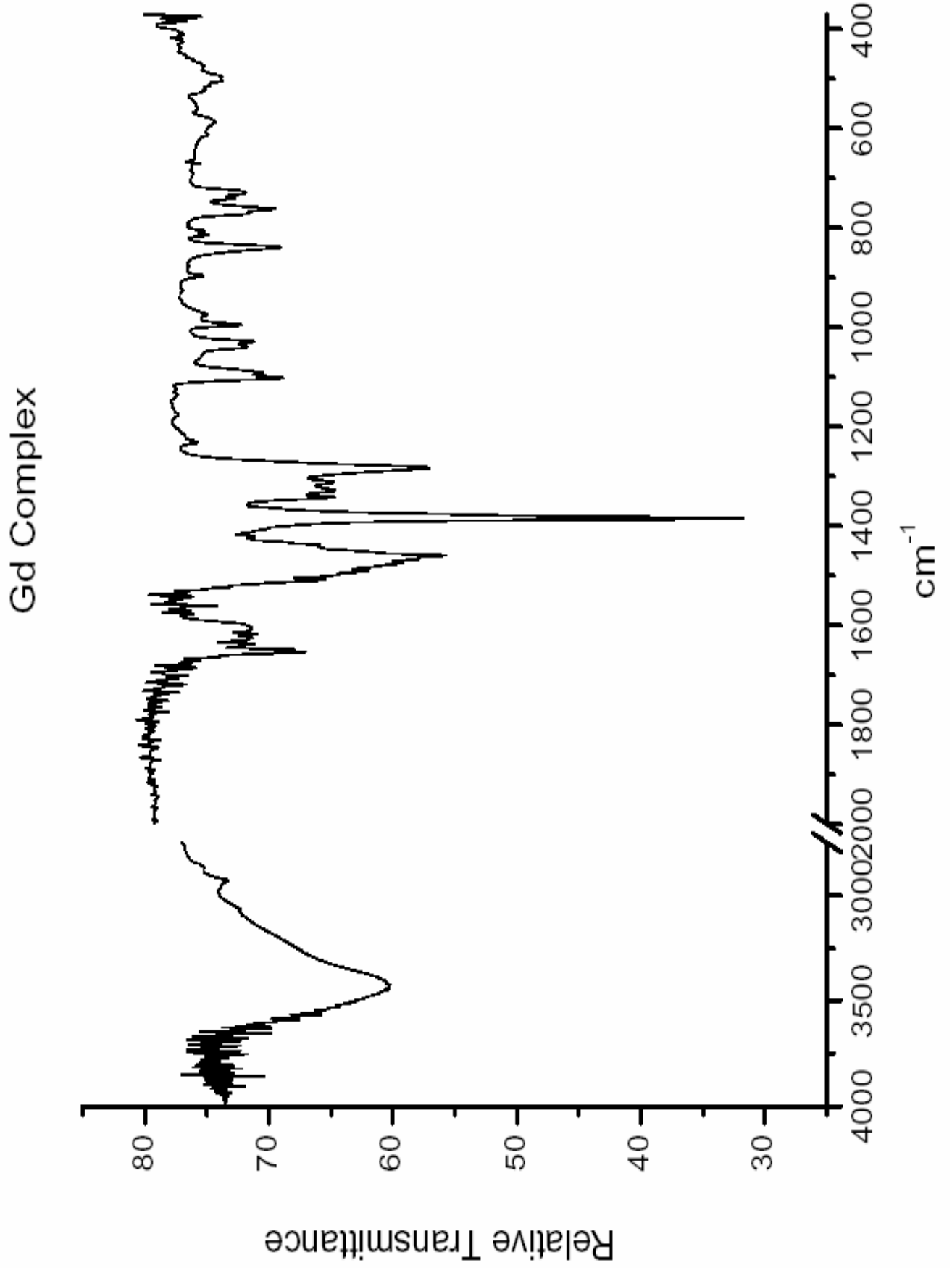
Şekil 12. Dy kompleksine ait IR spektrumu



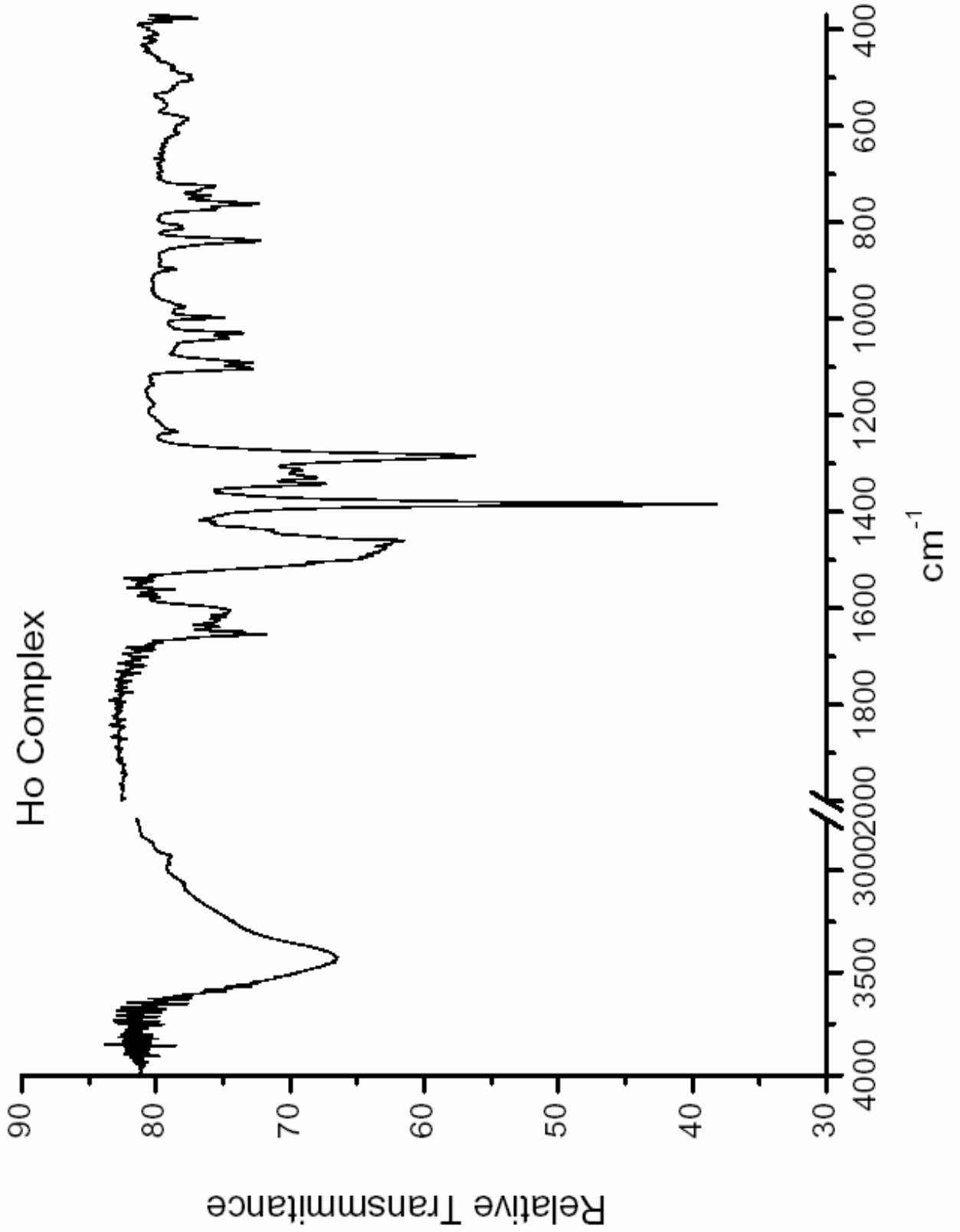


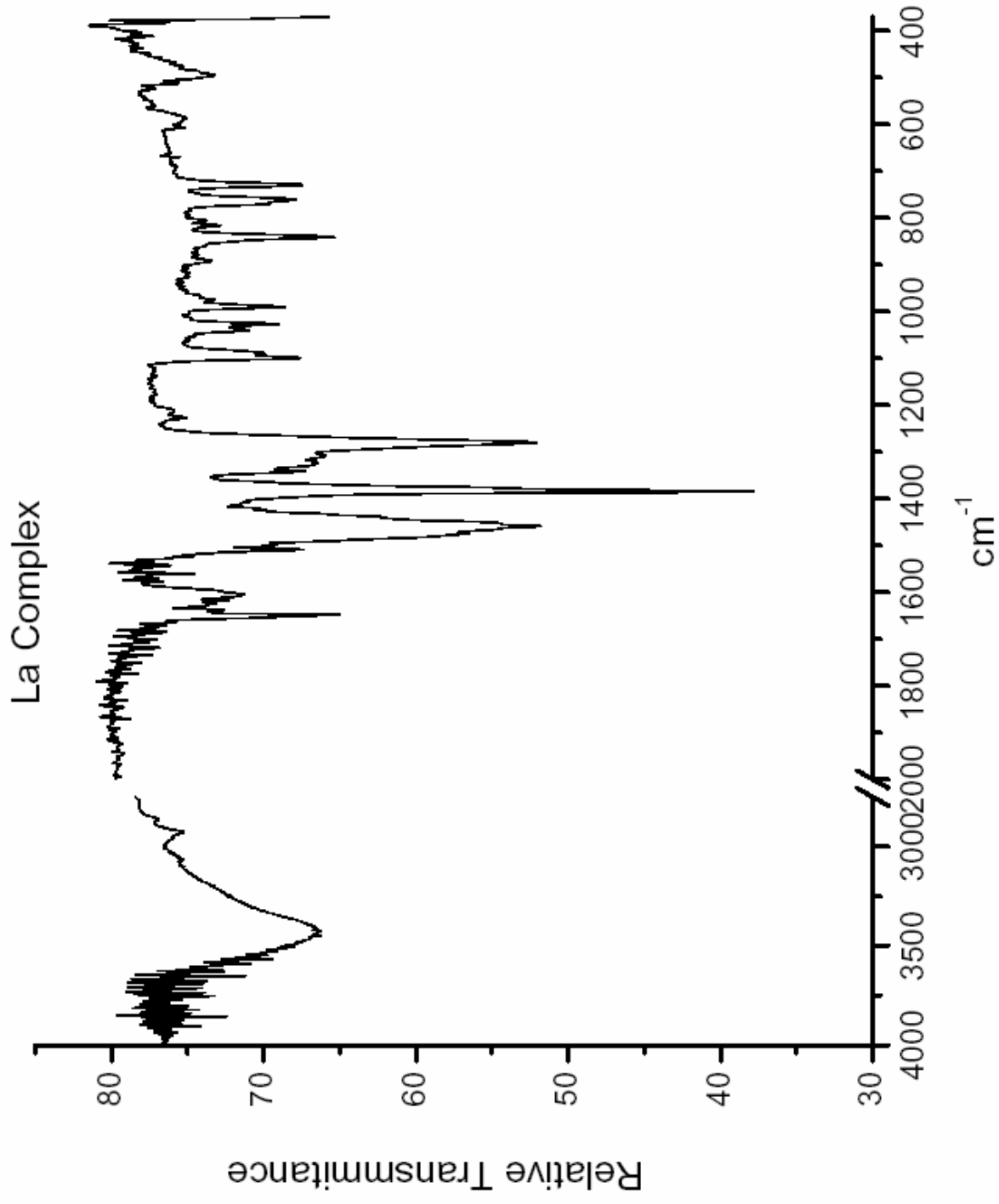
Şekil 13. Eu kompleksine ait IR spektrumu

Şekil 14. Gd kompleksine ait IR spektrumu

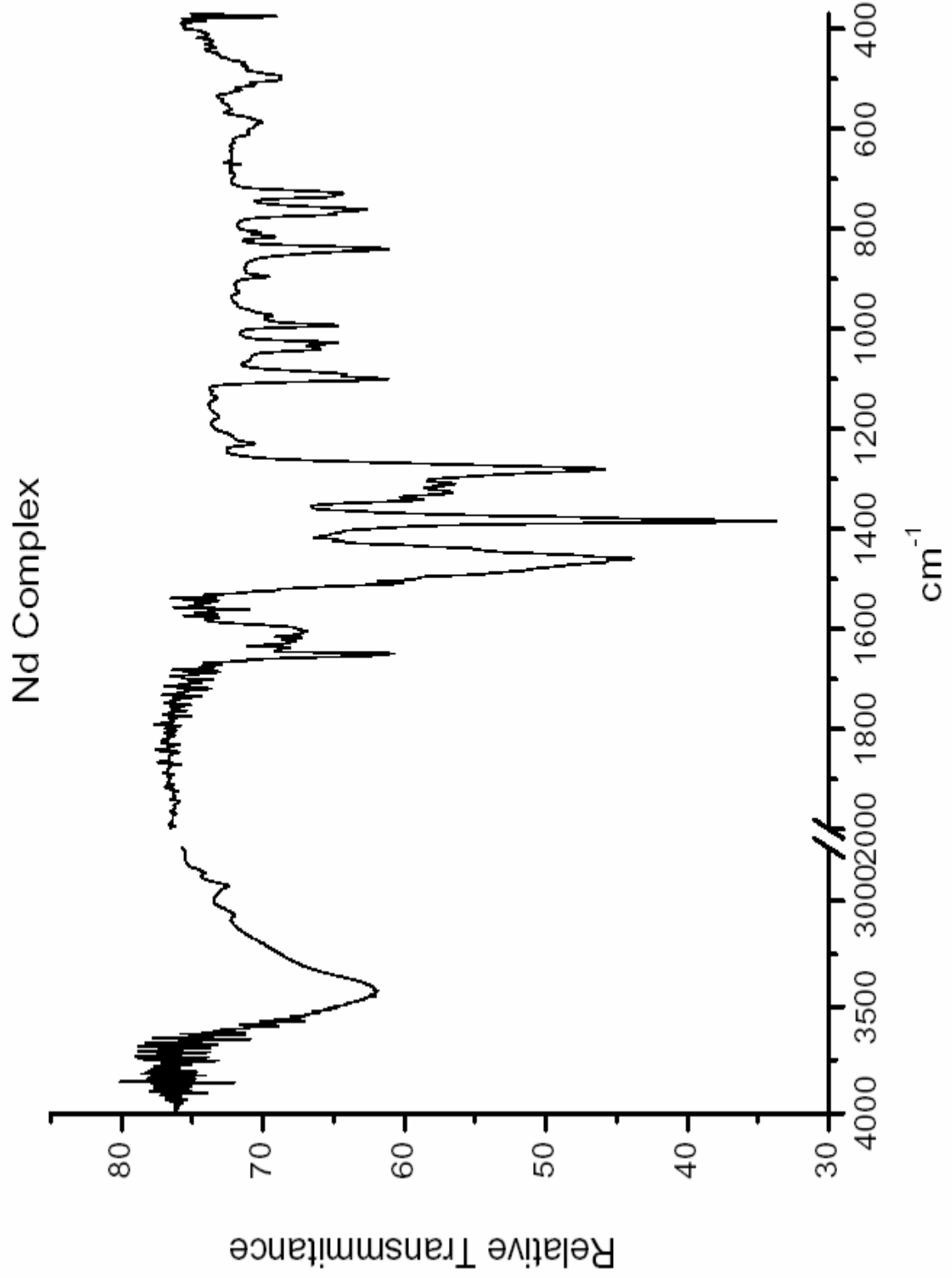


Şekil 15. Ho kompleksine ait IR spektrumu

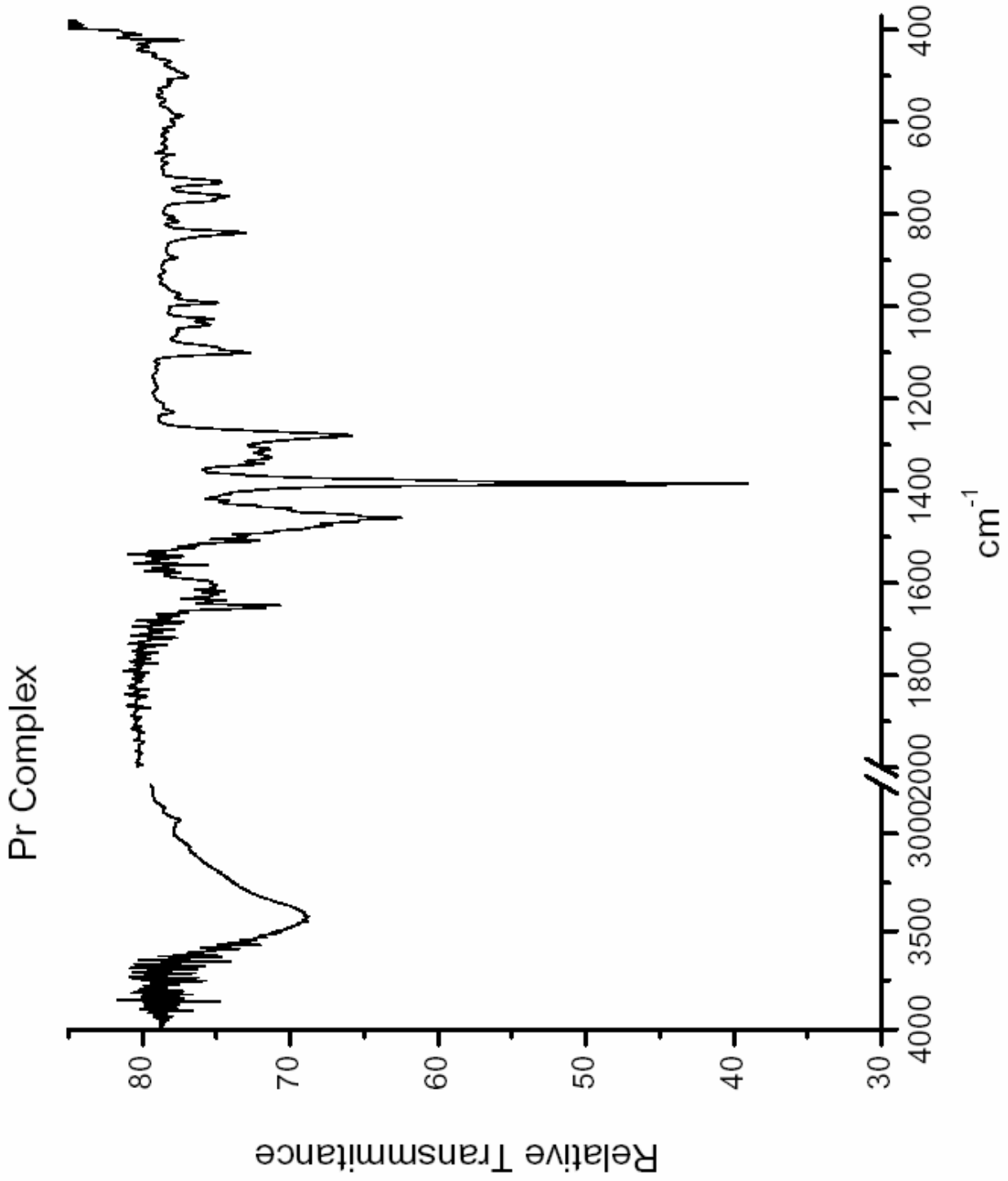




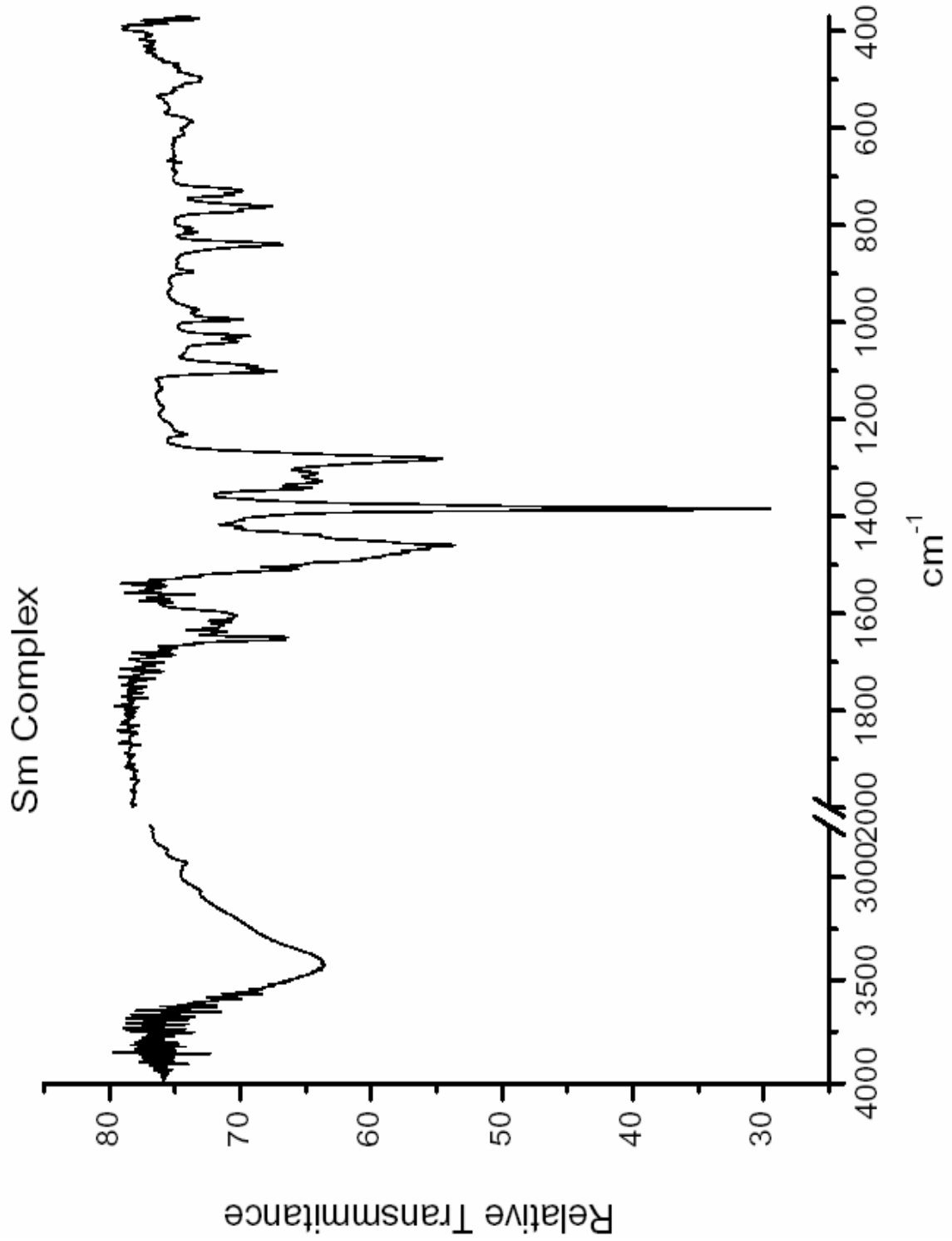
Şekil 17. Nd kompleksine ait IR spektrumu



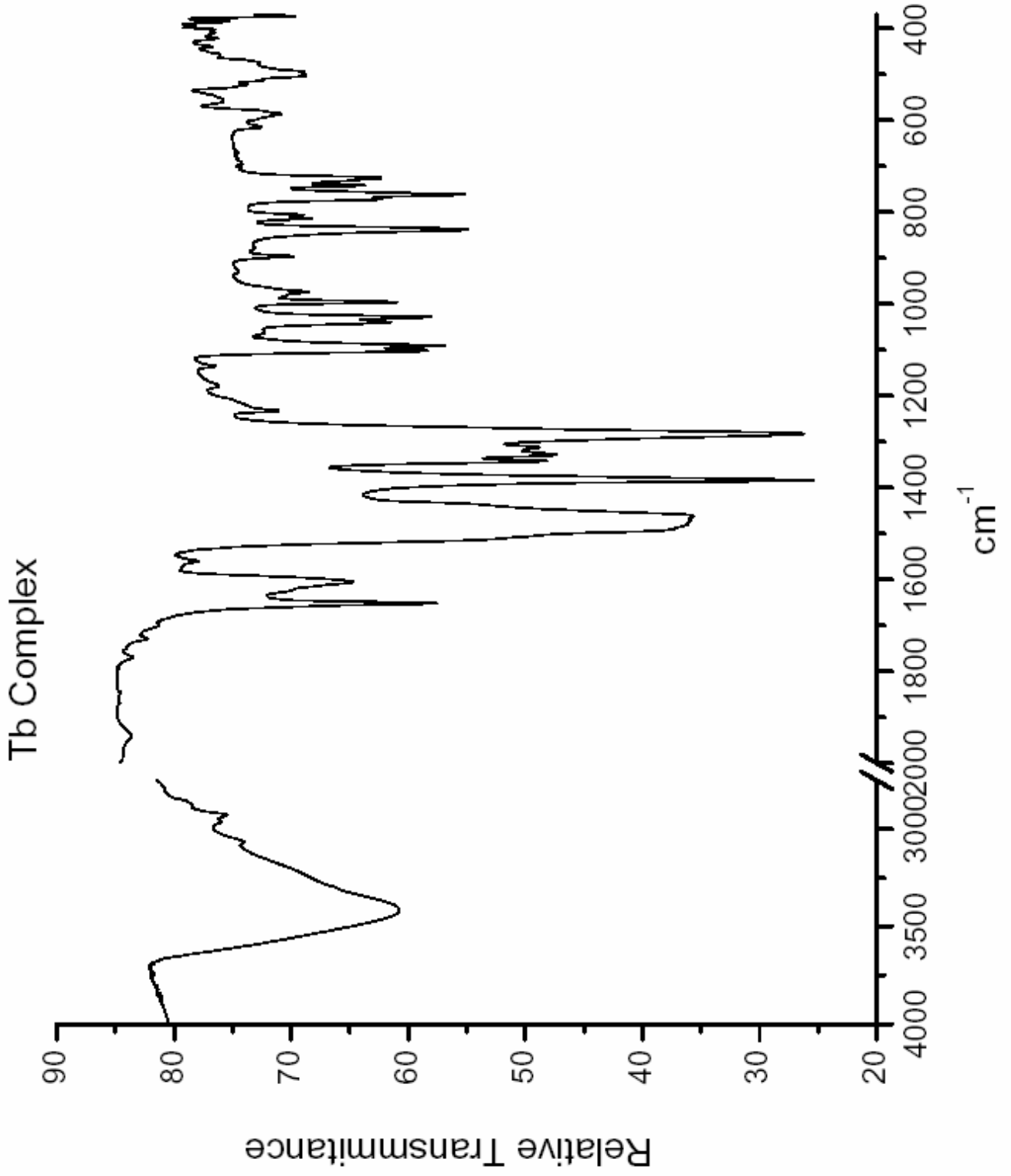
Şekil 18. Pr kompleksine ait IR spektrumu



Şekil 19. Sm kompleksine ait IR spektrumu



Şekil 20. Tb kompleksine ait IR spektrumu



5.3.2. Ligand ve komplekslerin UV ve VIS spektrumları

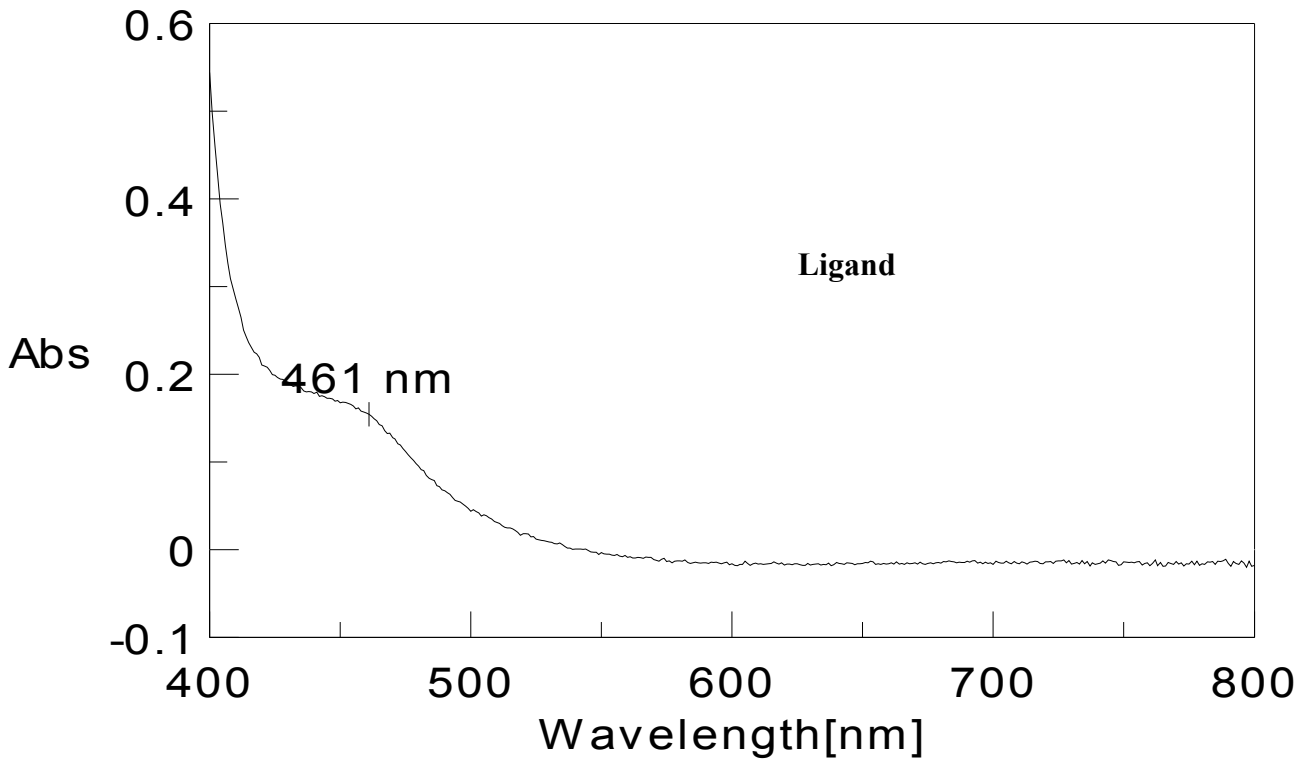
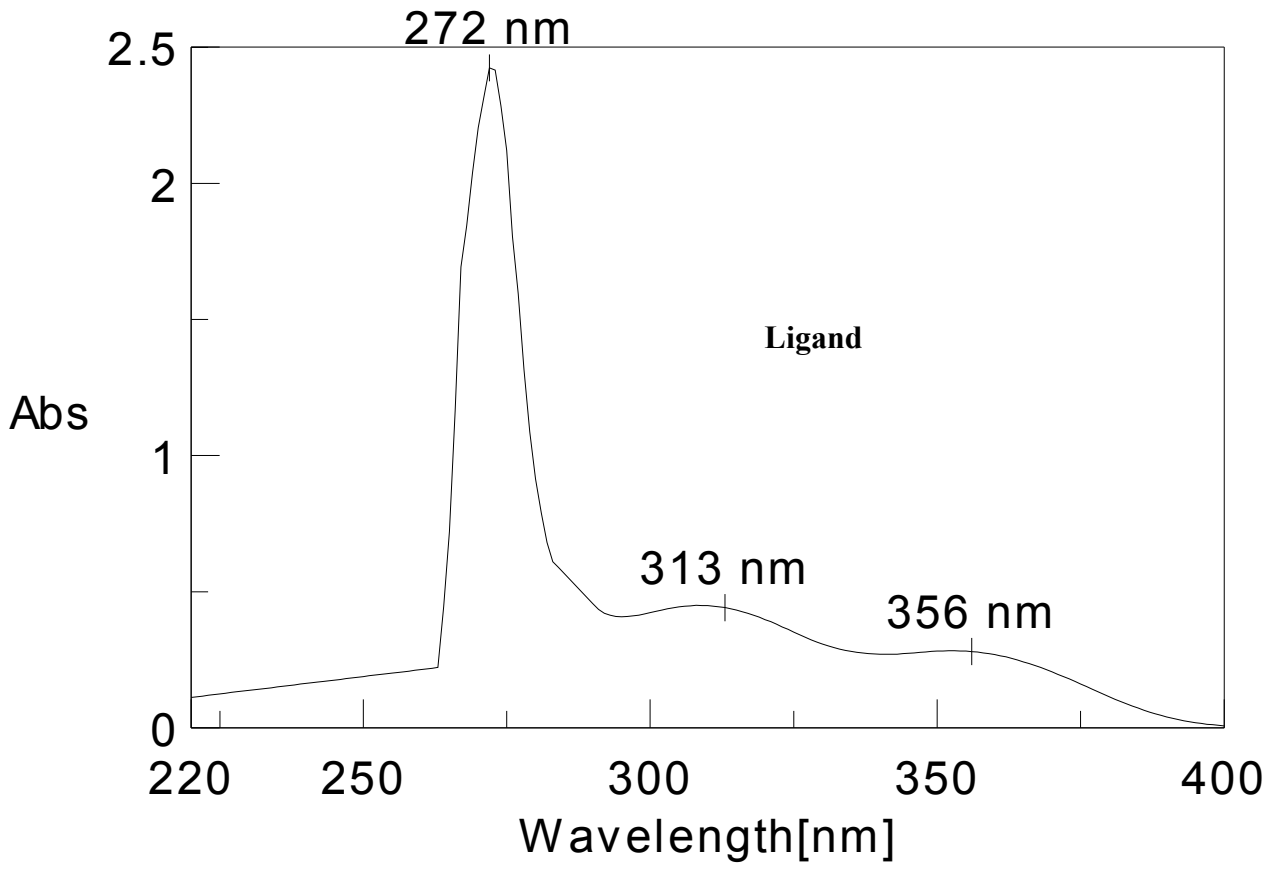
Çizelge 2. Sentezlenen ligand ve komplekslerin UV ve VIS λ_{\max} değerleri

	UV (DMF)	VIS(DMF)
	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)
Ligand (1)	272	456
La kompleksi(2)	295	482
Ho kompleksi(3)	295	476
Dy kompleksi(4)	295	463
Gd kompleksi(5)	295	463
Pr kompleksi(6)	295	463
Nd kompleksi (7)	296	481
Sm kompleksi(8)	296	477

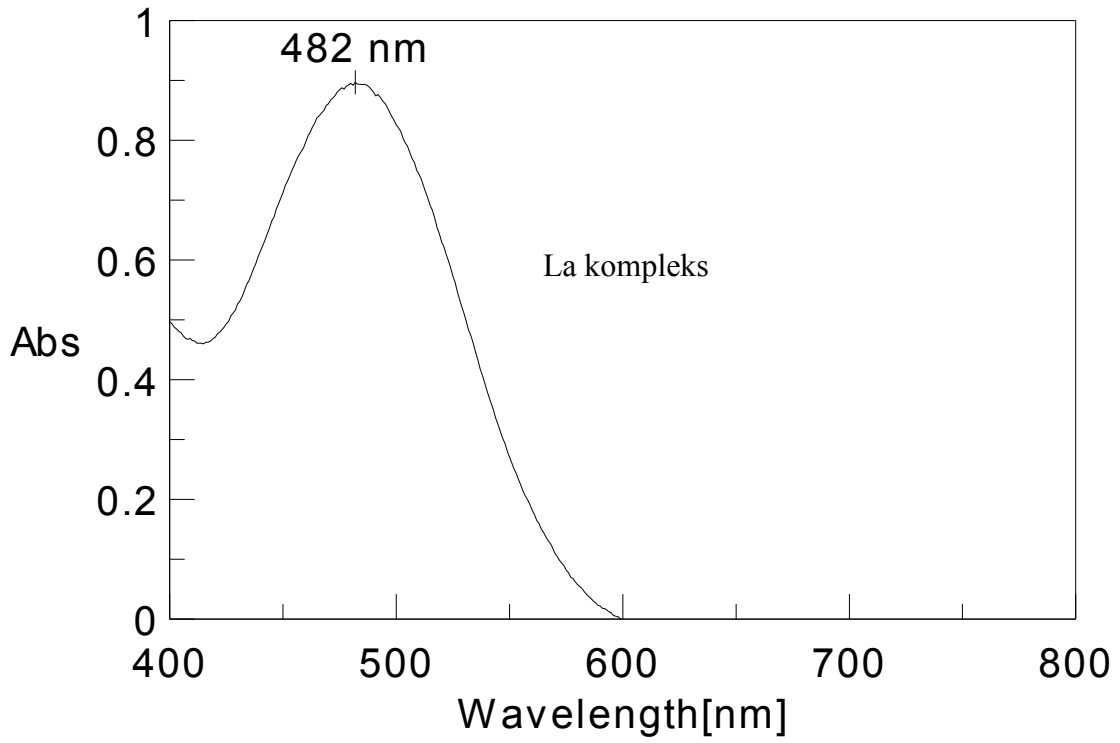
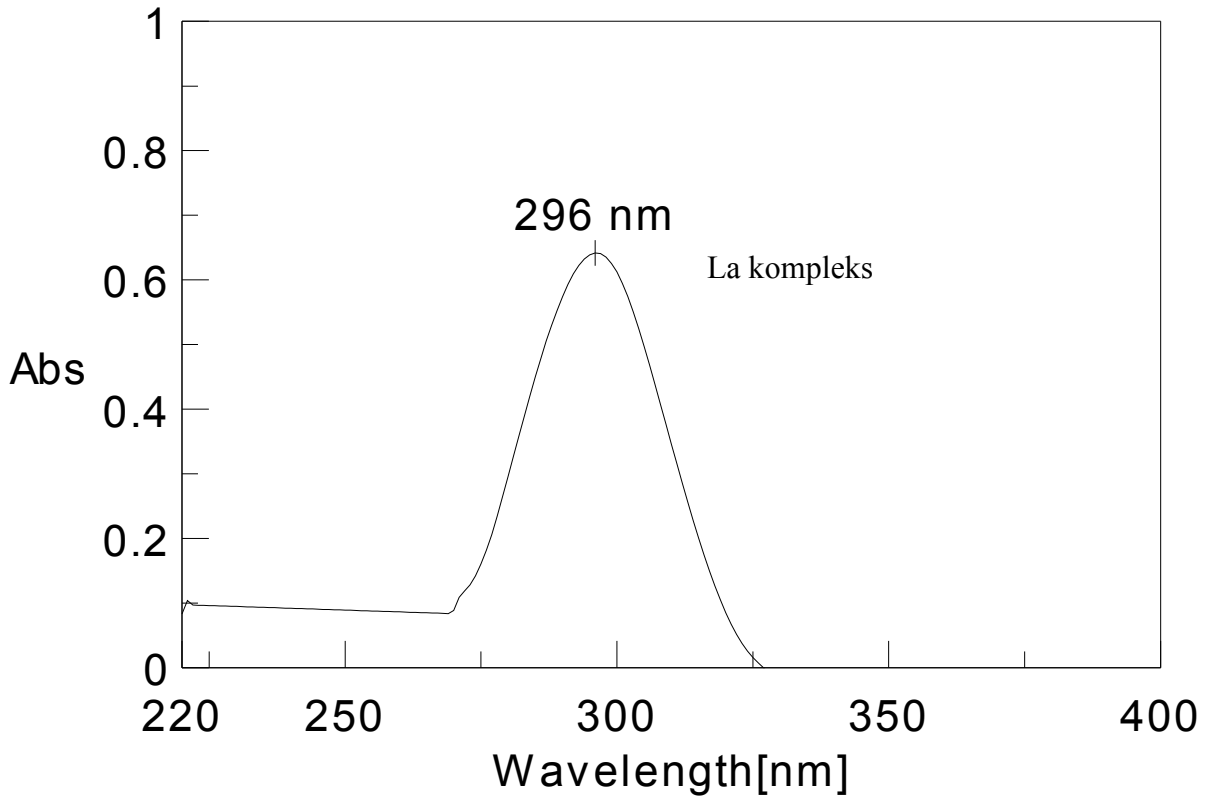
Çizelge 2 de ve Şekil 21’de görüldüğü gibi ligandın DMF içinde alınmış Ultraviyole spektrumunda 272 nm, komplekslerin DMF içinde alınmış ultraviyole spektrumlarında :La kompleksinde 295, Ho kompleksinde 295, Dy kompleksinde 295, Gd kompleksinde 295,Pr kompleksinde 295, Nd kompleksinde 296, Sm kompleksinde 296 nm dalga boylarında pikler gözlenmiştir.

Aynı şekilde görünür bölgede (VIS) DMF içinde alınmış spektrumlarda ligand 456 nm de omuz şeklinde pik vermiştir. Komplekslerde ise La kompleksinde 482, Ho kompleksinde 476, Dy kompleksinde 463, Gd kompleksinde 463,Pr kompleksinde 463, Nd kompleksinde 481, Sm kompleksinde 477 nm dalga boylarında pikler gözlenmiştir.

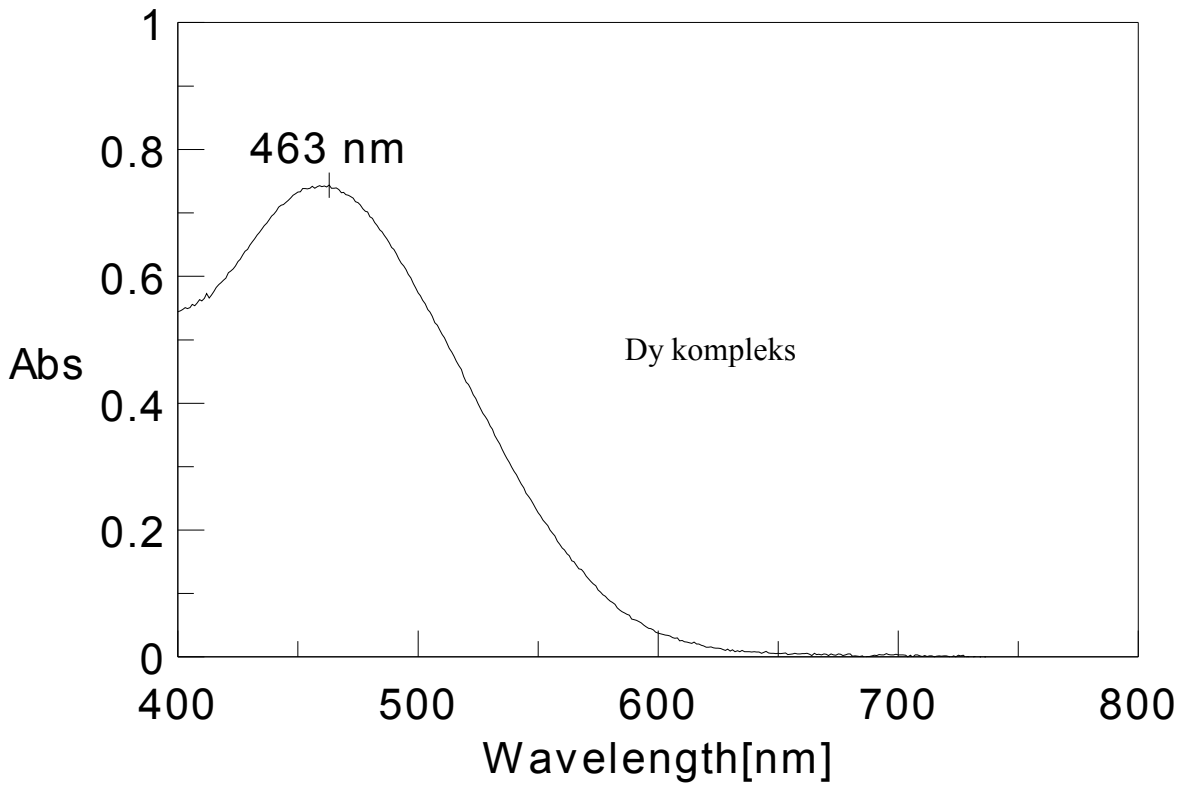
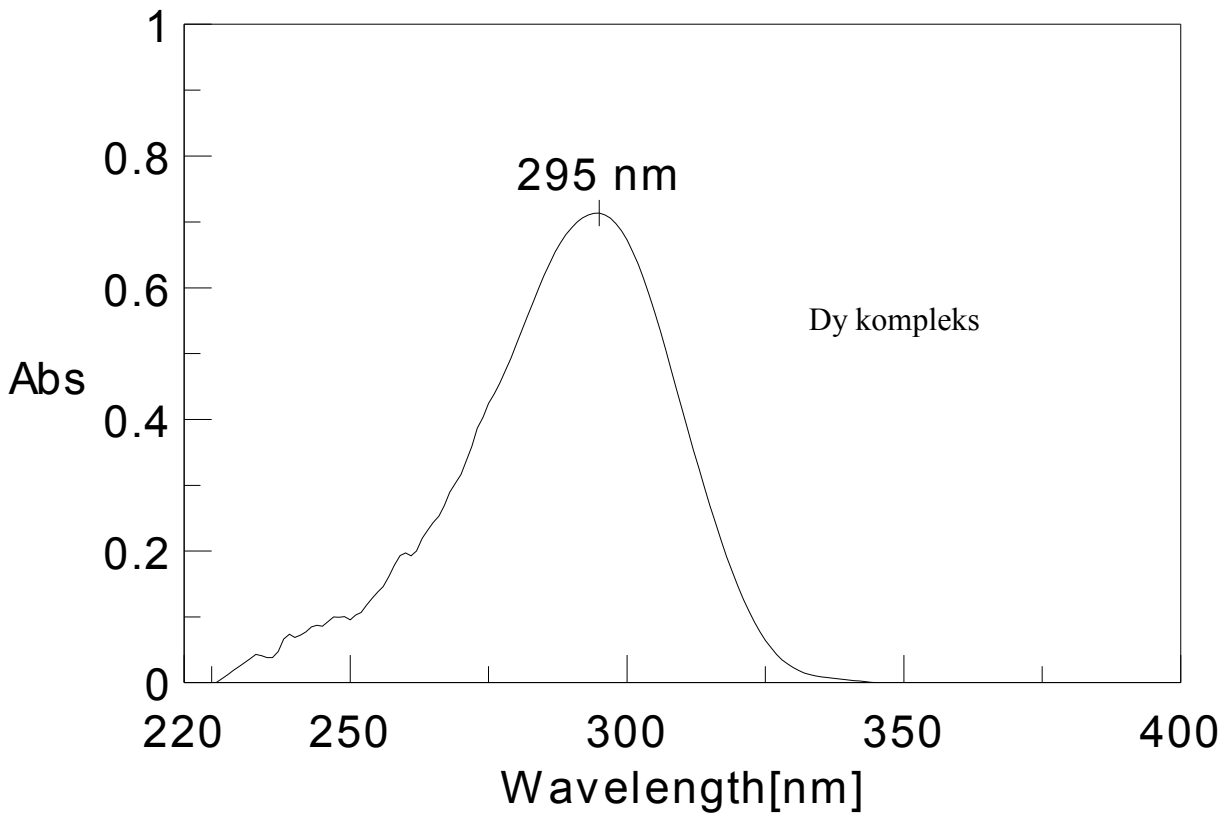
Ligandın UV ve görünür bölge spektrumlarındaki piklerin kompleks oluşumundan sonra kayma göstermesi bu piklerin donör atomları içeren gruplardan kaynaklandığını yani n- π^* geçişinin gözlemlendiğini düşündürmüştür. UV de metale göre değişen çok farklı bir değişim olmamasına karşın (23-24 nm), görünür bölgede (VIS) en fazla kayma iyonik yarıçapı en büyük olan Lantan elementiyle hazırlanan kompleksde gözlenmiştir(26 nm). Buradan iyonik yarıçapın konjugasyonu etkilediği tahmin edilmiştir.



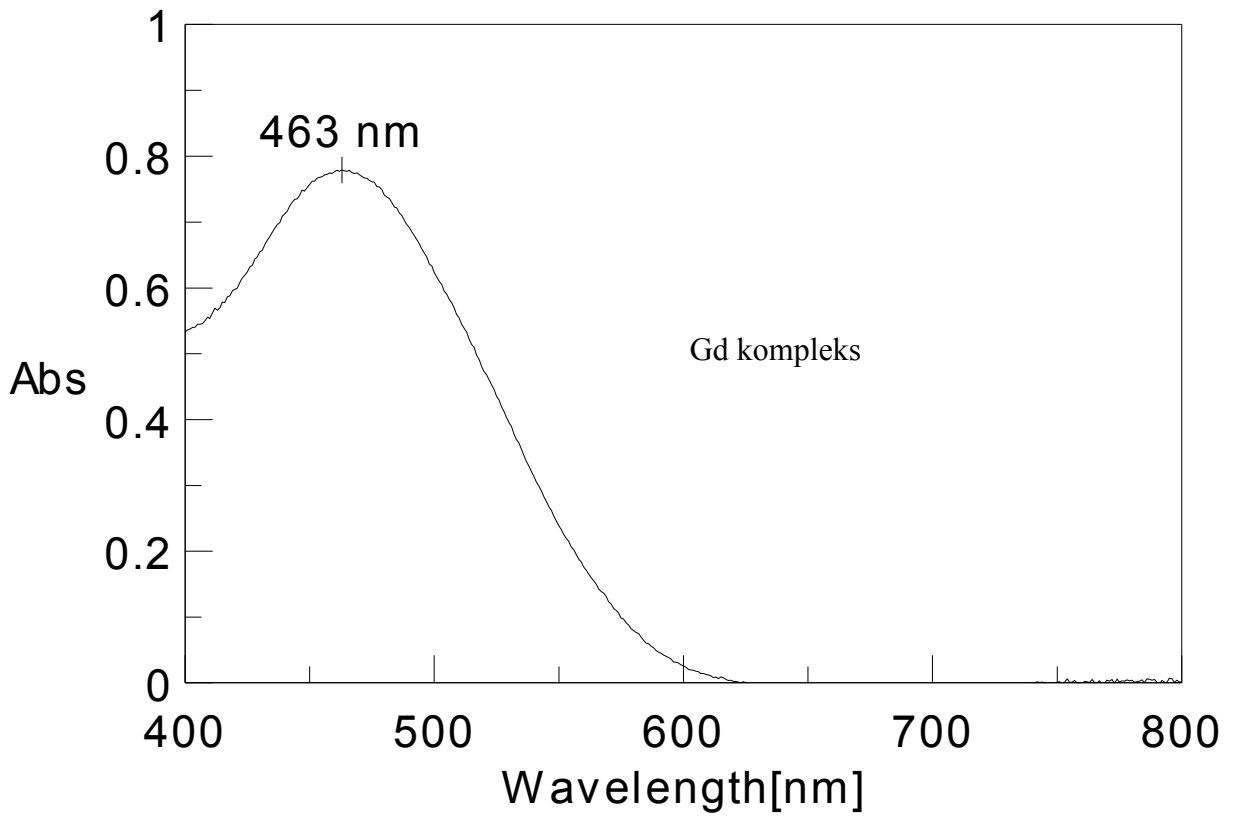
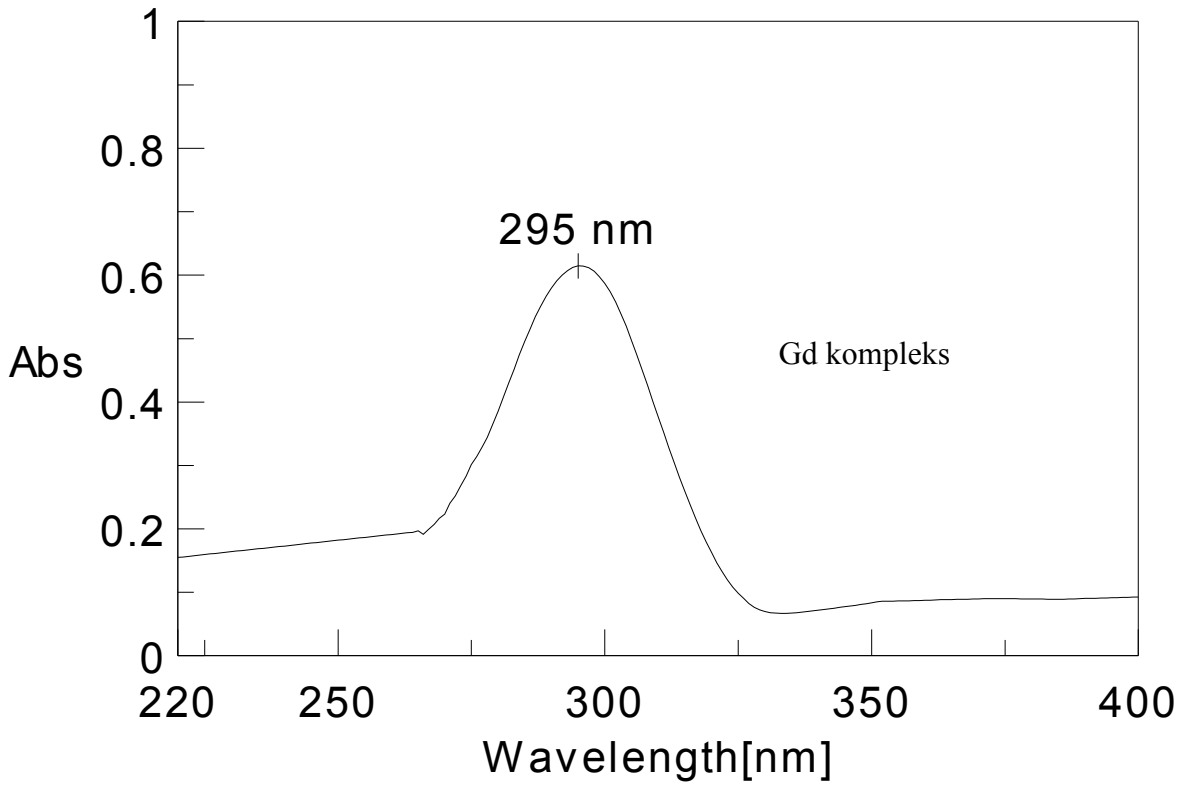
Şekil 21.Liganda ait UV ve VIS spektrumları



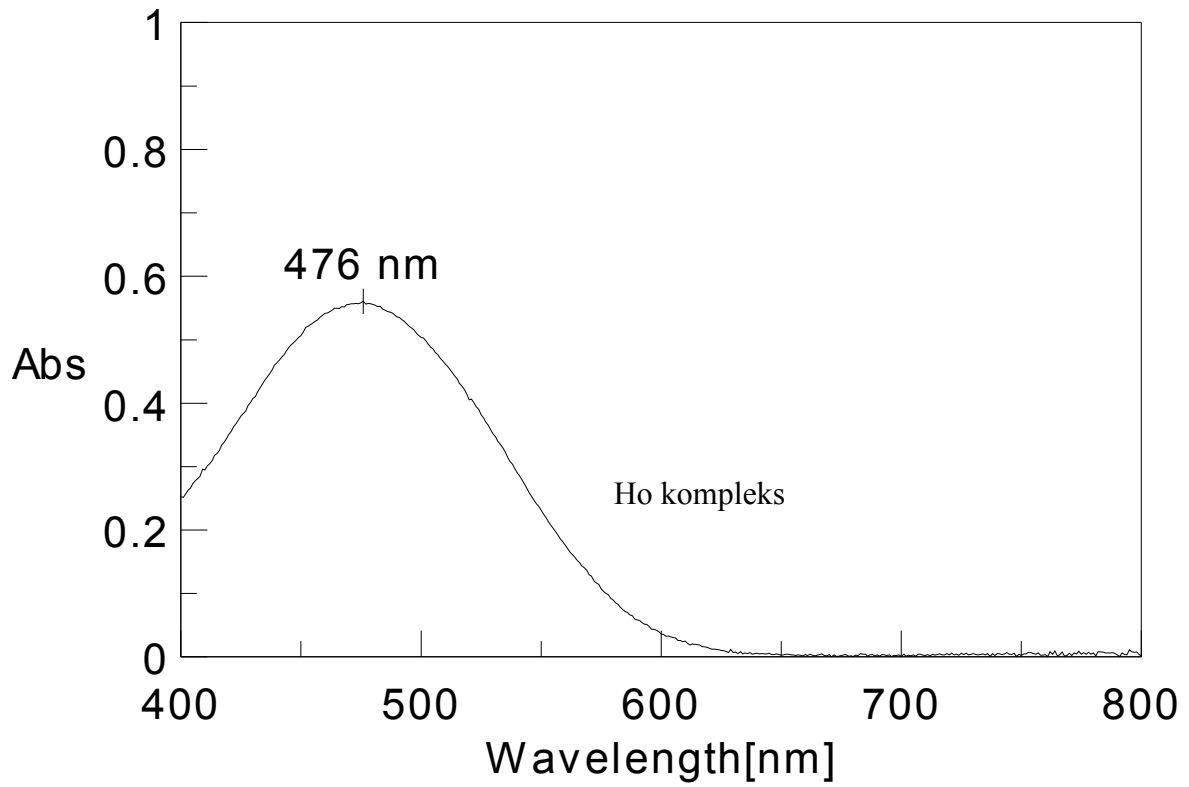
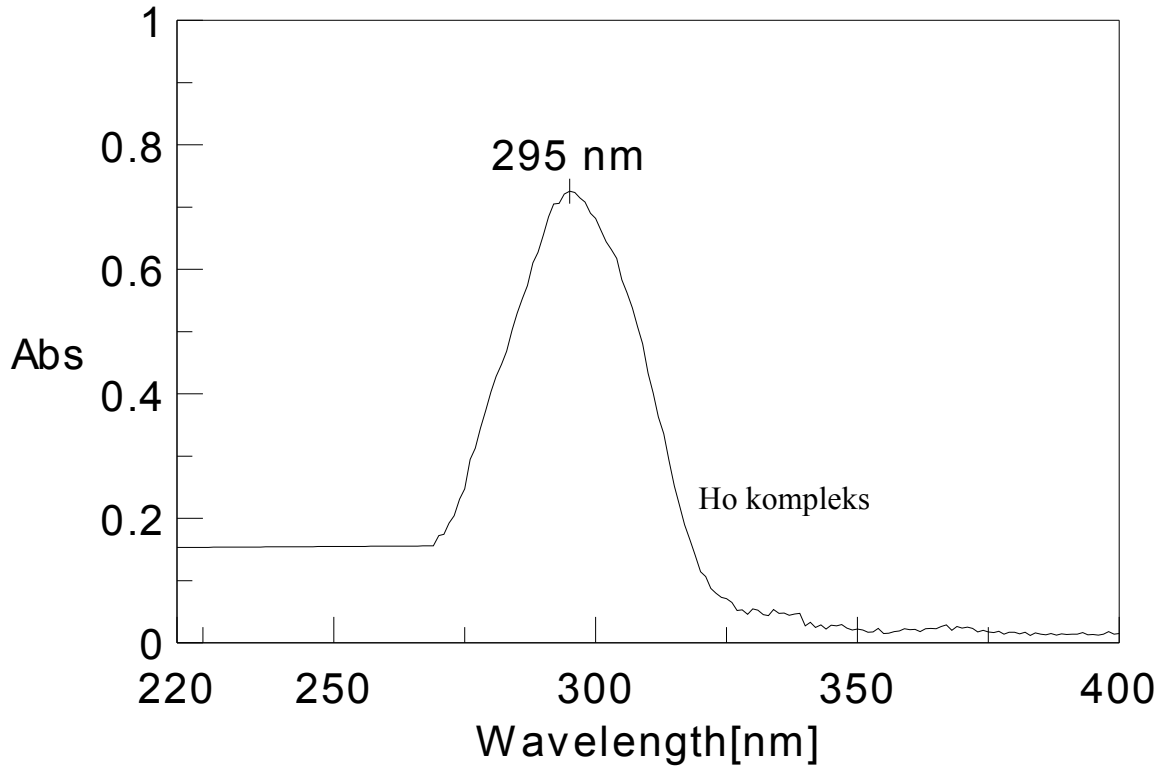
Şekil 22.La kompleksine ait UV ve VIS spektrumları



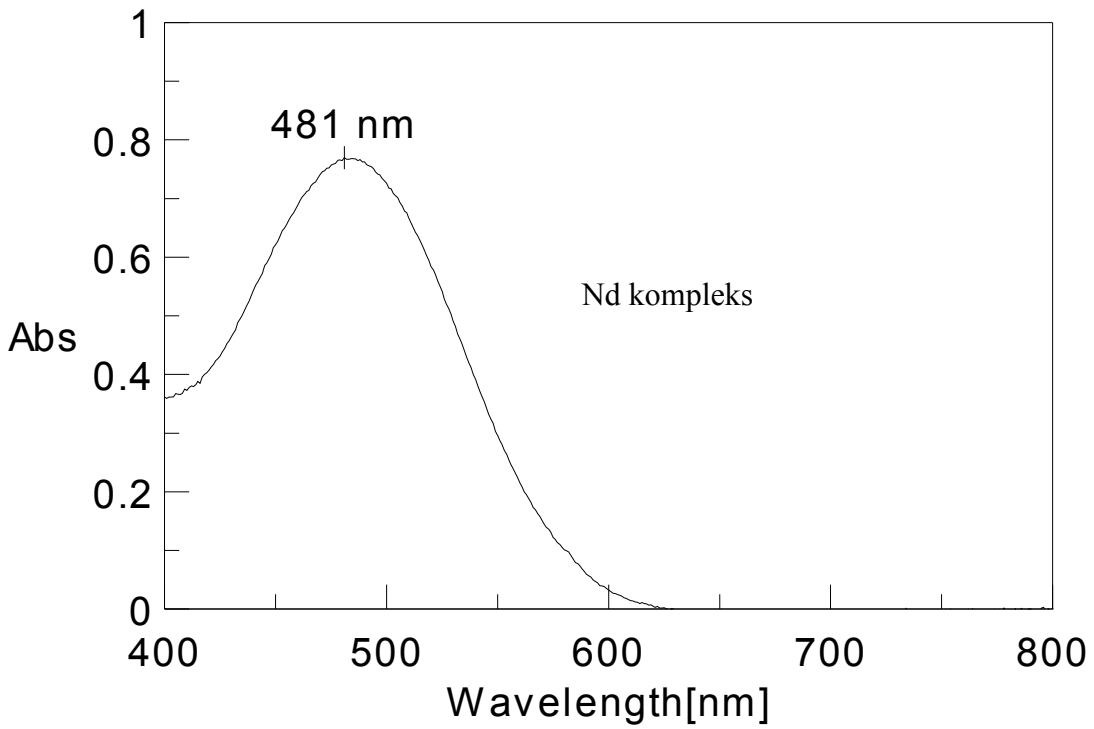
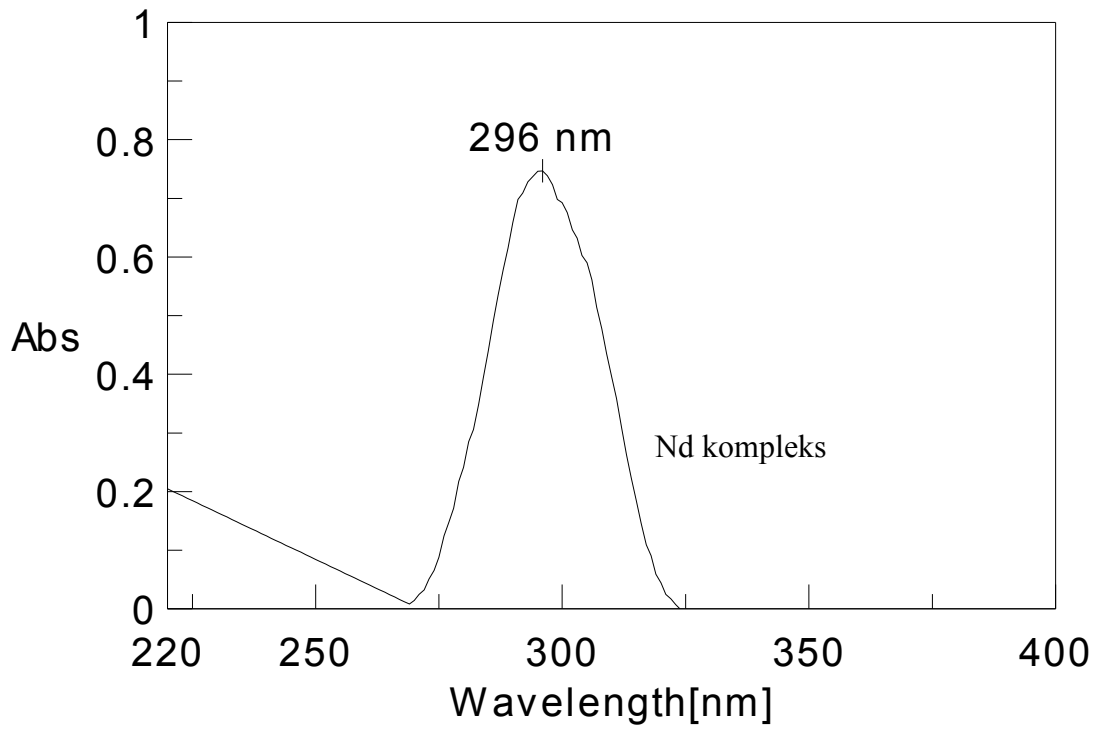
Şekil 23. Dy kompleksine ait UV ve VIS spektrumları



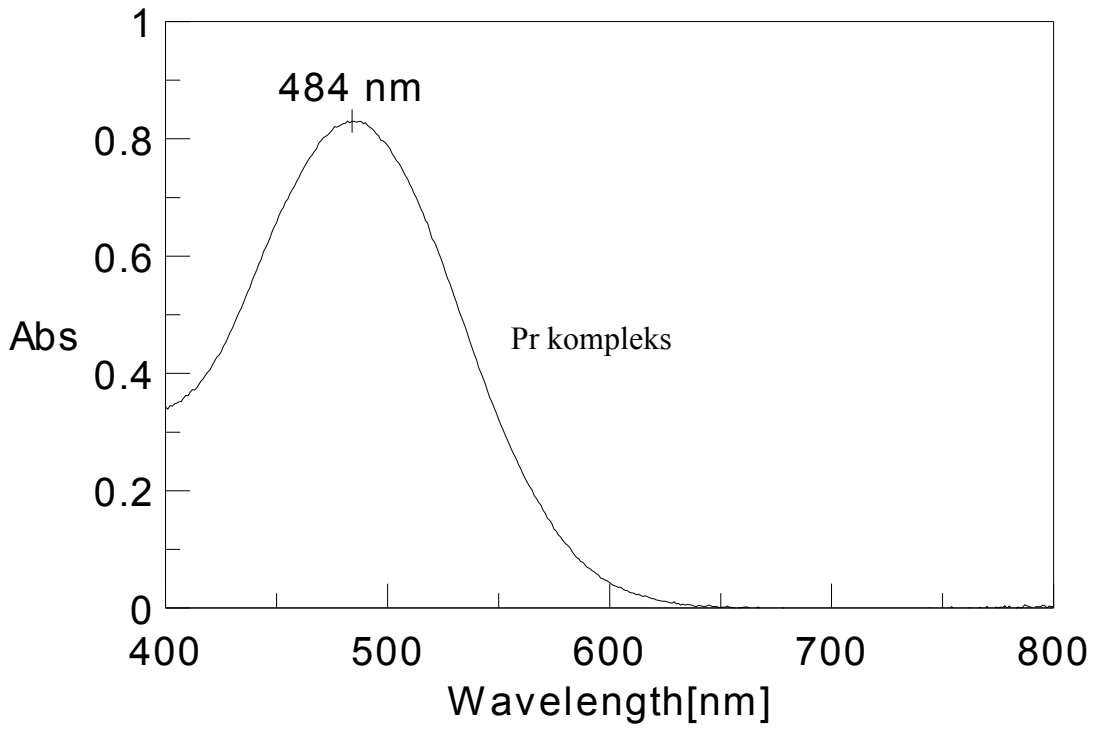
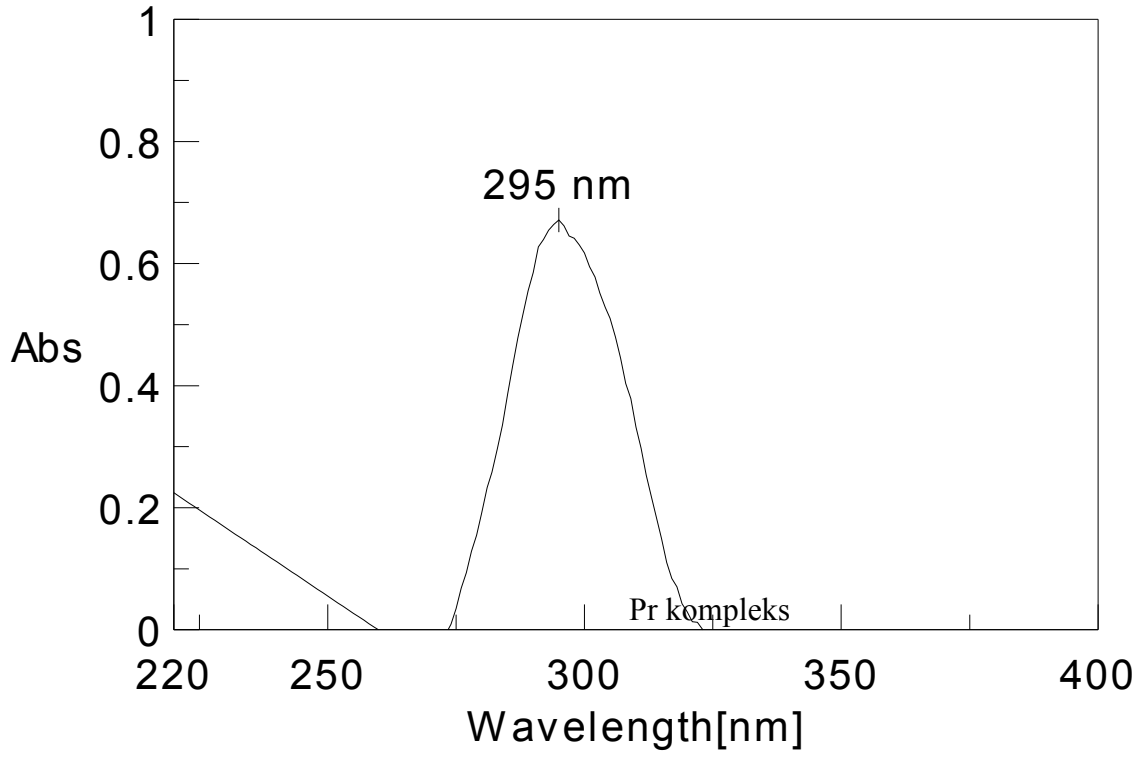
Şekil 24. Gd kompleksine ait UV ve VIS spektrumları



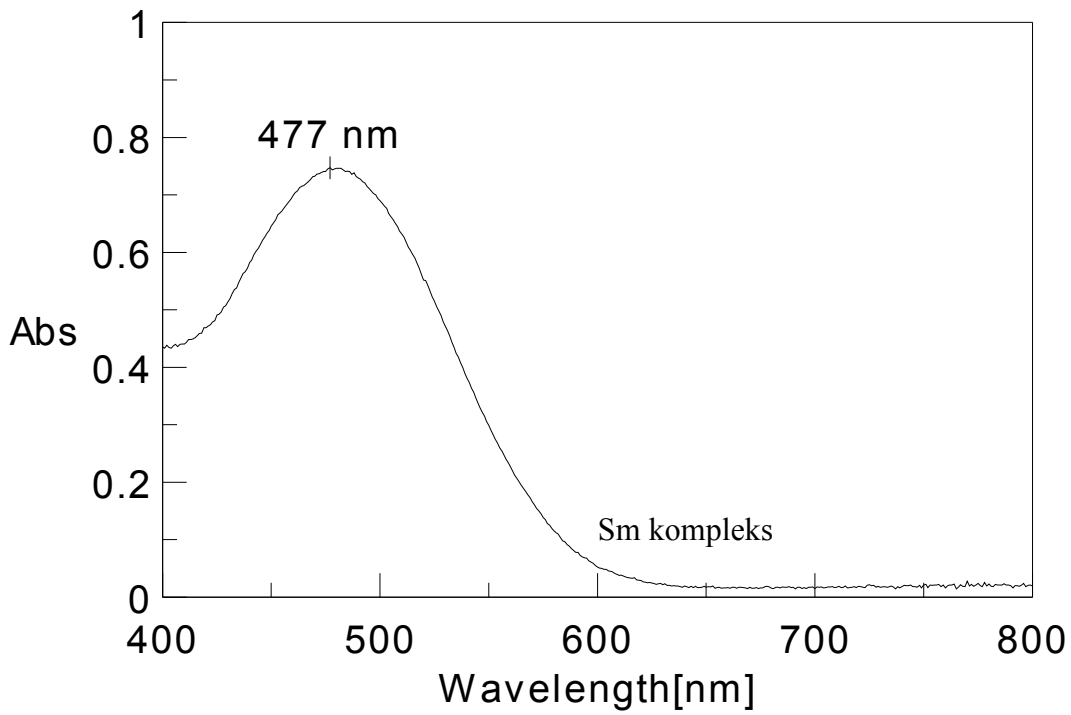
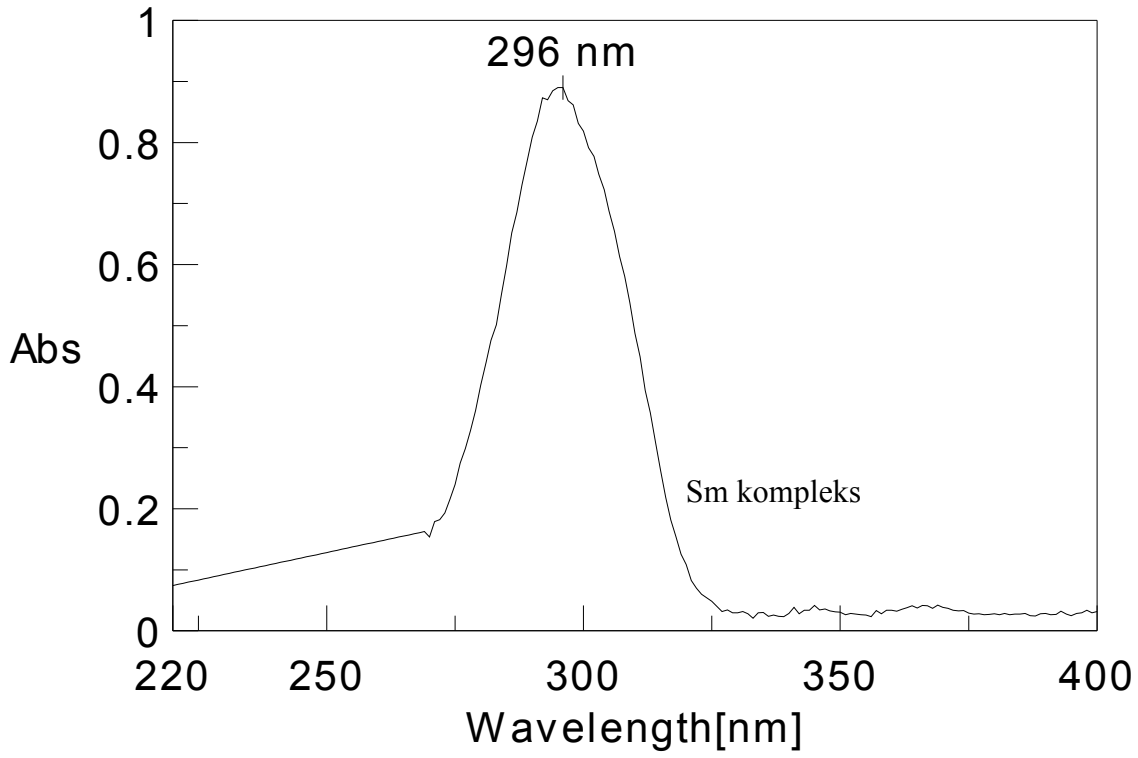
Şekil 25.Ho kompleksine ait UV ve VIS spektrumları



Şekil 26.Nd kompleksine ait UV ve VIS spektrumları



Şekil 27.Pr kompleksine ait UV ve VIS spektrumları



Şekil 28.Sm kompleksine ait UV ve VIS spektrumları

5.3.3. Ligand ve komplekslerin TG-DTA spektrumları

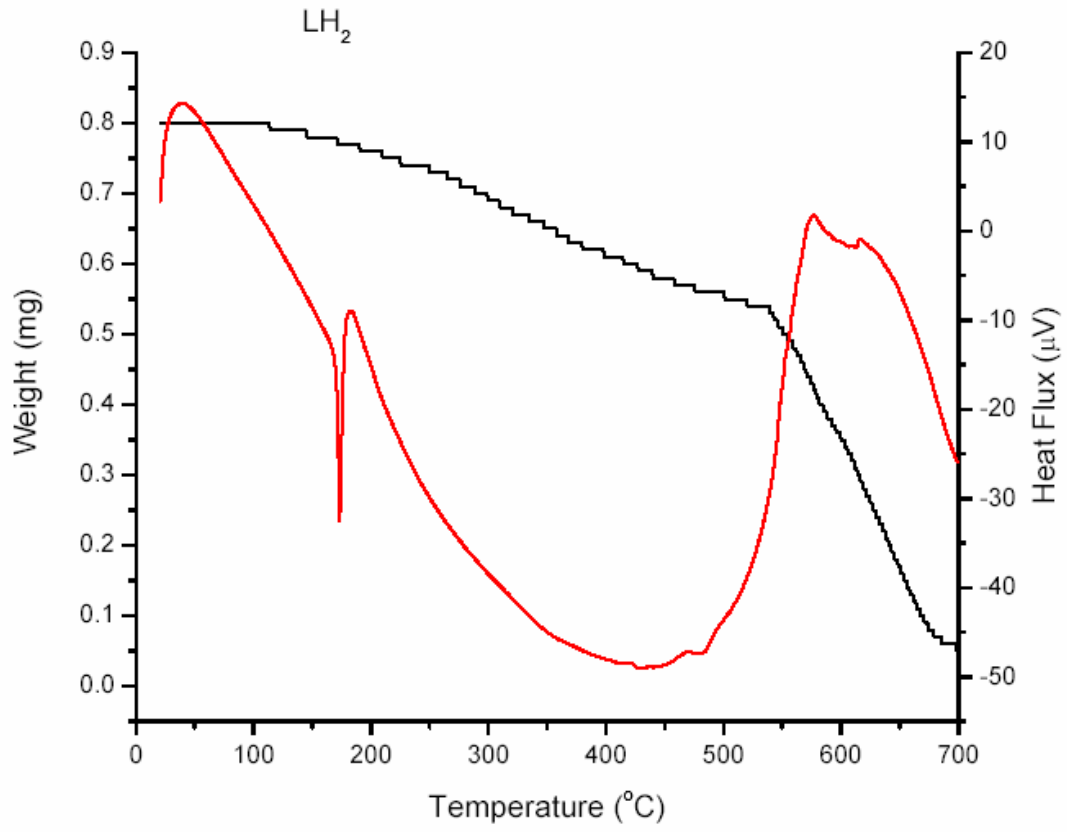
Çizelge 3. Ligand ve bazı komplekslerin TG-DTA verileri

TG-DTA	Endotermik	Ekzotermik
Ligand (1)	170	
La kompleksi(2)	-	60,348,413
Eu kompleksi(9)	-	424,514
Dy kompleksi(4)	-	346,445,494
Pr kompleksi(6)	-	346;415
Sm kompleksi(8)	-	345;417

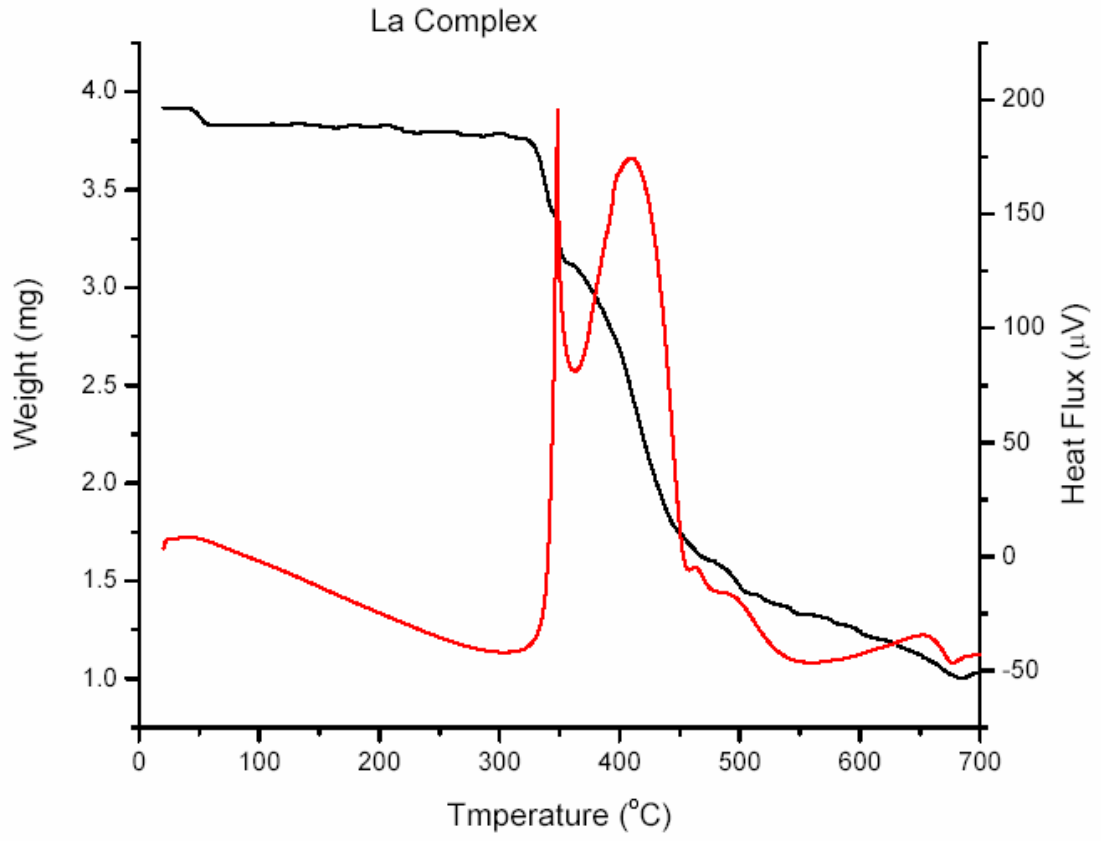
Çizelge 3 de Şekil 29-34görüldüğü üzere TG-DTA termal analiz spektrumlarında ligand da 170 °C de gözlenen endotermik pik ligandın erime noktasıyla aynıdır. Ayrıca ligand da herhangi bir şekilde su veya çözücü bulunmadığı TG-DTA analizinden tespit edilmiştir. La kompleksinde ise 60°C deki kütle kaybı, kompleks sentezleme aşamasında çözücü olarak kullanılan koordinasyon küresine girmiş metanole ait olduğu tahmin edilmiştir. Ayrıca 348 °C ve 413 °C deki ekzotermik iki pik gözlenmiştir. Sm kompleksinde ise 345 °C ve 417 °C de ekzotermik iki pik gözlenmiştir. Pr kompleksinde 346 °C de 415 °C de ekzotermik iki pik gözlenmiştir, Eu kompleksinde 424 ve 514 °C de ekzotermik iki pik gözlenmiştir Dy kompleksinde 346,445 ve 494 °C de üç ekzotermik pik gözlenmiştir.

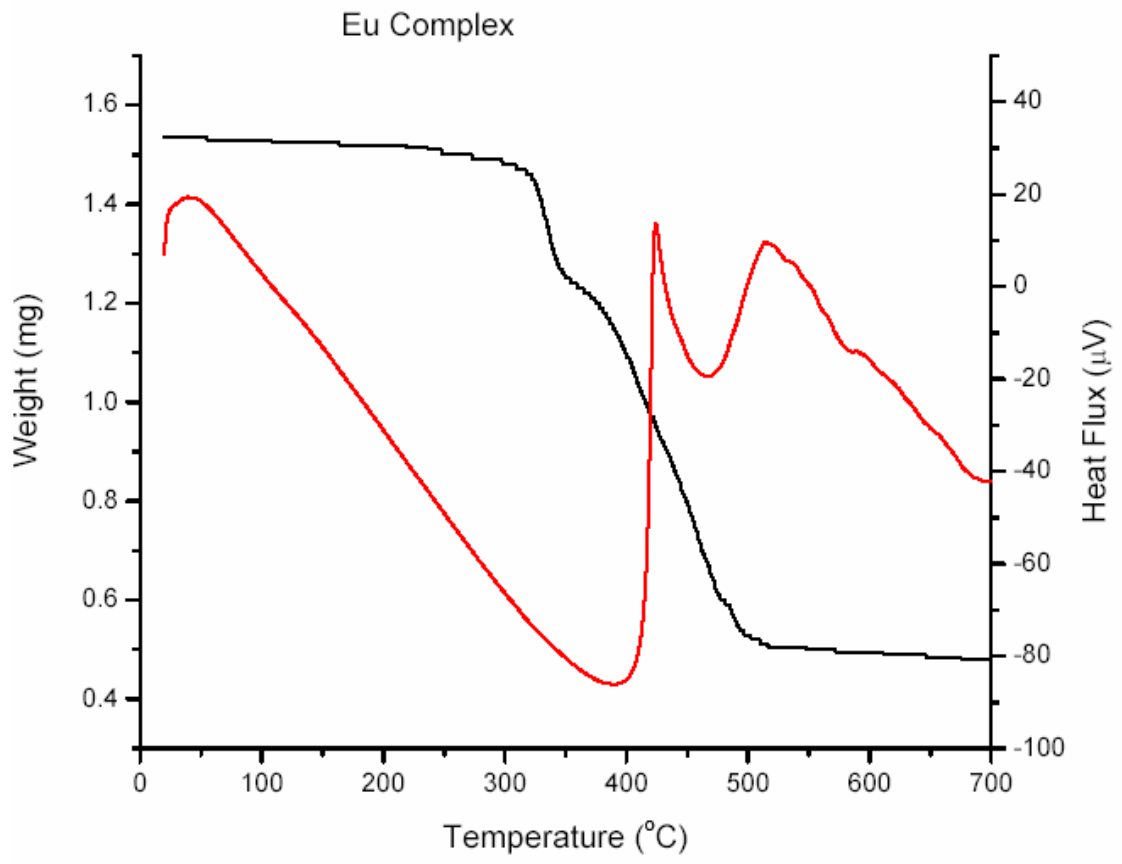
Burada görülen ligandın ısıl kararlılığının metal kompleksi hazırlanması ile yaklaşık olarak 2 kat artmış olmasıdır. TG-DTA analizlerini incelediğimizde La, Sm, ve Eu komplekslerinin benzer ısıl bozunma gösterdiği, Dy kompleksinde 3 adet ekzotermik pikin koordinasyon bileşiğinin yapısının değiştiğine işaret etmiştir. Bu durumu nitrat gruplarının monodentat veya bidentat bağlanması ile değişen koordinasyon sayısı ile olabileceği tahmin edilmiştir. Ayrıca Eu kompleksinin ısıl kararlılığının diğer komplekslere göre yaklaşık 100 °C artmış olduğu ve bu durumun Lantanit serisinde Eu elementine kadar benzer biçimde yapılar oluşturduğunu Eu ve sonrasında gelen Dy elementinden de görüleceği gibi farklılaşma olduğu gözlenmiştir.

Şekil 29.Liganda ait TG-DTA spektrumu

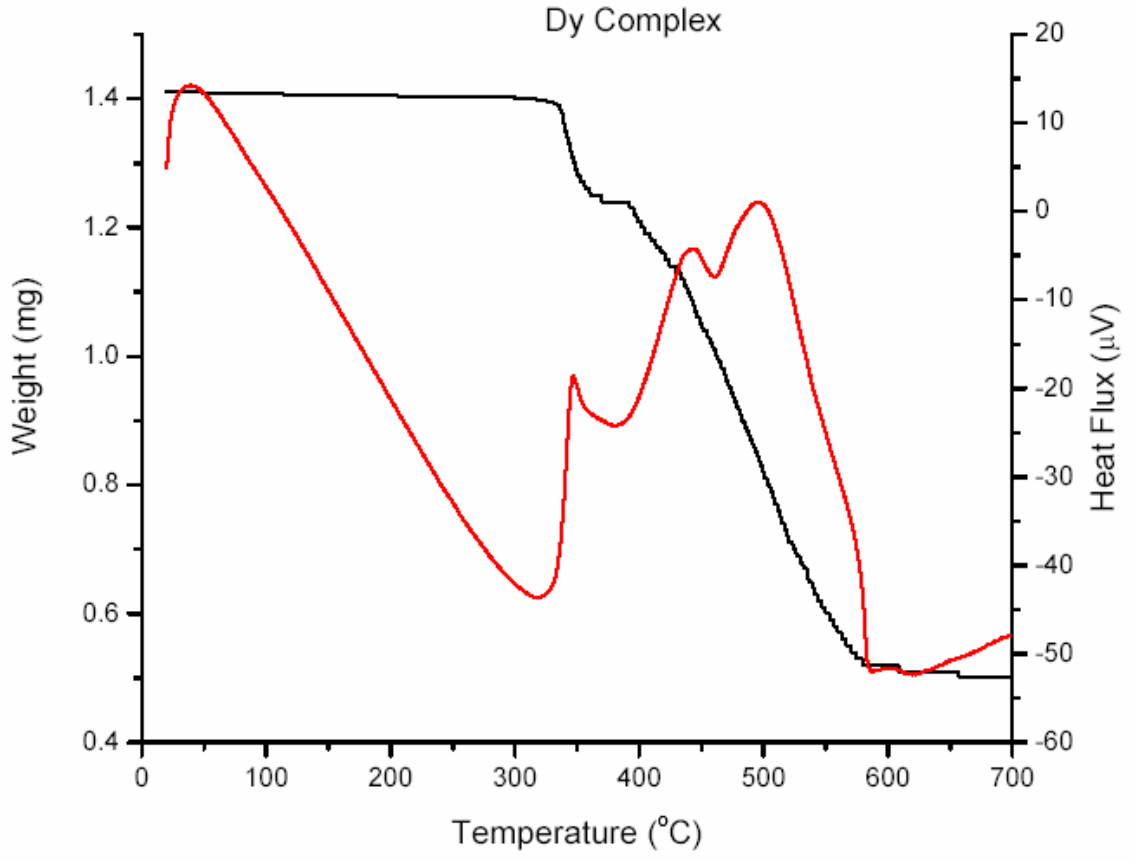


Şekil 30. La kompleksine ait TG-DTA spektrumu

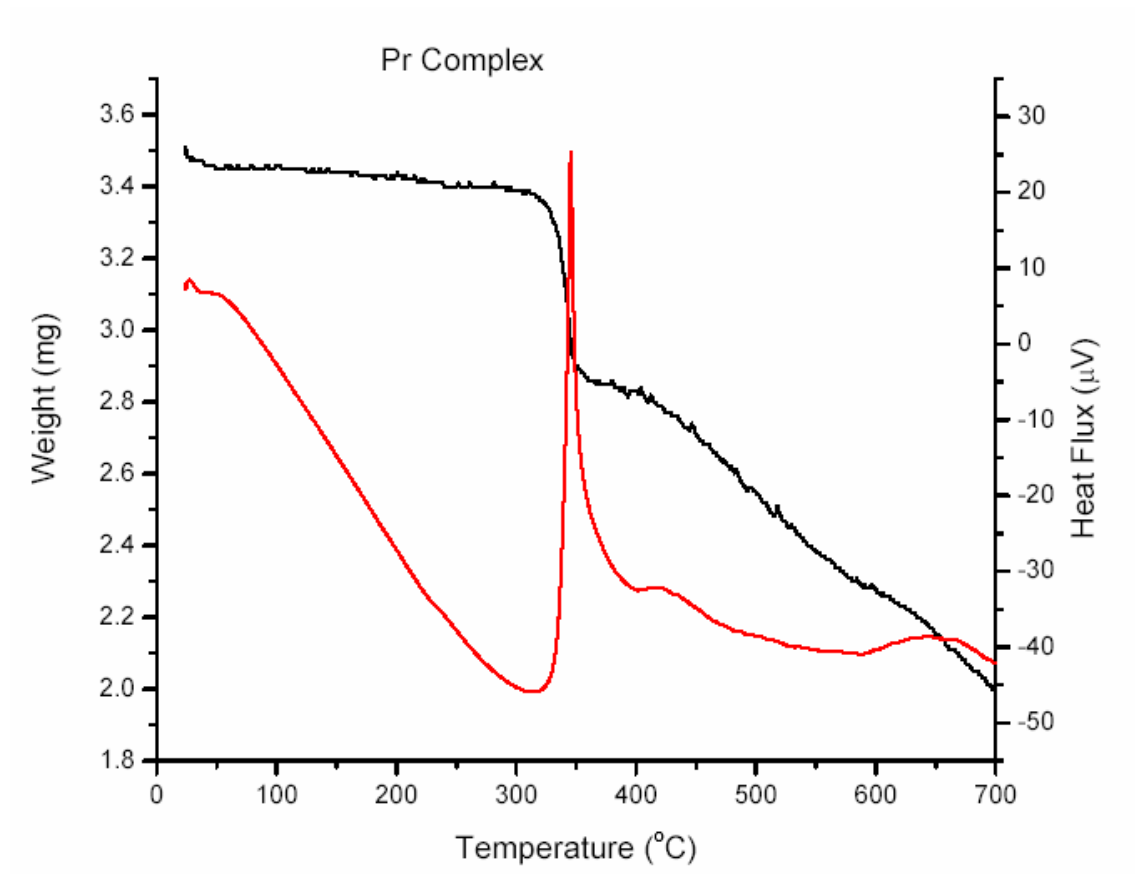




Şekil 31. Eu kompleksine ait TG-DTA spektrumu

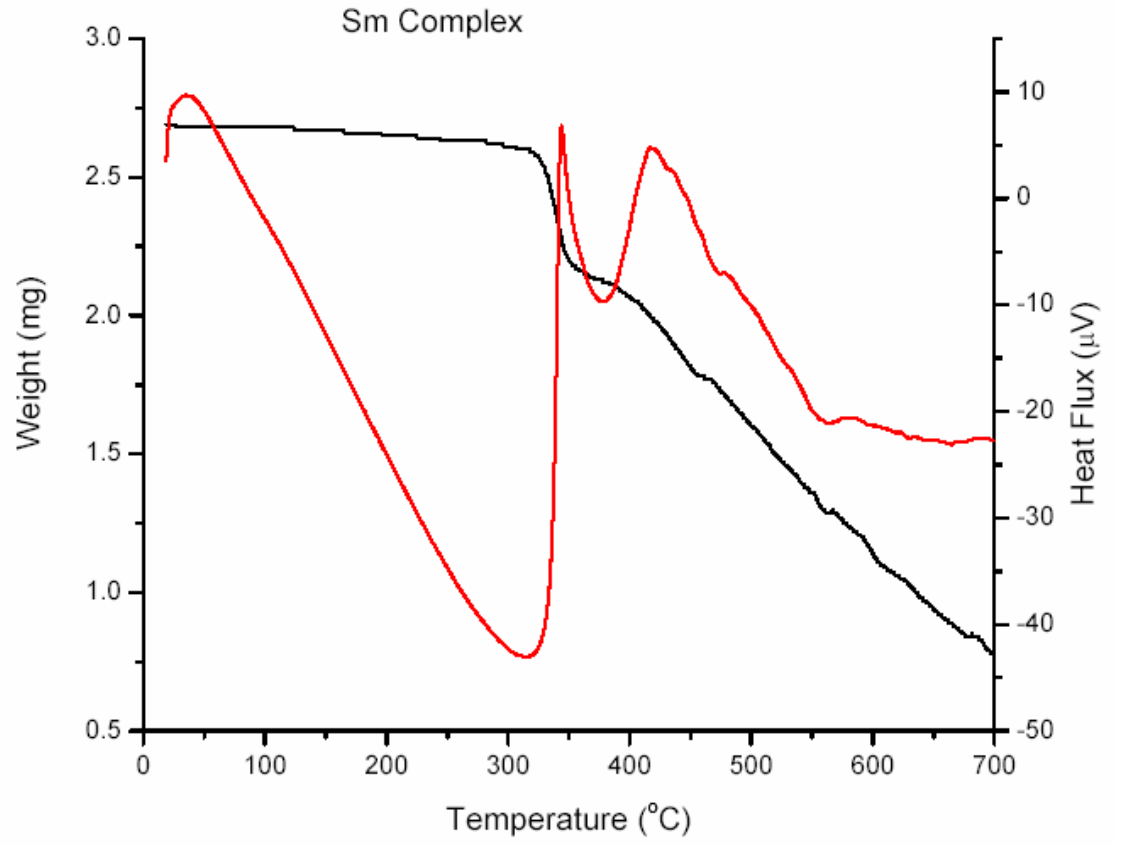


Şekil 32. Dy kompleksine ait TG-DTA spektrumu



Şekil 33. Pr kompleksine ait TG-DTA spektrumu

Şekil 34. Sm kompleksine ait TG-DTA spektrumu

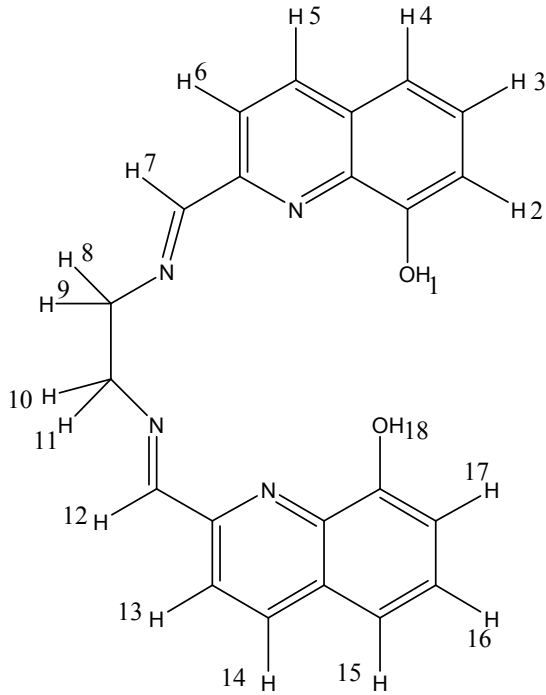


5.3.4.Ligand ve La kompleksinin ¹H-NMR spektrumları

Çizelge 4. Ligand ve La kompleksine ait ¹H-NMR değerleri

	¹ H-NMR _(DMSO)
Ligand (1)	4.096 <i>s</i> (4 <i>H</i>); 7.122-7.098 <i>d</i> (2 <i>H</i>); 7.490,7.464,7.439,7.401,7.737 <i>m</i> (4 <i>H</i>); 8.053,8.025 <i>d</i> (2 <i>H</i>); 8.334,8.305, 8.2774 <i>t</i> (2 <i>H</i>); 8.586 <i>s</i> (2 <i>H</i>)
La kompleksi(2)	2.077 <i>s</i> (3 <i>H</i>); 3.984 <i>s</i> (4 <i>H</i>); 6.725 <i>s</i> (1 <i>H</i>); .6.984 <i>s</i> (1 <i>H</i>); 7.5169-7.4437 <i>m</i> (4 <i>H</i>); 7.870-7.844 <i>d</i> (2 <i>H</i>); 8.5174-8.4686 <i>t</i> (2 <i>H</i>); 8.8611 <i>s</i> (2 <i>H</i>); 10.14 <i>s</i> (1 <i>H</i>)

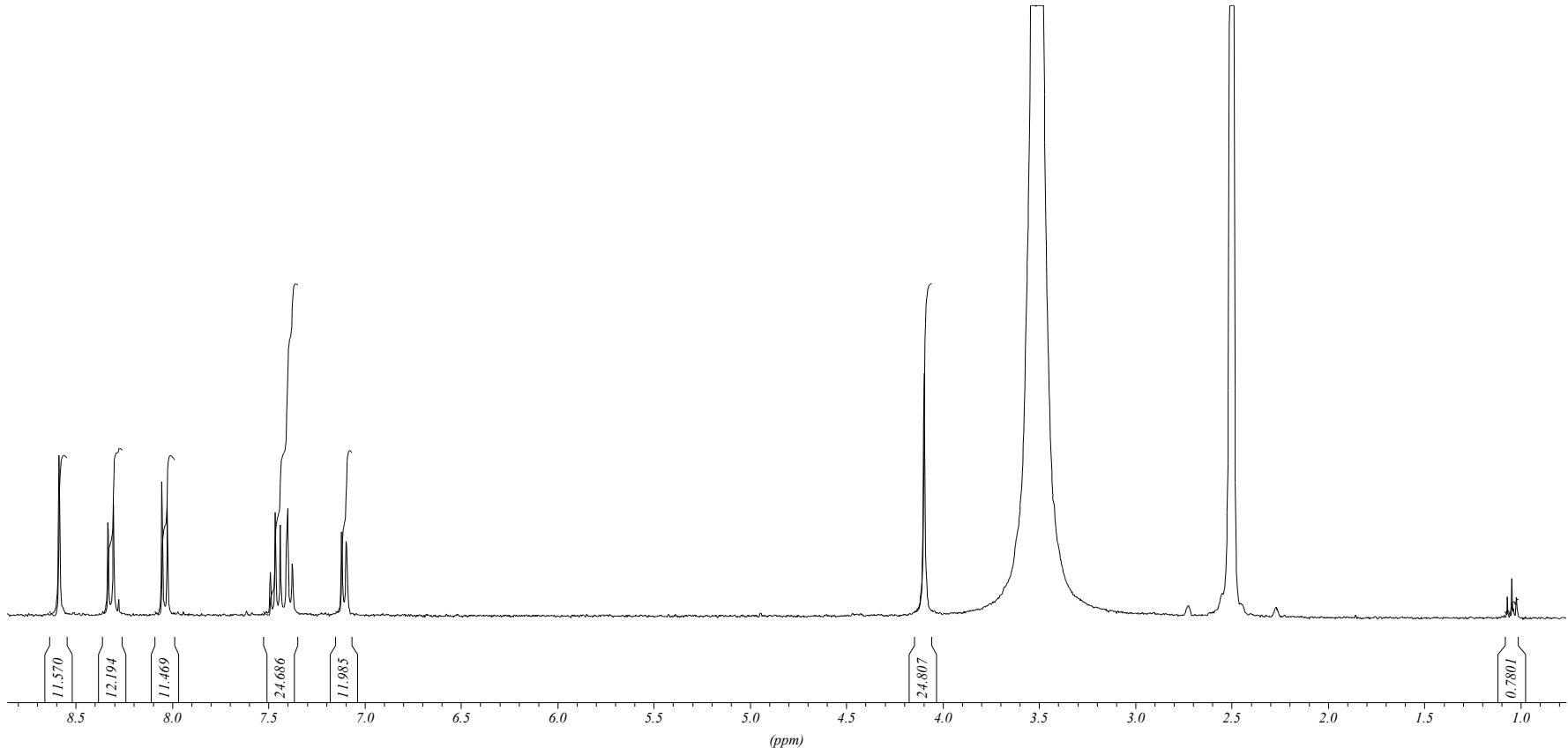
Ligand ve diyamanyetik La kompleksinin DMSO içinde alınmış ¹H-NMR spektrumu ve spektrumdan okunan değerler Çizelge 4 ve Şekil 35-37 de verilmiştir. Çalışılan diğer komplekslerin paramanyetik metal atomları içermesinden dolayı piklerde çok fazla kayma olabileceği ve çözümlemede zorluk olacağı düşüncesiyle ¹H-NMR ları alınmamıştır.



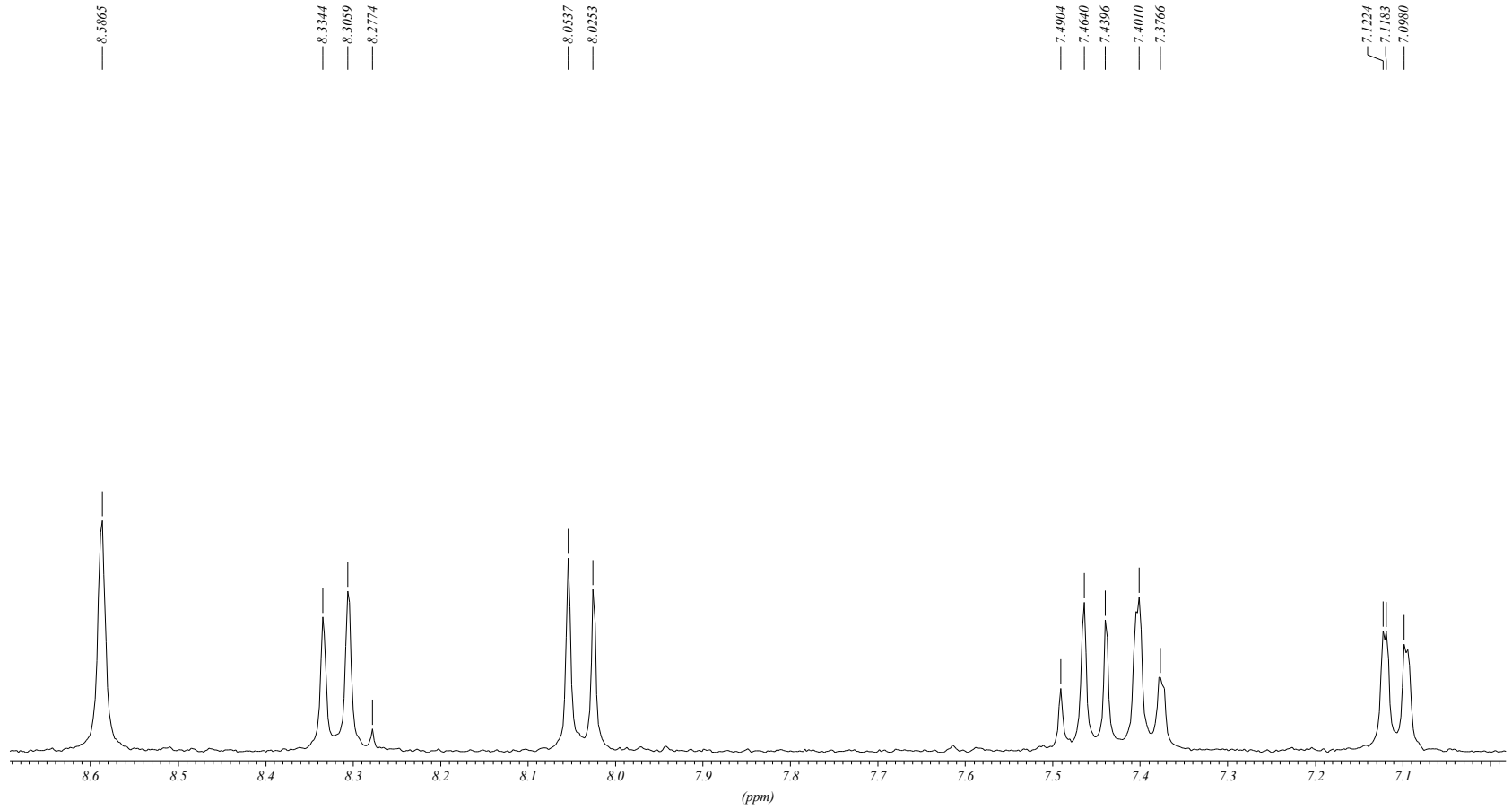
¹H-NMR da 4.096 ppm deki singlet 4H 'lık pik CH₂-CH₂ grubunun eşdeğer protonları(**H8,H9-H10,H11**) olarak bulunmuştur. Ayrıca bu pik ligandın EE ya da ZZ formunda olduğunu da göstermiştir (Gourbatsis S,1990).

7.122-7.098 dublet 2H (**H5-H14**), 7.490,7.464,7.439,7.401,7.737 ppm multipllet 4H (**H3, H17- H2, H16**), 8.053,8.025 ppm doublet 2H (**H6-H13**), 8.334,8.305 ppm (ve 8.2774 çok küçük pik) doublet (triplet) 2H (**H4-H15**), 8.586 ppm singlet 2H H-C=N (**H7- H12**) protonlarına ait pikler olduğu tahmin edilmiştir. OH gruplarına ait pikler çok düşük alanda olduğundan gözlenememiştir.

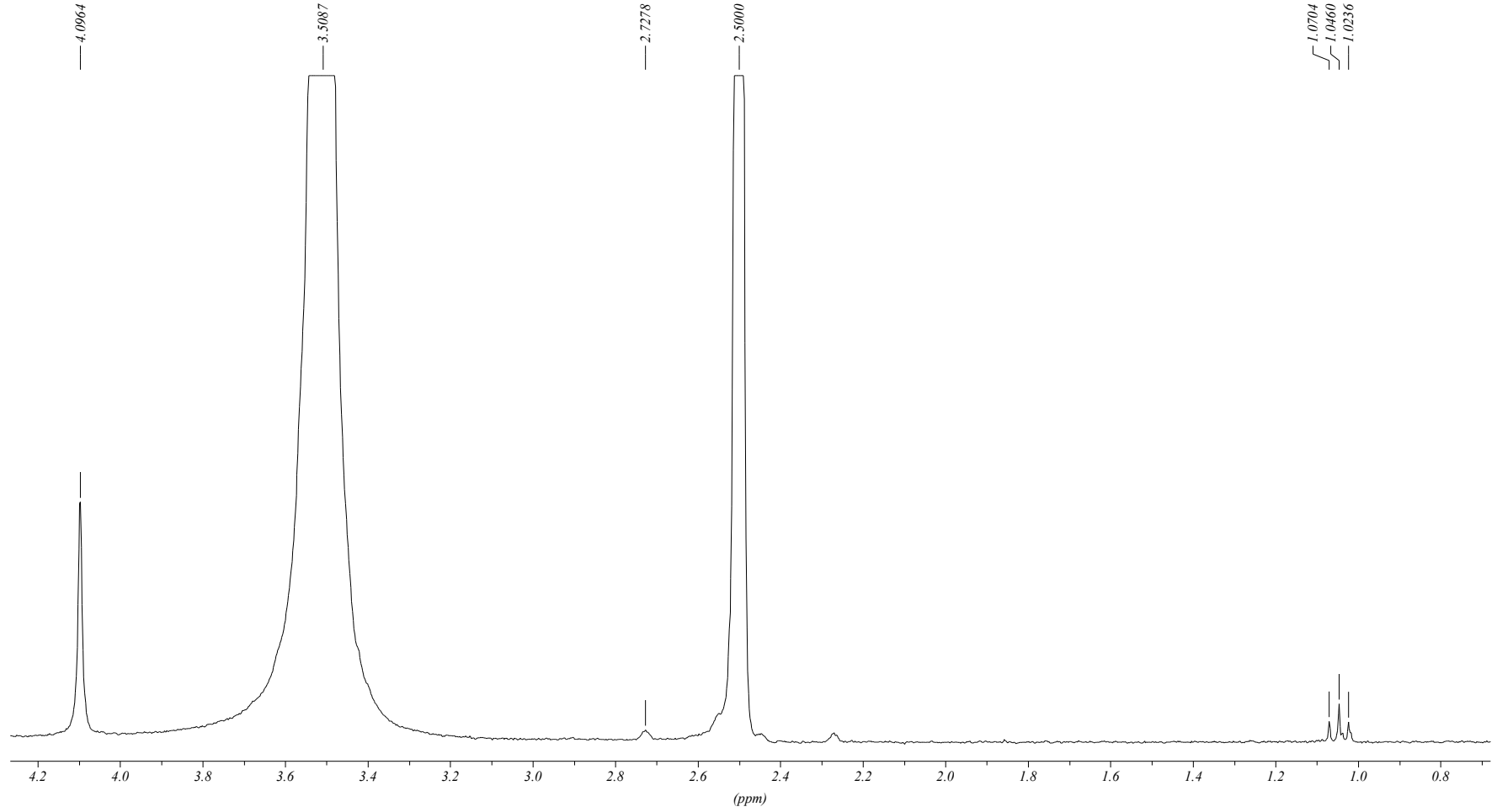
La kompleksini incelediğimizde ¹H-NMR da 2.077 ppm de gözlenen singlet pikin koordinasyona küresine girmiş metanole ait olduğu tahmin edilmiştir. Bu durum ayrıca TG-DTA analizinde de gözlenmiştir. 3.984 ppm de gözlenen 4H lık singlet pik CH₂-CH₂ grubuna (**H8,H9-H10,H11**) ; 6.725 ppm de gözlenen yayvan pik 1H lık **H5** ;6.984 ppm deki 1H lık pik **H14** ; 7.5169-7.4437 ppm deki çoklu pikler aromatik halkadaki 4H (**H3, H17- H2, H16**) ; 7.870-7.844 ppm deki dublet pik 2H (**H6-H13**), , 8.5174-8.4686 ppmdeki yayvan triplet, 2H (**H4-H15**); 8.8611 ppm de gözlenen singlet **2H** lık pik H-C=N (**H7- H12**) gruplarına ait pikler olarak yorumlanmıştır. C=N grubundaki protona ait pik Lantan elementinin bağlanmasından dolayı liganda göre yaklaşık olarak 0.3 ppm düşük alana kaymıştır.Yine aynı şekilde OH pikinde koordinasyondan dolayı kayma gözlenerek 10.14 ppm de 1H lık singlet pik olarak gözlenmiştir.



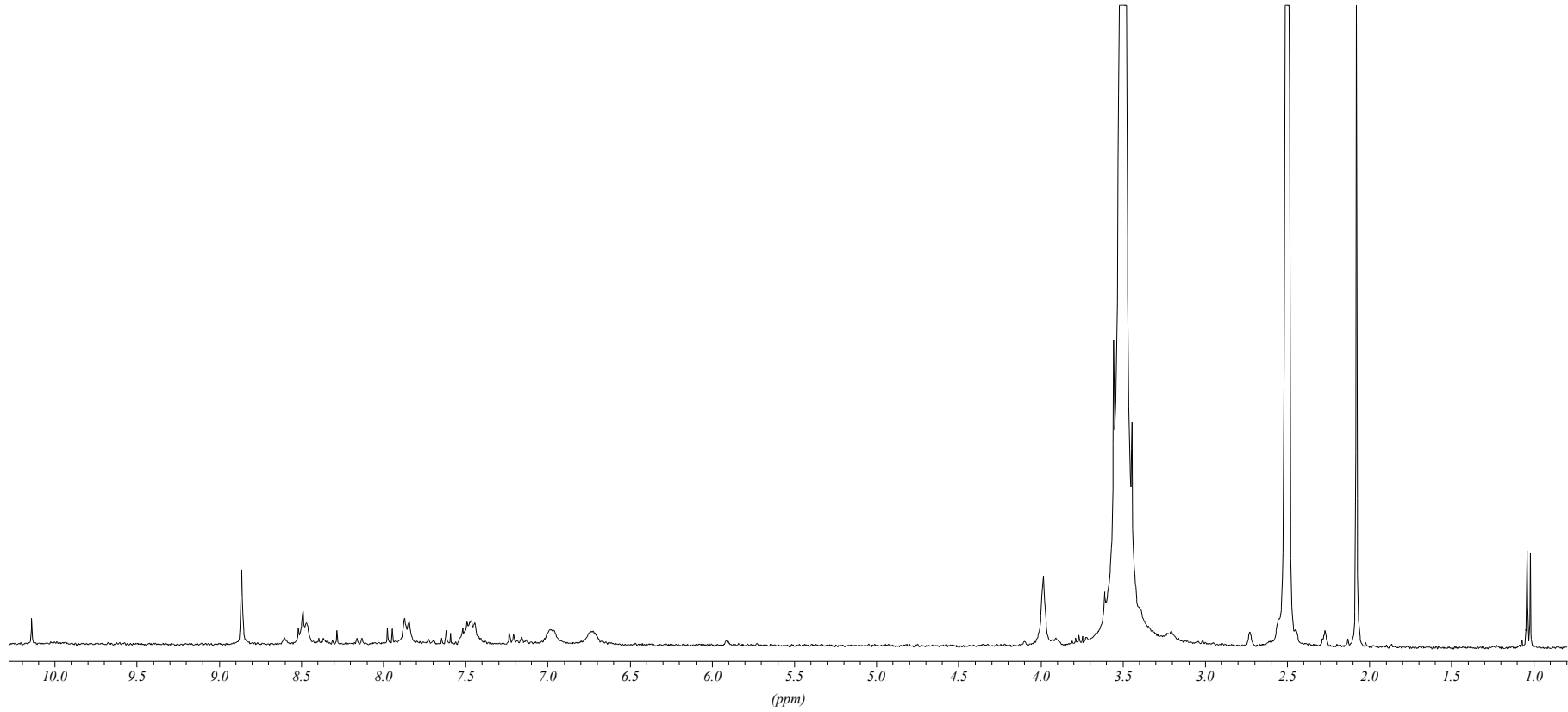
Şekil 35.Liganda ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



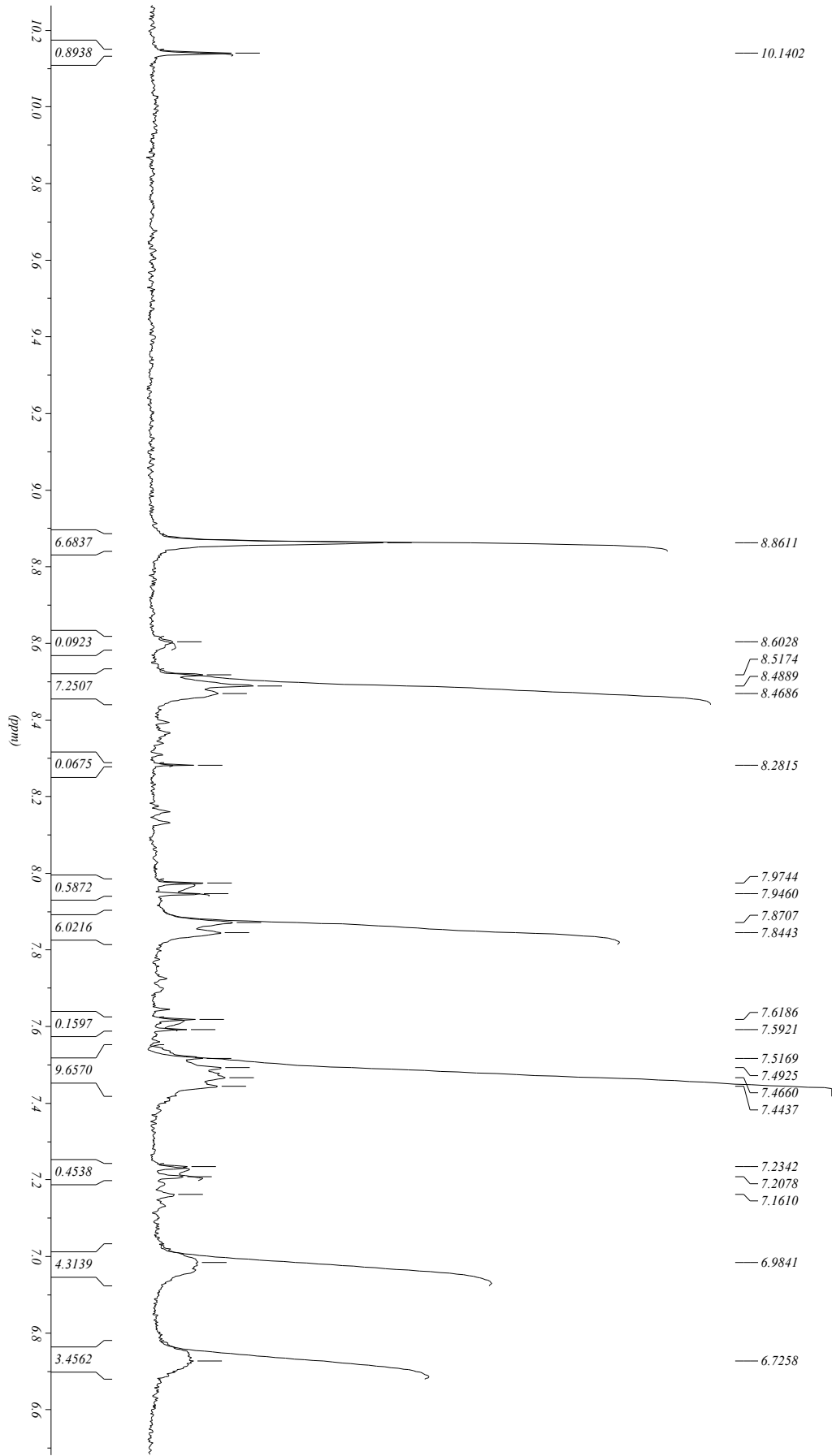
Şekil 36.Liganda ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (7-9 ppm arası)



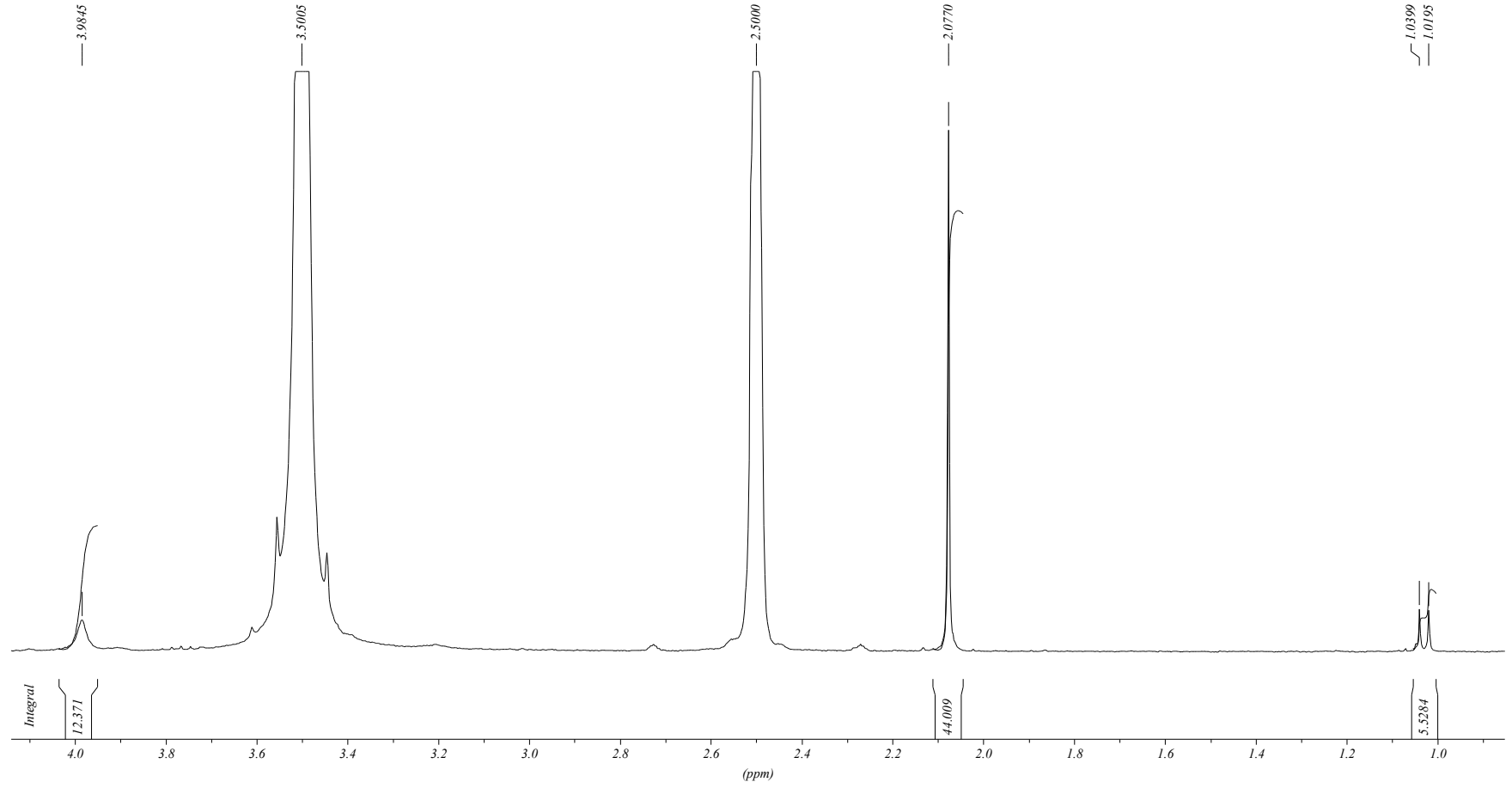
Şekil 37.Liganda ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (0-4,5 ppm arası)



Şekil 38.La kompleksine ait ¹H-NMR spektrumu



Şekil 39.La kompleksine ait ¹H-NMR spektrumu (6,5-10,2 ppm arası)



Şekil 40.La kompleksine ait ¹H-NMR spektrumu (0-4 ppm arası)

5.3.5 .Ligand ve komplekslerin mikroanaliz sonuçları

Çizelge 5'deki Mikroanaliz sonuçları incelendiğinde, sentezlenen ligand ve komplekslerin kapalı formülleriyle kabul edilebilir sınırlarında olduğu görülmüştür.

Çizelge 5. Ligand ve komplekslere ait mikroanaliz sonuçları

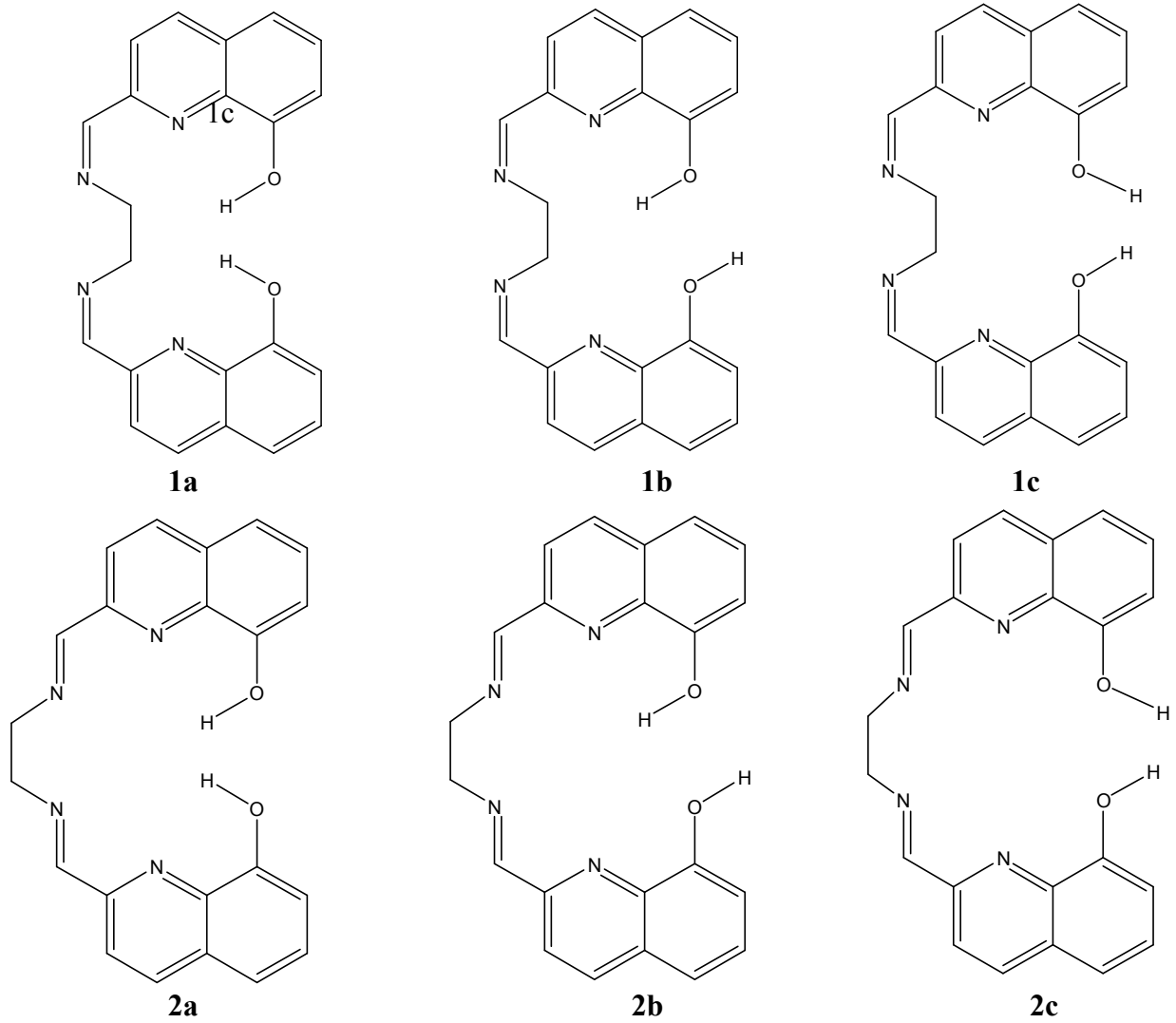
	Kapalı formül	Hesaplanan			Analiz sonucu bulunan		
		%C	%H	%N	%C	%H	%N
Ligand (1)	$C_{22}H_{18}N_4O_2$	71,30	4,91	15,12	72,54	4,97	15,22
La kompleksi(2)	$C_{23}H_{21}N_6O_9La$	41,50	3,10	12,67	41,92	2,79	13,10
Ho kompleksi(3)	$C_{22}H_{17}N_6O_8Ho$	40,12	2,68	12,70	40,32	2,68	12,67
Dy kompleksi(4)	$C_{22}H_{17}N_6O_8Dy$	40,20	2,80	12,70	39,78	2,80	12,26
Gd kompleksi(5)	$C_{22}H_{17}N_6O_8Gd$	40,50	2,80	12,80	39,81	2,62	12,50
Pr kompleksi(6)	$C_{22}H_{17}N_6O_8Pr$	41,60	2,80	13,20	41,74	2,76	13,13
Nd kompleksi (7)	$C_{22}H_{17}N_6O_8Pr$	41,30	2,80	13,10	41,28	2,73	12,92
Sm kompleksi(8)	$C_{22}H_{17}N_6O_8Sm$	40,90	2,80	13,00	39,95	2,62	12,58

5.4. Sentezlenen ligand ve kompleksler üzerinde yapılan kuantum kimyasal hesaplamalar

Bu bölümde sentezlenen ligand ve kompleksler üzerinde DFT metoduyla teorik hesaplamalar yapılmış ve elde edilen sonuçların deneysel verilerle uyumu araştırılıp deneysel olarak tespit edilememiş yapı özellikleri teorik olarak incelenmiştir.

Sentezlenen ligandın H-NMR da EE veya ZZ formunda olabileceği tespit edildiğinden ligandın bu iki formunun hangisinin daha kararlı olacağı üzerinde konformasyonel bir çalışma yapılmıştır. Ligandın olası yapıları aşağıdaki Şekil 41 de verilmiştir.

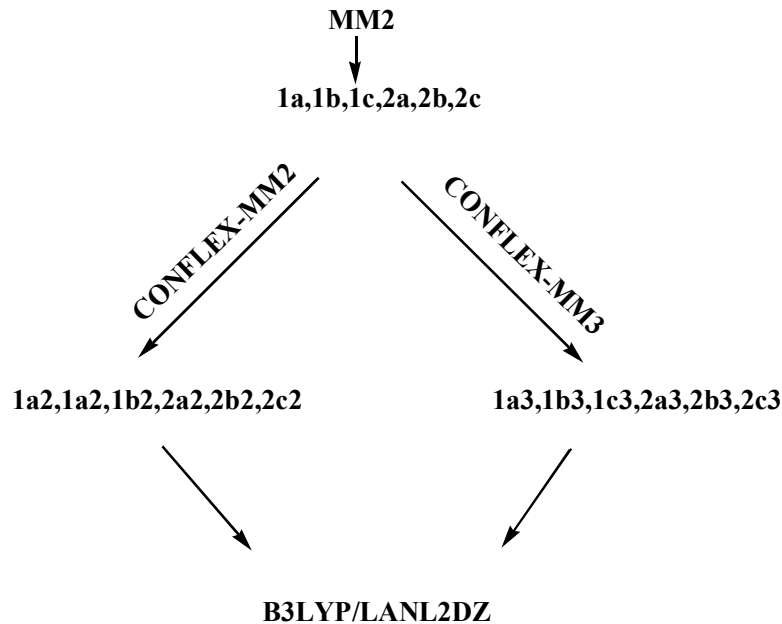
Şekil 41 . Ligandın olası konformerleri



Şekil 41' den anlaşılacağı üzere yapının toplam olarak 6 konformerini düşünülmüştür. Ancak en uygun ve en kararlı yapıyı bulabilmek için Cache worksystem pro 6.1 programı içinde bulunan CONFLEX-MM2 ve CONFLEX-MM3 programları yardımıyla ayrı ayrı molekülün dihedral açıları değiştirilerek en kararlı olabileceğini düşündüğümüz 12 adet (CONFLEX-MM2 ile 6 adet; CONFLEX-MM3 ile 6 adet) konformere ulaşılmıştır. CONFLEX-MM2 ile elde edilen konformerler isminin sonuna 2 eklenerek (**1a2, 1b2, 1c2, 2a2, 2b2, 2c2**), CONFLEX-MM3 ile elde edilen konformerler isminin sonuna 3 eklenerek (**1a3, 1b3, 1c3, 2a3, 2b3, 2c3**) isimlendirilmiştir.

Elde edilen bu konformerler Gaussian 98 programında B3LYP/LANL2DZ parametresi ile optimize edilmiş ve frekans hesabı yapılmıştır. Yapılan bu frekans hesaplarında tüm yapılarda herhangi imaginary (negatif) frekans gözlenmemiştir. Bu durum bize tüm yapıların temel duruma (stationary point) ulaştığını göstermiştir.

Ligand için izlenen hesaplama yolu Şekil 42 de verilmiştir.



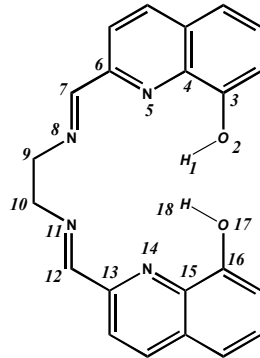
Şekil 42. Ligand için izlenen kuantum kimyasal hesaplama yolu

Elde edilen B3LYP/LANL2DZ sonuçlarından ligandın enerji değerleri, HOMO-LUMO moleküler orbitalleri, bağ uzunlukları ve dihedral açıları, yük değerleri ve IR pikleri incelenerek en kararlı ve deneysel en uyumlu yapı bulunmaya çalışılmıştır.

Genel olarak metal komplekslerinin teorik hesaplarında Effective Core Potential (ECP) yani etkili çekirdek potansiyelinin eklenmesi metallerde bulunan d ve f orbitallerindeki elektronlardan dolayı gerekli ve yaygın bir yoldur. [Jensen F., 1999] Bu sebepten komplekslerin hesabında biz de bu parametreyi kullandık. SCF convergence problemlerinden ve kullanılan LANL2DZ parametresinin Lantan dışındaki değer lantanit serisini tanımamasından dolayı hesaplar sadece Lantan kompleksi üzerinde yapılmıştır.

Hesaplamaların tamamında Cache Worksystem Pro V 6.1 ve Gaussian98 kullanılmıştır. DFT hesapları Ioannina Computer Centerda yapılmıştır.

5.4.1 .Ligand üzerinde yapılan kuantum kimyasal hesaplamalar



	1a2	1b2	1c2	2a2	2b2	2c2
		<i>Dihedral açı (derece)</i>				
1-2-3-4	-5,913	177,158	179,582	-0,367	177,654	-179,506
5-6-7-8	-37,498	-3,361	3,687	1,639	16,739	3,879
6-7-8-9	0,986	-0,105	0,519	179,85	-175,484	180,000
7-8-9-10	119,586	-174,458	175,540	132,740	111,413	129,100
8-9-10-11	-176,978	74,990	167,098	85,484	47,248	173,225
11-12-13-14	-37,511	-36,996	-11,850	1,641	12,230	3,877
14-15-16-17	0,390	-1,476	0,093	-0,006	0,793	0,110
15-16-17-18	-5,846	0,227	179,137	-0,360	1,531	-179,506
		<i>Bağ uzunluğu (Å)</i>				
1-2	0,99	0,98	0,98	0,99	0,98	0,98
2-3	1,37	1,38	1,38	1,37	1,37	1,38
4-5	1,37	1,36	1,37	1,37	1,36	1,37
6-7	1,49	1,48	1,49	1,48	1,48	1,48
7-8	1,29	1,29	1,29	1,29	1,28	1,29
11-12	1,29	1,29	1,29	1,29	1,28	1,29
12-13	1,49	1,50	1,49	1,48	1,48	1,48
14-15	1,37	1,38	1,37	1,37	1,37	1,37
16-17	1,37	1,38	1,38	1,37	1,37	1,38
17-18	0,99	0,98	0,98	0,99	0,99	0,98
		<i>Atomlar arasındaki uzaklık (Å)</i>				
1-5	2,37	-	-	2,11	-	-
14-18	2,37	2,23	-	2,11	2,20	-
2-18	2,91	2,15	-	-	2,17	-
1-17	2,91	2,35	-	-	2,38	-

	1a3	1b3	1c3	2a3	2b3	2c3
--	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Çizelge 6 . Çalışılan moleküllerin B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle hesaplanmış bazı dihedral açı, bağ uzunluğu ve atomlar arası uzaklık değerleri (ConMM2-->DFT)

Çizelge 7. Çalışılan moleküllerin B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle hesaplanmış bazı dihedral açı, bağ uzunluğu ve atomlar arası uzaklık değerleri(Con.MM3--> DFT)

	<i>Dihedral açı (derece)</i>					
<i>1-2-3-4</i>	0,000	-179,000	180,000	-0.316	0,000	-179.553
<i>5-6-7-8</i>	0,000	0,000	0,000	0.448	0.316	3.941
<i>6-7-8-9</i>	0,000	0,000	0,000	179.684	180,000	-179,000
<i>7-8-9-10</i>	180,000	180,000	-179,000	54.732	62.169	56.100
<i>8-9-10-11</i>	-179,000	-179,000	-179,000	171.856	179.368	173.326
<i>11-12-13-14</i>	0,000	0,000	0,000	0.448	0.316	3.953

14-15-16-17	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
15-16-17-18	0,000	0,000	180,000	0,000	-179,000	-179.451
	<i>Bağ uzunluğu (Å)</i>					
1-2	0.98	0.98	0.98	0.99	0.99	0.98
2-3	1.38	1.38	1.38	1.37	1.38	1.38
4-5	1.37	1.372	1.37	1.37	1.37	1.37
6-7	1.49	1.49	1.49	1.48	1.48	1.48
7-8	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.28
11-12	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.28
12-13	1.49	1.49	1.49	1.48	1.48	1.48
14-15	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37
16-17	1.38	1.37	1.38	1.37	1.37	1.38
17-18	0.988	0.99	0.98	0.99	0.98	0.98
	<i>Atomlar arasındaki uzaklık (Å)</i>					
1-5	2,170	-	-	2,107	-	-
14-18	-	2,170	-	2,107	2,101	-
2-18	-	-	-	-	-	-
1-17	2,170	-	-	-	-	-

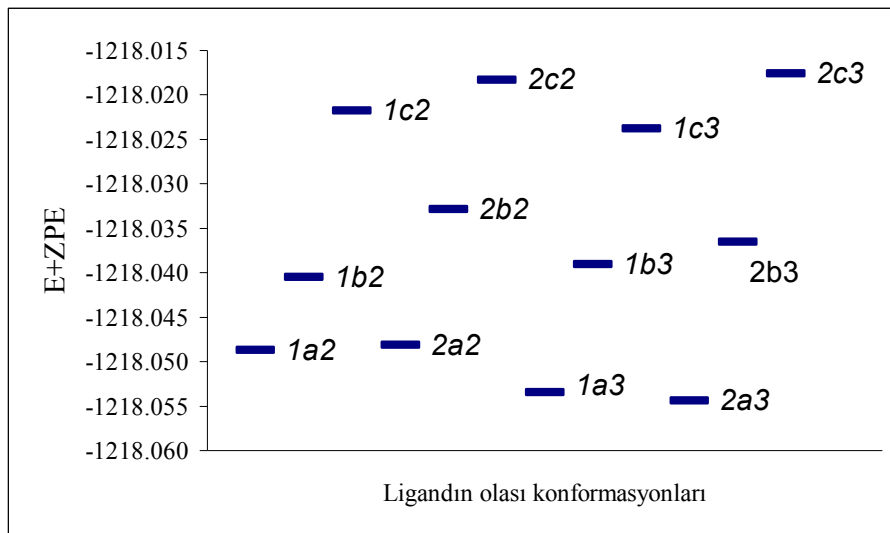
Çizelge 6 ve 7 'den anlaşılacağı üzere kullanılan metodun yani ConflexMM2 ve Conflex MM3 ile elde edilen geometrilerin DFT hesaplama sonuçları birbirinden farklı bilgiler vermiştir. Bu durum geometrinin etkili olduğu tüm durumları etkileyeceğinden önemlidir. Genel olarak Çizelge 6 ve 7 den görülen şu ki ConflexMM3-DFT sırasında yapılan hesaplama daha düzlemsel veriler vermiştir.

Çizelge 8. Çalışılan moleküllerin B3LYP/LANL2DZ parametresi ile hesaplanan E.ZPE ve dipol moment değerleri

	E(Hartree)	ZPE(Hartree)	E+ZPE	Dipol moment (debye)
1a2	-1218.41144567	0.362738	-1218.04870767	3.1927

1b2	-1218.40250200	0.362000	-1218.04050200	5.0770
1c2	-1218.38243284	0.360692	-1218.02174048	7.5639
2a2	-1218.40954160	0.361404	-1218.04813760	6.7107
2b2	-1218.39344858	0.360624	-1218.03282458	2.0650
2c2	-1218.37775560	0.359479	-1218.01827660	3.4439
1a3	-1218.41545060	0.361981	-1218.05346960	0.0009
1b3	-1218.40004409	0.360995	-1218.03904909	3.6639
1c3	-1218.38368518	0.359935	-1218.02375018	0.0019
2a3	-1218.41599826	0.361610	-1218.05438826	7.0064
2b3	-1218.39743350	0.360875	-1218.03655900	3.7305
2c3	-1218.37707554	0.359480	-1218.01759554	3.4470

Şekil 43. Ligand- E+ZPE grafiği



Çizelge 8’de çalışılan moleküllerin B3LYP/LANL2DZ parametresi ile hesaplanan E,ZPE ,E+ZPE ve dipol moment değerleri verilmiştir. Şekil 43 ise ligandın olası konformasyonlarından hangisinin daha kararlı olduğunu göstermek amaçlı E+ZPE ye karşı çizilmiştir. Şekil 43 den ve Çizelge 8’den anlaşılacağı üzere 2a3 formu en düşük enerjiye sahiptir. Yani Conflex MM3 ile elde edilen geometri daha kararlı olarak gözlenmiştir. Yine Şekil 43’ den görüleceği gibi başlangıç geometrisi ne olursa olsun molekülün a formunun yani hidroksil gruplarına bağlı hidrojenlerin kinolin halkasındaki azot atomuna doğru yöneldiğinde daha kararlı olacağını göstermiştir. Bu durum bize yapıdaki hidrojen bağlanmasının kararlılığı artırıcı etkisine işaret etmiştir. Yine b ve c formlarını incelersek (yani bir hidroksil grubunun kinolin halkasındaki azot atomuna

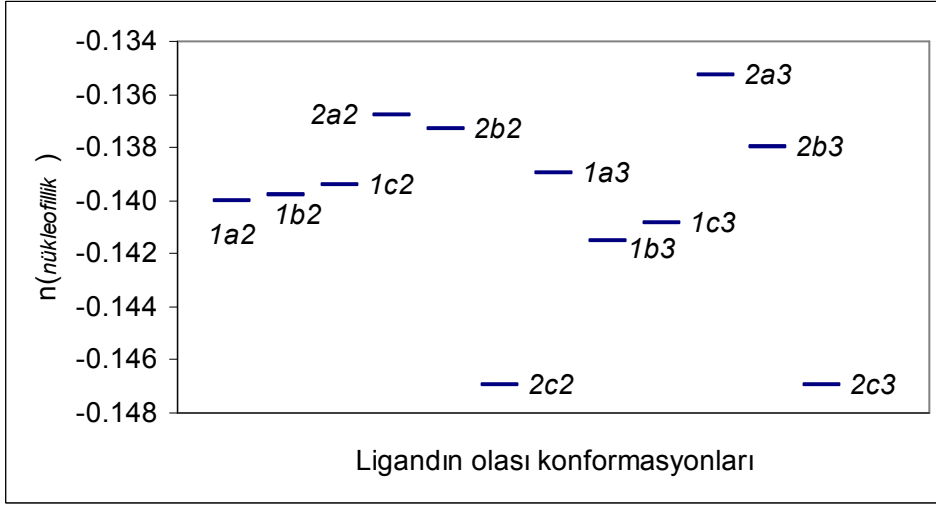
dogru yöneldiği digerinin aksi yönde yerleştiği durum (b formu) ; her iki hidrojenin azot atomunun aksi yönüne yönlendiği durum (c formu)) hidrojen bağlanmasının mümkün olmadığı c formunun en kararsız yapı olduğu tespit edilmiştir.b formunda bir adet hidrojen bağı dahi molekülün kararlılığını artırmıştır.

Çizelge 9. Çalışılan moleküllerin B3LYP/LANL2DZ parametresi ile hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} ve n (nükleofilik) değerleri

	E_{HOMO}	E_{LUMO}	n^a
1a2	-0.22229	-0.08225	-0.14004
1b2	-0.21721	-0.07741	-0.13980
1c2	-0.20968	-0.07023	-0.13945
2a2	-0.21671	-0.07989	-0.13682
2b2	-0.20973	-0.07243	-0.13730
2c2	-0.21902	-0.07211	-0.14691
1a3	-0.22501	-0.08603	-0.13898
1b3	-0.22034	-0.07885	-0.14149
1c3	-0.21110	-0.07026	-0.14084
2a3	-0.22103	-0.08576	-0.13527
2b3	-0.21856	-0.08054	-0.13802
2c3	-0.21903	-0.07212	-0.14691

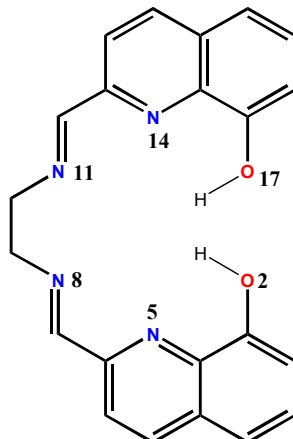
$$^a n = E_{HOMO} - E_{LUMO}$$

Şekil 44. Ligand – nükleofilik grafiği



Çizelge 9' da çalışılan moleküllerin B3LYP/LANL2DZ parametresi ile hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} ve n (nükleofilik) değerlerinin göstermektedir. Şekil 44 ise nükleofilik değeri ile kararlılık arasındaki ilişkiyi göstermek amaçlı çizilmiştir.

Şekil 44' den görüleceği üzere Çizelge 8 ve Şekil 42 de belirtilen en kararlı form olan 2a3 formunun HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı en yüksek olarak gözlenmiştir. Nükleofilğin yüksek oluşu molekülün kararlılığına işaret etmiştir. Diğer değerleri incelediğimizde yine hidrojen bağı yapmamış olan 2c formları en düşük nükleofilliğe sahiptir. Ancak 1c formlarında bu durum gözlenmemiştir. Yani molekülün hidrojen bağı yapmaması ile molekül geometrisinin ZZ formunda olması kararlılığı olumsuz yönde etkilediği gözlenmiştir. Bu durum bize kararlılığa molekül geometrisinin ve hidrojen bağının etkisini göstermiştir.

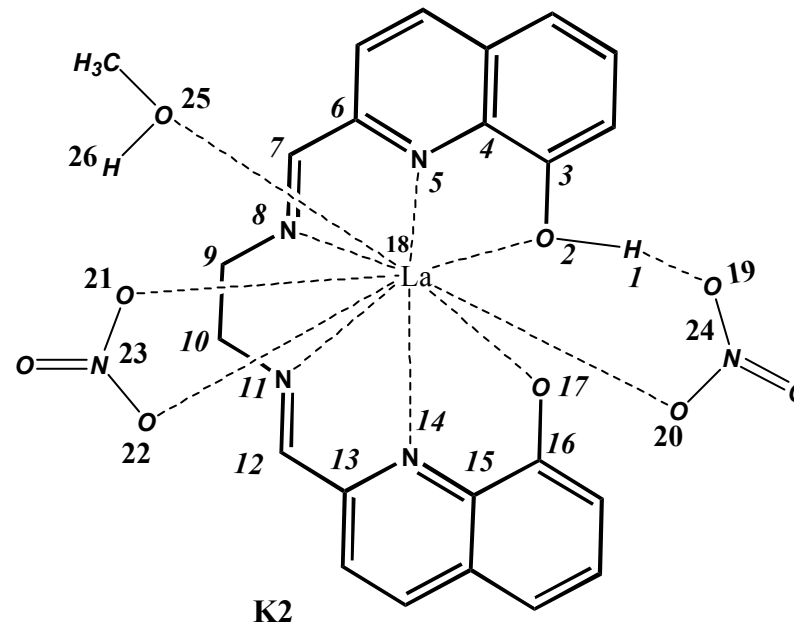
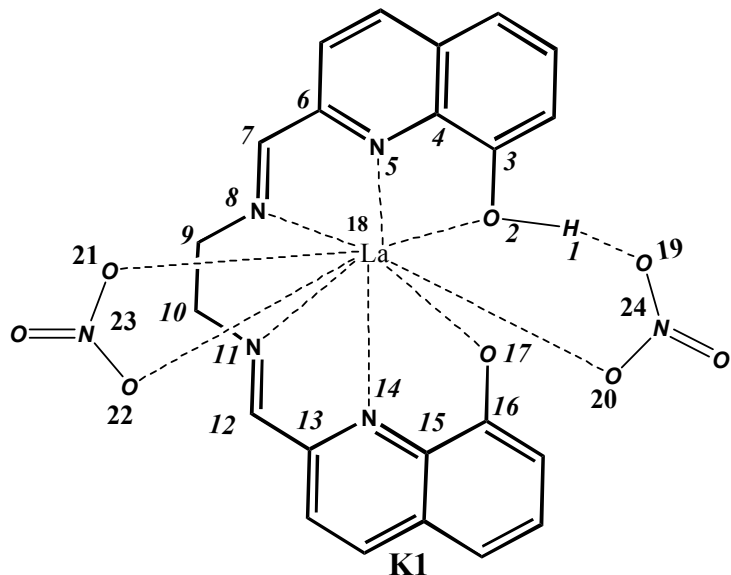


Çizelge 10. Çalışılan moleküllerin Mulliken yük değerleri

	O2	N5	N8	N11	N14	O17
1a2	-0.480	-0.170	0.025	0.025	-0.170	-0.480
1b2	-0.512	-0.090	0.045	0.037	0.060	-0.469
1c2	-0.424	0.024	0.031	0.021	0.008	-0.423
2a2	-0.453	-0.063	0.022	0.032	-0.063	-0.453
2b2	-0.510	-0.037	0.049	0.051	0.075	-0.446
2c2	-0.415	0.067	0.021	0.021	0.067	-0.415
1a3	-0.456	-0.092	0.025	0.025	-0.092	-0.456
1b3	-0.456	-0.090	0.029	0.020	0.024	-0.423
1c3	-0.421	0.027	0.026	0.026	0.027	-0.421
2a3	-0.455	-0.069	0.002	0.002	-0.069	-0.455
2b3	-0.456	-0.071	0.001	0.002	0.065	-0.417
2c3	-0.415	0.067	0.021	0.021	0.067	-0.415

Çizelge 10' da molekülün farklı formlarına ait Mulliken yük değerleri verilmiştir. Burada moleküldeki geometrinin ve hidrojen bağlanmasının yükler üzerindeki etkisi incelenmiştir. a ve c formlarında yüklerin özellikle oksijen atomunda dengeli olarak dağıldığını, ancak b formunda hidrojen bağlanması yapan atomda negatif yük artışı yapmayan tarafta pozitif yükün artışı gözlenmiştir. Moleküldeki negatif yüklerin miktarları metal bağlanmasında en az geometri kadar etkili olduğu düşünüldüğünde, ligandın en kararlı formu olarak tespit ettiğimiz 2a3 formunda metalin öncelikle Hidroksil gruplarına bağlanma eğiliminde olacağı tahmin edilmiştir. Metalin Hidroksil gruplarından sonra kinolin halkasındaki azot atomlarına, en son ise imin gruplarındaki azot atomlarına bağlanacağı tahmin edilmiştir.

5.4.2. Kompleks üzerinde yapılan kuantum kimyasal hesaplamalar



Çizelge 11. La komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ parametresi ile hesaplanmış bağ uzunluğu ve dihedral açı değerleri

	K1	K2		K1	K2		K1	K2
La(18)-O(2)	2,64	2,67	La(18)-O(22)	2,69	2,68	La(18)-N(11)-C(12) – C(13)	0	3,360
La(18)-N(5)	2,80	2,79	La(18)-O(25)	-	2,60	La(18)-N(14)-C(13) – C(12)	-0,360	-7,320
La(18)-N(8)	2,84	2,88	La(18)-O(2)-C(3) – C(4)	-8,560	-20,660	La(18)-N(11)-C(15) – C(16)	0,310	5,940
La(18)-N(11)	2,78	2,76	La(18)-N(5)-C(4) – C(3)	12,460	22,820	La(18)-O(17)-C(16) – C(15)	-1,380	-6,350
La(18)-N(14)	2,75	2,72	La(18)-N(5)-C(6) – C(7)	-13,20	-24,800	La(18)-O(20)-N(24)-	-25,420	-12,560

La(18)-O(17)	2,44	2,51	La(18)-N(8)-C(7) –C(6)	16,620	22,720	O(19)		
La(18)-O(20)	2,48	2,55	La(18)-N(8)-C(9) –C(10)	37,900	30,970	La(18)-O(2)-H(1)- O(19)	63,380	33,690
La(18)-O(21)	2,64	2,73	La(18)-N(11)-C(10) –C(9)	48,880	48,880	O(2)-H(1)-O(19)-N(24)	-41,850	-11,590
O(17)-H(26)	-	1,79	O(17)-La(18)-O(25)- H(26)	-	5,910	La(18)-O(22)-N(23) O(21)	-3,570	0,570

Çizelge 11’ de La komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ parametresi ile hesaplanmış bağ uzunluğu ve dihedral açı değerleri verilmiştir. Çizelgeden de anlaşılacağı üzere K2 kompleksi K1 kompleksine göre daha fazla düzlemseldir. Ayrıca K2 kompleksinde bulunan La(18)-O(2); La(18)-N(8); La(18)-O(17); La(18)-O(20); La(18)-O(21) bağları K1 kompleksindekilere göre 0,03-0,09 Å uzamıştır. Bu durum bize koordinasyon küresine giren metanolün Lantan ile bağ yaptığını ve geometrik olarak da metanolün yerleşiminin bu bağları uzatacak şekilde olduğunu göstermiştir. Yani metanol burada nitrat gruplarından birine daha yakın yerleşmiş ve bu durum yakınlığı nitrat grubuyla Lantan arasındaki bağların uzamasına neden olmuştur.(Ek. 2) Ayrıca K1 ve K2 komplekslerindeki O(2)-H(1)-O(19)-N(24) bağının -41,850 den , -11,590 a düşmesi hidrojen bağının etkisini ve gücünü artırıcı düzlemselliğe neden olmuştur. Çünkü düzlemsel etkileşim elektron dağılımının daha kolay olmasına neden olmaktadır. Aynı durum La(18)-O(20)-N(24)- O(19) bağında da gözükmektedir. Açıdaki bu düzlemselliği artırıcı değişimler, metal ile ligandın etkileşimini kolaylaştırır ve dolayısıyla elektron alışverişinin kolaylaştıracağından kararlılığını artıran yönde etki yaptığı düşünülebilir.

	E(Hartree)	ZPE(Hartree)	E+ZPE	Dipol moment (debye)
K1	-1809,92495294	0,381124	-1809,54379894	8,6331
K2	-1925,66649020	0,434841	-1925,23164920	6,1915

Çizelge 12.Lantan komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ parametresi ile hesaplanan E.ZPE ve dipol moment değerleri

Çizelge 12’ de lantan komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ parametresi ile hesaplanan E.ZPE ve dipol moment değerleri verilmiştir. K1 koordinasyon küresine

metanol katılmamış durumu, K2 koordinasyon küresine metanolün katıldığı durumu göstermektedir. Çizelge 12'den açıkça görülmektedir ki hesaplamalara göre koordinasyon küresine metanol girdiği zaman molekül daha kararlı durumdadır. Lantan elementinin yarıçapının büyük oluşu çözücü moleküllerinin koordinasyon küresine girmesini kolaylaştırmıştır. Koordinasyon küresine çözücü moleküllerin girmesi sıkça karşılaşılabilen bir durumdur. Yapılan bu hesaplar bunun nedeninin anlaşılmasında fayda sağlamıştır. Bununla birlikte hesaplamalara göre kompleksler serbest haldeki ligandan daha kararlıdır. Yani bu çalışmada kullanılan ligandla Lantanit grubunun reaksiyonu daha kararlı bileşikler vermektedir. Deneysel çalışmalarımızda da ligandla metalin karışması ile hemen çökme gözlenmesi komplekslerin kararlılığına işaret etmiştir. K2 kompleksindeki dipol moment değeri daha düşük çıkmıştır. Bu durum bize molekülün düzlemselliğini artışına işaret etmektedir. Aynı durum bağ açılarıyla da desteklenmektedir.

Çizelge 13. Lantan komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ parametresi ile hesaplanan mulliken yük değerleri

	O2	N5	N8	N11	N14	O17	O19	O20	O21	O22	O23
K1	-0,602	-0,199	-0,120	-0,174	-0,230	-0,549	-0,317	-0,399	-0,327	-0,345	-
K2	-0,606	-0,191	-0,098	-0,160	-0,218	-0,604	-0,320	-0,378	-0,301	-0,348	-0,584

Çizelge 13' de lantan komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ parametresi ile hesaplanan mulliken yük değerleri verilmiştir. Daha önce kararlı olduğunu hesaplama ile tespit ettiğimiz ligandın 2a3 formu ile karşılaştırıldığında oksijen ve azot atomlarının yüklerinin artışı görülmektedir. Bu durum metal koordinasyonunun moleküldeki elektronların oksijen ve azot atomlarına doğru yönelmesine neden olduğunu göstermiştir. K2 kompleksini incelediğimizde koordinasyon küresine girmiş olan metanol azot atomlarındaki elektron yoğunluğunu azalmasına neden olduğu gözlenmiştir. Oksijenin elektronegativitesi azottan büyük olduğu için ve metanol metalin elektron ihtiyacını azottan daha fazla karşıladığı için azot atomlarındaki elektron yoğunluğunu azaltmış olabilir. Bu atomlarla metal arasındaki bağ uzunluklarını incelediğimizde çok fazla bir değişme gözlenmemiştir. K2 kompleksinde ayrıca nitrat

gruplarına ait oksijenler olan O19, O20 ve O21 atomlarında da yük azalması gözlenmiştir. Bu atomlarla metal arasındaki bağ uzunluğunu da incelediğimizde (Çizelge 11) bağ uzunluklarındaki artışın yani metalden uzaklaşmanın yük yoğunluğunu azalttığını söyleyebiliriz.

5.4.3. Ligand ve La kompleksine ait B3LYP/LANL2DZ metoduyla hesaplanmış IR spektrumlarının incelenmesi

Çizelge 14. Liganda ait B3LYP/LANL2DZ parametresi ile hesaplanan bazı IR verileri parantez içinde verilen 0,96 düzeltme faktörüyle düzeltilmiş IR verileri

Ligand	V (OH)	V (C=N, C=N+(C-H) _{ar})	V (C-H) _{al}	V (C-H) _{ar}
1a2	3466, 3455(3327, 3317)	1680,1664(1613,1597)	3070(2947)	3198,1634,1597,1491 (3070,1568,1533,1431)
1b2	3675,3568(3528,3425)	1684,1652(1616,1586)	3111,3099(2986,2975)	3219,3119 (3090,2994) 1652,1636,1633,1599,1540,1539 (1586,1570,1567,1534,1478,1477)
1c2	3694,3693(3546,3545)	1682,1657(1614,1591)	3143,3098(3013,2974)	3226,1636,1592,1542 (3097,1570,1528,1480)
2a2	3501(3361)	1693 (1625)	3100(2976)	3196,1634,1595,1493(3068,1568,1531,1433)
2b2	3680,3506(3532,3366)	1698,1673(1630,1606)	3102,3088(2978,2964)	3216,3198,1654,1596,1542,1540 (3087,3070,1588,1532,1480,1478)
2c2	3689(3541)	1697,1658 (1629,1592)	3108(2984)	3225,1638,1590,1463 (3096,1572,1526,1404)
Ligand (Deneysel)	3436, 3434	1645,1630(1579,1564)	2922,2877(2805,2761)	3010,1564,1507,1468
1a3	3566,3567(3424,3424)	1686,1672(1618,1605)	3078,3113 (2954,2988)	3220,1633,1590,1470(3091,1569,1526,1411)
1b3	3694,3563(3546,3420)	1685,1670(1617,1603)	3115,3107,3103	3243,3197,1657,1592,1540,1500

			(2990,2982,2978)	(3113,3069,1590,1528,1478,1440)
1c3	3694(3546)	1685,1670(1617,1603)	3115,3096(2990,2972)	3226,1656,1590,1540(3096,1589,1526,)
2a3	3497(3357)	1682,1677(1614,1609)	3108,2988,2982	3243,1634,1595,1500
			(2983,2868,2863)	(3113,1570,1531,1440)
2b3	3689,3491(3541,3351)	1697,1677(1629,1609)	3104,3011(2979,2890)	3225,1658,1590,1543,1500(3096,1591,1526,1481)
2c3	3689(3541)	1698,1658(1630,1592)	3108,2982(2983,2863)	3225,1638,1593,1543(3096,1591,1529,1481)

Çizelge 15. Komplekslere ait B3LYP/LANL2DZ parametresi ile hesaplanan bazı IR verileri ve parantez içinde verilen 0,96 düzeltme faktörüyle düzeltilmiş IR verileri

Kompleks	V (OH)	V (C=N, C=N+(C-H)ar)	V (C-H)al	V (C-H)ar	V (NO ₃ -)
K1	2923(2806)	1697,1668	3086,3077,3032,3018	3216,3192,1658,1634,1598	1446,1397,1178
		(1629,1601)	(2962,2953,2910,2897)	(3087,3064,1591,1568,1534)	(1388,1341,1130)
K2	3379,2734	1694,1676	3108,3086,3044	3237,3230,1630,1620,1599,1566	1452,1424,1185
	(3244,2625)	(1626,1608)	(2983,2962,2922)	(3107,3100,1564,1555,1535,1503)	(1394,1367,1137)
La kompleks(deneysel)	3427	1649,1605	2912,2865	3058	1458,1384,1280

Liganda ait IR piklerini incelediğimizde a formunda olan konformerlerin deneysel IR pikleriyle daha uyumlu olduğu gözlenmiştir. b Formunda ise hidrojen bağı yapmayan bir OH grubu olduğundan biri daha büyük diğeri daha küçük dalga boyunda iki OH piki gözlenmiştir. c formunda ise her iki OH grubunda hidrojen bağı yapamadığı için OH grubuna ait pikler daha yüksek dalga boyunda gözlenmiştir.

C=N pikleri deneysel piklerle uyumludur. Düzeltme faktörüyle (0,96)[Jensen F,1999] çarpılan dalga boylarıyla C=N pikleri deneysel piklere daha uyumlu hale gelmiştir.

Alifatik gruplara ait pikler düzeltme faktörüyle çarpılarak deneysel piklere uyum göstermiştir. Düzeltme faktörü kullanılmadan gözlenen alifatik gruplara ait pikler 3000 cm^{-1} den daha büyük dalga boyunda tespit edilmiştir. Bu durum spektroskopik olarak deneysel verilerle uyumsuzdur.

Aromatik gruplara ait pikler düzeltme faktörü uygulandığında ve uygulanmadığında deneysel verilerle uyumludur.

Kompleksleri incelediğimizde OH gruplarına ait pikler K1 kompleksinde deneysel verilere göre çok düşük dalga boyunda gözlenmiştir. K2 kompleksinde ise yapıda bulunan metanole ait OH piki deneysel verilere gayet uyumlu şekilde gözlenmiştir.

C=N pikleri Ligand pikleriyle karşılaştırıldığında metal koordinasyonundan dolayı belirgin bir kayma göstermiştir. Bu durum deneysel verilerle uyumludur.

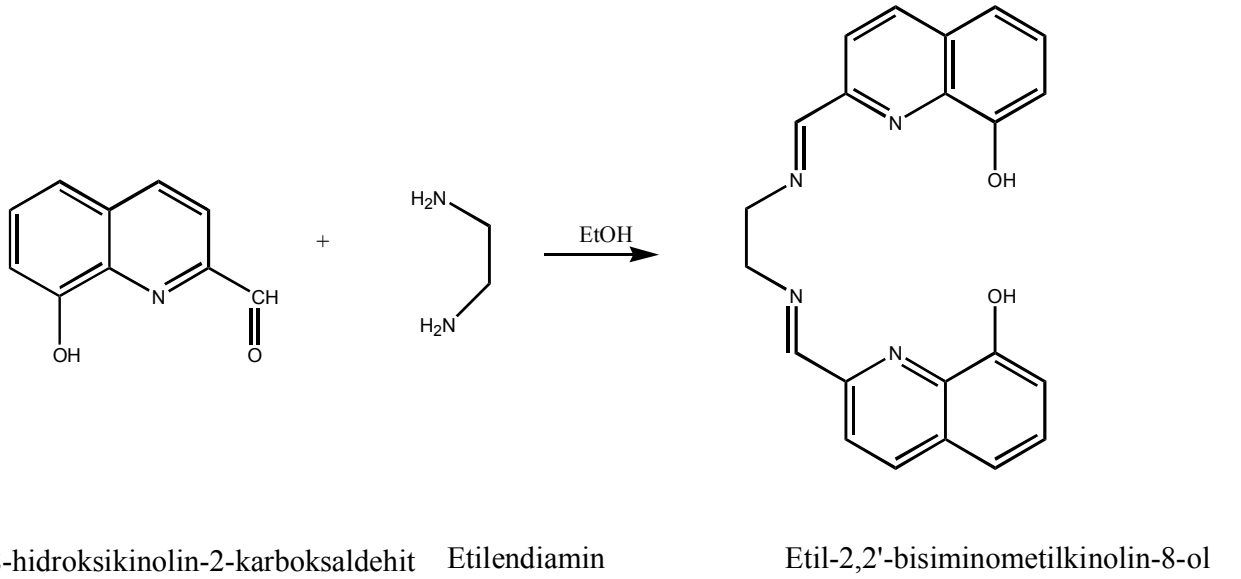
Liganda olduğu gibi komplekslerde de aromatik gruplara ait pikler 3000 cm^{-1} den daha büyük dalga boyunda gözlenmiştir. Bu piklerde düzeltme faktörüyle çarpıldığında deneysel verilere daha uyumlu hale gelmiştir.

Nitrat gruplarına ait pikler de deneysel verilerle uyumlu olarak gözlenmiştir.

6.SONUÇ

8-hidroksikinolin-2-karboksaldehit ve etilendiaminin 1:2 oranında kullanılmasıyla gerçekleştirilen Schiff bazı kondensasyonundan Etil-2,2'-bisiminometilkinolin-8-ol bileşiği elde edilmiştir.Ürün etanol,metanol ve DMF de çözünebilmektedir. Elde edilen ürün spektroskopik olarak karakterize edilmiştir.

Reaksiyon şeması aşağıdaki gibidir.



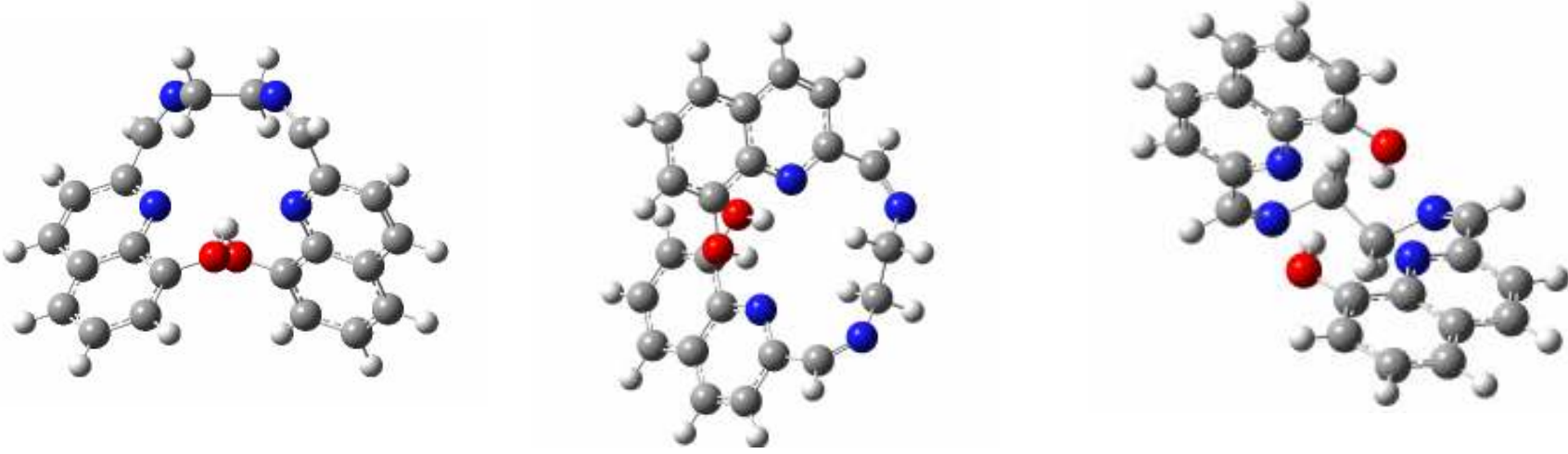
Şekil 45. Etil-2,2'-bisiminometilkinolin-8-ol Schiff bazının oluşum reaksiyonu

Elde edilen Schiff bazıyla Ln(NO₃)₃.nH₂O (Ln =La, Sm, Tb, Dy, Gd, Ho, Pr, Nd, Eu ;n=5-6) tuzlarıyla etilalkol ve metalalkol kullanarak kompleksler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu kompleksler suda , metanolde ve etanolde az çözünür,DMF de çok iyi çözünmektedir. Kompleksler spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Ln elementleri +3 valense sahip olup bu valens liganda bulunan bir hidroksil grubundaki hidrojenin metal bağlanması ile kopması sonucu oluşan O⁻ ve 2 adet nitrat iyonundan gelen -2 valensle tamamlanmıştır. Sadece Lantan elementi ile elde edilen kompleksde koordinasyon küresinde methanol bulunmuş diğerlerinde su ya da herhangi bir çözücü tespit edilmemiştir.

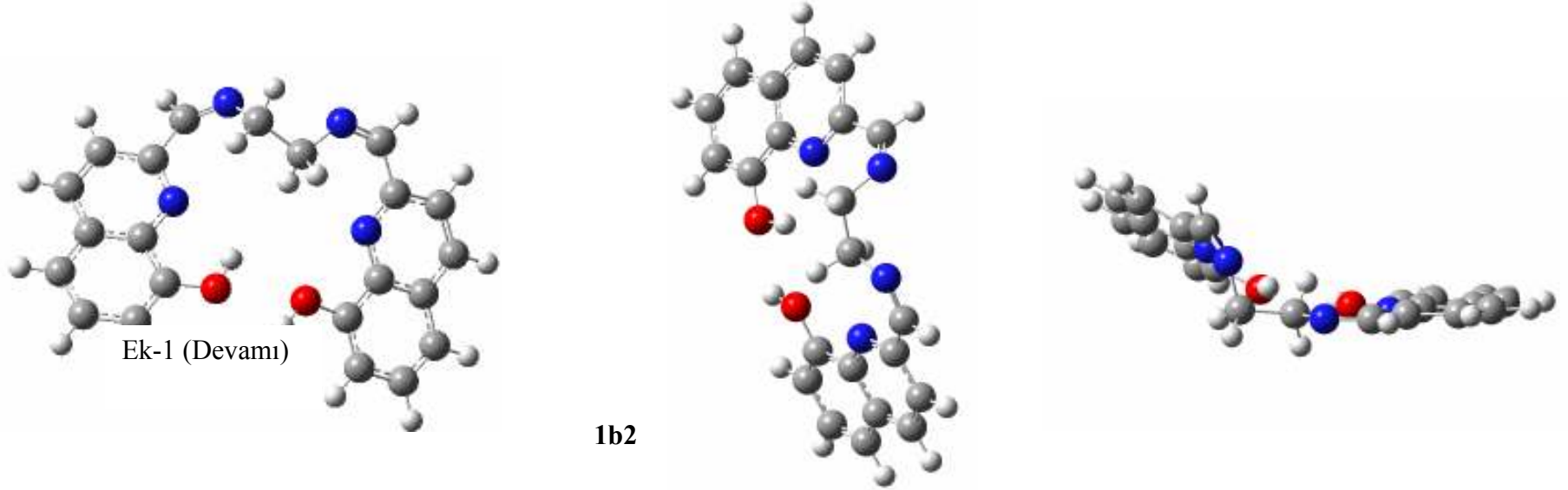
DFT metoduyla yapılan hesaplamalarla ligandın olası formlarından $2a_3$ formunun daha kararlı olduğu tespit edilmiştir. Komplekslerin hesaplama sonuçlarına göre Lantan kompleksinde deneysel olarak tespit edilmiş olan metanolün kompleksin kararlılığını artırdığı gözlenmiş ve yapıda bulunan nitratlardan bir tanesinin ligandda bulunan hidrojeni kopmamış hidroksil grubuyla hidrojen bağı yaptığı tespit edilmiştir.

Sentezlenen tüm maddeler ve bu maddeler üzerinde yapılan teorik hesaplamalar orjinaldir ve literatürde bulunmamaktadır. Lantanit serisinin birçoğu ile yapılan kompleksleşme çalışmaları Lantanit kimyasının anlaşılmasında büyük rol oynamıştır. Bu çalışmada Lantanit kimyasının geliştirilmesine hem deneysel hemde teorik hesapla katkı yapmak amacı güdülmüştür.

Ek-1.Liganda ait olası konformerlerin B3LYP/LANL2DZ parametresi ile optimize edilmiş geometrilerinin farklı açılardan görünümüleri

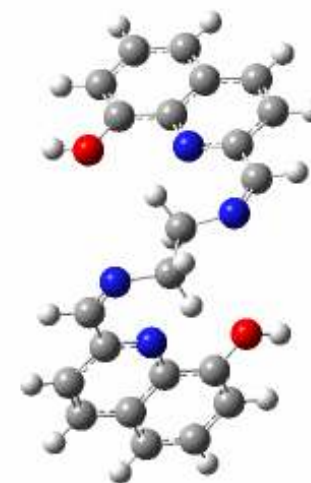
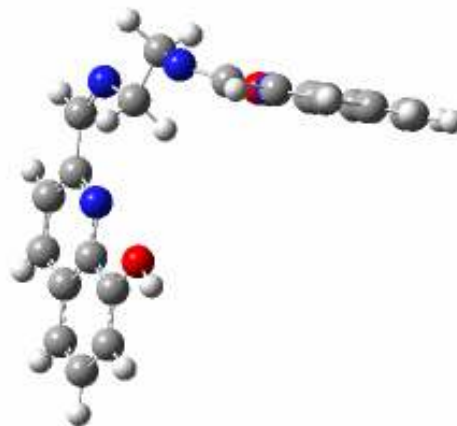
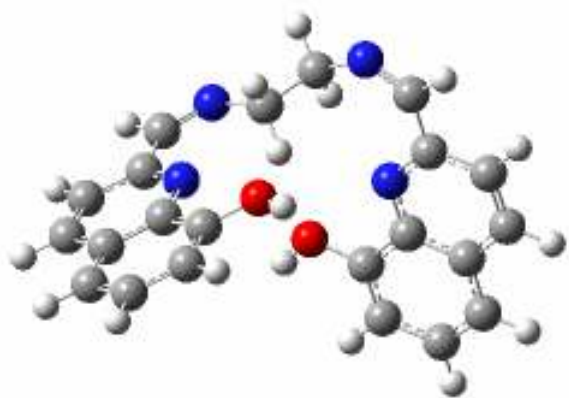


1a2



Ek-1 (Devamı)

1b2



1c2

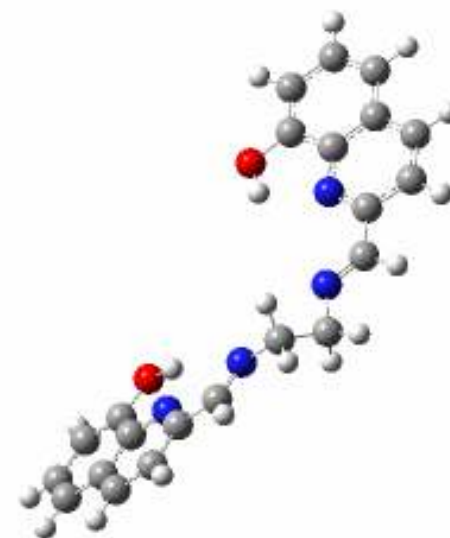


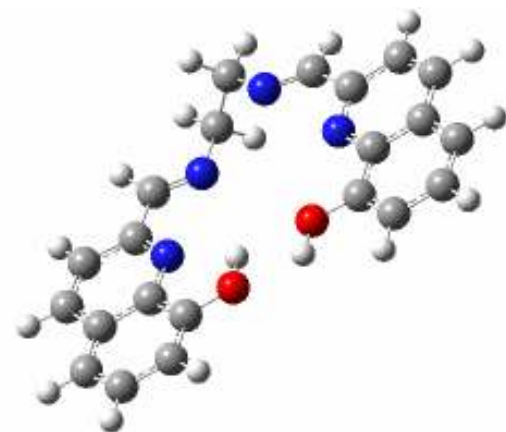
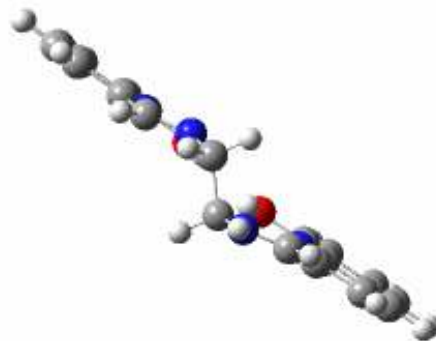
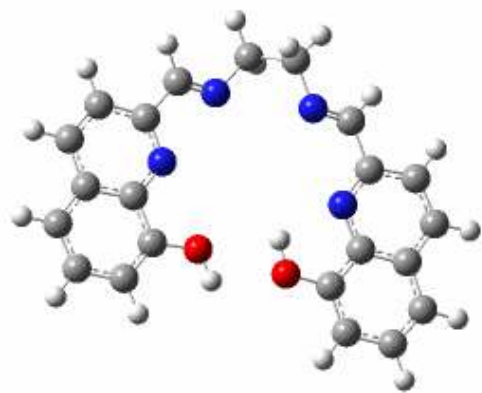
Ek-1 (Devami)

2a2

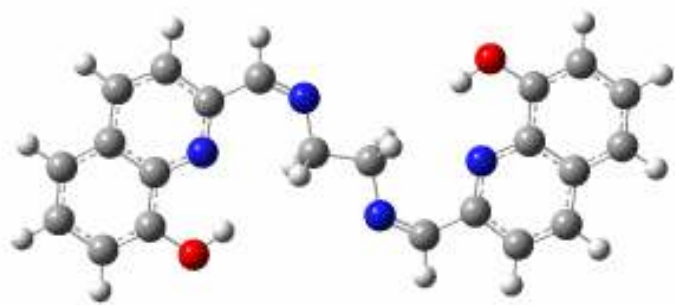


2b2

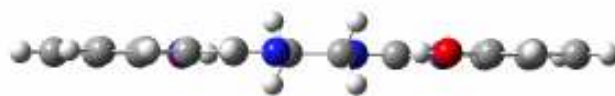




Ek-1 (Devamı)

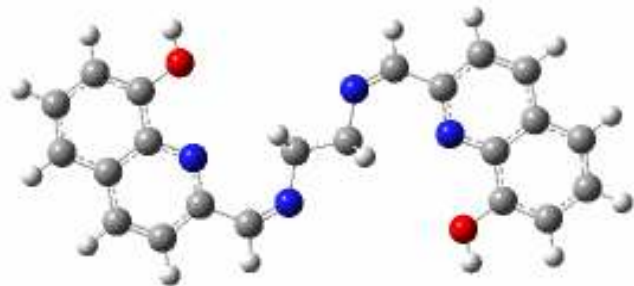
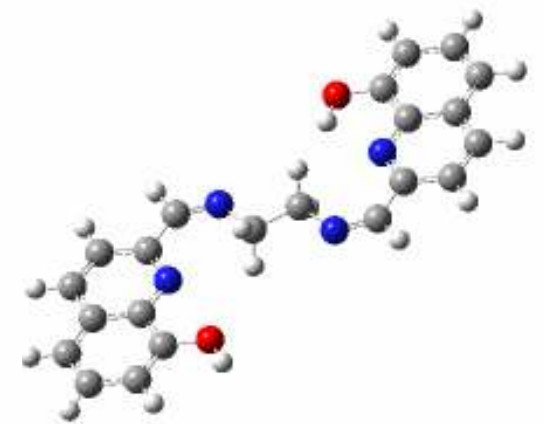
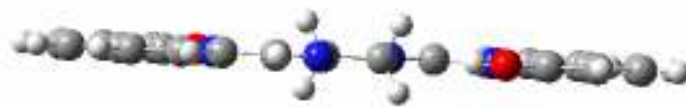


1a3

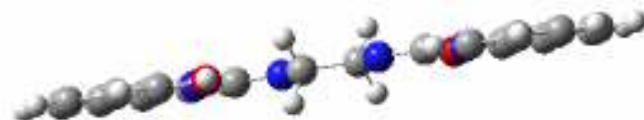


2c2



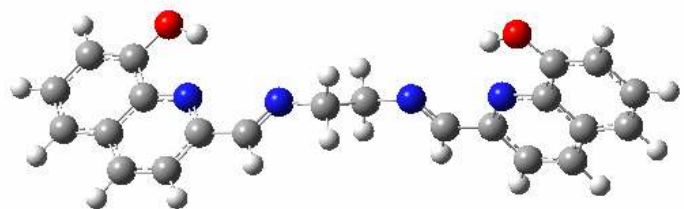


Ek-1 (Devamı)

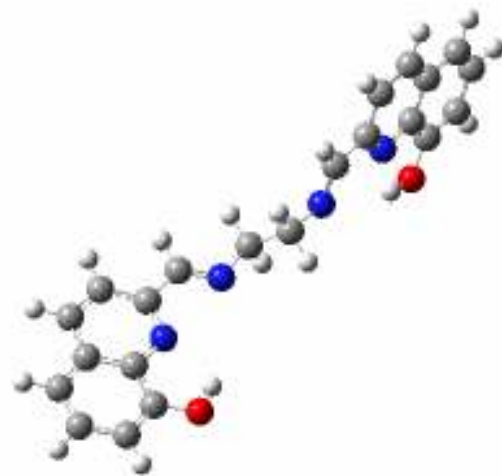


1b3

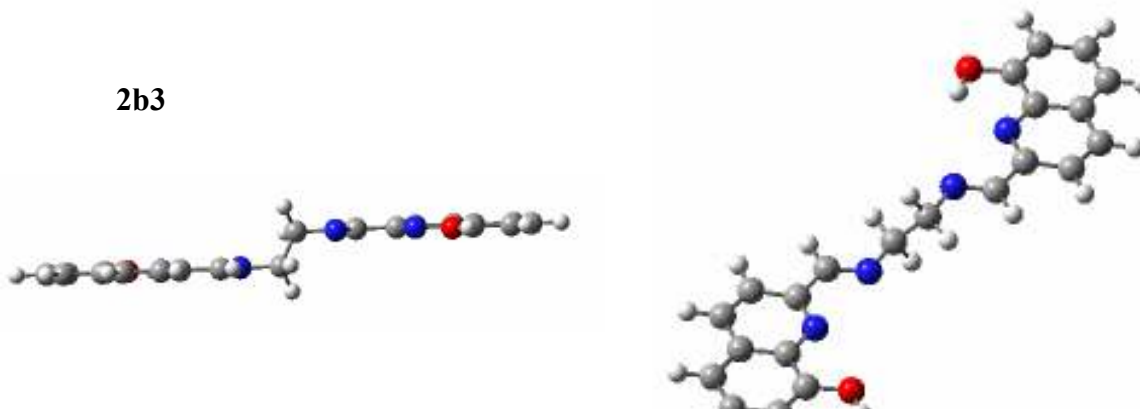
1c3

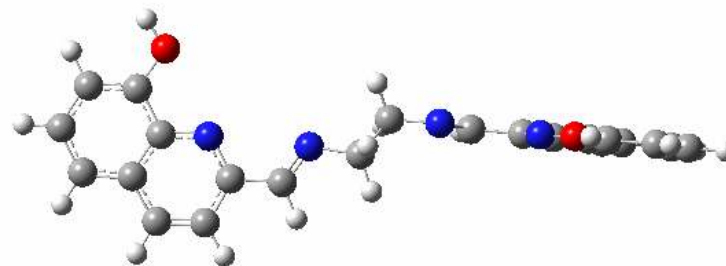
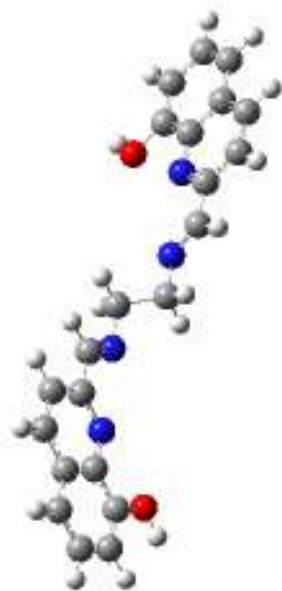
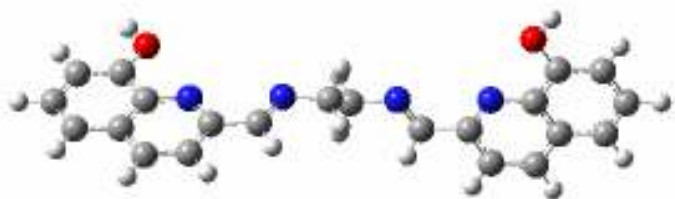


Ek-1 (Devami) **2a3**



2b3

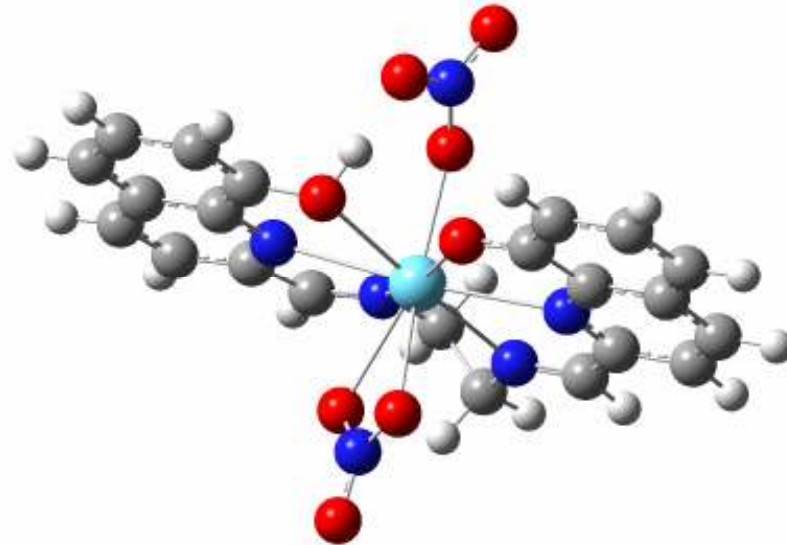
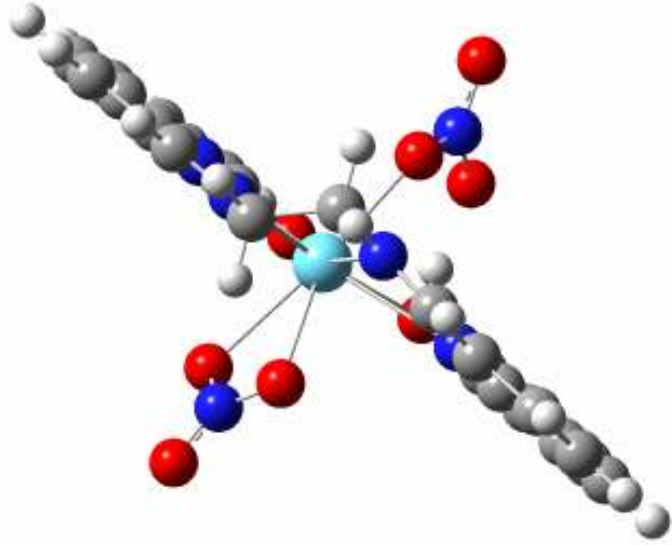
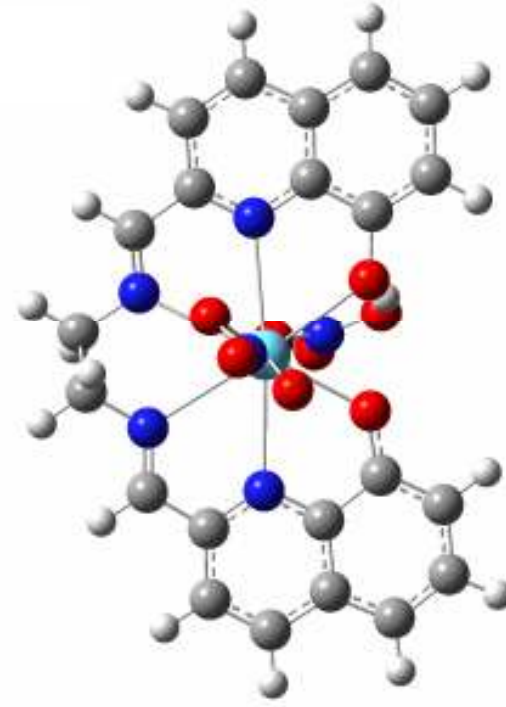
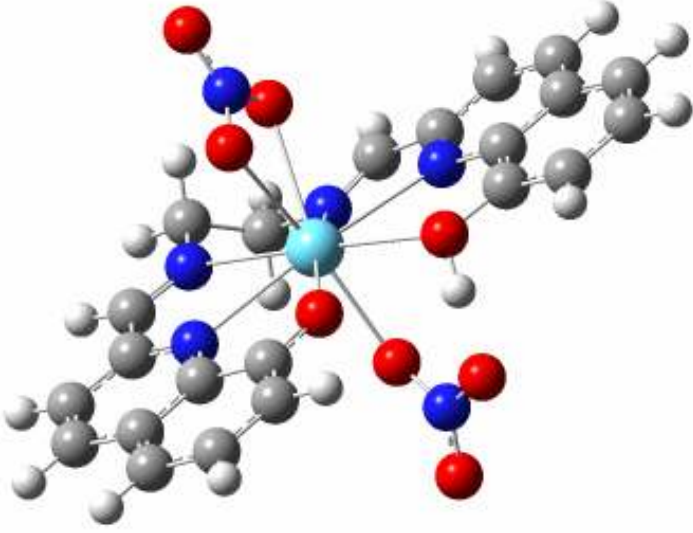




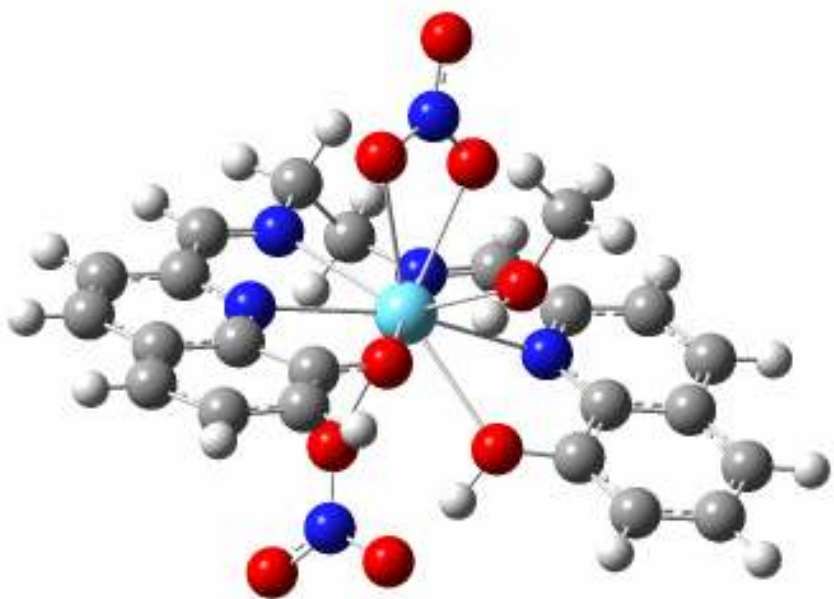
2c3

EK-2.La kompleksinin B3LYP/LANL2DZ parametresi ile optimize edilmiş geometrilerinin farklı açılardan görünümüleri

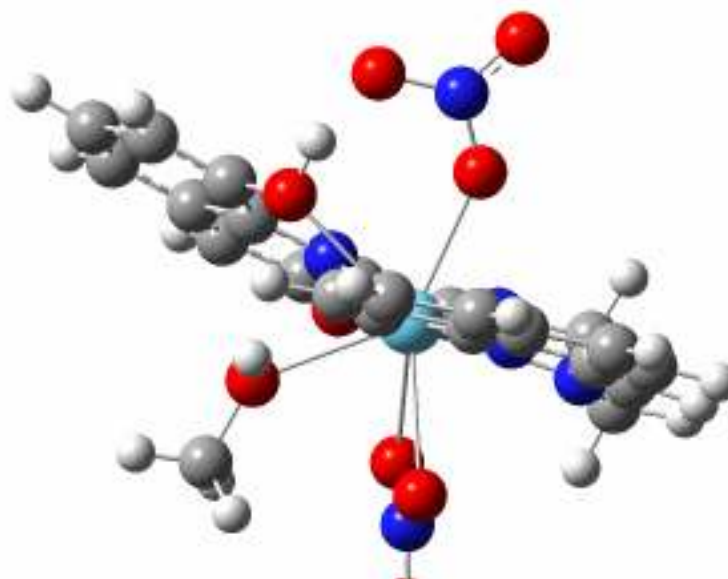
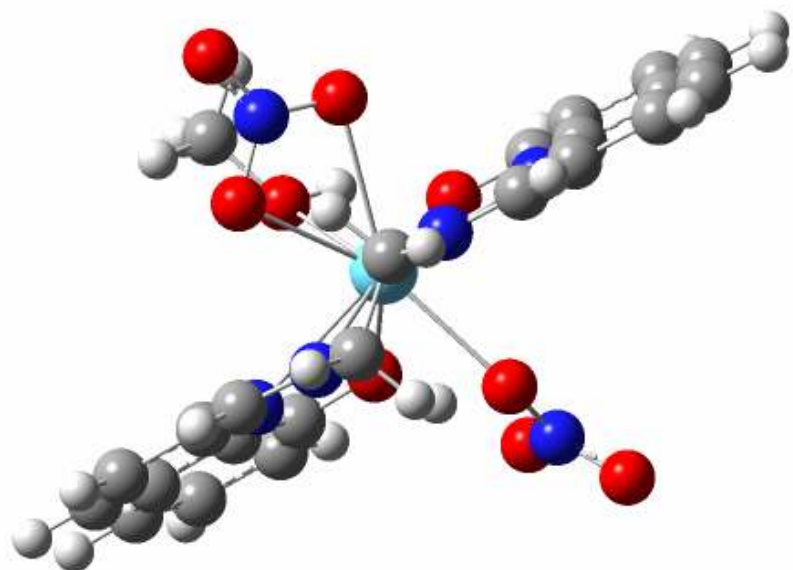
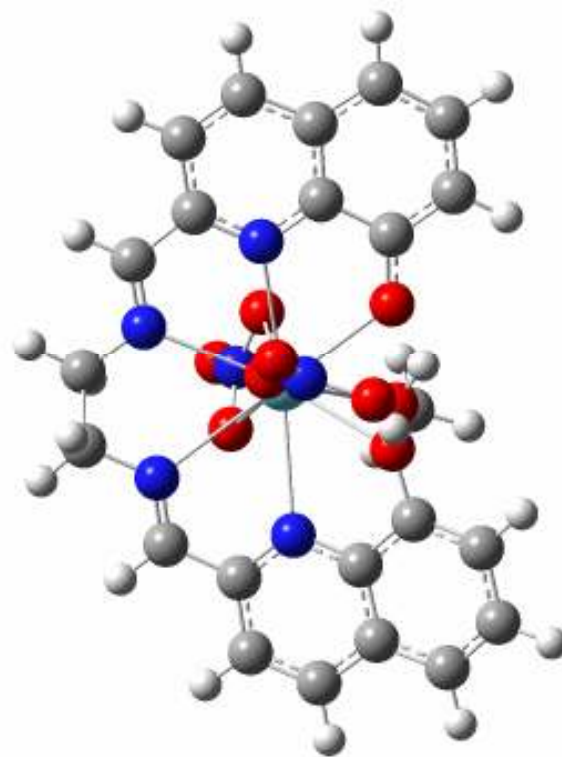
K1



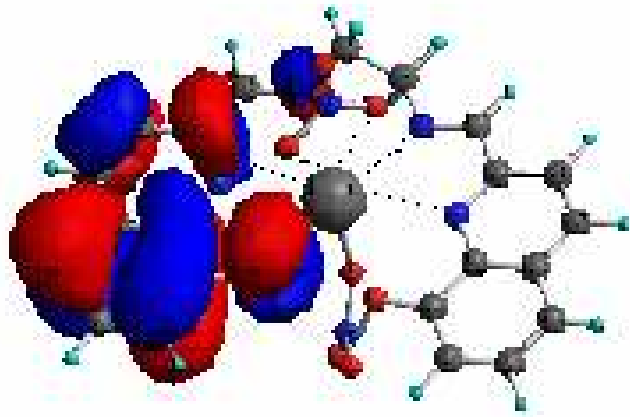
Ek-2(Devami)



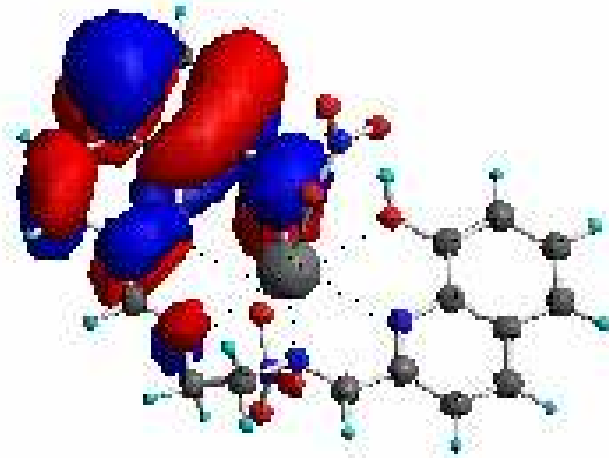
K2



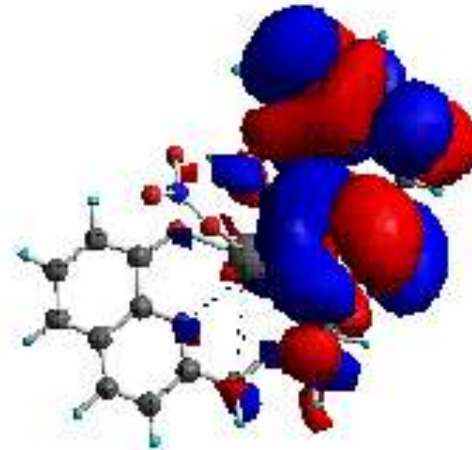
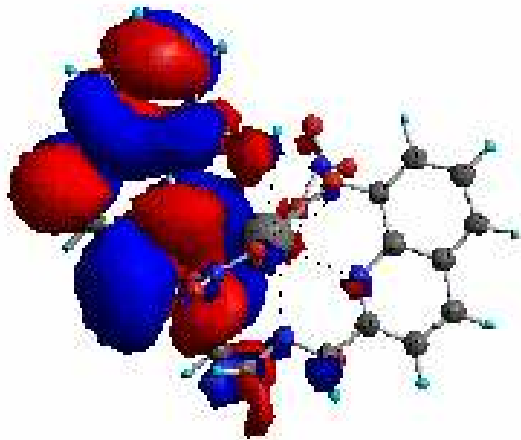
EK-4.La kompleksinin B3LYP/LANL2DZ parametresi ile hesaplanmış HOMO ve LUMO orbitallerinin farklı açılardan görünümüleri



K1

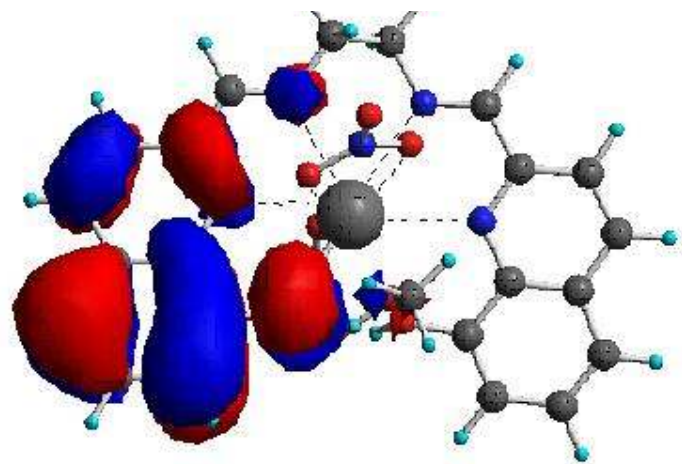


HOMO

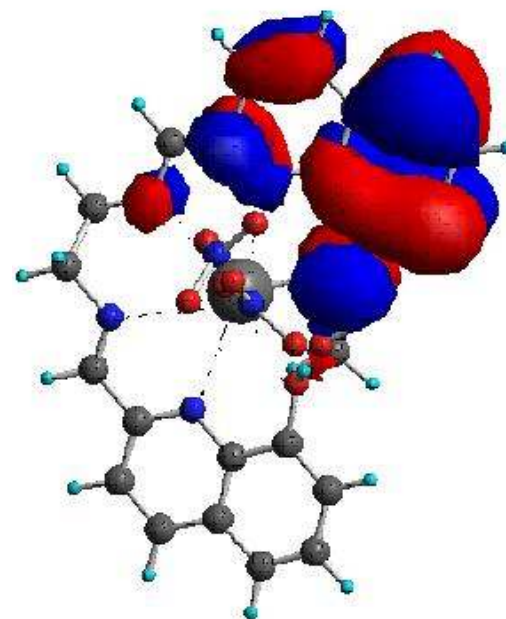


LUMO

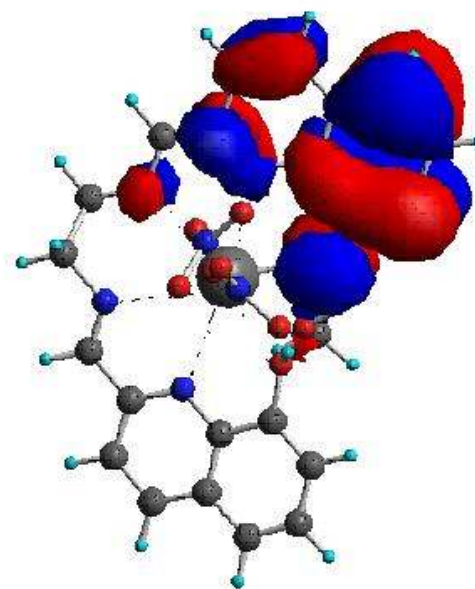
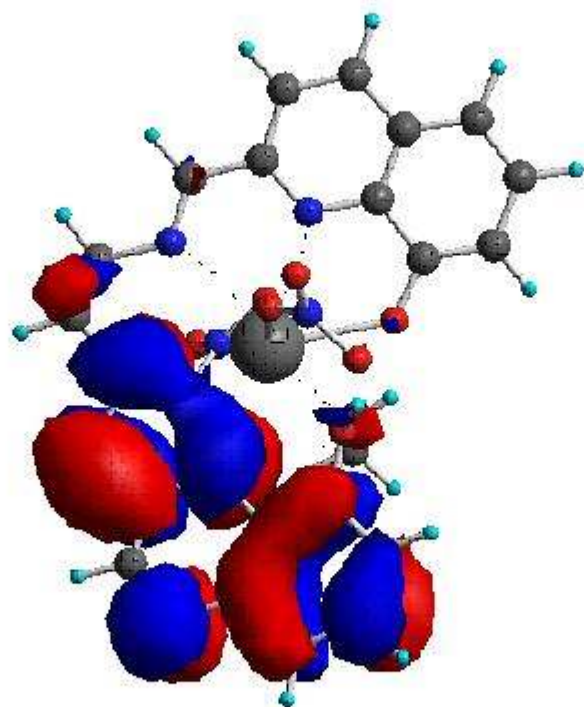
Ek-4(Devam)



K2



HOMO

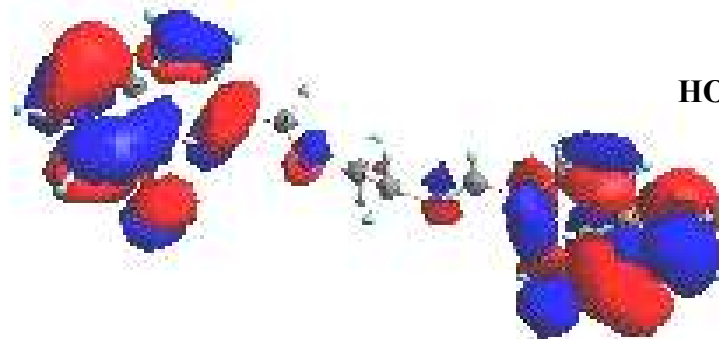


LUMO

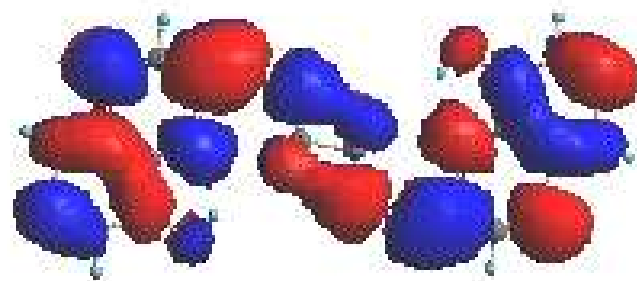
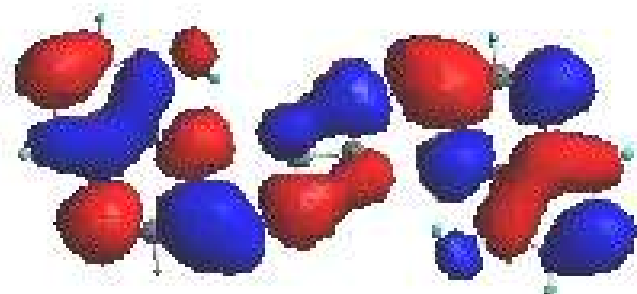
1a3

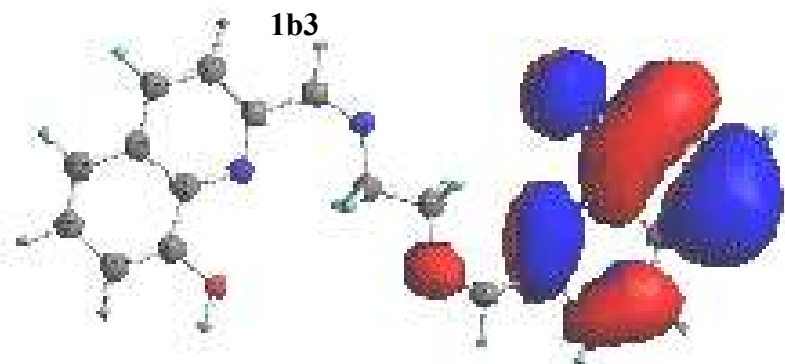
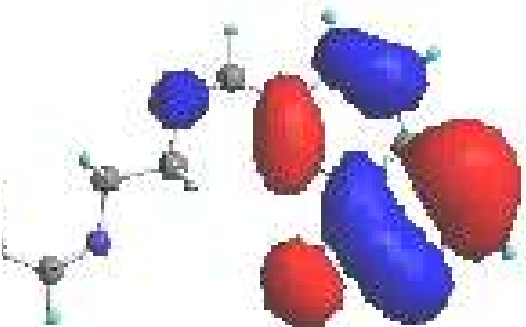


HOMO

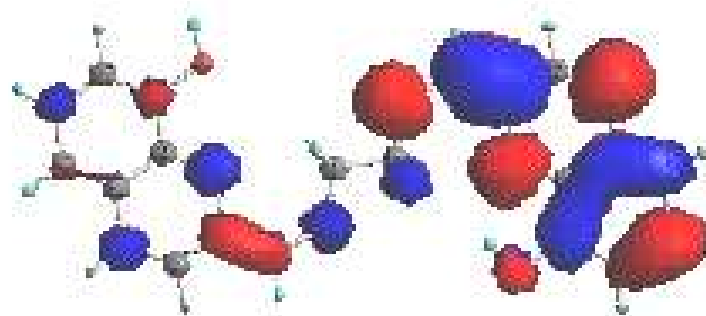
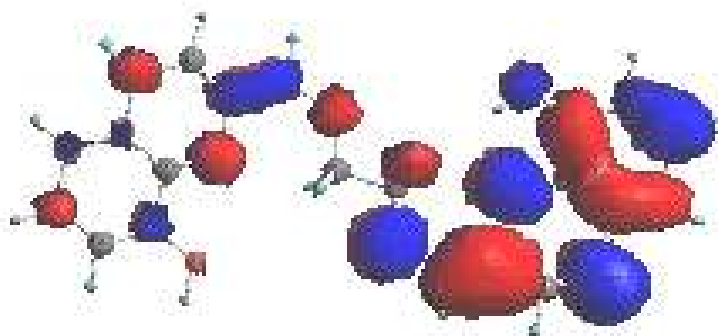


LUMO



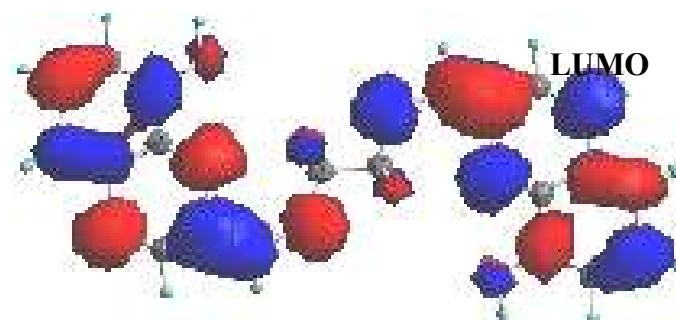
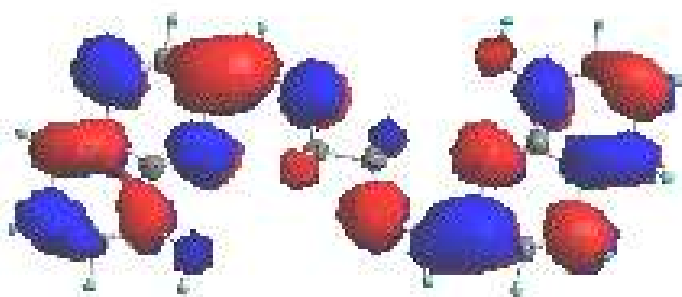
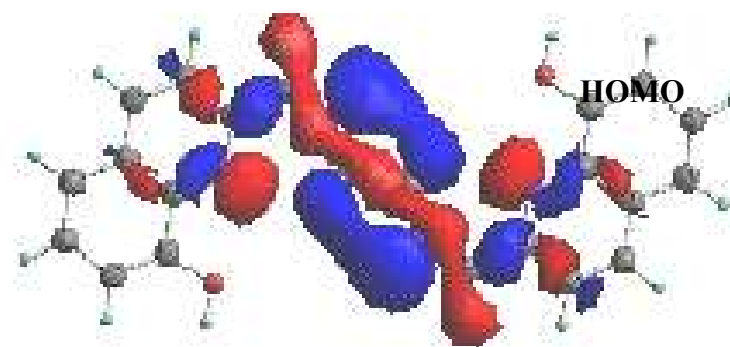


HOMO



LUMO

1c3

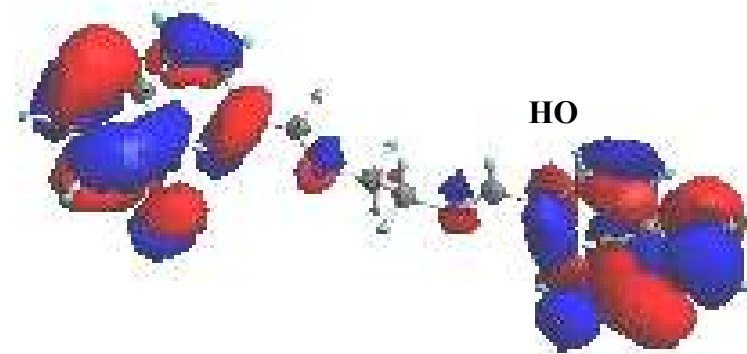


2a3

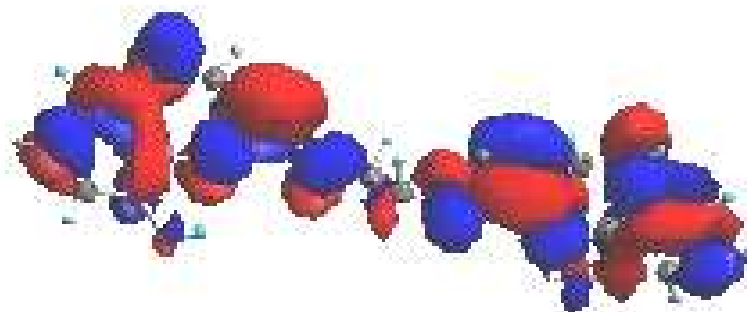
MO



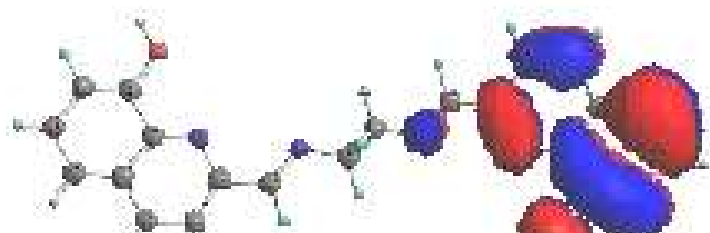
HO



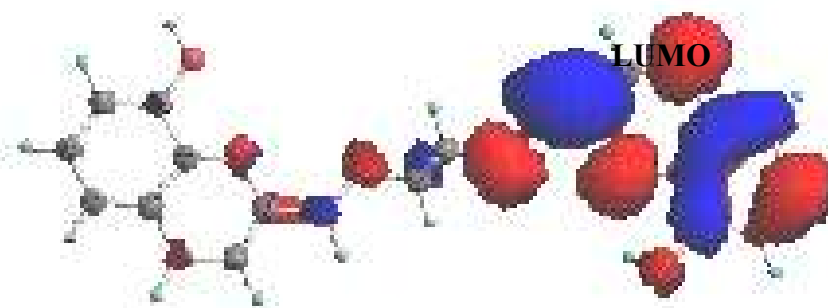
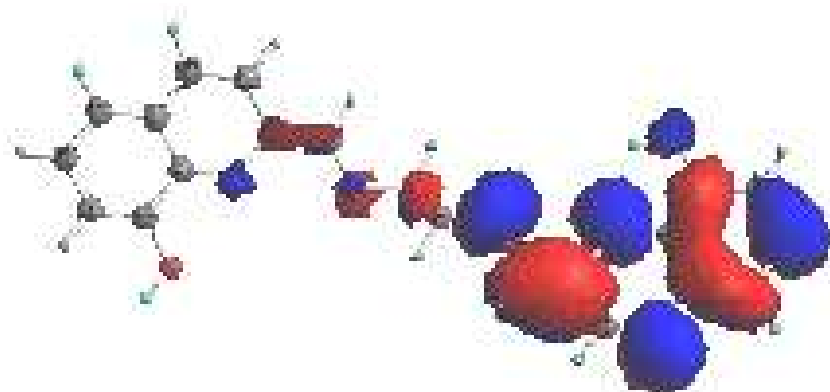
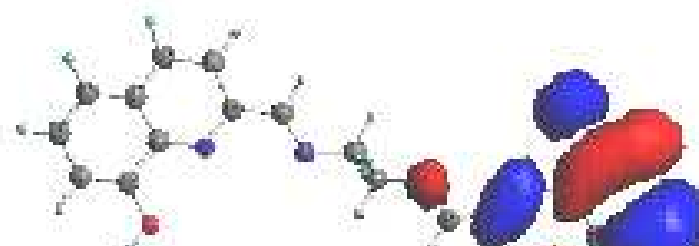
LUMO



2b3

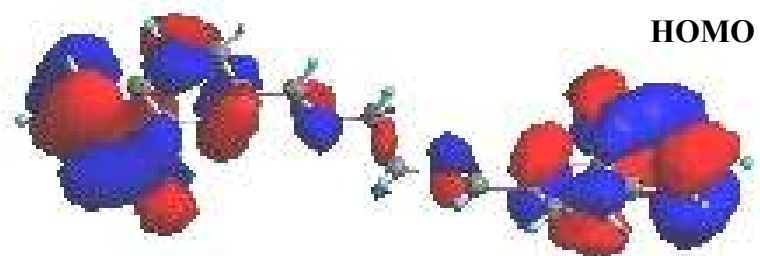
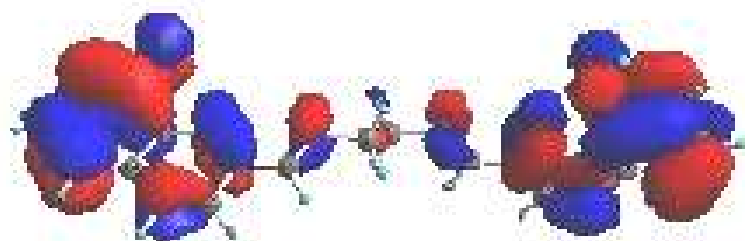


HOMO



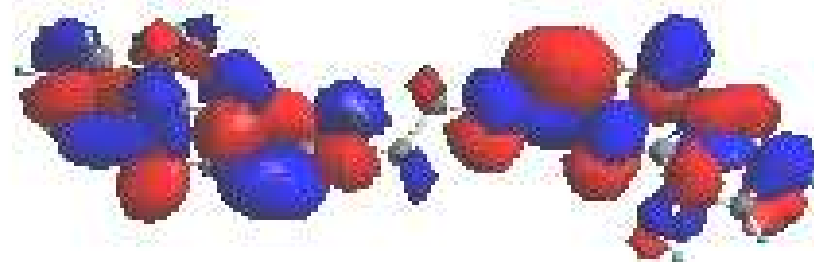
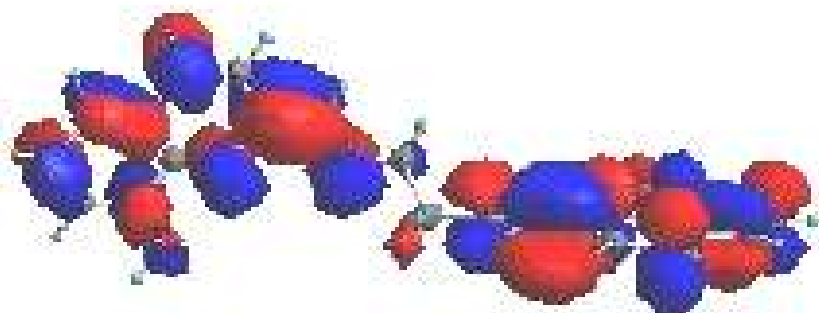
2c3

LUMO



HOMO

LUMO



Abd El-Wahab ZH., Mashaly MM., Salman AA , El-Shetary BA., Faheim AA., 2004, Co(II), Ce(III) and UO₂(VI) bis-salicylatothiosemicarbazide complexes binary and ternary complexes, thermal studies and antimicrobial activity, Spectrochimica Acta Part A, 60 ,2861

Abid KK., Fenton DE., 1984, Inorg. Chim. Acta, 95, 119

Adams H., Bailey NA., Fenton DE., Good RJ., Moody R., Rodriguez de Barbarin CO., 1987, J.Chem.Soc. Dalton Trans., 207

Alexander V., 1995, Design and synthesis of macrocyclic ligands and their complexes of lanthanides and actinides, Chem. Rev. 95, 273

Aspinall CH., Black J., Dodd I., Harding MM., Winkley S., 1993, J. Chem. Soc. Dalton Trans.,709

Atkins PW. And Friedman RS.,1997, Molecular Quantum Mechanics, Third Edition, Oxford University Press, Malta

Bailey NA., Fenton DE., Jackson IT., Moody R., Rodriguez de Barbarin CO., 1983, J.Chem.Soc. Chem.Comm.,1463

Cache Worksystem Pro v.6.1.Fujitsu Limited

Catanescu O., Grigoras M., Colotin G., Dobreanu A., Hurduc N., Simionescu CI., 2001, Synthesis and characterization of some aliphatic-aromatic poly(Schiff base)s, European Polymer Journal,37,2213

Cerrada P., Oriol L., Pinol M., Serrano JL., Alonso PJ., Puertolas JA., Iribarren I., Munoz Guerra S.,1999, Influence of hydroxy functionalization and metal cross-linking on fiber properties of liquid-crystalline polyazomethines,Macromolecules, 32, 3365

Chen A., Taguchi T., Aoyama S., Sugiura M., Haruna M., Wang M., Ichitomo M., 2003, Antioxidant activity of a schiff base of pyridoxal and aminoguanidine, *Free Radical Biology & Medicine*, 35, 11, 1392

Cozzi PG., 2004, Metal-salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects, *Chem. Soc. Rev.* 33, 410

De Cola L., Smailes DL., Valarino LM., 1986, *Inorg.Chem.*, 25, 1729

Di Virgilio F., 2003, Novel data point to a broader mechanism of action of oxidized ATP: the P2X₇ receptor is not the only target, *British Journal of Pharmacology*, 140, 441

Dimoglo A., Kandemirli F., 2005 , Moleküler orbital teorisinin prensipleri ve uygulamaları, GYTE Basımevi, Gebze-Kocaeli

Erdik E., 1993, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Duygu Ofset, Ankara

Fenton DE., Kitchen SJ., Spencer CM., Tamburini S., Vigato PA., 1988, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 685

Foresman JB. And Frisch A.,M, 1996 *Exploring Chemistry with electronic structure Methods*, Second edition, Gaussian Inc.USA

Frisch A and Frisch MJ., 1999, *Gaussian 98 Users Reference*, Second edition Gaussian Inc.,USA

Frisch A, Nielsen AB., Holder Aj., 2000, *Gauss View Users Reference*, Version 2.0 Gaussian Inc., USA

Gaussian 98, M.J.Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schelegel, G.E. Scuseria, J.R. Cheeseman, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S.Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N.Kudin,

M.C.Strain, O.Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M.Cossi, R.Cammi, M. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, Q.Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, A.G. Baboul, G. Lui, A.Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A.Robb, J.R.Cheeseman, T.A. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J.Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M.Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R.Gomperts, R.L. Martin, D.J.Fox, J.S. Binkley, D.J.Defrees, J.Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C.Gonzales, J.A. Pople, Gaussian 98 Revision A.7, Gaussian Inc. Pittsburgh PA,1998

Golcu A. , Tumer M., Demirelli H., Wheatley RA. , 2005, Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schi. base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity, *Inorganica Chimica Acta* ,358,1785

Gourbatsis S., Perlepes S., Hadjiliadis N., 1990, *Transition Met. Chem.* ,15, 30008

Hadjoudis E., Rontoyianni A., Ambroziak K., Dziembowska T., Mavridis MI., 2004 Photochromism and thermochromism of solid trans-N,N'-bis(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamines and trans-N,N'-bis(2-hydroxy-naphylidene)-1,2-cyclohexanediamine, *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 162, 521

Hart FA., 1987, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Wilkinson G., Gillard RD., McClaverty JA. Eds., Pergamon Press Oxford

Hinchliffe A., 1997, *Modelling Molecular Structures*, John Wiley&Sons, New York

Holla BS., Veerendra B., Shivananda M.K., Poojary B., 2003, Synthesis characterization and anticancer activity studies on some Mannich bases derived from 1,2,4-triazoles, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 38, 759

Jensen F., 1999, Introduction to Computational chemistry., John Wiley&Sons, England

Jiang C., He W., Tai Z., Ouyang J., 2000 ,Spectral behavior and pH dependence of N-hexadecyl-5 iminomethyl-8-hydroxyquinoline, Spectrochimica Acta Part A, 56, 1399

Kahwa IA., Selbin J., Hsieh TCY., Lane RA., 1986, Inorg. Chim. Acta,118, 179

Kuhawar MY., Mughal MA., Channar AH., 2004, Synthesis and characterization of some new Schiff base polymers, European Polymer Journal, 40, 805

Küçükgülzel İ., Küçükgülzel SG., Rollas S., Ötük-Saniş G.,Özdemir O. , Bayrak İ. , Altuğ T., Stables JP. , 2004, Synthesis of some 3-(Arylalkylthio)-4-alkyl/aryl-5-(4-aminophenyl)-4H-1,2,4-triazole derivatives and their anticonvulsant activity, IL Farmaco , 59, 893

Lauffer RB., 1987, Chem Rev. 87, 901

Lisowski J., Mazurek J.,2002, Chiral macrocyclic La(III), Ce(III), Pr(III) and Eu(III) complexes with chloride anions, Polyhedron, 21, 811

Mladenova R., Ignatova M., Manolova N., Petrova T., Rashkov I., 2002, Preparation,characterization and biological activity of Schiff base compounds and derived from 8-hydroxyquinoline-2-carboxaldehyde and Jeffamines ED, European Polymer Journal, 38, 989

Ogiri S., Ikeda M., Kanazawa A., Shiono T., Ikeda T., 1999, Polymerization of liquid-crystalline monomers having a Schiff-base structure , Polymer, 40,2145

Panneerselvam P., Nair RR., Vijayalakshmi G., Subramanian EH., Sridhar SK., 2005,

Synthesis of Schiff bases of 4-(4-aminophenyl)-morpholineas potential antimicrobial agents,

European Journal of Medicinal Chemistry, 40 , 225

Prabhakaran R., Geetha A., Thilagavathi M., Karvembu R., Krishan V., Bertagnolli H., Natarajan K., 2004, Synthesis, characteriazation, EXAFS investigation and antibacterial activities of new ruthenium(III) complexes containing tetradentate Schiff base., Journal of Inorganic Biochemistry, 98, 2131

Radecka-Paryzek W. , 1981, Inorg. Chim. Acta., 52, 261

Riberio da Silva MAV., Riberio da Silva MDMC., Monte MJS., Gonçalves JM., Fernandes EMR., 1997, Energetics of metal-ligand binding in copper(II) and nickel(II) complexes of two Schiff bases, J.Chem.Soc.,Dalton Trans., 1257

Sesler JL., Johnson MJ., Lynch V., 1987, J.Org.Chem., 52, 4394

Simunek T., Klimtov I., Kaplanov J. , Sterba M., Mazurov Y. , Adamcov M., Hrdina R., Gersl V., Ponka P. , 2005, Study of daunorubicin cardiotoxicity prevention with pyridoxal isonicotinoyl hydrazone in rabbits, Pharmacological Research, 51, 223

Solomons Graham TW., Organic Chemistry, John Wiley & Sons, 728

Szlyk E., Wojtczak A., Surdykowski A. , Goz´dzikiewicz M., 2005, Five-coordinate zinc(II) complexes with optically active Schiff bases derived from (1R,2R)-(-)cyclohexanediamine:X-ray structure and CP MAS NMR characterization of [cyclohexylenebis (5-chlorosalicylideneiminato) zinc (II) pyridine] and

[cyclohexylenebis (5 -bromosalicylideneiminato) zinc (II) pyridine] , *Inorganica Chimica Acta*, 358, 467

Tsiouri M., Plakatouras J C., Garoufis A, Nastopoulos V., Hadjiliadis N , 2002,
Interactions of trivalent lanthanide cations with tetradentate Schiff bases. Synthesis and
characterization of
lanthanide(III) complexes with N,N'-bis(pyridin-2-ylmethylene)benzene-1,2-diamine,
Inorganic Chemistry Communications 5, 844

Vanco J. , Svajlenova O., Racanska E., Muselik J., Valentova J., 2004, Antiradical
activity of different copper(II) Schiff base complexes and their effect on alloxan-
induced diabetes, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 18, 155

Yenikaya C., Öğretir C., Berber H., 2005, A quantum chemical study on structure of
1,2-Bis(diphenylphosphinoyl)ethane and hydroquinone cocrystal, *Journal of Molecular
Structure: THEOCHEM*, 725, 207

Yenikaya C., Öğretir C., article in press, A quantum chemical study on structure of
cocrystal of triphenylphosphine oxide and hydroquinone, *Journal of Molecular
Structure: THEOCHEM*