



**BAZI İLAÇ MOLEKÜLLERİNİN TEORİK VE DENEYSEL TİTREŞİMSSEL
SPEKTROSKOPİ ÇALIŞMASI**

Meryem ALP

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2023

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Meryem ALP

16/01/2023

BAZI İLAÇ MOLEKÜLLERİNİN TEORİK VE DENEYSEL TİTREŞİMSSEL SPEKTROSKOPİ ÇALIŞMASI

(Doktora Tezi)

Meryem ALP

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2023

ÖZET

Bu tez çalışmasında, biyolojik aktif olarak bilinen piridin türevi 4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridin molekülünün ve 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin ve 4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridin serbest ligandlarının Rutenyum ve Paladyumlu bileşiklerinin yapısal, elektronik, spektroskopik ve termodinamik özellikleri teorik hesaplama yöntemleri ile spektroskopik özellikleri ise deneysel yöntemlerle belirlenmiştir. Teorik hesaplamalar Gaussian 09W paket programında, GaussView 5.0 programı ile görselleştirilerek yapılmıştır. 4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridin serbest ligandının titreşimsel spektroskopik, elektronik, ve termodinamik özelliklere ait hesaplamalar B3LYP fonksiyoneli 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanmıştır. Bu tez çalışması için hazırlanan Rutenyumlu ve Paladyumlu bileşiklerin teorik özellikleri B3LYP fonksiyoneli ile hem LANL2DZ hem de 6-311++G(d,p) temel set ile bir arada karışık temel set düzeylerinde hesaplanmıştır. Yapıların öncelikle geometrik optimizasyonu yapılmış ve en düşük enerjili durum elde edilmiştir. Hesaplanan yapılar, moleküllerin teorik IR, Raman, UV-Vis spektrumları, moleküler orbital, moleküler elektrostatik potansiyel, elektronik, termodinamik ve bağlanma özelliklerini tanımlamak için kullanılmıştır. Zamana bağlı DFT yöntemi (TD-DFT) ile B3LYP fonksiyoneli kullanılarak iki temel set seviyesinde bileşiklerin UV-Vis spektrumları hesaplanmış ve deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Tüm bileşiklerin Elektron Lokalizasyon Fonksiyonu (ELF) ve Lokalize Yörünge Bulucu (LOL) analizleri de Multiwfn programı aracılığıyla hesaplanmıştır. Bu teorik hesaplamaların yanında bileşiklerin deneysel olarak FT-IR ve UV-Vis ölçümleri alınmış ve teorik değerler ile karşılaştırılmıştır. 4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridin molekülüne ait FT-IR ve Raman spektrumları ve bileşiklere ait FT-IR spektrumları 4000-500 cm⁻¹ dalgasayısı aralığındaki bölgede kaydedilmiştir. Bileşik yapılarına ait UV-Vis soğurma spektrumları 200-1000 nm aralığında kaydedilmiştir.

Bilim Kodu : 20223
Anahtar Kelimeler : 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin, 4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridin, Rutenyum, Paladyum, DFT, IR, UV-Vis
Sayfa Adedi : 137
Danışman : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL VIBRATIONAL SPECTROSCOPIC
STUDIES OF SOME DRUG MOLECULES

(Ph. D. Thesis)

Meryem ALP

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2023

ABSTRACT

In this thesis, the structural, electronic, spectroscopic and thermodynamic properties of the pyridine derivative 4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine molecule, known as biologically active, 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine and 4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine free ligand with ruthenium and palladium complexes were determined by theoretical calculation methods and spectroscopic properties were also determined by experimental methods. Theoretical calculations were made in the Gaussian 09W package program, visualized with the GaussView 5.0 program. Calculations of the vibrational spectroscopic, electronic, and thermodynamic properties of the 4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine free ligand were calculated using the B3LYP functional 6-311++G(d,p) basis set. The theoretical properties of ruthenium and palladium compounds prepared for the first time for this thesis were calculated with the B3LYP functional together with both LANL2DZ and 6-311++G(d,p) basis set at the levels we call mixed basis set. First of all, the geometry optimization of the structures was made and the lowest energy state was obtained. The calculated structures were used to describe the theoretical IR, Raman, Uv-Vis spectra, molecular orbital and molecular electrostatic potential, electronic, thermodynamic and bonding properties of molecules. The UV-Vis spectra of the compounds were calculated at the two basis set levels using the time-dependent DFT method (TD-DFT) and the B3LYP functional and compared with the experimental data. Electron localization function (ELF) and localized orbit finder (LOL) analyses of all compounds were also calculated using the Multiwfn program. In addition to these theoretical calculations, experimental FT-IR and UV-Vis measurements of the compounds were taken and compared with the theoretical values. The FT-IR and Raman spectra of the 4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine molecule and the FT-IR spectra of the compounds were recorded in the wavenumber range of 4000-500 cm⁻¹. UV-Vis absorption spectra of the composite structures were recorded in the range of 200-1000 nm.

Science Code : 20223
Key Words : 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine, 4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine,
Ruthenium, Palladium, DFT, IR, UV-Vis
Page Number : 137
Supervisor : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

TEŞEKKÜR

Topraklarında yetiştiğim bu güzel vatani ve Türkiye Cumhuriyeti'ni bize miras bırakan, bütün bu fırsatları ve eğitim hakkımı borçlu olduğum üniversitemizin kurucusu Ulu Önder Gazi Mustafa Kemal ATATÜRK'e teşekkürü bir borç bilir, hayatım boyunca minnettar olacağımı ve onun da dediği gibi bilimin yolundan ayrılmayacağımı belirtmek isterim. Çalışmalarım sırasında bilgi birikimi ve tecrübesi ile desteğini esirgemeyen, bu süre zarfında beraber çalışmaktan ve öğrencisi olmaktan gurur duyduğum değerli hocam sayın Prof. Dr. Şenay YURDAKUL' a teşekkür ederim. Ayrıca, laboratuvar ve diğer tüm çalışmalarım sırasında hep destek olan Dr. Sibel ÇELİK hocama ve değerli laboratuvar arkadaşlarım Ceyhun KÜÇÜK, Merve Nurhan GÜNEY ve Dr. Abdullah ATILGAN'a da teşekkürü bir borç bilirim. Tüm eğitim hayatımda yer alan, adlarını sayamadığım tüm değerli öğretmenlerime ve Doç. Dr. Meltem YILMAZ'a da bana verdiği manevi destek için teşekkürlerimi iletiyorum. Son olarak eğitim hayatımın en zorlu ama ve en önemli döneminde sevgilerini benden esirgemeyen, cesaretim kırıldığında bana güç veren, düştüğüm zamanlarda ayağa kalkmama yardımcı olan babam Cemal ALP'e, annem Suzan ALP'e ve kardeşim Fatma UÇAR'a minnettarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	5
2.1. Elektromanyetik Dalga ve Spektrum Bölgeleri	5
2.3. Molekül Spektroskopisi	7
2.3.1. Kırmızı-altı spektroskopisi	8
2.3.2. Raman spektroskopisi.....	10
2.3.4. Mor ötesi spektroskopisi.....	11
2.4. Molekül Simetrisi ve Titreşimleri	13
2.5. Moleküler Modelleme ve Hesaplamalı Kimya	14
2.5.1. Elektronik yapı yöntemleri	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM	21
3.1. Teorik Hesaplamalar	21
3.2. Deneysel Çalışmalar.....	22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4.1. 4,4'-Dimetoksi-2,2'-Bipiridin Ligandı.....	25
4.1.1. Burulma açısı ve geometrik parametreler	26
4.1.2. Titreşimsel inceleme.....	29

	Sayfa
4.1.3. Moleküler orbital analizi	35
4.1.4. Moleküler elektrostatik potansiyel ve Yük analizi	36
4.1.5. Termodinamik özellikler	39
4.1.6. Fukui fonksiyon analizi	41
4.1.7. Çizgisel olmayan optik özellikle	42
4.1.8. UV-Vis spektrum analizi	43
4.2. 4,4'-Dimetil-2,2'-Bipiridin – Paladyum Klorür Bileşiği	45
4.2.1. Geometrik optimizasyon.....	46
4.2.2. Titreşimsel spektroskopi analizi	48
4.2.3. Moleküler orbital analizi	51
4.2.4. Moleküler elektrostatik potansiyel ve yük analizi	53
4.2.5. Fukui fonksiyon analizi	55
4.2.6. Termodinamik özellikler	56
4.2.7. Elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) ve lokalize yörünge bulucu (LOL) analizi.....	58
4.2.8. UV-Vis spektrum analizi	60
4.3. 4,4'-Dimetoksi-2,2'-Bipiridin – Paladyum Klorür Bileşiği	61
4.3.1. Geometri optimizasyonu.....	62
4.3.2. Titreşimsel analiz.....	64
4.3.3. Moleküler orbital analizi	68
4.3.4 Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey ve yük analizi	69
4.3.5. Fukui fonksiyon analizi	71
4.3.6. Termodinamik özellikler	72
4.3.7. Elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) ve lokalize yörünge bulucu (LOL) analizi.....	74
4.3.8. UV-Vis spektrum analizi	76
4.4. 4,4'-Dimetil-2,2'-Bipiridin – Rutenyum Klorür Bileşiği.....	77

	Sayfa
4.4.1. Geometrik optimizasyon.....	79
4.4.2. Titreşimsel analiz.....	82
4.4.3. Moleküler orbital analizi	85
4.4.4. Moleküler elektrostatik potansiyel ve yük analizi	88
4.4.5. Fukui Fonksiyon analizi	89
4.4.6. Termodinamik özellikler	91
4.4.7. Elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) ve lokalize yörünge bulucu (LOL) analizi.....	92
4.4.8. UV-Vis spektrum analizi	94
4.5. 4,4'-Dimetoksi-2,2'-Bipiridin – Rutenyum Klorür Bileşiği	95
4.5.1. Geometrik optimizasyon.....	96
4.5.2. Titreşimsel analiz.....	99
4.5.3. Moleküler orbital analizi	103
4.5.4 Moleküler elektrostatik potansiyel ve yük analizi	105
4.5.5. Fukui Fonksiyon analizi	106
4.5.6. Termodinamik özellikler	108
4.5.7. Elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) ve lokalize yörünge bulucu (LOL) analizi.....	109
4.5.8. UV-Vis spektrum analizi	111
5. SONUÇLAR.....	113
KAYNAKLAR	117
EKLER.....	127
ÖZGEÇMİŞ	136

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. EM spektrumun bölgeleri ve karşılık gelen frekans, dalga boyu değerleri	7
Çizelge 4.1. Dmobpy molekülüne ait bağ uzunlukları ve bağ açıları	28
Çizelge 4.2. Dmobpy molekülü için IR ve Raman spektrumlarının deneysel ve ölçekli titreşim dalga sayıları, normalleştirilmiş absorpsiyon değerleri ve potansiyel enerji dağılım(%) değerleri	32
Çizelge 4.3. Dmobpy molekülünün enerji band aralığı ve buna bağlı kuantum kimyasal özellikleri	36
Çizelge 4.4. Dmobpy molekülüne ait yük değerleri	38
Çizelge 4.5. 100-900 Kelvin aralığındaki sıcaklıklarda Dmobpy'in termodinamik özellikleri (ısı kapasitesi, entropi, entalpi değişimleri, Gibbs serbest enerjisi, sıfır noktası enerjisi)	40
Çizelge 4.6. Dmobpy molekülüne ait Fukui fonksiyon değerleri	41
Çizelge 4.7. Dmobpy molekülünün dipole moment, ortalama lineer polarizabilite ve hiperpolarizabilite değerleri	43
Çizelge 4.8. $[PdCl_2(Dmbpy)]$ molekülüne ait, iki farklı temel set ile hesaplanmış, bağ uzunlukları ve bağ açıları	47
Çizelge 4.9. $[PdCl_2(Dmbpy)]$ bileşiğinin gözlenen ve hesaplanan titreşim modları, dalgasayısı değerleri ve TED analizine ait seçili değerler	50
Çizelge 4.10. $[PdCl_2(Dmbpy)]$ bileşiğine ait enerji band aralığı ve kuantum kimyasal özellikleri	52
Çizelge 4.11. Bileşiğin Fukui fonksiyon değerleri	56
Çizelge 4.12. $[PdCl_2(Dmbpy)]$ bileşiğine ait teorik termodinamik parametreler	57
Çizelge 4.13. $[PdCl_2(Dmobpy)]$ molekülüne ait, iki temel set ile hesaplanmış, bağ uzunlukları ve bağ açıları	63
Çizelge 4.14. $[PdCl_2(Dmobpy)]$ bileşiğinin karışık baz seti ile gözlenen ve hesaplanan titreşim modları, dalgasayısı değerleri ve TED analizi	67
Çizelge 4.15. $[PdCl_2(Dmobpy)]$ bileşiğinin kimyasal özellik parametreleri	68
Çizelge 4.16. $[PdCl_2(Dmobpy)]$ bileşiğinin iki farklı baz setine ait Fukui Fonksiyon değerleri	72
Çizelge 4.17. $[PdCl_2(Dmobpy)]$ bileşiğinin 100 - 1000 K arasında değişen termodinamik parametrelerinin enerji değerleri	73

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.18. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ molekülüne ait, iki farklı temel set ile hesaplanmış, bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	81
Çizelge 4.19. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin gözlenen ve karışık temel set ile hesaplanan bazı titreşim modları, dalsayısı değerleri ve TED analizi	84
Çizelge 4.20. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin kimyasal özellik parametreleri	86
Çizelge 4.21. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin iki farklı baz setine ait Fukui fonksiyon değerleri.....	90
Çizelge 4.22. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin termodinamik parametrelerinin enerji değerleri.....	91
Çizelge 4.23. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmobpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ molekülüne ait, iki farklı temel set ile hesaplanmış, bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	98
Çizelge 4.24. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmobpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ molekülüne ait, karışık temel set ile hesaplanmış titreşimsel modları, dalga sayısı, TED dağılımı ve deneysel FT-IR grafiğine ait pik değerleri	101
Çizelge 4.25. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmobpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin kimyasal özellik parametreleri tablosu	103
Çizelge 4.26. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmobpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin iki farklı baz setine ait Fukui Fonksiyon değerleri.....	107
Çizelge 4.27. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmobpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin termodinamik parametrelerinin enerji değerleri.....	108

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Elektromanyetik dalga'nın gösterimi.....	6
Şekil 2.2. Elektromanyetik tayf gösterimi)	7
Şekil 2.3. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılmalarına ait bir gösterim.....	11
Şekil 2.4. UV-Vis spektroskopisinde geçiş türleri.....	12
Şekil 3.1. Bileşikler hazırlanırken izlenen yolun şematik gösterimi	23
Şekil 4.1. Dmobpy yapısının şematik gösterimi	26
Şekil 4.2. C-C piridin halkası ve O-C metil grupları bağları için Dmobpy'nin burulma bariyeri enerji grafiği a) İki piridin arasındaki b) Piridin halkası ile bir metil grubu arasındaki, c) Piridin halkası ile diğer metil grubu arasındaki açılma değişimlere karşılık enerji değerlerine ait grafikler	27
Şekil 4.3. Dmobpy yapısının optimize edilmiş en düşük enerji değerinde ki gösterimi	28
Şekil 4.4. Dmobpy ligandına ait Teorik ve Deneysel IR grafikleri	34
Şekil 4.5. Dmobpy ligandına ait Teorik ve Deneysel Raman grafikleri.....	34
Şekil 4.6. Dmobpy molekülünün HOMO ve LUMO enerji görünüşleri.....	36
Şekil 4.7. Moleküler elektrostatik potansiyel harita gösterimi	38
Şekil 4.8. Dmobpy molekülünün elektronik yük dağılımı (APT, NBO, Hirshfeld).....	39
Şekil 4.9. Dmobpy ligandının deneysel ve teorik UV-Vis spektrumları	44
Şekil 4.10. Olası Paladyum bileşiğinin şematik görünümü (N ⁺ N: 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin).....	45
Şekil 4.11. [PdCl ₂ (Dmbpy)] yapısının optimize edilmiş en düşük enerji değerindeki gösterimi	47
Şekil 4.12. [PdCl ₂ (Dmbpy)] bileşiğine ait, LANL2DZ ve Karışık temel setlerden elde edilen teorik IR spektrumları.....	49
Şekil 4.13. [PdCl ₂ (Dmbpy)] bileşiğine ait deneysel FT-IR spektrumu ve Karışık baz setine ait teorik IR spektrumu.....	50
Şekil 4.14. [PdCl ₂ (Dmbpy)] bileşiğine ait HOMO-LUMO gösterimi.....	53
Şekil 4.15. [PdCl ₂ (Dmbpy)] bileşiğinin MEP haritası.....	54
Şekil 4.16. [PdCl ₂ (Dmbpy)] bileşiği için yük dağılım grafikleri.....	55

Şekil	Sayfa
Şekil 4.17. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmbpy})]$ bileşiğinin 100 - 1000 K sıcaklık değerleri arasında değişen termodinamik parametreler	58
Şekil 4.18. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmbpy})]$ bileşiğinin LOL analizine ait harita görüntüsü.....	59
Şekil 4.19. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmbpy})]$ bileşiğinin ELF analizine ait iki ve üç boyutlu harita görüntüleri	60
Şekil 4.20. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmobpy})]$ bileşiğinin deneysel ve teorik UV-Vis spektrumları.....	61
Şekil 4.21. Olası Paladyum bileşiğinin şematik görünümü ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$: 4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridin)	62
Şekil 4.22. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmobpy})]$ yapısının optimize edilmiş en düşük enerji değerindeki gösterimi.....	63
Şekil 4.23. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmobpy})]$ bileşiğine ait, LANL2DZ ve Karışık baz setlerinden elde edilen IR spektrumları	66
Şekil 4.24. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmobpy})]$ bileşiğine ait deneysel FT-IR spektrumu ve Karışık baz setine ait IR spektrumu.....	66
Şekil 4.25. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmobpy})]$ bileşiğine ait HOMO-LUMO gösterimi.....	69
Şekil 4.26. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmobpy})]$ bileşiğine ait MEP haritaları.....	70
Şekil 4.27. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmobpy})]$ bileşiğine ait iki temel set ve üç farklı (APT, NBO, Hirshfeld) yük değerlerine ait grafikler	71
Şekil 4.28. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmobpy})]$ bileşiğine ait teorik termodinamik özelliklerine ait grafikler	74
Şekil 4.29. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmobpy})]$ bileşiğinin ELF analizine ait iki ve üç boyutlu görüntüler	75
Şekil 4.30. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmobpy})]$ bileşiğinin LOL analizine ait görüntüler	76
Şekil 4.31. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmobpy})]$ bileşiğine ait deneysel ve teorik UV-Vis spektrumları ...	77
Şekil 4.32. Olası Rutenyum bileşiğinin şematik görünümü ve reaksiyonu ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$: 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin)	78
Şekil 4.33. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy}).(\text{H}_2\text{O})_2]$ yapısının optimize edilmiş en düşük enerji değerindeki gösterimi.....	80
Şekil 4.34. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy}).(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğine ait, LANL2DZ ve Karışık baz setlerinden elde edilen IR spektrumları.....	83
Şekil 4.35. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy}).(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğine ait deneysel FT-IR spektrumu ve Karışık baz setine ait IR spektrumu	84

Şekil	Sayfa
Şekil 4.36. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğine ait HOMO-LUMO gösterimi	87
Şekil 4.37. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin iki farklı baz setine ait MEP haritaları	88
Şekil 4.38. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin iki farklı baz setine ait atomik yük değerleri.....	89
Şekil 4.39. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin Termodinamik özelliklerine ait grafikler	92
Şekil 4.40. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin iki temel set ile hesaplanmış, iki ve üç boyutlu ELF haritaları.....	93
Şekil 4.41. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin iki temel set ile hesaplanmış, iki ve üç boyutlu LOL haritaları.....	94
Şekil 4.42. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin deneysel ve hesaplanmış UV soğurma spektrumları	95
Şekil 4.43. Olası Rutenyum bileşiğinin şematik gösterimi ve reaksiyonu ($\text{N} \cdots \text{N}$: 4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridin)	96
Şekil 4.44. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ yapısının optimize edilmiş en düşük enerji değerinde ki gösterimi	97
Şekil 4.45. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğine ait, LANL2DZ ve Karışık baz setlerinden elde edilen IR spektrumları	102
Şekil 4.46. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğine ait deneysel FT-IR spektrumu ve Karışık baz setine ait IR spektrumu.....	102
Şekil 4.47. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin iki temel set ile hesaplanmış HOMO-LUMO haritaları	104
Şekil 4.48. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin iki farklı baz setine ait MEP haritaları.....	105
Şekil 4.49. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin iki farklı baz setine ait atomik yük değerleri.....	106
Şekil 4.50. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin Termodinamik özelliklerine ait grafikler	109
Şekil 4.51. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin iki temel set ile hesaplanmış, iki ve üç boyutlu ELF haritaları.....	110
Şekil 4.52. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin iki temel set ile hesaplanmış LOL haritaları.....	111
Şekil 4.53. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin deneysel ve hesaplanmış UV-Vis soğurma spektrumları	112

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
C_p	Isı kapasitesi
S_m	Entropi
ΔG	Gibbs serbest enerjisi
ΔH_m^0	Entalpi değişimi
ϵ_{ZPE}	Sıfır nokta enerjisi
μ	Elektrik dipol momenti
E	Elektrik alan
E^{xc}	Değiş tokuş enerjisi
H	Manyetik Alan
J	Joule
K	Kelvin
t	Zaman
v	Gerilme
Γ	Burulma
γ	Düzlem dışı bükülme
δ	Düzlem içi bükülme
λ	Dalga Boyu
ρ	Elektron yoğunluğu

Kısaltmalar	Açıklamalar
APT	Atomik Polar Tensör
B3LYP	Becke-3-Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonu
DFT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
Dmbpy	4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin
DMF	Dimetilformamit

Kısaltmalar	Açıklamalar
Dmobpy	4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridin
DMSO	Dimetil sülfoksit
ELF	Elektron lokalizasyon fonksiyonu
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kırmızıaltı
FT-Raman	Fourier Dönüşümlü Raman
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
IEFPCM	İntegral denklem biçimciliği varyantını kullanan polarize edilebilir süreklilik
IR	Kırmızıaltı
LANL2DZ	Los Alamos National Laboratory 2 double- ζ
LOL	Lokalize orbital bulucu
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
RMSD	Kök ortalama kare sapmaları
TD-DFT	Zamana Bağlı oğunluk fonksiyoneli teorisi
TED	Toplam enerji dağılımı
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür bilge

1. GİRİŞ

4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin ve 4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridin serbest ligandları, türevleri antimikrobiyal özellik gösteren ve anti-kanser ilaçlarında kullanılan biyolojik ve medikal öneme sahip organik moleküllerdir (McCann ve diğerleri, 2012; Oliveira ve diğerleri, 2017). Bu sayede bu alanlardaki kullanımlarının ve önemlerinin de son yıllarda arttığı görülmektedir. Heterohalkalı iki ayrı ligand yapısının seçilmesinin nedeni günümüzde pek çok alanda kullanılan etkin materyaller olmasından kaynaklanmaktadır.

Bu tez çalışmasında öncelikle ilaç tasarımı için kullanılan, biyolojik ve teknolojik öneme sahip olduğu bilinen ve literatürde spektroskopik çalışması yer almayan 4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridin (Dmobpy) serbest ligand yapısının teorik ve bazı deneysel titreşimsel spektroskopik özellikleri araştırıldı. 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin (Dmbpy) ligandının spektroskopik çalışması ise 2020 yılında yayınlanmış olduğundan bu çalışmada yer almamıştır (Ravindranath ve Reddy, 2020).

Biyolojik özellikleri sonucu seçilen ligandların farklı metaller ile çeşitlendirilmesi hedeflendi. Bunun için, gösterdikleri biyolojik etkilerden dolayı, paladyum ve rutenyum metalleri kullanıldı. Serbest ligandların metal bileşikleri laboratuvar ortamında sentezlendikten sonra bu yapılara ait teorik ve bazı titreşimsel spektroskopik özellikler araştırıldı. Bileşiklerin yapı analizi (CHNS) ve kırmızı-altı (FT-IR), Raman, görünür bölge (UV-Vis) ve nükleer manyetik rezonans (NMR) ölçümleri elde edildi. Özellikle enerji band aralıklarının hesaplanması, yük değerlerinin bilinmesi ve görünür bölge spektroskopi grafiklerinin elde edilmesi bu bileşiklerin güneş pillerinde kullanımının uygunluğunun görülmesi açısından da bir altyapı çalışması niteliği taşımaktadır. Ayrıca bu özelliklerin kullanılmasıyla moleküllerin biyolojik karakterizasyonunun da yapıldığı çalışmalar da bulunmaktadır (Tan, Zhang, Liu, Chen ve Liu, 2008; Casini ve diğerleri, 2010). Bu amaçla yapılacak nümerik hesaplamalar da, serbest ligandların ve elde edilecek bileşiklerin özelliklerinin açığa çıkmasını sağlaması açısından oldukça önemlidir. Bu tür çalışmaların yapılması ilgili konudaki çalışmalara da ayrıca ek katkılar sağlayacaktır.

Piridinler, farmasötik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan alt yapılardır, çünkü bu aromatik heterohalkalar, ilgilenilen bileşiklere benzersiz fiziksel ve biyolojik özellikler

kazandırır. Piridin ve türevleri biyolojik ve endüstriyel kullanımları nedeniyle yaygın olarak literatürde yer almaktadır (McCann ve diğerleri, 2012; Romero-Canelón ve Sadler, 2013). Organometalik, elektronik, kimya, tıp ve ayrıca farmasötik alanlar bunlara birkaç örnektir (Barbosa ve diğerleri, 2014; Özel, Kecel ve Akyüz, 2007; Scarborough ve Wieghardt, 2011). Malzeme ve tıbbi kimyadaki birçok uygulama nedeniyle, piridin türevlerinin sentezi ve farklı koordinasyon kompleksleri, kataliz, doğrusal olmayan optik ve lüminesans gibi fizikokimyasal özelliklerin araştırılması için önemlidir (Yang ve diğerleri, 2016; Tamer ve diğerleri, 2020a). Ayrıca, Bipiridinlerin metal komplekslerinin güneş enerjisi ve enerji depolamada da ilginç uygulamaları vardır (Gratzel, 1981; Aghazada ve diğerleri, 2016).

Spesifikliği arttırmak, toksisiteyi azaltmak amacıyla farklı metallere ve ligandlara dayalı yeni kompleksler bularak hastalıkların tedavisi için yeni alternatif stratejilerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, biyolojik aktiviteye sahip ligandlar kullanılarak metal bileşiklerinin çeşitlendirilmesi, metal-ilaç gelişimi için iyi bir stratejidir (Barbosa ve diğerleri, 2014; Casini ve diğerleri, 2010). Yeni ilaç tasarım süreçlerinin farklı aşamalarında keşif sürecini hızlandırmak için moleküler modelleme teknikleri kullanılmaktadır (Galindo ve diğerleri, 2004; Thulasiram ve diğerleri, 2017).

Bratsos ve diğerleri (2008) ve Oliveira ve diğerleri (2017), rutenyum bazlı bipiridin türevli organik bileşiklerin antitümör özelliklerini ve canlı hücreler için bazı toksik özelliklerini ortaya koydular (Bratsos ve diğerleri, 2008; Oliveira ve diğerleri, 2017). Oliveira ve arkadaşlarının 2017 yılında yaptıkları çalışmada, trans-[Ru(law)(PPh₃)₂(NN)]PF₆ yapısına sahip beş farklı bileşik, NN (NN: 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin, 4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridin, 1,10-fenantrolin) ligandları sentezlenmiş ve biyolojik karakterizasyonları ortaya konmuştur (Oliveira ve diğerleri, 2017). Tüm kompleksler, MCF-7 (meme), DU-145 (prostat) ve A549 (akciğer) tümör hücre hatlarına karşı dikkate değer sitotoksikite gösterirken MRC-5 (akciğer) tümör olmayan hücrelerden önemli ölçüde daha az sitotoksikite gösterdi. Ek olarak, serbest ligand ve yaygın olarak kullanılan antikanser cisplatin ile karşılaştırıldığında, aynı koşullar altında komplekslerin daha sitotoksik olduğunu bulmuşlardır. McCann ve arkadaşları, çalışmalarında gümüşün fenantrolinden türetilen organik bileşiklerinin biyolojik aktivitelerini incelemişlerdir (McCann ve diğerleri, 2012). 4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridin ligandının bazı krom bileşiklerinin antibakteriyel özellikler sergilediği gösterilmiştir (Drzeżdżon ve diğerleri, 2019).

4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridin molekülünün kristalografik verileri daha önce yapılan çalışma ile belirlenmiştir (Kusano ve diğerleri, 2015). Urgiles, Nathan, MacMillan ve Wilson (2017) bazı Rutenyum komplekslerinin yapısını, elektrokimyasal ve biyolojik aktivitelerini araştırmıştır. Ayrıca, bileşiklerin fotokimyasal özellikleri, ışığa duyarlı hale getirici malzeme olarak kullanılabilirlikleri için gereklidir (Urgiles ve diğerleri, 2017). Wei ve Ye, 4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridin'in Ir-Zr bileşiklerinin fotofiziksel ve elektrokimyasal özelliklerini belirledi ve oda sıcaklığında suda yüksek katalitik aktivite gösterdiğini kanıtlandı (Wei ve Ye, 2019). Sonuç olarak, literatürün gözden geçirilmesi, deneysel ve teorik araştırmanın temel olarak çeşitli dimetoksi-bipiridin'in farklı metal komplekslerine odaklandığını göstermektedir.

Yeni ilaç tasarımlarında organometalik bileşiklerde kullanılan metal ve ligandın koordinasyonu kimyasal ve medikal özellikleri oldukça değiştirdiği bilinmektedir. Ligandların platin ve paladyum bileşiklerinin kanser ve tümör önleyici ilaçlar olarak kullanılması ile yeni organometalik bileşiklerin elde edilmesi bilim dünyasında ki önemini korumaktadır (Farrell, 2004). Yeni ilaçların tasarlanmasında ve teknolojik ürün elde edilmesinde platin ve paladyum elementleri dışında, ligandların rutenyum, altın, osmiyum, galyum gibi çeşitli metallerle bileşik oluşturma arayışları söz konusudur (Bergamo ve Sava, 2007a; Bratsos ve diğerleri, 2008; McCann ve diğerleri, 2012).

Bu açıdan, literatürde yer almayan metal organik bileşiklerinin çalışılmış olması teze özgün bir değer kazandırmıştır. Bu sayede literatüre yeni bilgilerin sağlanmasının yanı sıra, bileşiklerin olası kullanım alanları düşünüldüğünde, bu özelliklerin yeni malzemelerin üretimi ve teknolojisinde de son derece önemli olacağı düşünülmektedir. Bu amaçla yapılacak nümerik hesaplamalar da, serbest ligandların ve elde edilecek bileşiklerin özelliklerinin açığa çıkmasını sağlaması açısından oldukça önemlidir. Bu tür çalışmaların yapılması ilgili konudaki çalışmalara da ayrıca ek katkılar sağlayacaktır.

2. KURAMSAL BİLGİLER

Fizik, Kimya ve Biyolojiyi kapsayan temel fen bilimlerinin öncelikli amacı maddeyi ve buna bağlı olarak maddenin yapıtaşı olan atom ve moleküllerin tanınmasını içerir. Hızla gelişen teknolojiyi daha iyi anlayabilmek için bu durum zorunlu hale gelmiştir. Teknolojinin içinde kendine bulduğu alan sayesinde moleküler bilimlerin önemi giderek artmaktadır.

Moleküler boyutta analiz yapmanın ve moleküllerin fiziksel özelliklerini incelemenin yolu kuantum mekaniksel yöntemlerden geçmektedir. Bu özelliklerin incelenip anlaşılması için moleküllerin temel uyarılmış halleri analiz edilmelidir. Moleküllerin teorik incelenmesi kuantum mekaniğine bağlı iken; deneysel çalışmalar elektromanyetik dalgaların kullanıldığı spektroskopik yöntemlere dayanır. Bu sayede moleküllerin detaylı incelenmesi yapılabilirken pek çok fiziksel ve kimyasal özellikleri de açığa çıkarılmaktadır (Haken ve Wolf, 2013).

2.1. Elektromanyetik Dalga ve Spektrum Bölgeleri

Uzayda herhangi bir yönde dik düzlemler şeklinde birlikte hareket eden elektrik ve manyetik alanların oluşturduğu dalgaya elektromanyetik dalga (EM) denir. Elektrik alan bileşeni x-z düzleminde titreşirken manyetik alan y-z düzleminde titreşir ve EM dalga bu alanlara dik z doğrultusunda ilerler. EM dalganın gösterimi Şekil 2.1’de verilmiştir. Bir EM dalgaya ait ilerleme yönü ile titreşim yönü arasında 90° vardır. EM dalga kavramı ilk olarak James Clerk Maxwell tarafından ortaya konulmuştur (Griffiths, 1998).

Bir EM dalganın elektrik ve manyetik alan bileşenleri şöyle formüle edilir:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin 2\pi \left(\frac{z}{\lambda} - vt \right) \quad (2.1)$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 \sin 2\pi \left(\frac{z}{\lambda} - vt \right) \quad (2.2)$$

EM ışımının enerjisi,

$$E = h \nu \quad (2.3)$$

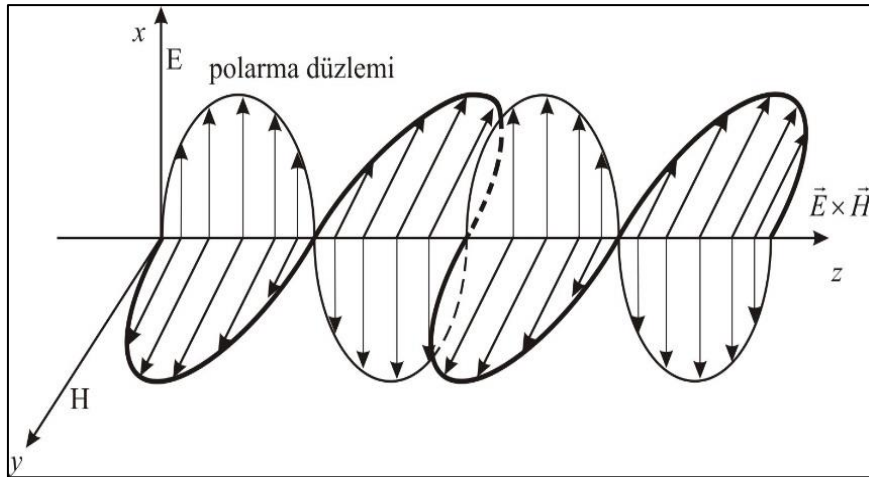
ifadesi ile verilir. Buradaki v dalganın frekans değeri iken h Planck sabiti olup değeri $6,626 \times 10^{-34}$ J.s'dir. Dalga boyu ise λ ile gösterilir. EM dalganın hızı ise ışık hızına eşittir ($c=2,997925 \times 10^8$ m/s).

$$c = \lambda v \quad (2.4)$$

EM dalganın dalgalılarına göre sınıflandırılması sonucu elektromanyetik spektrum oluşturulmuştur. EM spektrum en büyük dalga boyuna sahip Radyo dalgalarından başlar ve en kısa dalga boyuna sahip olan Gama ışınları ile biter. Spektrum bölgeleri Şekil 2.2 'de gösterilmiştir.

EM dalganın sahip olduğu enerji dalga boyuyla ters orantılıdır. Bir maddenin EM ile etkileşmesi sonucunda elde edilen verilerin değerlendirilmesi o madde hakkında önemli bilgiler verir. EM dalgalar spektroskopisi için büyük önem taşımaktadır.

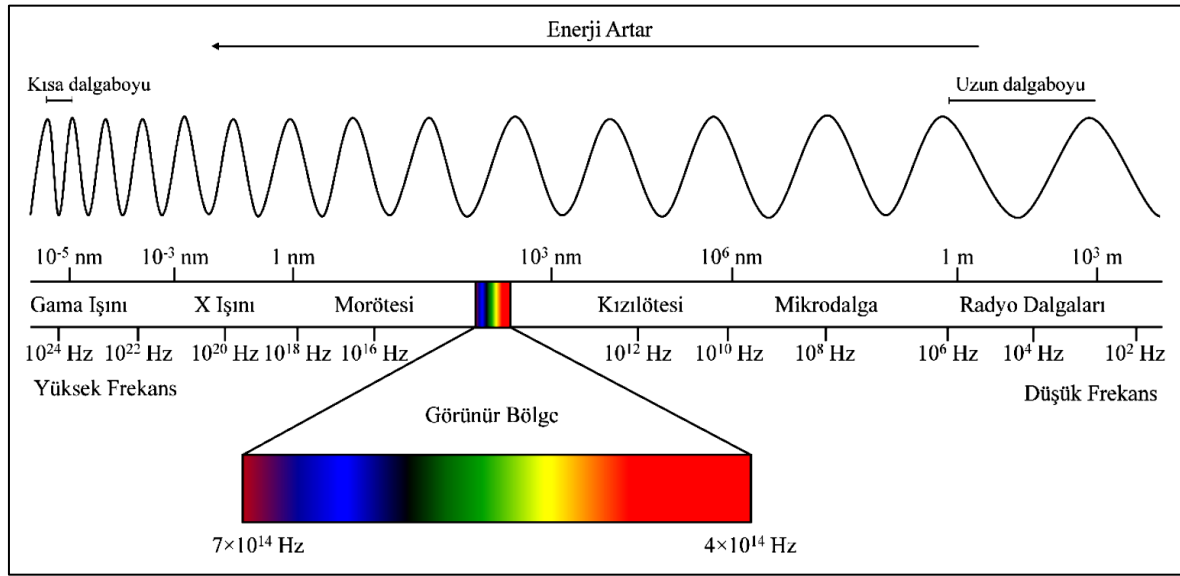
EM dalgaların dalgalı boyu veya frekans değerlerine göre adlandırıldığı özel bölgeler bulunmaktadır. Buna EM spektrum ya da EM tayf denir.



Şekil 2.1. Elektromanyetik dalganın gösterimi (Yurdakul, 2010: 21)

Çizelge 2.1. EM spektrumun bölgeleri ve karşılık gelen frekans, dalga boyu değerleri (Yurdakul, 2010: 28)

Dalga boyu (m)	Frekans (Hz)	Bölge	Spektroskopi
300 – 3	$10^6 – 10^8$	Radyo Dalgaları	NMR ve NQR
30 – 0.3	$10^{10} – 10^{12}$	Mikrodalga	ESR ve Moleküler Dönü
$300 \times 10^{-6} – 1 \times 10^{-6}$	$10^{12} – 3 \times 10^{14}$	Kırmızı-altı (Infrared)	Moleküler Titreşim
$1 \times 10^{-6} - 300 \times 10^{-10}$	$3 \times 10^{14} - 10^{16}$	Görünür ve Mor Ötesi	Elektronik Geçişler (Dış kabuk)
$100 \times 10^{-10} - 3 \times 10^{-11}$	$3 \times 10^{16} – 10^{19}$	X-Işınları	Elektronik Geçişler (İç kabuk)
$3 \times 10^{-11} – 10^{13}$	$3 \times 10^{18} – 10^{22}$	γ - Işınları	Nükleer Geçişler



Şekil 2.2. Elektromanyetik tayf gösterimi (Chang, 1971)

2.3. Molekül Spektroskopisi

Elektromanyetik dalga ile bir maddenin etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan sonuçların ölçülmesi ve yorumlanmasına spektroskopi denir. Bu inceleme sayesinde malzemenin yapısı hakkında önemli bilgiler elde edilebilmektedir (Woodward, 1972).

EM dalganın bir maddenin molekülleri ile etkileşmesi, enerji seviyeleri arasında bir geçişe neden olur. Bu geçişler EM spektrumunda farklı bölgelere karşılık gelir. Bu bölgeler Çizelge 2.1’de verilmiştir (Chang, 1971).

Malzeme tarafından EM dalganın soğurulması, yayımlanması veya saçılması sonucunda bir geçiş gerçekleşir. Sistemdeki atom ve moleküller kuantumlu enerji seviyelerinde bulunurlar.

EM dalga ile etkileşimde bir foton yani enerji kuantumu soğurulmuş ya da yayımlanmış olur. Fotonun enerjisi, bu seviyeler arasındaki bir ΔE enerji farkına eşit olur.

2.3.1. Kırmızı-altı spektroskopisi

Kırmızı altı (Infrared-IR) spektroskopisi maddenin infrared ışınlarını soğurmayı üzerine kurulmuş bir spektroskopi dalıdır. Kırmızı altı ışına elektromanyetik spektrumda mikrodalgalardan sonra görünür ışıktan ise önce gelir. Bu bölge kendi içinde de yakın, orta ve uzak infrared olmak üzere üçe ayrılır.

IR spektroskopisi, yapının molekülleri tarafından gelen ışındaki belli dalgaboylarında enerjisini soğurmasına dayanır. Soğurma sonucunda moleküllerdeki bazı bağ yapıları uyarılır ve titreşir. Bu titreşimlerin her birine karşılık gelen frekans değerleri vardır. IR ışımaları, her farklı yapıda molekülün kendine özgü olan bağ yapılarına ait titreşimlere neden olduğundan karakteristik özelliğe sahiptir. Bu da her bir IR spektrumunu benzersiz kılar ve bu spektrumun bileşiklerin tanımlanmasında önemli rol oynamasını sağlar (Turnell, 1972).

Klasik kuramda, bir yapının elektrik dipol momentindeki değişim ışına yayınlanmasına neden olur. Değişimin frekansının ışıınım frekansı ile aynı olduğu göz önüne alınırsa bu durum soğurma için de geçerlidir. Bir sistem ancak yayınlatabileceği bir frekansta ki ışıınımı soğurabilir.

Bir yapıya uygulanan ν frekanslı ışıınım, molekülün $\vec{\mu}$ elektrik dipolü ile aynı frekansta titreşirse bir etkileşim gözlenir. Oluşan etkileşim titreşim spektrumunda kırmızı-altı bölgeye düşer (Whiffen, 1971).

Dipol momentin Taylor serisine açılımı şu şekildedir:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu} + \sum \left[\left(\frac{d\vec{\mu}}{dr} \right)_0 q \right] + \frac{1}{2} \sum \left[\left(\frac{d^2\vec{\mu}}{dr^2} \right)_0 q^2 \right] + \dots \quad (2.5)$$

Birinci dereceden olan terimler dikkate alınırken diğerleri ihmal edilebilir. Bu durumda eşitlik aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu} + \sum \left[\left(\frac{d\vec{\mu}}{dr} \right)_0 q \right] \quad (2.6)$$

Burada q titreşimin koordinatını, r denge durumu bağ uzunluğunu, $\left(\frac{d\mu}{dr} \right)$ dipol momentin değişimini ifade eder.

Bir molekülün geçiş dipol momentini ise

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \mu \Psi_m d\tau \quad (2.7)$$

eşitliği ile verilir. Eşitlikte ki Ψ_n^* ve Ψ_m sırasıyla taban ve uyarılmış durumda ki dalga fonksiyonlarını temsil etmektedir. Enerji düzeyleri arasındaki geçiş şartı dipol momentin karesinin sıfıra eşit olmamasına bağlıdır.

Dipol momentin eşitlik 2.6'da ki ifadesi eşitlik 2.7'de yerine yazılırsa ve ilk iki terim dikkate alınırsa eşitlik şu şekilde değişir:

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \left[\mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 q \right] \Psi_m d\tau = \int \Psi_n^* \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 q \Psi_m d\tau \quad (2.8)$$

Dalga fonksiyonlarının ortogonallığından dolayı ilk terim sıfıra eşittir ve Eşitlik 2.8'de ki ifade elde edilir. $\left(\frac{d\mu}{dr} \right)_0$ terimi ise sabit bir değerdir. İntegral dışına kolayca alınabilen değer sayesinde seçim kuralı belirlenmiş olur. Yani molekülün dipol momentindeki değişim geçiş olduğunu aksinde ise olmadığını söyler. IR aktiflik şartı bu nedenle dipol momente bağlıdır. İki atomlu molekülün basit harmonik osilatör gibi davrandığı kabul edilirse; titreşim enerjisi, Schrödinger dalga denkleminin çözümünden

$$E_{tit} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (2.9)$$

olarak bulunur. Eşitlikten frekans değeri ise

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.10)$$

elde edilir. Eşitlikte ki v titreşim kuantum sayısını ifade eder. Bu nedenle 0'dan haricindeki sadece tam sayıları alabilir. Böylece seçim kuralı ise $\Delta v = \pm 1$ olur. Bu ifade ayrıca temel band geçişini ifade eder ($v = 0 \rightarrow 1$). Bu geçiş kırmızı-altı spektrumundaki en şiddetli bandlardan kaynaklanır. Ayrıca dipol moment integralinde diğer terimlerin ihmal edilmemesi sonucunda çözümde yeni terimler ve buna bağlı olarak yeni seçim kuralları ortaya çıkar. Bu yeni kurallar $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ olur. Bunlar birinci üst ton ($v = 0 \rightarrow 2$), ikinci üst ton geçişleri ($v = 0 \rightarrow 3$) şeklinde devam eder. Bu bandlar spektrumdaki temel titreşim seviyelerinin tam katlarında meydana gelirler.

2.3.2. Raman spektroskopisi

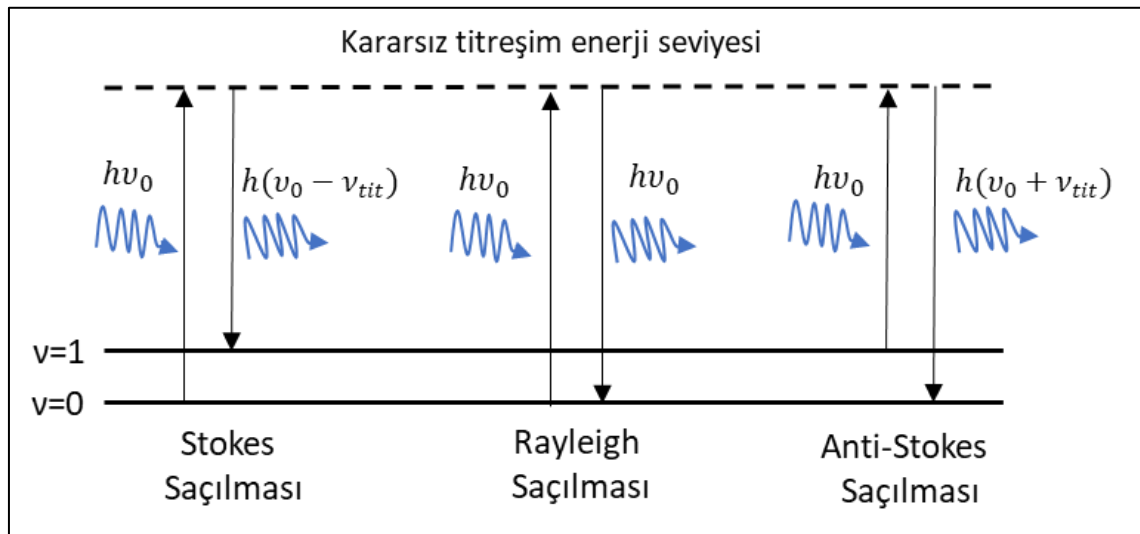
Moleküldeki titreşimleri saptamak için kullanılan temel spektroskopik yöntemlerden biri de Raman spektroskopisidir. Elektromanyetik dalga ışınımının yapının moleküler bağları ile etkileşimine dayanır (Szymanski, 1970).

Moleküllerin elektromanyetik bir ışınla etkileşmesi durumunda enerji emilimi gerçekleşmezse saçılma olayı meydana gelir. Bu durumda saçılan ışınımın enerjisi ya gelen ışının enerjisine eşittir ya da farklıdır. Molekül ve ışınım arasında esnek çarpışma gerçekleşirse saçılan ışının enerjisi gelen ışın ile aynıdır. Esnek olmayan çarpışmada ise duruma bağlı olarak saçılan ışının enerjisi gelen ışıdan yüksek veya düşüktür. Esnek çarpışma sonucu gerçekleşen olaya *Rayleigh Saçılması* denir (Banwell, 1983; Lewis ve Edwards, 2001).

Saçılan ışınlar, spektrumda Rayleigh Saçılmasının gözlendiği değerlerin (piklerin) etrafında daha zayıf şiddetlerde gözlenir. Bir numuneyi oluşturan moleküllerin sahip olduğu enerji seviyelerinin varlığı bize bu bilgiyi sağlar. Seviyeler arasındaki geçişleri tetikleyen ve onlar hakkında bilgi edinmeyi sağlayan bu tip saçılmalara ise genel adıyla *Raman Saçılması* denir (Siebert ve Hildebrandt, 2008). Saçılmalara ait şematik bir gösterim Şekil 2.3'te verilmiştir.

Saçılmada gözlemlenen enerji farkları bir moleküler yapının sahip olduğu enerji seviyeleri kadardır. Molekül üzerine gönderilen $h\nu_0$ enerjili foton, yapı ile esnek veya esnek olmayan

çarpışma yapar. Rayleigh Saçılmasında esnek çarpışma gerçekleştiğinden gelen ve saçılan fotonun enerjisi birbirine eşittir yani $h\nu_0$ kadardır. Farklı seviyeler ile etkileşen foton ise saçılma sonrası $h(\nu_0 + \nu_{tit})$ enerjisine sahipse *Anti-Stokes* ya da $h(\nu_0 - \nu_{tit})$ enerjisine sahipse *Stokes Saçılması* olarak adlandırılır. Foton ile çarpışan molekül, taban durumundan daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılır. Kararsız titreşim enerji seviyesi olarak isimlendirilen bu seviyede molekül uzun süre kalmaz ve eski durumuna geri döner (Haken ve Wolf, 2013).



Şekil 2.3. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılmalarına ait bir gösterim

2.3.4. Mor ötesi spektroskopisi

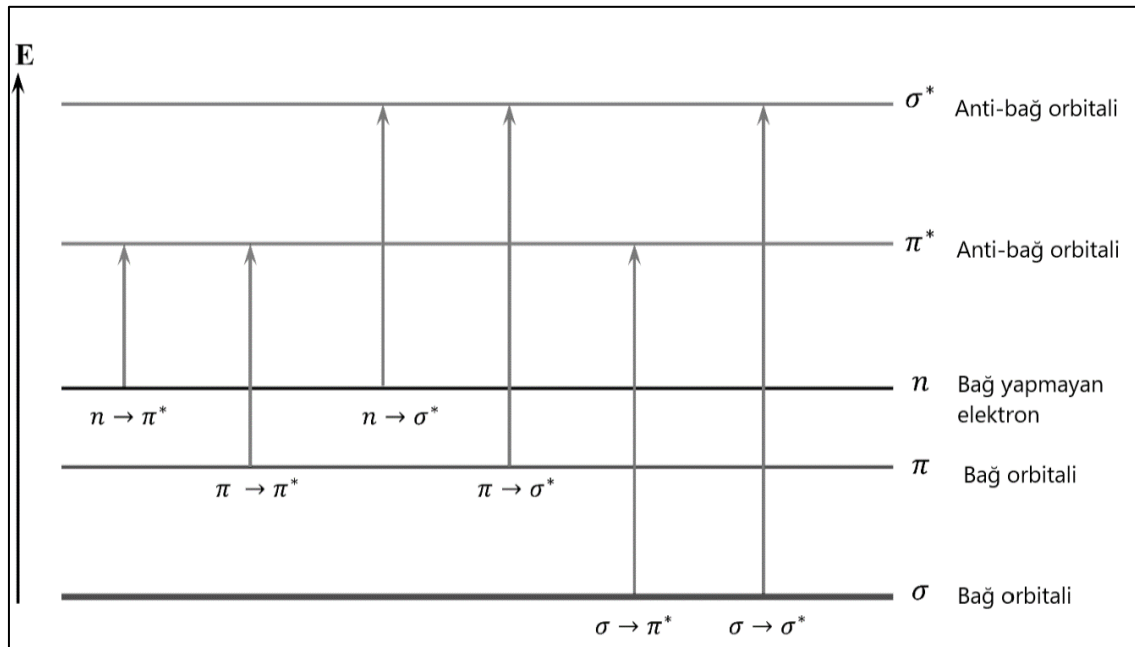
Farklı moleküller ışığın farklı dalga boylarındaki fotonlarını soğurur. Eğer molekül mor ötesi veya görünür bölgedeki ışığı soğuruyorsa UV-Vis spektrometresi kullanılarak bileşen tarafından soğurulan dalga boyları bulunabilmektedir. Bu spektrometre çeşitli dalga boylarındaki ışığı yansıtır. Dalga boyu aralığı yaklaşık 200 nm'den 800 nm'ye kadar çıkmaktadır (Bakınız Şekil 2.4). Bu dalga boyu aralığındaki ışık örnek bileşikten yansıtılır ve soğurma spektrumu elde edilir.

Ölçüm sonucunda elde edilen verilerden soğurma-dalgaboyu grafiği oluşturulur. Grafikte soğurmanın en güçlü olduğu en çok soğurulan dalgaboyu elde edilir. Bu değer λ_{max} değeridir. Bu, molekül orbital teorisi dâhilinde oluşan bağ moleküler orbitallerinden anti bağ moleküller orbitallerine geçiş olarak kabul edilir. Bir başka ifadeyle en yüksek dolu

orbitalden en düşük boş orbitale geçiştir. Bunun sonucunda elde edilen enerji değeri bir molekülün band aralığı değerini vermektedir.

Elektronun bulunma olasılığının en fazla olduğu hacimsel bölgelere orbital denir. Moleküler orbital teorisi, atomik orbitallerin birbirleri ile etkileşimlerini ve bunun sonucu olarak molekül orbitalleri oluşumu üzerine kurulan bir teoridir. Özellikle kovalent bağları açıklamada oldukça başarılıdır. Moleküler orbitaller iki şekilde oluşabilir. İlk olarak elektronların tek bağ yaptığı ve sigma(σ) olarak adlandırılan orbitaller. Bu orbitaller sigma bağları olarak da adlandırılırlar. İkincisi ise elektronların çift bağ yaptıkları pi(π) bağı olarak adlandırılan orbitallerdir. Ayrıca bu orbitallerden daha yüksek enerji seviyesindeki orbitale ise karşı veya anti bağ orbitali denir. Bunlar σ^* ve π^* ile gösterilir. Bir de bağ yapmayan elektronların bulunduğu n orbitali vardır.

UV-Vis bölgesinde görülen π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler organik moleküllerde, d ve f orbitalleri arasındaki geçişler koordinasyon bileşiklerinde ve yük aktarım geçişleri her ikisinde de gözlenir (Valcárcel Cases, López-Jiménez ve López-Lorente, 2018). Şekil 2.4’de elektronların uyarılma enerji seviyeleri arasındaki geçiş türleri verilmiştir.



Şekil 2.4. UV-Vis spektroskopisinde geçiş türleri

σ orbitalinde bulunan elektronun gelen enerjiyi absorblaması sonucu σ^* orbitaline geçişi sonucu $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri gözlenir. En yüksek enerji gerektiren geçiş olduğundan dolayı uzak UV bölgede gözlenir. C-C ve C-H bağlarındaki σ elektronları bu geçişleri yaparlar. $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri, hetero atom taşıyan yani çiftlenmiş elektron bulunan yapılarda gözlenen geçişlerdir. $\sigma \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine ait soğurma genlikleri çok düşüktür ve genelde kuvvetli geçişler ile gözlenmez. $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri doymamış gruplar içeren hetero yapılarda görülür. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ise oldukça şiddetlidir. (Skoog, Holler ve Crouch, 2017).

2.4. Molekül Simetrisi ve Titreşimleri

Molekülü oluşturan atomların geometrik bir düzene sahip olduğu yapılarda belirli bir simetri görülmektedir. Geometrik nicelikler simetri elemanlarını onlar da simetri grubunu oluşturmaktadır. Yapılan bu gruplandırma sonucunda moleküller rahatlıkla sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmaya nokta grupları denir. Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak temel titreşimleri belirlenebilmektedir. Böylece moleküler yapılara ait kırmızı-altı ve Raman spektrumlarına ait pik değerleri bulunabilmektedir (Cotton, 1971; Barrow, 1982).

Bir molekülün titreşimlerinin belirlenmesinde atom sayısı da dizilişi kadar önemlidir. N atomlu bir molekül $3N$ adet serbestlik derecesine sahiptir ve aynı molekül $3N-6$ (lineer molekül için $3N-5$) temel titreşime sahiptir. Yapıya ait spektrumlardaki değerler bu titreşime karşılık gelen değerler olarak tanımlanır (Wilson, Decius ve Cross, 1995).

Molekül titreşimleri dört ana grupta toplanır. Bunlar, bağ gerilmesi, açı bükülmesi, burulma ve düzlem dışı açı bükülmesidir. Ayrıca açı bükülmesi de kendi içinde dört farklı titreşimi barındırır.

1. Bağ Gerilmesi (Stretching- ν): Yapıda bulunan bir bağın kendi eksenini etrafında uzama ve kısalma hareketine denir. Yapıdaki bağların aynı anda uzaması veya kısalması simetrik gerilmeyi oluştururken bağlardan birkaçı uzayıp diğerleri kısalıyorsa asimetrik gerilmeye neden olur.
2. Açı Bükülmesi (Bending- δ): Molekül yapısındaki iki bağın arasında bulunan açının değişmesi ile gözlemlenir.

- a) Makaslama: Bağ doğrultusuna dik bir şekilde gerçekleşen açı bükülme hareketidir.
 - b) Sallanma: Bağ oluşturan atomların yer değiştirme vektörlerinin birbirini takip ettiği harekettir.
 - c) Dalgalanma: Bağ oluşturan atomlardan biri bağ düzlemine dik yer değiştirerek açığı değiştiriyorsa bu duruma denir.
 - d) Kıvrırma: Bağ açısı aynı kalacak şekilde iki atomun birbirlerine zıt ve bağ doğrultusuna dik hareketine denir.
3. Burulma(Γ): İki farklı düzlemde yer alan iki açının hareketiyle düzlemler arasındaki açının değişmesi hareketidir.
 4. Düzlem Dışı Açı Bükülmesi: Kapalı halka yapılarında molekül düzlemine dik doğrultuda gözlenen açı değişimi hareketidir.

2.5. Moleküler Modelleme ve Hesaplamalı Kimya

Hesaplamalı kimya veya Moleküler Modelleme; fizik yasalarına dayanan ve matematiksel olarak ifade edilmiş olan yöntemleri kullanarak moleküler yapıların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin hesaplanması olarak tanımlanmaktadır.

Hesaplamalı kimya hem eski hem de yeni olduğu söylenebilecek bir alandır. Temelinin yirminci yüzyılın başlarında kuantum mekaniğinin gelişmesiyle atılması anlamında eski ve teknolojinin son 35 yıldaki ilerleyişiyle dijital bilgisayarların da gelişimi nedeniyle henüz genç bir alandır. Bu ilerlemenin bilim üzerindeki etkisi son yıllarda yayınlanan makale ve çalışmaların üstel olarak artması olarak görülmektedir (Cramer, 2004).

Hesaplamalar ile elde edilen sonuçlar sayesinde araştırmacılar öngörude bulunabilmektedir. Sonuçların doğruluğu için ise en uygun hesaplama yöntemi seçilmelidir. Bunun için de yapının enerji eşitliğini çözecek pek çok yaklaşım geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin moleküler yapılara uygulanması zor olduğu ve çözümleri uzun süre aldığı için bu işlemleri yapacak bilgisayar programları yapılmıştır.

Bir yapının özelliklerinin belirlenebilmesi için sisteme ait enerji ifadesinin yazılması gerekir. Serbest moleküler bir yapının enerji terimi en genel olarak şöyle yazılır.

$$E_T = E_e + E_t + E_d \quad (2.11)$$

Molekölün toplam enerjisinin elektronik (E_e), titreşim (E_t) ve dönü (E_d) enerji değerlerinin toplamı olduğu belirtilmektedir. Değerlerin aralarındaki ilişki ise kabaca $E_e \approx 10^3 E_t \approx 10^6 E_d$ şeklindedir.

Belirlenen enerji ifadesinin türevleri hesaplanarak molekülün özellikleri elde edilir. E değeri toplam enerji olarak alınırsa enerji fonksiyonunun atomik koordinatlar (R) ve elektrik alan bileşenine ($\mathcal{E}$) göre türevleri yapının pek çok özelliğini tanımlar (Pulay, Baker ve Wolinski, 2007).

dE/dR : Enerji fonksiyonunun koordinatlara göre türevi olup, geometrik değerler hesaplanabilir.

$d^2E/dR_i dR_j$: Fonksiyonun ikinci türevi yapıyla ilgili kuvvet sabitleri, titreşim genlikleri ve frekanslarını verir.

$d^2E/dR_i d\mathcal{E}_\alpha$: Fonksiyonun elektrik alanı da türevde kullanılırsa, yapının dipol moment değerleri hakkında bilgi elde edilir.

$d^3E/dR_i d\mathcal{E}_\alpha d\mathcal{E}_\beta$: fonksiyonun üçüncü türevine eklenen elektrik alan bileşeni yardımıyla yapının kutuplanabilirliği hesaplanır.

Moleküler modelleme hesaplamalarında yapının özelliklerini belirleyen temel iki yöntem vardır. Bunlar, moleküler mekanik yöntemler ve elektronik yapı metotlarıdır. Temelde iki yöntem de aynı hesaplamaları yapmaktadır ancak çözümlemede kullandıkları matematiksel yaklaşımlara göre farklılık gösterirler. *Moleküler mekanik yöntemler*, klasik fizik kanunlarına dayanarak belirlenecek yapı hakkında öngöründe bulunurken; *Elektronik yapı metotları*, kuantum mekaniksel yasaları ve eşitlikleri kullanarak çözümleme yapar.

Mekanik yöntemler çoğunlukla enzimler gibi büyük moleküler sistemleri kolaylıkla hesaplayabilmektedir. Genellikle normal haldeki sistemlere ilişkin parametreleri kullanırlar ve sonuç olarak bağ oluşumu-bağ kırılması işlemlerine ilişkin geometrileri bulamazlar. Bu nedenle bu tez çalışmasında elektronik yapı metotlarına dayanan çözümlemeler kullanıldı.

Kuantum mekaniği ilkelerini kullanarak moleküle ilişkin enerji ve diğer parametreler ancak Schrödinger denklemi çözülerek elde edilebilir. Fakat çok küçük sistemler dışında eşitliğin çözümü mümkün değildir. Tam olarak çözülemeyen durumlar için farklı matematiksel yaklaşımlar kullanılarak çözüme en yakın durum elde edilmeye çalışılır. Bu yaklaşımlara göre elektronik yapı metotları farklılık gösterir.

2.5.1. Elektronik yapı yöntemleri

Kullandığı yaklaşımlara bakılarak elektronik yapı yöntemleri üçe ayrılır.

Bunlardan biri *Yarı deneysel* metotlardır. Bu yöntemde hesaplamaları kolaylaştırabilmek için deney ile elde edilmiş olan parametreler kullanılır. Bununla birlikte Schrödinger denkleminde yaklaşık bir çözüm sunulur. Hesaplama süresi oldukça kısadır bu da yönteme bir avantaj sağlar. CNDO, INDO, ZINDO, AM1, PM3 yarı deneysel yöntemlerden bazılarıdır.

Bir diğer metot *Ab initio* (ilk ilkeler) yöntemlidir. Temelde karmaşık bir fonksiyonun daha küçük ve basit yapılara dönüştürülmesine ve sonrasında çözümlenmesine dayanır. Yöntemin avantajı kesinliğe yakın sonuçlar vermesidir ve yapı ne kadar küçülürse sonuç/çözüm o kadar gerçeğe yakınsar.

Temelde elektronik yapı metotlarında, moleküler orbitaller atomik orbitallerin doğrusal bir bileşimleri olarak ifade edilerek çeşitli determinantlar elde edilir. Bu determinantlardan pek çok integral oluşur. Amaç determinantları çözerek dalga fonksiyonlarını belirlemektir.

En yaygın *ab initio* hesabı, Hartree-Fock (HF) yöntemidir. Bu yöntemde, elektronların potansiyellerinin sadece çekirdekten uzaklıklarına göre değiştiği varsayılır. Yöntemin avantajlarından biri, çok elektronlu Schrödinger denklemini çok daha basit tek elektronlu eşitliklere dönüştürmesidir (Young, 2001). Bunun için kullanılan yaklaşımlardan biri Born-Oppenheimer (BO) yaklaşımıdır. BO yaklaşımı, bir molekül için Schrödinger denkleminin elektronların ve çekirdeklerin hareketlerini tanımlayan iki ayrı parçaya ayrılabilmesini ve bu iki hareketin bağımsız olarak inelenebileceğini belirtir. Genel dalga eşitliği dikkate alındığında:

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

ifadesi yazılır. Göreceli ve kütleli kutuplaşma terimleri daha sonra hesaba katılmak ve BO yaklaşımını uygulamak için ihmal edilirse, çok basitleştirilmiş bir Hamiltoniyen kalır.

$$H = - \frac{\hbar^2}{2\mu_e} \sum_i^N \nabla_i^2 + V(r) \quad (2.13)$$

Dalga eşitliğinde E değeri bu Hamiltoniyene karşılık gelen relativistik olmayan enerji özdeğeri olarak adlandırılır. Kuantum kimyası alanında tamamen Schrödinger denkleminin çözümü ile ilgilenilmektedir. Çok elektronlu sistemler için bu denklem, Hamiltonyen'de elektronlar arası itme teriminin varlığından dolayı analitik olarak çözülemez. Hartree-Fock (HF) teorisi, bu problemin paralel spinli elektronların Fermi korelasyonunu içeren yörünge kısmının çözümüdür. Kalan kısma problemin korelasyon kısmı denir. HF teorisi, yörünge dalga fonksiyonu olarak normalleştirilmiş HF determinantına (Φ_0) karşılık gelen elektronik enerjiyi hesaplamak için varyasyon teoremini kullanır.

Löwdin, göreceli olmayan korelasyon enerjisini, göreceli olmayan Schrödinger enerjisi ile HF sınırı (E_{HF}) arasındaki fark olarak tanımladı. Fock operatörü olarak da adlandırılan her elektronun etkin hamiltoniyeni şöyle tanımlanır (Löwdin, 1955a).

$$F(i) = h_i^0 + \sum_{j \neq i} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.14)$$

Ardından, $\{\Phi_i\}$ özfonksiyonları seti, HF temel durum determinanı Φ_0 'ı verir. Son olarak ise HF enerjisi spin orbitalleri cinsinden bulunur (Löwdin, 1955b).

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^0 + \sum_{i>j}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.15)$$

Schrödinger denklemi gibi, Hartree-Fock eşitliklerinin de analitik olarak tam çözümü yapılamaz. HF eşitlikleri, gerçek dalga fonksiyonunu çok kısa bir şekilde taklit eden bir başlangıç fonksiyonu ile sayısal olarak çözülür. Sayısal çözüm, kendi kendine tutarlılık (SCF) sınırına ulaşılan kadar yinelenerek elde edilir. Bu enerjiye SCF enerjisi denir ve HF limitinden biraz daha yüksektir. Elektron korelasyon enerjisi daha sonra HF sonrası (ab

initio) yöntemler veya Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak hesaplanır (Pulay ve diğerleri, 1983; Pulay, 2007).

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), çok cisimli etkileşimli bir sistemin temel durum özelliklerini elektron yoğunluğu fonksiyonunu kullanma fikriyle yola çıkılarak 1964 yılında geliştirilmiştir (Hohenberg ve Kohn, 1964). Bu teorinin arkasındaki ana fikir elektronik yoğunluğun bir sistem hakkındaki bilgilere sahip olup olmadığıdır. Hohenberg-Kohn teoremine göre tüm moleküler özellikler, her pozisyonda tanımlanan elektron yoğunluğu ile belirlenebilir. Bununla birlikte, DFT, elektronik özellikleri hesaplamak için bir başlangıç fonksiyoneli gerektirir. Bu nedenle, değişim-korelasyon enerjisini tahmin etmek için yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA), genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) ve hibrit işlevsel gibi çeşitli yoğunluk fonksiyonelleri önerilmiştir. Becke'in B3LYP olarak bilinen Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonu ile kombine edilmiş üç parametrelili değişim fonksiyoneli gibi hibrit yoğunluk fonksiyonelleri kullanılarak moleküler sistemler için dikkate değer bir doğruluk elde edilmiştir. Öte yandan, DFT, atomu düzgün bir elektron gazı olarak temsil eder, ancak atomik elektron gazı çok düzensizdir. DFT'nin Kohn-Sham (KS) formalizmi, çok cisim eşitliğini bir dizi tek parçacık eşitliğine indirgemeye izin verir ve böylece DFT hesaplamalarını mümkün kılar. DFT'yi çok büyük sistemler için uygun kılan ise ab initio yönteminden daha verimli olmasıdır (Sholl ve Steckel, 2009).

N elektronlu bir sistemde DFT, HF metodunda olduğu gibi bireysel olarak elektronların hareketleriyle ilgilenmez. DFT uzayın herhangi bir noktasında lokalize olmuş elektron yoğunluklarıyla ilgilenir. HF metodunda sisteme ait dalga fonksiyonlarının yerini, DFT de sistemin elektron yoğunluk fonksiyonelleri almaktadır. Elektron korelasyon etkilerinin enerjiye katkısı çok az olmakla birlikte diğer moleküler özelliklerin hesaplanmasında çok büyük bir öneme sahiptirler. DFT yönteminde bir moleküler sistemin elektronik enerjisi,

$$E_X = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (2.16)$$

eşitlik ile verilir. Eşitlikteki E_T terimi kinetik enerjiyi, E_V çekirdeğin çekme ve itmelerine ait potansiyel enerjiyi, E_J elektron-elektron itmesini ve E_{XC} ise geriye kalan diğer etkileşimleri kapsar. Kısaca değiş tokuş (E_X) ve korelasyon (E_C) terimi olarak adlandırılır (Jensen, 1999).

Taban durumda bulunan bir molekülün toplam enerjisi, elektron yoğunluğuna bağlı olarak aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$E(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \Psi_i^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \Psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - \sum_{l=1}^N \frac{Z_l}{r_{l1}} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}(\rho) \quad (2.17)$$

Korelasyon enerjisi farklı yaklaşımlar yapılarak ortaya çıkmıştır. Tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma (hibrit) modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır (Hohenberg ve Kohn, 1964).

Olasılık yoğunluğu ifadesi elektronun bulunduğu tüm orbitalleri içerir. N elektronlu bir sistemin Kohn-Sham eşitliği için eşitlik 2.11 Schrödinger denklemindeki yerine konur.

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i|^2 \quad (2.18)$$

E_{xc} bilinirse $\rho(r)$ durum yoğunluğu da bulunur. Kohn-Sham eşitlikleri seti yörüngelerinin başlangıç setinin elde edilebilmesi amacıyla yakınsama değerine ulaşmaya dek çözülür. Kohn-Sham yörüngeleri sayısal olarak hesaplanabilir ya da baz fonksiyonları cinsinden ifade edilebilir.

Baz fonksiyonları, atomik ve moleküler sistemlerin kuantum mekaniksel hesaplamalarında orbitallerin özelliklerini tanımlayan matematiksel fonksiyonlardır.

Yoğunluğu sabit kabul edilen homojen bir elektron gazı için belirlenen değiş-tokuş enerjisi *Yerel yoğunluk yaklaşımı* (LDA) olarak adlandırılır. Homojen kabul edilmeyen durumlar için enerji değerine eklenen düzeltme terimi ile *Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı* (GGA) türetilmiştir (Atkins ve Friedman, 2011).

Dalga eşitliğine dayanan HF metodu kinetik enerji için iyi bir sonuç verirken, DFT metodunda değiş-tokuş enerji değerlerinde iyi sonuç verdiği görülmüştür. Doğruluk payı yüksek sonuçlar elde edilmesi için iki metodun enerji ifadelerinin toplam enerji eşitliğinde kullanıldığı karma modeller yaratılmıştır. Bu modeller pekçok değerleri saf modellere

nazaran daha iyi hesaplamaktadır(Kohn ve Sham, 1965; Lee ve diğerleri, 1988) Miehlich, 1989).

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN}^C) \quad (2.19)$$

Bu tez çalışmasında kullanılan B3LYP modeli farklı yaklaşımların karması olarak ortaya çıkmıştır. Eşitlik 2.19'de görüldüğü gibi bu ifade değiş-tokuş (E_X) ve korelasyon (E_C) terimlerinden oluşturulmuştur (Jensen, 2013). Burada c değerleri sabit sayılardır. Buna göre, B3LYP metoduna göre bir yapının toplam enerjisi şu şekilde ifade edilir (Becke, 1993):

$$E_{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.20)$$

Bu geliştirilmiş setler moleküllerin yüksek derece orbitallerini hesaba kattığı için, moleküler yük dağılımındaki komşu atomların etkileşmesinden kaynaklanan şekil ve boyut değişkenlerini tanımlar. Yöntemin ve baz setinin genişletilmesi, sistemin davranışını temsil eden Schrödinger dalga denkleminin gerçek çözümüne yakın sonuçlar elde edilmesine imkan tanır.

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Teorik Hesaplamalar

Bu tez çalışmasının teorik kısmında, işlemci gücü yüksek bilgisayarlar yardımıyla seçilen serbest ligand yapılarının ve bileşiklerinin teorik hesaplamaları Gaussian09 yazılımı kullanılarak molekül yapılarının atomik ölçüde modellenmesi yapılmıştır (Frisch ve diğerleri, 2016). Çalışılan tüm yapıların modellenmesi için GaussView arayüzü kullanılmıştır (Dennington, Keith ve Millam, 2009). Yazılım aracılığıyla teorik özelliklerinin yoğunluk teorisine (DFT) dayalı hesaplaması yapılmıştır. Öncelikle molekülün en düşük enerji değerli geometrik yapı elde edilerek yapılar optimize edilmiştir. Ligand yapısının en kararlı durumunu elde etmek ve teorik titreşimsel, kuantum kimyasal, elektronik ve termodinamik özelliklerini belirlemek için B3LYP fonksiyonelinin 6-311++G(d,p) temel seti kullanılmıştır. Bileşiklerin kararlı durumlarını elde etmek için B3LYP yaklaşımıyla LANL2DZ ve 6-311++G(d,p) temel setleri birlikte kullanılarak ‘Karışık’ set olarak adlandırılmıştır (Becke, 1993; Hay ve Wadt, 1985; Lee ve diğerleri, 1988). Karışık temel sette Rutenyum ve Paladyum atomları için LANL2DZ temel seti ile; C, H, N ve O atomları 6-311++G(d,p) temel seti ile tanımlanmıştır.

Hesaplamalar için izole molekül modeli baz alınmıştır. Bu nedenle çevresel etkiler dikkate alınmaz. Geometri optimizasyonlarının ardından, yapıların simetrisi, bağ uzunlukları, bağ açıları gibi yapısal özellikleri belirlenmiştir. Bu parametreler titreşimsel spektroskopik özelliklerin belirlenmesinde kullanılmıştır. Böylece molekül yapılarına ait titreşim modları, IR, Raman ve UV-Vis spektrumları elde edilmiştir. Ayrıca tüm yapıların moleküler orbital ve durum yoğunluğu (DOS) analizleri yapılmıştır. Hesaplanan normal modların işaretlenmesi, VEDA 4 programı (*SQM, Scaled Quantum Mechanical Force Field*, 2013) kullanılarak elde edilen potansiyel enerji dağılımı (PED) değerleri temel alınarak yapılmıştır (Jamróz, 2013). Bu sayede moleküllerin simetrisi, titreşim frekansları ve yapısı hakkında ayrıntılı bilgi edinilmiştir. Ek olarak hidrojen bağlanma çalışmalarını desteklemek için Fukui fonksiyonları, doğal bağ orbital (NBO) analizi ve moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) hesaplamaları da yapılmıştır. NMR analizleri ise Gauge Independent Atomic Orbital (GIAO) yöntemiyle iki farklı temel set (LANL2DZ/Karışık) kullanılarak yapılmıştır. Zamana bağlı DFT yöntemi (TD-DFT) ile B3LYP fonksiyoneli ile belirlenen LANL2DZ ve Karışık temel

set seviyesinde bileşiklerin UV-Vis spektrumları hesaplanmış ve deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca termodinamik ve polarizasyon özellikleri aynı yöntem ve temel setler ile elde edilmiştir.

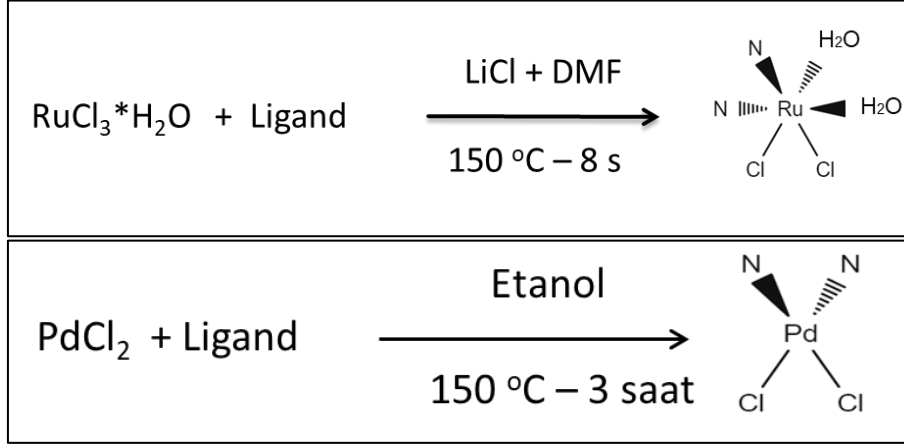
Tüm bileşiklerin Elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) ve lokalize yörünge bulucu (LOL) analizleri de Multiwfn programı kullanılarak hesaplanmıştır (Lu ve Chen, 2012).

3.2. Deneysel Çalışmalar

Tez çalışmasının deneysel kısmında serbest ligandlar, Rutenyum ve Paladyum tozları Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır. Serbest ligandların hazırlanan bileşik yapıları kimyasal tepkimeler yardımıyla laboratuvarında sentez yoluyla elde edilmiştir. Örneğin $RuLX_2.(H_2O)_n$ ($X=Cl$, $L=4,4'$ -dimetil-2,2'-bipiridin ve 4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridin) yapısını oluşturmak için Sullivan ve arkadaşları tarafından bazı türevlerinin sentezlenerek özelliklerinin ortaya konduğu çalışması izlenmiştir (Sullivan ve diğerleri, 1978). Rutenyum bileşikler için reflux yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentez sonucunda elde edilen çözeltiye 50 ml aseton eklenerek $+4\text{ }^{\circ}C$ 'de 24 saat bekletilmiştir. Çözelti önce %50-%50 su-etil alkol karışımı ile yıkanmış ve sonra ether ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılmıştır. Kuruduktan sonra koyu yeşil-kahverengi renkli toz yapı elde edilmiştir. Paladyum bileşikler için ise metal ve ligand tozlarının etanol çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan ligand çözeltisi $150\text{ }^{\circ}C$ 'de ısıtılırken paladyum çözeltisi üzerine eklenmiştir. Elde edilen karışım 3 saat karıştırılmıştır. Karışım sonucunda elde edilen toz çökelti önce etanol ve sonra ether ile yıkanarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Bileşikler hazırlanırken izlenen yöntemin ve olası bileşik şematik gösterimleri Şekil 3.1'de verilmiştir.

Serbest liganda ve bileşiklere ait FT-IR spektrumları, Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde Bruker Vertex 80 spektrometresi kullanılarak $4000-500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir. Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda 4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridin yapısının Raman spektrumu JASCO NRS4500 konfokal mikroskoplu spektrometre ile kaydedilmiştir. Ayrıca bileşik yapısındaki element oranlarının belirlenmesini sağlayan elemental analiz (CHNS) ölçümleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda LECO CHNS-932 Elemental Analiz (EAC) cihazı ile kaydedilmiştir. UV-Vis absorpsiyon spektrumları ise, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama

Laboratuvarında Shimadzu UV-2101PC spektrofotometre kullanılarak 200-1100 nm dalga boyu aralığında kaydedilmiştir.



Şekil 3.1. Bileşikler hazırlanırken izlenen yolun şematik gösterimi

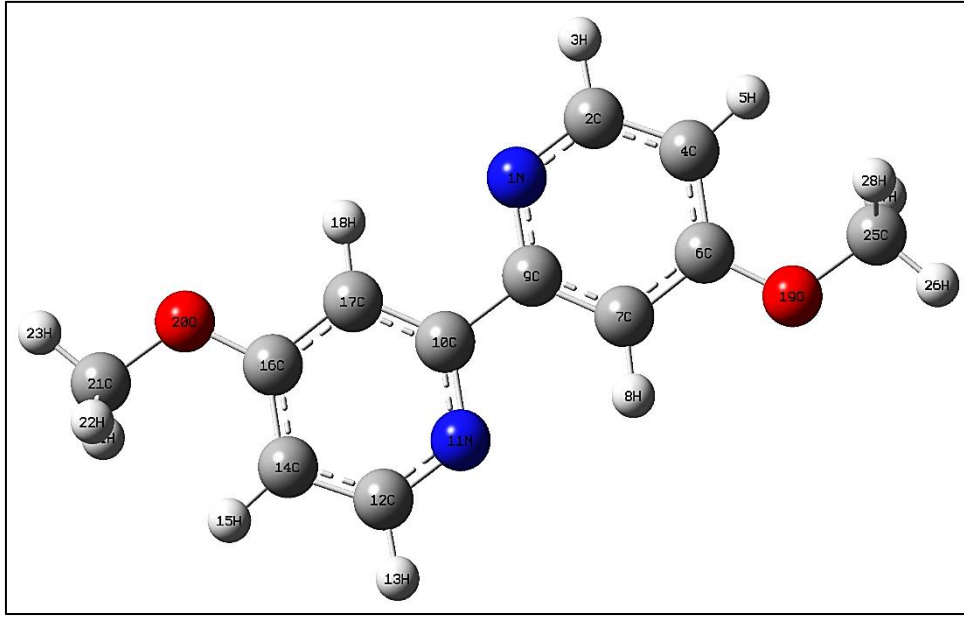
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. 4,4'-Dimetoksi-2,2'-Bipiridin Ligandı

Kapalı formu $C_{12}H_{12}N_2O_2$ olan serbest ligand 4,4'-Dimetoksi-2,2'-Bipiridin (dmobpy) molekülü 28 atoma sahip iki piridin halkasından oluşan temel bir heterosiklik moleküldür. Molekül ağırlığı 216,24 g/mol, kaynama sıcaklığı 347 °C ve erime noktası 168 °C'dir. Yapının şematik gösterimi Şekil 4.1'de verilmiştir.

Yapının teorik hesaplamaları için Gaussian09 yazılımı kullanılarak molekül yapılarının atomik ölçüde modellenmesi yapılmıştır (Frisch ve diğerleri, 2016). Ligandların kararlı durumlarını elde etmek için B3LYP/6-311++G(d,p) baz setinde DFT hesaplamaları yapılmıştır (Becke, 1993; Lee ve diğerleri, 1988).

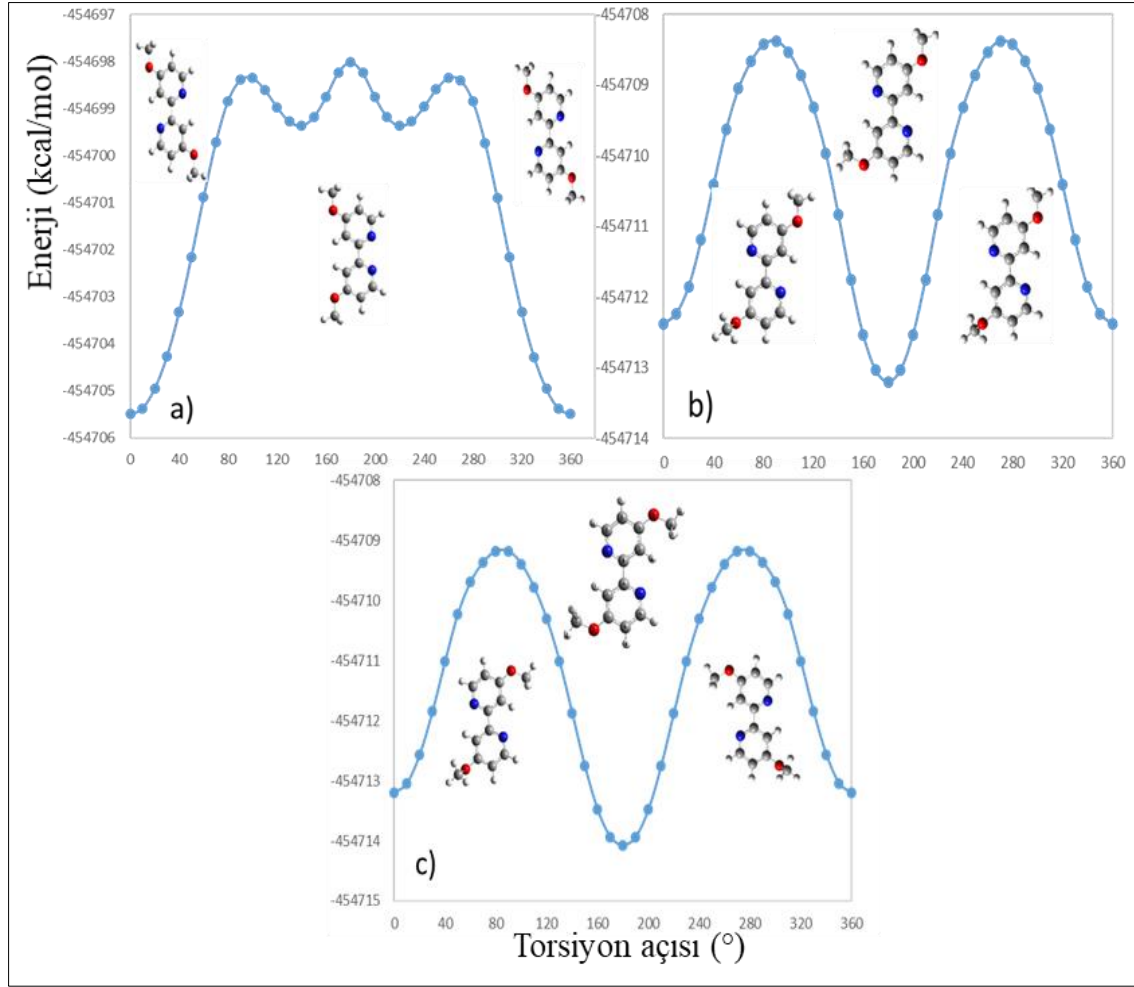
Öncelikle molekülün sahip olduğu en düşük enerji değerinde geometri optimizasyonları yapıldı. Hesaplamalar için izole molekül modeli baz alınır. Geometri optimizasyonlarının ardından, yapıların simetrisi, bağ uzunlukları, bağ açıları gibi yapısal özellikleri belirlendi. Böylece molekül yapılarına ait titreşim modları, IR ve Raman spektrumları elde edilmiştir. Ayrıca moleküler orbital ve yük analizleri yapılmıştır. Moleküllerin simetrisi, titreşim frekansları ve yapısı hakkında ayrıntılı bilgi edinildi. Ek olarak hidrojen bağlanma çalışmalarını desteklemek için Fukui fonksiyonları ve doğal bağ orbital (NBO) analizi hesaplamaları yapıldı. Ayrıca termodinamik ve polarizasyon özelliklerini ortaya koyacak veriler de elde edildi.



Şekil 4.1. Dmobpy yapısının şematik gösterimi

4.1.1. Burulma açısı ve geometrik parametreler

Bu çalışmada, dmobpy molekülünün giriş dosyaları GaussView yardımıyla hazırlandı. Tüm hesaplamalar Gaussian09 paket programında yapıldı (Frisch ve diğerleri, 2016). İlk adımda başlangıç değerleri olarak dmobpy yapısının en düşük enerjili halini belirlemek için moleküllerin burulma açılarına ait sistematik hesaplar yapıldı. Çünkü dmobpy molekülünün etrafında dönebilen üç ayrı C-C ve C-O bağı vardır. Burulma potansiyel enerjisi, C-C piridin ara-bağ etrafında 0° ile 360° arasında 10° aralıklarla dönme açısının bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Piridin halkaları arasında yer alan C₉-C₁₀ bağı için minimum enerji 0° , metil grubunu piridin halkasına bağlayan O_{20,19}-C_{21,25} bağı için ise 180° de minimum enerji değerlerine ulaşılmıştır. Açısal değişimlere karşılık enerji değerlerine ait grafikler Şekil 4.2’de verilmiştir. Yapıların optimizasyonu için bu değerlerdeki geometrik yapılar dikkate alınarak hesaplamalara başlanmıştır. Bu hesaplamalar B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Geometrik optimizasyona ait değerler Çizelge 4.1’de ve yapı Şekil 4.3’de verilmiştir.

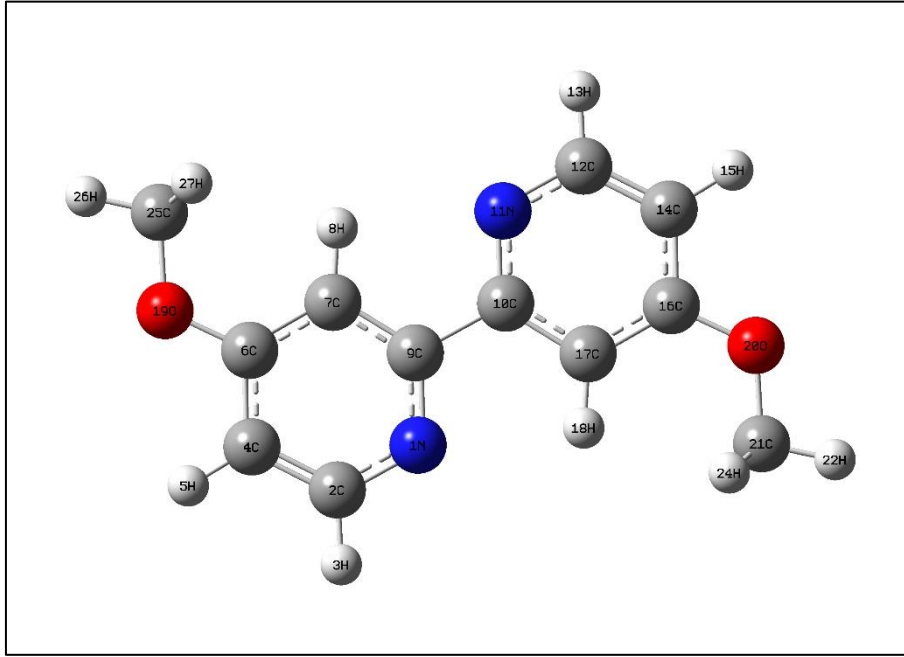


Şekil 4.2. C-C piridin halkası ve O-C metil grupları bağları için Dmobpy'nin burulma bariyeri enerji grafiği a) İki piridin arasındaki b) Piridin halkası ile bir metil grubu arasındaki, c) Piridin halkası ile diğer metil grubu arasındaki açısall değişimlere karşılık enerji değerlerine ait garfikler

Hesaplanan bağ uzunluğu ve bağ açısı parametreleri, ligand molekülünün monomer formu için X-ışını verileriyle karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.1'de verildi (Kusano ve diğerleri, 2015). Değerlerin birbirleri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Optimize yapıya ait enerji -454707 kcal/mol olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak, deneysel parametrelerden sapmaların nedeni teorik ve deneysel koşullar arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. Hesaplanan bazı değerler deneysel değerlerden daha küçükken, bazılarının daha büyük olduğu görülmüştür. Hesaplanan ve deneysel sonuç arasındaki en büyük sapma, C₁₀-C₁₇ bağında ki 0,017 Å'luk farktır. Hesaplanan C-C bağ uzunlukları, C-N bağlarına kıyasla gaz fazındakine yakın olduğu belirlenmiştir. Hesaplamalar C-H bağ uzunluklarının ortalaması 1,09 Å olmasına rağmen, deneysel değer

yaklaşık 0.98 Å dur. Bu durumun nedeni, hidrojen atomlarının X-ışınları kırınımındaki saçılma faktörlerinin düşük olması ve C-H bağlarının deneysel bağ uzunluklarının hesaplananlardan daha kısa olmasıdır (Kusano ve diğerleri, 2015). Geri kalan tüm bağ açıları deneysel verilerle çok iyi bir uyum içindedir. Bunu kanıtlamak için RMSD değerleri hesaplandı. Özellikle bağ uzunluklarına ait RMSD değeri 0,078 ve bağ açısına ait değer 2,880 olarak bulundu. Gözlenen bu fark kristal yapıdaki ligandın metil grubundaki açı farklılıklarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.3. Dmobpy yapısının optimize edilmiş en düşük enerji değerindeki gösterimi

Çizelge 4.1. Dmobpy molekülüne ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Parametreler	Bağ Uzunluğu (Å)		Parametreler	Bağ Açıları(°)	
	Teorik	XRD*		Teorik	XRD*
N ₁ -C ₂	1,338	1,332	C ₂ -N ₁ -C ₉	117,4	116,6
N ₁ -C ₉	1,339	1,355	N ₁ -C ₂ -H ₃	116,1	117,4
C ₂ -H ₃	1,087	0,950	N ₁ -C ₂ -C ₄	124,2	125,1
C ₂ -C ₄	1,386	1,385	H ₃ -C ₂ -C ₄	119,8	117,4
C ₄ -H ₅	1,083	0,950	C ₂ -C ₄ -H ₅	121,7	121,2
C ₄ -C ₆	1,400	1,391	C ₂ -C ₄ -C ₆	118,1	117,7
C ₆ -C ₇	1,393	1,398	H ₅ -C ₄ -C ₆	120,2	121,2
C ₆ -O ₁₉	1,355	1,354	C ₄ -C ₆ -C ₇	118,7	118,8
C ₇ -H ₈	1,079	0,950	C ₄ -C ₆ -O ₁₉	116,6	124,6
C ₇ -C ₉	1,401	1,388	C ₇ -C ₆ -O ₁₉	124,8	116,6
C ₉ -C ₁₀	1,494	1,496	C ₆ -C ₇ -H ₈	123,3	120,6
C ₁₀ -N ₁₁	1,339	1,349	C ₆ -C ₇ -C ₉	118,5	118,8
C ₁₀ -C ₁₇	1,401	1,384	H ₈ -C ₇ -C ₉	118,3	120,6
N ₁₁ -C ₁₂	1,338	1,338	N ₁ -C ₉ -C ₇	123,2	123,0
C ₁₂ -H ₁₃	1,087	0,950	N ₁ -C ₉ -C ₁₀	117,1	115,8

Çizelge 4.1. (devam) Dmobpy molekülüne ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

C ₁₂ -C ₁₄	1,386	1,389	C ₇ -C ₉ -C ₁₀	119,7	121,1
C ₁₄ -H ₁₅	1,083	0,950	C ₉ -C ₁₀ -N ₁₁	117,1	116,2
C ₁₄ -C ₁₆	1,400	1,390	C ₉ -C ₁ -C ₁₇	119,7	120,4
C ₁₆ -C ₁₇	1,393	1,393	N ₁₁ -C ₁₀ -C ₁₇	123,2	123,4
C ₁₆ -O ₂₀	1,355	1,359	C ₁₀ -N ₁₁ -C ₁₂	117,4	116,1
C ₁₇ -H ₁₈	1,079	0,950	N ₁₁ -C ₁₂ -H ₁₃	116,1	117,4
O ₁₉ -C ₂₅	1,427	1,436	N ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₄	124,2	125,3
O ₂₀ -C ₂₁	1,427	1,436	H ₁₃ -C ₁₂ -C ₁₄	119,8	117,4
C ₂₁ -H ₂₂	1,088	0,980	C ₁₂ -C ₁₄ -H ₁₅	121,7	121,4
C ₂₁ -H ₂₃	1,094	0,980	C ₁₂ -C ₁₄ -C ₁₆	118,1	117,2
C ₂₁ -H ₂₄	1,094	0,980	H ₁₅ -C ₁₄ -C ₁₆	120,2	121,4
C ₂₅ -H ₂₆	1,088	0,980	C ₁₄ -C ₁₆ -C ₁₇	118,7	119,0
C ₂₅ -H ₂₇	1,094	0,980	C ₁₄ -C ₁₆ -O ₂₀	116,6	125,1
C ₂₅ -H ₂₈	1,094	0,980	C ₁₇ -C ₁₆ -O ₂₀	124,9	115,9
RMSD	0,078		C ₁₀ -C ₁₇ -C ₁₆	118,5	118,9
			C ₁₀ -C ₁₇ -H ₁₈	118,3	120,5
			C ₁₆ -C ₁₇ -H ₁₈	123,3	120,5
			C ₆ -O ₁₉ -C ₂₅	118,5	117,5
			C ₁₆ -O ₂₀ -C ₂₁	118,5	117,4
			O ₂₀ -C ₂₁ -H ₂₂	105,6	109,5
			O ₂₀ -C ₂₁ -H ₂₃	111,2	109,5
			O ₂₀ -C ₂₁ -H ₂₄	111,2	109,5
			H ₂₂ -C ₂₁ -H ₂₃	109,6	109,5
			H ₂₂ -C ₂₁ -H ₂₄	109,6	109,5
			H ₂₃ -C ₂₁ -H ₂₄	109,6	109,5
			O ₁₉ -C ₂₅ -H ₂₆	105,7	109,5
			O ₁₉ -C ₂₅ -H ₂₇	111,2	109,5
			O ₁₉ -C ₂₅ -H ₂₈	111,2	109,5
			H ₂₆ -C ₂₅ -H ₂₇	109,6	109,5
			H ₂₆ -C ₂₅ -H ₂₈	109,6	109,5
			H ₂₇ -C ₂₅ -H ₂₈	109,6	109,5
			RMSD	2,880	

*X-Ray verileri (Kusano ve diğerleri, 2015)'den alınmıştır.

Å: Angstrom; °:Derece; RMSD: Ortalama Karekök Sapması

4.1.2. Titreşimsel inceleme

Dmobpy molekülünün 28 atomu vardır, bu nedenle 78 normal titreşim moduna sahiptir. Optimizasyon sonucu yapının C1 nokta grubunda olduğu bulunmuştur. Hesaplanan tüm frekanslar ve deneysel veriler Çizelge 4.2'de verilmiştir. Molekülün teorik ve deneysel FT-IR ve Raman spektrumları Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te verilmiştir.

Bu çalışmada, yapı için 6-311++G(d,p) temel seti ile B3LYP fonksiyoneli kullanılarak teorik hesaplamalar yapılmıştır. DFT/B3LYP, fonksiyonelinin işlevi temel modları tahmin etme eğilimindedir. Bu nedenle, deneysel verilerle uyumlu olarak daha iyi sonuçlar elde etmek için bir ölçekleme faktörü kullanılmalıdır. Pik değerlerinin deneysel verilerle daha iyi eşleşmesi için 1800 cm⁻¹'in altındaki değerler 0,970 (Munshi ve diğerleri, 2020) ve

yukarıdaki değerler 0,955 (Merrick ve diğerleri, 2007) ile çarpılmıştır. Ayrıca en yüksek değer 100'e eşitlenerek veriler normalize edilmiştir. Toplam enerji dağılımları (TED) saf modlar olarak özetlenmiştir.

4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridin molekülünün piridin halkaları altı C-H gerilme titreşimine sahiptir. Aromatik yapıların karakteristik C-H gerilme titreşimleri $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır (Eğlence-Bakır ve diğerleri, 2021). Bu pikler, hem IR hem de Raman spektrumlarında 3088 cm^{-1} , 3058 cm^{-1} ve 3007 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. Hesaplanan bu titreşimler, FT-Raman spektrumunda 3096 ve 3026 cm^{-1} 'de ve FT-IR spektrumunda 3065 cm^{-1} 'de (mod no. 78, 74, 77) gözlemlendi. Piridin halkaları C-H titreşimlerinin TED katkıları %73 ve %78 aralığındadır. Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi uyumlu olduğu görülmüştür.

4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin ligandındaki bipiridin halkasının aromatik CH titreşimleri 3071 ve 2922 cm^{-1} 'de gözlemlendi (Tamer ve diğerleri, 2020a). Aromatik yapıların bu titreşimleri, benzer bipiridin bazlı moleküllerin değerlerine oldukça yakındır (Prashanth ve diğerleri, 2016).

Aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimleri $1000-1300\text{ cm}^{-1}$ aralığında meydana gelir ve C-H düzlem dışı bükülme titreşimleri $700-1000\text{ cm}^{-1}$ arasındadır. C-H düzlem içi titreşimleri dmoopy için FT-IR spektrumundan 1020 , 1090 , 1188 , 1286 , 1290 ve 1387 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Aynı titreşimler Raman spektrumunda ise 1116 , 1169 , 1207 ve 1322 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Düzlem dışı titreşimler (δ) her iki spektrumda da $814/738$ ve $984/997\text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. TED analizine göre, özellikle 900 ve 1300 cm^{-1} aralığındaki modlar ($\nu_{35}-\nu_{52}$), aromatik C-H bükülme, $\nu(\text{C-C})$ ve $\nu(\text{C-N})$ halka gerilme titreşimlerine aittir. Bu titreşim modu benzer aromatik bileşiklerde aynı frekans aralıklarında görülmektedir (Boukabcha ve diğerleri, 2019).

Genel olarak, metil grubunun gerilme titreşimleri, piridin halkasından biraz daha düşüktür. Metil grubunun C-H gerilme titreşimleri 2881 , 2942 ve 2999 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Gözlenen pikler, FT-IR/Raman spektrumları aracılığıyla $2837/2840\text{ cm}^{-1}$, $2937/2943\text{ cm}^{-1}$ ve $2970/2976\text{ cm}^{-1}$ olarak gözlemlendi. Metil gruplarının asimetrik gerilmesi, Ojha ve arkadaşlarının çalışmasında, trimetilbenzen bazlı moleküller olan $2942-2983\text{ cm}^{-1}$ aralığında bulundu (Ojha ve diğerleri, 2012). Tamer ve arkadaşlarının, bipiridin ve türevlerini içeren

metal kompleksleri çalışmasında, bu dalgasayıları 2900-3070 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir (Tamer ve diğerleri, 2020b).

C-O gerilme titreşimleri IR spektrumunda 1600-1750 cm^{-1} aralığında gözlenir (Akalin ve diğerleri, 2020). Bu çalışmada ise deneysel pikler gözlenmedi. Thomas ve arkadaşları deneysel C-O deformasyon titreşim frekansları 1675 cm^{-1} (IR) ve 1660 cm^{-1} (Raman) olarak belirtmişlerdir (Thomas ve diğerleri, 2019).

Dmobpy yapısı için sekiz C-C ve dört C-N gerilme titreşimi vardır. Bu titreşimler, Ravindranath'ın bipiridin bazlı moleküller için yaptığı araştırmada özellikle 1200-1600 cm^{-1} aralığında bulunmuştur (Ravindranath ve Reddy, 2020). $\nu(\text{C-C})$ ve $\nu(\text{C-N})$ halka gerilme titreşim pikleri aynı yapı ile tutarlı olarak sırasıyla 976, 982, 1047, 1253, 1296, 1256, 1552, 1557 ve 1570 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. Bu değerlerin literatürdeki çalışmalarla uyum içinde olduğu belirlendi (Prashanth ve diğerleri, 2016; Boukabcha ve diğerleri, 2019; Tamer ve diğerleri, 2020b). Bu pikler, deneysel IR ve Raman spektrumlarında 984, 997, 1090, 1290, 1555, 1583 ve 1603 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Metil gruplarının asimetrik ve simetrik bükülme titreşimleri sırasıyla 1465-1440 ve 1390-1370 cm^{-1} bölgesinde gözlenir (Erdogdu ve diğerleri, 2018). Teorik değerler ise 1429-1460 cm^{-1} aralığında olduğu hesaplanmıştır. Bu çalışmada, FT-IR spektrumlarında 1433-1452 cm^{-1} ve FT-Raman spektrumlarında 1434 cm^{-1} 'de gözlenen modlar asimetrik CH_3 bükülme titreşimleri olarak işaretlendi. Metil grubunun teorik asimetrik CH_3 bükülme modu da hesaplanan frekanslarda sırasıyla 1429 ve 1448 cm^{-1} olarak hesaplandı. CH_3 grubunun simetrik CH titreşimi, FT-IR spektrumunda 1387 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Teorik hesaplar sonucunda bu titreşim frekansının 1360 cm^{-1} olduğu görüldü. Benzer yapılara ait metil gruplarının simetrik ve asimetrik eğilme titreşimleri bu değerlere yakın gözlenmiştir. 7-metilkumarin molekülünde simetrik CH_3 titreşimi 1370 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır (Erdogdu ve diğerleri, 2020). Metil grubunun bükülme titreşimleri 1446-1367 cm^{-1} 'de teorik olarak belirlenmiş ve ayrıca 4-asetilpiridin molekülünde 1423-1359 cm^{-1} 'de olduğu gösterilmiştir (Atılğan ve diğerleri, 2018).

Yapılan incelemeler sonucunda, yapıya ait halka ve metil grubuna ait C-H gerilme titreşimlerinin, halka burulmalarının, C-H düzlem dışı bükülme titreşimlerinin, halkalar arası

C-C bağıyla ilişkili titreşimlerinin, TED ve öz vektörler kullanılarak DFT hesaplamasında elde edilen sonuçlar, literatürde yer alan çalışmalarla benzerlik içindedir.

Çizelge 4.2. Dmobpy molekülü için IR ve Raman spektrumlarının deneysel ve ölçekli titreşim dalga sayıları, normalleştirilmiş soğurma değerleri ve potansiyel enerji dağılım (%) değerleri

Mod	Teorik				Gözlenen				TED %**
	Dalga sayısı	Dalga sayısı*	I _{IR} [±]	I _{RA} [±]	IR	IR	Raman	Raman	
v1	26	25,5	0,5	0,0			-		20 Γ_{CCCC} + 26 Γ_{NCCC} + 12 Γ_{NCCN}
v2	84	81,3	0,1	0,0	-		-		12 Γ_{HCCC} + 14 Γ_{CNCC} + 21 Γ_{CCOC} + 17 Γ_{CCCC} + 13 Γ_{COCH}
v3	96	93,2	0,7	0,0			-		24 δ_{CCC} + 16 δ_{CCO} + 19 δ_{NCC}
v4	99	96,3	0,0	15,2	-		100	5,1	42 Γ_{CCOC} + 34 Γ_{COCH}
v5	110	106,5	0,7	0,0			-		10 Γ_{NCCC} + 15 Γ_{CCOC} + 27 Γ_{COCH}
v6	169	164,2	0,0	25,2	-				17 ν_{CC} + 27 δ_{CCO} + 12 δ_{CCC} + 13 δ_{COC}
v7	187	181,2	0,0	7,5	-				34 Γ_{COCH} + 11 Γ_{CCCC} + 15 Γ_{CCCO}
v8	204	197,8	0,7	0,0			-		12 Γ_{CCCO} + 38 Γ_{COCH}
v9	242	234,9	0,0	18,5	-		217	6	11 Γ_{COCH} + 11 Γ_{CCOC} + 13 Γ_{CCCC} + 13 Γ_{HCCC} + 15 Γ_{CNCC} + 13 Γ_{CCCN}
v10	260	252,1	0,0	1,4	-		270	10	14 Γ_{CCCO} + 43 Γ_{CCOC}
v11	266	257,5	1,8	0,0			-		13 Γ_{CCCO} + 36 Γ_{COCH}
v12	277	268,2	1,3	0,0			-		23 δ_{CCO} + 16 δ_{CCC}
v13	323	313,0	0,0	1,0	-				16 ν_{CC} + 18 δ_{NCC} + 15 δ_{CCC} + 12 δ_{HCC}
v14	431	417,9	0,0	14,1	-				21 ν_{CC} + 14 δ_{COC} + 8 δ_{CCC} + 12 δ_{HCC} + 11 δ_{NCC}
v15	433	419,7	1,2	0,0			-		21 Γ_{NCCC} + 13 Γ_{CCCC} + 13 Γ_{CNCC} + 13 Γ_{HCCC} + 11 Γ_{CCCO}
v16	465	450,6	0,3	0,0	-		-		10 ν_{OC} + 20 δ_{CCC} + 18 δ_{CCO} + 17 δ_{HCC}
v17	468	454,1	0,0	7,8	-				24 δ_{CCC} + 15 δ_{HCC} + 13 δ_{CCO} + 12 δ_{NCC} + 10 ν_{CC} + 10 ν_{OC}
v18	489	474,4	0,0	0,7	-				20 Γ_{CNCC} + 19 Γ_{NCCC} + 14 Γ_{HCCC}
v19	561	544,0	1,2	0,0			-		14 δ_{CCC} + 12 δ_{COC} + 17 δ_{CCH} + 11 δ_{CCO}
v20	585	567,5	0,0	4,4	-				21 δ_{CCC} + 12 δ_{CCO} + 10 δ_{COC} + 16 δ_{HCC} + 10 δ_{NCC}
v21	590	572,6	1,8	0,0	571,9	66,7	-		12 Γ_{CNCC} + 12 Γ_{COCH} + 11 Γ_{CCCO} + 11 Γ_{CCCC} + 17 Γ_{HCCC}
v22	680	659,3	1,0	0,0	659,2	86	-		26 δ_{CCC} + 25 δ_{NCC} + 25 δ_{HCC}
v23	680	659,8	0,0	1,6	-		670	5	21 Γ_{HCCC} + 16 Γ_{CCCC} + 10 Γ_{COCH} + 13 Γ_{CCOC}
v24	743	720,4	0,0	12,6	-		738	17	11 ν_{CC} + 18 δ_{CCC} + 15 δ_{NCC} + 21 δ_{HCC}
v25	750	727,4	0,1	0,0	733	81	-		18 Γ_{NCCC} + 17 Γ_{CNCC} + 13 Γ_{CCCC} + 15 Γ_{CCCH}
v26	787	763,3	0,0	0,9	-				19 Γ_{CNCC} + 27 Γ_{NCCC} + 11 Γ_{NCCH} + 12 Γ_{HCCC}
v27	838	813,2	18,0	0,0	814	45	-		12 ν_{CC} + 17 ν_{CO} + 11 δ_{CNC} + 17 δ_{NCC} + 12 δ_{HCC}
v28	844	818,3	10,3	0,0	827	65	-		14 Γ_{NCCH} + 19 Γ_{HCCO} + 24 Γ_{HCCC}
v29	846	820,4	0,0	0,6	-		825	2	14 Γ_{NCCH} + 16 Γ_{HCCO} + 24 Γ_{HCCC}
v30	897	869,7	6,0	0,0	895	57	-		33 Γ_{HCCC} + 18 Γ_{OCCH} + 15 Γ_{NCCC} + 10 Γ_{CCCC}
v31	915	887,6	0,0	0,02	-		904	5	18 Γ_{OCCH} + 19 Γ_{NCCC} + 30 Γ_{HCCC}
v32	946	917,8	0,0	3,1	-				17 ν_{CC} + 15 ν_{CO} + 15 δ_{HCC}
v33	981	951,1	0,0	0,0	-		-		14 Γ_{CNCH} + 25 Γ_{HCCH} + 21 Γ_{HCCC}
v34	982	952,2	0,0	0,3	-				14 Γ_{CNCH} + 23 Γ_{HCCH} + 24 Γ_{HCCC}
v35	1006	976,1	1,7	0,0	984	64	-		11 ν_{CN} + 18 ν_{CC} + 13 δ_{HCC} + 15 δ_{NCC} + 20 δ_{CCC}
v36	1013	982,3	0,0	63,5	-		997	77	10 ν_{CN} + 19 ν_{CC} + 15 δ_{HCC} + 15 δ_{NCC} + 21 δ_{CCC}

Çizelge 4.2. (devam) Dmobbpy molekülü için IR ve Raman spektrumlarının deneysel ve ölçekli titreşim dalga sayıları, normalleştirilmiş soğurma değerleri ve potansiyel enerji dağılım (%) değerleri

v37	1055	1023,6	26,9	0,0	1020	42	-		$23 \nu_{OC} + 10 \delta_{HCC} + 11 \delta_{NCC} + 13 \delta_{CCC}$
v38	1059	1026,8	0,0	1,2	-				$15 \nu_{CC} + 19 \nu_{CO} + 24 \delta_{HCC}$
v39	1079	1047,1	0,9	0,0			-		$15 \nu_{CC} + 11 \nu_{CN} + 42 \delta_{HCC}$
v40	1110	1076,4	0,0	5,9	-		1116	1	$15 \nu_{CC} + 50 \delta_{HCC}$
v41	1125	1091,4	0,0	0,0	1090	80	-		$15 \nu_{CC} + 51 \delta_{HCC}$
v42	1168	1132,8	0,0	1,5			1169	0,2	$18 \delta_{OCH} + 12 \delta_{HCH} + 28 \Gamma_{COCH} + 10 \Gamma_{CCOC}$
v43	1168	1132,8	0,2	0,1	1145	87			$18 \delta_{OCH} + 12 \delta_{HCH} + 28 \Gamma_{COCH} + 10 \Gamma_{CCOC}$
v44	1187	1151,4	0,0	8,6	-				$10 \nu_{CO} + 16 \delta_{OCH} + 34 \delta_{HCC}$
v45	1203	1167,0	0,2	0,0	1188	82	-		$11 \delta_{HCC} + 34 \delta_{OCH} + 12 \delta_{HCH} + 20 \Gamma_{COCH}$
v46	1218	1181,3	0,0	22,6	-		1207	14	$16 \delta_{HCC} + 24 \delta_{OCH} + 11 \delta_{HCH} + 14 \Gamma_{COCH}$
v47	1274	1236,1	48,2	0,0			-		$12 \nu_{CO} + 28 \delta_{HCC}$
v48	1293	1253,7	0,0	2,5	-				$19 \nu_{CN} + 26 \nu_{CC} + 16 \delta_{CCH}$
v49	1295	1256,4	14,0	0,0	1286		-		$10 \nu_{CO} + 13 \nu_{NC} + 21 \nu_{CC} + 19 \delta_{HCC}$
v50	1329	1288,8	0,0	7,1	-				$14 \delta_{NCH} + 39 \delta_{CCH}$
v51	1336	1296,0	28,7	0,0	1290	66	-		$10 \nu_{CO} + 15 \nu_{NC} + 18 \nu_{CC} + 18 \delta_{HCC}$
v52	1347	1306,5	0,0	76,7	-		1322	33	$10 \nu_{CO} + 16 \nu_{CC} + 17 \delta_{HCC} + 14 \delta_{CCC}$
v53	1401	1359,3	3,2	0,0	1387	73	-		$14 \nu_{CC} + 38 \delta_{HCC}$
v54	1453	1409,7	0,0	31,6	-		1434	13	$18 \nu_{CC} + 16 \delta_{HCH} + 16 \delta_{OCH} + 18 \delta_{CCH}$
v55	1473	1428,6	14,9	0,0	1433	75	-		$26 \delta_{HCH} + 27 \delta_{OCH} + 21 \delta_{CCH}$
v56	1486	1441,5	0,0	37,1	-				$22 \delta_{HCH} + 22 \delta_{OCH} + 16 \delta_{CCH}$
v57	1493	1448,4	3,5	0,0	1452	91	-		$48 \delta_{HCH} + 11 \delta_{OCH} + 35 \Gamma_{COCH}$
v58	1493	1448,4	0,0	5,9					$48 \delta_{HCH} + 11 \delta_{OCH} + 35 \Gamma_{COCH}$
v59	1501	1456,2	33,0	0,0			-		$27 \delta_{HCH} + 41 \delta_{CCH} + 13 \Gamma_{COCH}$
v60	1504	1459,2	0,0	5,3	-		1493	8	$12 \delta_{OCH} + 42 \delta_{HCH} + 22 \Gamma_{COCH}$
v61	1505	1459,7	1,9	0,0	1504	88	-		$16 \delta_{HCC} + 11 \delta_{OCH} + 28 \delta_{HCH} + 16 \Gamma_{COCH}$
v62	1521	1475,6	0,0	4,3	-				$13 \nu_{CC} + 10 \delta_{NCH} + 32 \delta_{HCC}$
v63	1600	1552,4	28,5	0,0	1558	65	-		$13 \nu_{CN} + 25 \nu_{CC} + 24 \delta_{HCC} + 12 \delta_{CCC}$
v64	1606	1557,3	0,0	100	-		1603	10 0	$14 \nu_{CN} + 23 \nu_{CC} + 20 \delta_{HCC} + 13 \delta_{CCC}$
v65	1620	1570,9	100,0	0,0	1583	62	-		$10 \nu_{CN} + 19 \nu_{CC} + 30 \delta_{HCC}$
v66	1632	1583,1	0,0	36,1	-		1624	3	$23 \nu_{CC} + 26 \delta_{HCC}$
v67	3017	2881,5	0,1	14,7	2837	96	2840	5	$90 \nu_{CH}$ (metil)
v68	3017	2881,5	13,0	0,1	2881	97			$90 \nu_{CH}$ (metil)
v69	3081	2942,2	0,1	3,5	-		2943	5	$81 \nu_{CH}$ (metil)
v70	3081	2942,3	9,5	0,02	2937	95			$81 \nu_{CH}$ (metil)
v71	3141	2999,2	7,6	0,0	2970	94	-		$81 \nu_{CH}$ (metil)
v72	3141	2999,2	0,0	12,4	-		2976	3	$80 \nu_{CH}$ (metil)
v73	3148	3006,5	9,5	0,0					$78 \nu_{CH}$ (py)
v74	3148	3006,7	0,0	11,4			3026	12	$78 \nu_{CH}$ (py)
v75	3202	3057,6	1,6	0,0			-		$79 \nu_{CH}$ (py)
v76	3202	3057,7	0,0	15,2	-				$78 \nu_{CH}$ (py)
v77	3233	3087,7	2,0	0,0	3065	97	-		$73 \nu_{CH}$ (py)
v78	3234	3088,2	0,0	2,4	-		3096	2	$73 \nu_{CH}$ (py)

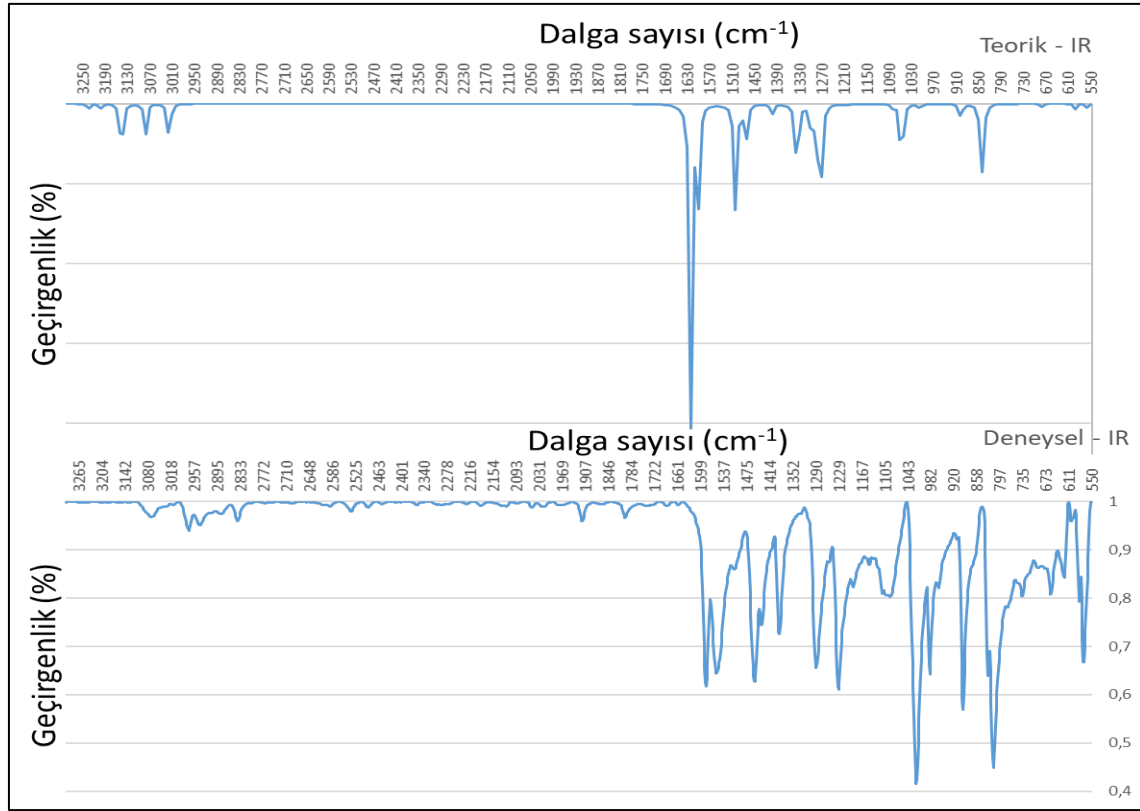
v: gerilme, δ : bükülme, Γ : burulma

* Ölçeklendirilmiş dalga sayıları 1800 cm^{-1} 'den küçük (Munshi ve diğerleri, 2020) ve 1800 cm^{-1} (Merrick ve diğerleri, 2007) üzerindeki dalga boyu için 0,997 ölçekleme faktörleri kullanılarak hesaplanmıştır.

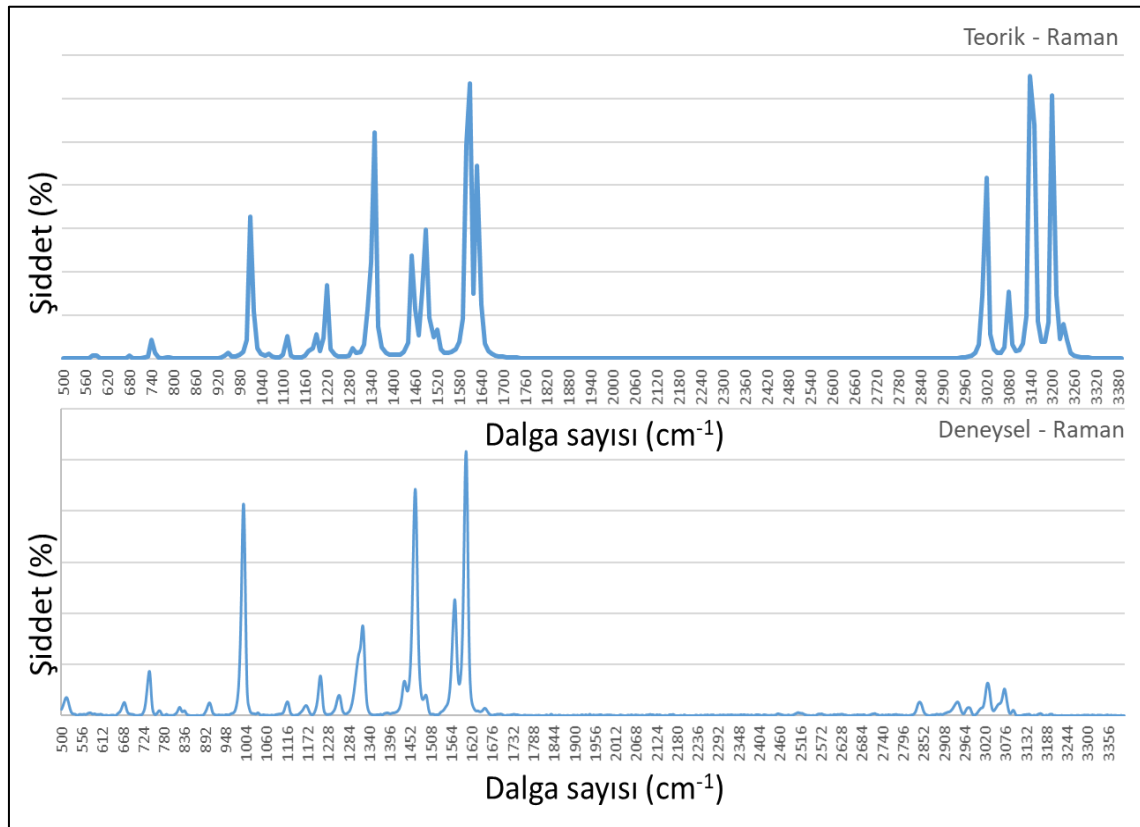
* Bağlı IR ve bağlı Raman yoğunlukları, en yüksek değeri 100'e eşitlenerek normalleştirildi.

Metil: metil grubundaki titreşimler; Py: Pridin halkasındaki titreşimler

**%10'dan düşük olan değerler verilmemiştir.



Şekil 4.4. Dmoby ligandına ait Teorik ve Deneysel IR spektrumları



Şekil 4.5. Dmoby ligandına ait Teorik ve Deneysel Raman spektrumları

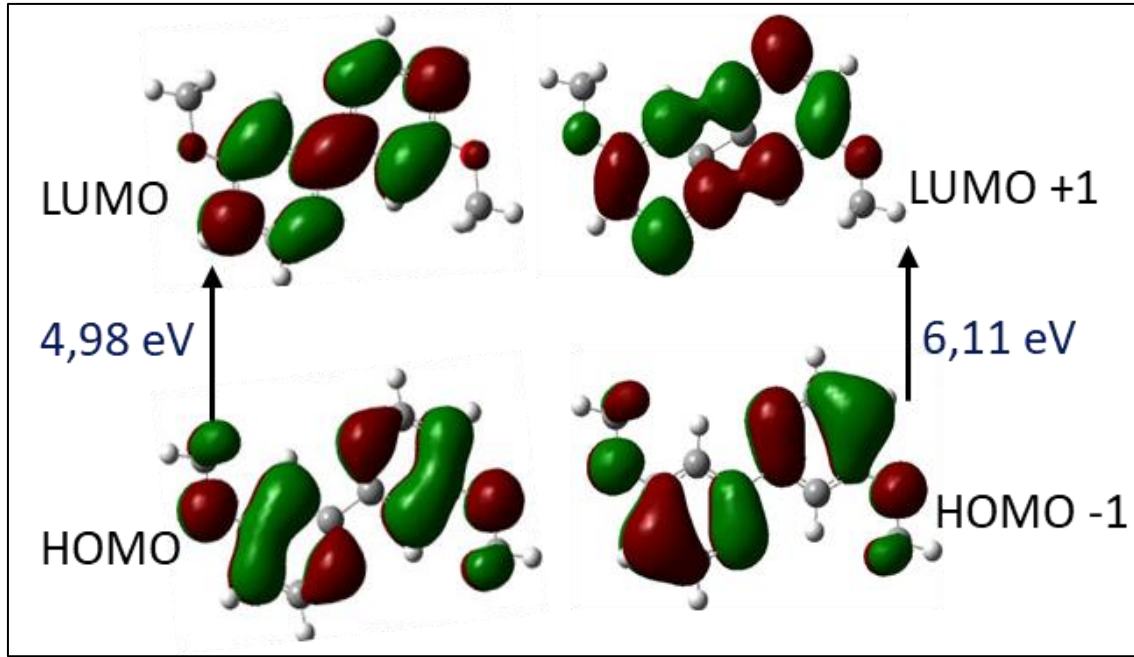
4.1.3. Moleküler orbital analizi

Moleküler orbital teorisine göre, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO), molekülün kimyasal kararlılığını gösteren orbitallerdir. HOMO bir molekülün elektron verme yeteneğini gösterirken, LUMO bir elektron kabul etme yeteneğini gösterir. Enerjileri, iyonlaşma potansiyeli ve elektron ilgisi ile doğrudan ilgili bilgi edinilir (Subashchandrabose ve diğerleri, 2010). HOMO-LUMO enerji boşluğu, moleküler kimyasal reaktivitenin bir ölçüsüdür. Daha küçük enerji boşluğu, molekülün daha reaktif olduğu anlamına gelir (Mary ve diğerleri, 2019). Dmobpy'in hesaplanan band aralığı enerjisi 4,99 eV'tur. Yapıya ait HOMO, LUMO HOMO₋₁ ve LUMO₊₁ molekül orbitallerinin grafikleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Orbital gösteriminde yeşil renkli bölgeler elektron verme açısından daha yüksek bölgeleri gösterirken, kırmızı bölgeler ise elektron alma yoğunluğu daha yüksek bölgeleri temsil etmektedir. HOMO-LUMO enerji aralığının nispeten yüksek değeri, molekülün yüksek kimyasal stabiliteye ve düşük reaktiviteye sahip olduğunu gösterir. Ayrıca Ravindranath ve arkadaşlarının (Ravindranath ve Reddy, 2020) çalışmasında 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin yapısına göre daha kararlı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca enerji aralığı üreden daha düşük olduğu için Dmobpy'nin üreden daha reaktif olduğu söylenebilir ($\Delta E_{\text{üre}} = 6,7063 \text{ eV}$) (Soliman ve diğerleri, 2015).

Yörüngelerin hesaplanan enerjileri ve bileşiğin bazı kuantum kimyasal özellikleri Çizelge 4.3'te özetlenmiştir. İyonlaşma enerjisi (I), elektron ilgisi (A), global sertlik (η), kimyasal potansiyel (μ_c), yumuşaklık (σ) ve global elektrofiliklik (ω), enerji değerleri kullanılarak hesaplanır. İlgili ifadeler Eşitlik 4.1'de verilmiştir (Parr ve diğerleri, 1999).

$$I = -E_{\text{HOMO}}, \quad A = -E_{\text{LUMO}}, \quad \eta = (-E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2, \quad \mu = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2, \quad \omega = \mu^2/2\eta \quad (4.1)$$

Bu parametreler, ilaç tasarımı ve ilaç molekülünün toksik özellikleri dahil olmak üzere farmakolojik yapıların belirlenmesi için faydalıdır (Tan ve diğerleri, 2008). İyonlaşma enerjisi (I) ve elektron ilgisi (A) sırasıyla 6,59 eV ve 1,60 eV olarak hesaplanmıştır. Dmobpy'in kimyasal sertliği 2,50 eV olduğu için molekül sert ve kararlı olarak tanımlanabilir. Ayrıca hesaplanan elektrofiliklik (ω) değeri 3,37 eV'tur. $\omega > 1,5 \text{ eV}$ olduğundan, organik molekül güçlü molekül olarak kabul edilir (Celik ve diğerleri, 2020). Moleküllerin biyolojik aktivitesi, elektrofiliklik indeksi kullanılarak tanımlanabilir. Bu değer, molekülün biyolojik aktif olabileceğini göstermiştir (Luque ve diğerleri, 2000).



Şekil 4.6. Dmobpy molekülünün HOMO ve LUMO enerji görünüşleri

Çizelge 4.3. Dmobpy molekülünün enerji band aralığı ve buna bağlı kuantum kimyasal özellikleri

	(eV)		E _g (eV)	I eV	A eV	η eV	χ eV	μ (eV)	σ (eV) ⁻¹	ω eV
H	-6,59	ΔE _{H-L}	4,99	6,59	1,60	2,50	4,10	-4,10	0,20	3,37
L	-1,60									
H ₋₁	-6,89	ΔE _{H-1-L+1}	6,16	6,89	0,73	3,08	3,81	-3,81	0,16	2,36
L ₊₁	-0,73									
H ₋₂	-7,07	ΔE _{H-2-L+2}	6,81	7,07	0,26	3,40	3,66	-3,66	0,15	1,97
L ₊₂	-0,26									

H: HOMO (En Yüksek Dolu Moleküler Yörünge), L: LUMO (En Düşük Boş Moleküler Yörünge), eV: elektron volt, (eV)⁻¹: 1/elektron volt

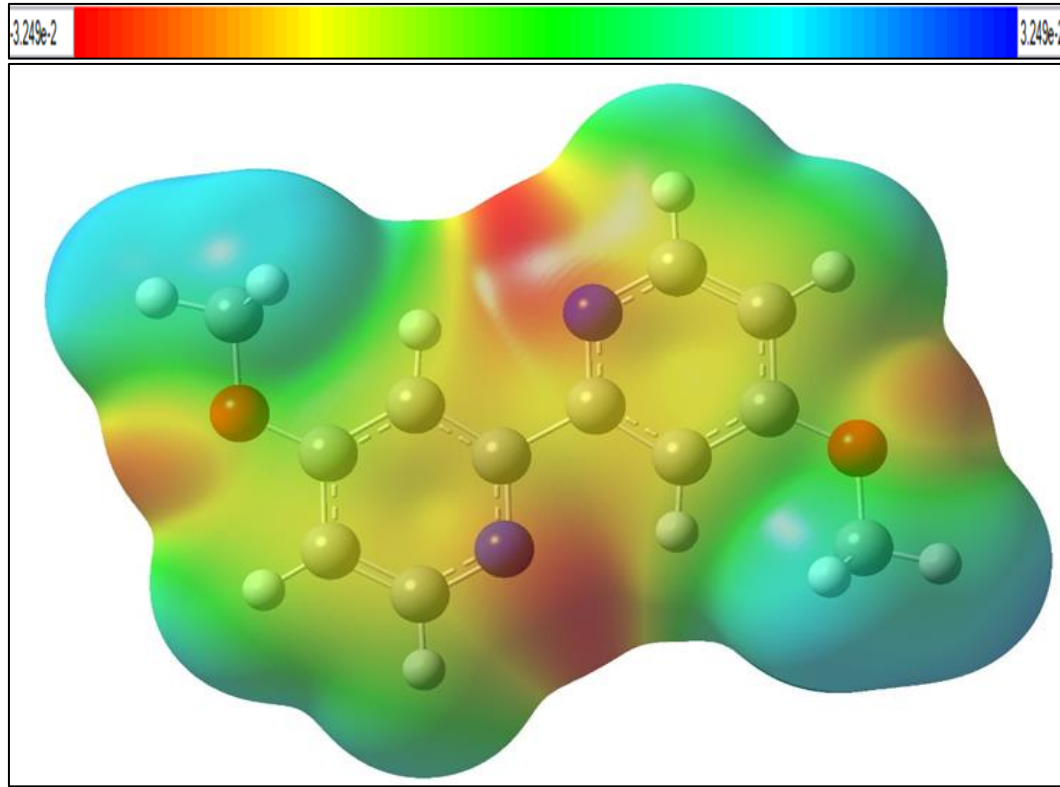
4.1.4. Moleküler elektrostatik potansiyel ve Yük analizi

Moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP), yapının moleküler etkileşimlerini, kimyasal reaktivitesini ve hidrojen bağımlı tahmin etmek için son derece yararlı bir yöntemdir (Politzer ve Murray, 2004). MEP yüzeyi B3LYP/6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanmış ve Şekil 4.7'de verilmiştir. En küçük ve en büyük negatif ve pozitif potansiyeller $-3,25 \cdot 10^{-2}$ a.u. (koyu kırmızı) ve $3,25 \cdot 10^{-2}$ (koyu mavi) olarak hesaplanmıştır. Azot ve oksijen atomlarının etrafındaki bölgenin elektronca zengin (kırmızı) olduğu görülmüştür. MEP, molekül içi ve moleküller arası etkileşimler için bölgeleri belirlemede en uygun yöntemdir (Scrocco ve Tomasi, 2005). Mavi renk elektrofilik bölgelere atıfta bulunduğundan, kırmızı

renk elektronca zengin nükleofilik bölgeleri belirtir. Literatürdeki çalışmalarla uyumlu olarak, pozitif bölgede bulunan metil gruplarının hidrojen atomları en yüksek pozitif potansiyele sahiptir (Tamer ve diğerleri, 2020a).

Optimize edilmiş yapının yük dağılımları hesaplanarak atomların bağ yapma yeteneği araştırıldı. Atomik yükler, moleküler sistemlerin dipol momentini, moleküler polarize edilebilirliğini, elektronik yapısını, asidik-bazik davranışını ve diğer birçok özelliğini etkilediğinden, etkin yük yoğunluğu hesaplamaları moleküler sistemlerin kuantum kimyasal hesaplamalarında önemli bir rol oynar. Atomların elektronik yükleri, bir molekülün bağlanma potansiyelini de tanımlar.

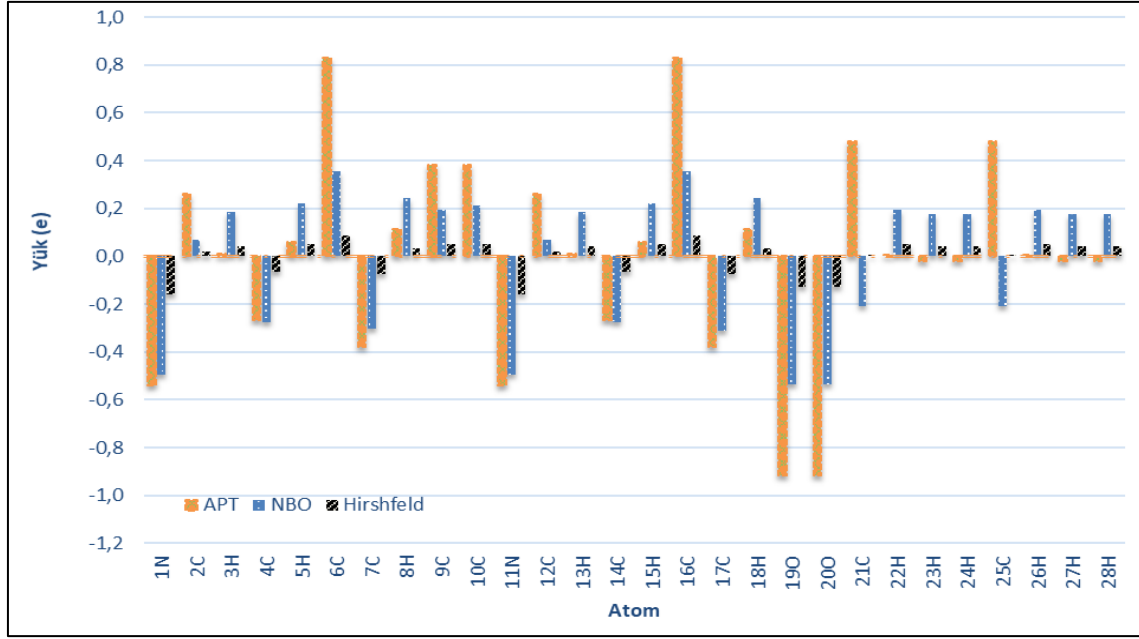
Her atomun yükleri üç farklı şekilde hesaplanmıştır. Bunlar Doğal Bağ Yörünge (NBO) analizi, Atomik Polar Tensör ve Hirshfeld yük analizidir. Doğal Bağ Yörünge analizinde, orbitaller ortogonalleştirilir ve bir veya iki merkez orbital oluşturacak şekilde lokalize edilir. Bu yörüngeler çekirdek yörüngeler olarak sınıflandırılır. Elektron yoğunluğuna dayalı Hirshfeld atomik yük analizinde, her atomun yükü, elektron yoğunluk hacminin entegre edilmesiyle elde edilir. Atomik Polar Tensör analizinde ise bir molekülün atomik polar tensörü kullanılır (De Proft ve diğerleri, 2002; Mao, 2014). Molekülün yük değerleri Çizelge 4.4 ve yük dağılımı grafiği Şekil 4.7'de verilmiştir. N₁, C₄, C₇, N₁₁, C₁₄, C₁₇, O₁₉ ve O₂₀ atomlarının negatif yük değerlerine, diğer atomların da pozitif yük değerlerine sahip oldukları gözlendi.



Şekil 4.7. Moleküler elektrostatik potansiyel harita gösterimi

Çizelge 4.4. Dmoby molekülüne ait yük değerleri

Atom	APT	NBO	Hirshfeld	Atom	APT	NBO	Hirshfeld
N ₁	-0,539	-0,494	-0,161	H ₁₅	0,060	0,223	0,050
C ₂	0,262	0,068	0,017	C ₁₆	0,831	0,357	0,088
H ₃	0,009	0,185	0,042	C ₁₇	-0,379	-0,311	-0,072
C ₄	-0,268	-0,278	-0,065	H ₁₈	0,115	0,245	0,034
H ₅	0,060	0,223	0,050	O ₁₉	-0,917	-0,534	-0,130
C ₆	0,831	0,357	0,088	O ₂₀	-0,917	-0,534	-0,130
C ₇	-0,378	-0,304	-0,072	C ₂₁	0,483	-0,207	0,007
H ₈	0,115	0,245	0,034	H ₂₂	0,003	0,192	0,051
C ₉	0,380	0,193	0,053	H ₂₃	-0,020	0,175	0,043
C ₁₀	0,380	0,212	0,053	H ₂₄	-0,020	0,175	0,043
N ₁₁	-0,539	-0,497	-0,161	C ₂₅	0,483	-0,207	0,007
C ₁₂	0,262	0,068	0,017	H ₂₆	0,003	0,192	0,051
H ₁₃	0,009	0,185	0,042	H ₂₇	-0,020	0,175	0,043
C ₁₄	-0,267	-0,278	-0,065	H ₂₈	-0,020	0,175	0,043



Şekil 4.8. Dmobpy molekülünün elektronik yük dağılımı (APT, NBO, Hirshfeld)

4.1.5. Termodinamik özellikler

Molekülün termodinamik fonksiyonları, gaz fazında 6-311G++(d,p) baz seti kullanılarak elde edilmiştir. Dmobpy molekülü için sabit basınç (C_p), entropi (S), entalpi değişiklikleri (ΔH) ve Gibbs serbest enerjilerinin (G) ısı değişimlerine bağlı değerler Çizelge 4.5'te verilmiştir. Bu özelliklerin malzemenin karakterizasyonunda önemli bir rol oynadığı, moleküller üzerindeki çevresel etkileri ve reaktiviteyi anlamak açısından önemli olduğu bilinmektedir. Termodinamik veriler, yeni bir reaksiyonda yer alan bir reaktan olarak görüldüklerinde, çalışılan bileşikler üzerine yararlı bilgiler ortaya koymaktadır. Molekülün karakteristik bir özelliği olduğundan, sıfır noktası titreşim enerjisi tüm sıcaklıklarda sabit kalır. Ligandların optimizasyonu için elde edilen sıfır nokta (zero-point) titreşim enerjisi dmbopy için 0,22 a.u. olarak hesaplanmıştır. Görünüşe göre, analiz edilen termodinamik parametrelerin tümü, sıcaklık ile aynı doğrultuda bir artış göstermektedir. Sadece G 'nin sıcaklık artışının, moleküler titreşimlerin yükselmesinden kaynaklanan sıcaklık (T) ile azaldığı gözlemlendi. Entropi ve entalpi değişiklikleri, molekülün kendi termodinamik sistemini sıcaklığa göre değiştirme konusunda daha fazla esnekliğe sahip olduğunu gösterdi. Termodinamik parametreler, termodinamik özellikleri hesaplamak ve termokimyasal alanlardaki termodinamiğin ikinci yasasına uygun olarak kimyasal reaksiyonların yönlerini belirlemede kullanılabilir (Hellal, 2018).

Gibbs serbest enerjisi (G) önemli bir termodinamik niceliktir. Sıcaklık (T) ve entropiye (S) bağlı olarak aşağıdaki formüle göre tanımlanır.

$$G = H - TS \quad (4.2)$$

Entalpi'nin (H) iç enerjiye (E) bağlı formülü aşağıda verilmiştir:

$$H = E + PV \quad (4.3)$$

Bu durumda Gibbs serbest enerjisi;

$$G = E - TS + PV \quad (4.4)$$

eşitliği ile verilir. P ve V sırasıyla basınç ve hacimdir. Katı ve sıvı faz için, PV değeri atmosfer basıncında Gibbs serbest enerjisinden çok daha düşüktür, yani PV göz ardı edilebilir. Böylece G , aşağıdaki formüle indirgenir:

$$G = E - TS \quad (4.5)$$

Gibbs serbest enerjisi sıcaklığın artmasıyla kademeli olarak azalır. Başka bir deyişle, seçilen sıcaklık aralıklarında entropi ve sabit hacme özgül ısı kapasitesi artarken, Gibbs serbest enerjisi azalır (Liu ve diğerleri, 2018).

Çizelge 4.5. 100-900 Kelvin aralığındaki sıcaklıklarda Dmobpy'in termodinamik özellikleri (ısı kapasitesi, entropi, entalpi değişimleri, Gibbs serbest enerjisi, sıfır noktası enerjisi)

Sıcaklık T (K)	C_p (J/mol K)	S_m (J/mol K)	ΔH_m (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ϵ_{ZPE} (kJ/mol)
100	92,14	329,01	6,41	556,50	582,97
200	155,64	418,27	19,65	519,01	582,97
300	222,58	497,27	39,36	473,22	582,97
400	288,77	572,90	65,81	419,72	582,97
500	346,42	645,57	98,49	358,81	582,97
600	393,81	714,59	136,41	290,82	582,97
700	432,36	779,57	178,62	216,13	582,97
800	463,99	840,55	224,32	135,14	582,97
900	490,26	897,74	272,90	48,25	582,97

J: Joule; K: Kelvin; m:molar; C_p : Isı kapasitesi; S_m : Entropi; ΔH_m : Entalpi değişimi ΔG : Gibbs serbest enerjisi; ϵ_{ZPE} : Sıfır noktası enerjisi

4.1.6. Fukui fonksiyon analizi

Fukui'nin Frontier Moleküler Orbital Teorisine göre, molekülün HOMO veya LUMO elektron yoğunluğu açısından kimyasal reaktivitesi yorumlanır. Fukui fonksiyonları, nötr molekül için ve aynı moleküler geometriye sahip katyonik ve anyonik yapı için sonlu fark (SF) metodolojisi kullanılarak değerlendirilir. SF hesaplamalarında, üç tip Fukui fonksiyonu tanımlanmıştır (Bultinck ve diğerleri, 2003).

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \text{ nükleofilik etki için,} \quad (4.6)$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \text{ elektrofilik etki için} \quad (4.7)$$

$$f_k^0 = (1/2) [q_k(N + 1) - q_k(N - 1)] \text{ nötral etki için} \quad (4.8)$$

Bu eşitliklerde q_k atomik bölgedeki nötral (N), anyonik (N+1) ve katyonik (N-1) durumlardaki atomik yükleri temsil etmektedir (Parr ve Yang, 1984; Yang ve Mortier, 1986). Hesaplamalar sonucunda elde edilen f değerlerinin birbirlerine oranları yardımıyla atomların kimyasal reaktivitesi yorumlanır. Yüksek (f^+/f) oranı atomun elektrofilik, (f/f^+) oranı ise atomun nükleofilik özellik göstermesini belirler (Roy ve diğerleri, 1998). Elektrofilik reaktivite tanımlayıcılarının maksimum değeri dmobpy molekülü için O₁₉, O₂₀, N₁ ve N₁₁ atomlarında belirlenmişken, nükleofilik reaktivitenin maksimum değeri ise C₁₀ atomunda gözlenmiştir.

Çizelge 4.6. Dmobpy molekülüne ait Fukui fonksiyon değerleri

Atom	f^+	f^-	f^0	f^+/f^-	f^-/f^+
N ₁	0,053	0,045	0,049	1,175	0,851
C ₂	0,037	0,043	0,040	0,871	1,149
H ₃	0,028	0,033	0,030	0,843	1,186
C ₄	0,049	0,081	0,065	0,604	1,654
H ₅	0,030	0,048	0,039	0,618	1,618
C ₆	0,046	0,041	0,044	1,122	0,891
C ₇	0,052	0,042	0,047	1,227	0,815
H ₈	0,021	0,025	0,023	0,831	1,203
C ₉	0,014	0,058	0,036	0,244	4,106
C ₁₀	0,014	0,058	0,036	0,244	4,107
N ₁₁	0,053	0,045	0,049	1,175	0,851
C ₁₂	0,037	0,043	0,040	0,871	1,149
H ₁₃	0,028	0,033	0,030	0,843	1,186
C ₁₄	0,049	0,081	0,065	0,604	1,654
H ₁₅	0,030	0,048	0,039	0,618	1,618

Çizelge 4.6. (devam) Dmobpy molekülüne ait Fukui fonksiyon değerleri

C ₁₆	0,046	0,041	0,044	1,122	0,891
C ₁₇	0,052	0,042	0,047	1,227	0,815
H ₁₈	0,021	0,025	0,023	0,831	1,203
O ₁₉	0,082	0,023	0,052	3,579	0,279
O ₂₀	0,082	0,023	0,052	3,579	0,279
C ₂₁	0,022	0,014	0,018	1,581	0,632
H ₂₂	0,024	0,021	0,023	1,145	0,873
H ₂₃	0,021	0,013	0,017	1,619	0,618
H ₂₄	0,021	0,013	0,017	1,619	0,618
C ₂₅	0,022	0,014	0,018	1,581	0,632
H ₂₆	0,024	0,021	0,023	1,145	0,873
H ₂₇	0,021	0,013	0,017	1,619	0,618
H ₂₈	0,021	0,013	0,017	1,619	0,618

4.1.7. Çizgisel olmayan optik özellikler

Çizgisel olmayan optik (NLO) özellik gösteren moleküllerin tasarımı ve uygulamaları, iletişim teknolojisinde ve optik veri depolama alanlarında güncel bir araştırma konusudur (Hanumantha Rao ve Ramana, 2022). NLO özellik gösteren malzemeler yarıiletken yapıya sahiptir. Günümüzde organik ve inorganik moleküller ve organometalik bileşikler NLO özellikleri için incelenmektedir.

NLO aktivitesi, faz, frekans, genlik veya diğer yayılma özelliklerinin, farklı ortamlardaki elektromanyetik alanlarla yapıların etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır (Raja ve diğerleri, 2017). Bu sayede malzemenin karakteristik bir özelliği olarak görülür. Molekülün dış bir elektrik alana verdiği tepki sonu dipol momenti değişebilir. Eğer uygulanan alan zayıf ise moleküler polarizabilite, kuvvetli ise molekülün birinci dereceden hiperpolarizabilitesi o molekülün NLO özelliklerini temsil eder (Norman ve Ruud, 2006).

NLO özellikleri hesaplanırken dipol moment (μ), ortalama lineer polarizabilite (α) ve hiperpolarizabilite (β) değerleri kullanılmaktadır. Bu değerler ile ilgili formüller aşağıda verilmiştir (Kleinman, 1962):

$$\mu^2 = \mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2 \quad (4.9)$$

$$\bar{\alpha} = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3 \quad (4.10)$$

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{xz}^2) \right]^{1/2} \quad (4.11)$$

$$\beta_0 = \left[(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz})^2 \right]^{1/2} \quad (4.12)$$

Lineer olmayan optik özellik gösteren bileşiklerde üre referans olarak kullanılmaktadır. Ürenin hiperpolarizabilite değeri $0,3728 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$ olarak bilinmektedir (Rajkumar ve diğerleri, 2015). Dmobpy molekülünün ise hiperpolarizabilite değerine sahip olmadığı bulunmuştur.

Çizelge 4.7. Dmobpy molekülünün dipole moment, ortalama lineer polarizabilite ve hiperpolarizabilite değerleri

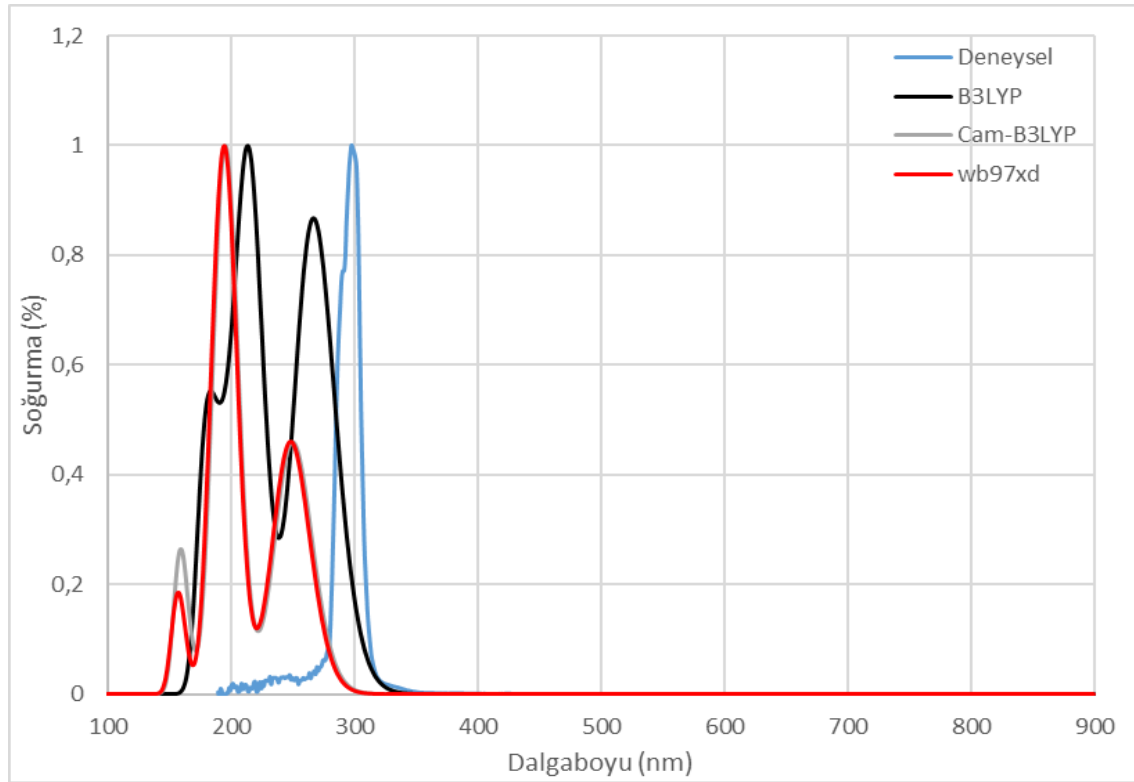
Dipol moment		Polarizabilite		Hiperpolarizabilite			
μ_x	0,00	α_{xx}	35,39	β_{xxx}	0,00	β_x	0,00
μ_y	0,00	α_{yy}	0,68	β_{xyy}	0,00	β_y	0,00
μ_z	0,00	α_{zz}	26,88	β_{yzy}	0,00	β_z	0,00
μ	0,0001	α_{xx}	0,00	β_{yyy}	0,00	β_{tot}	0,00
		α_{zy}	0,00	β_{xxz}	0,00	β	0,00
		α_{zz}	13,54	β_{vxx}	0,00		
		$\bar{\alpha}$	25,27	β_{vyz}	0,00		
		$\Delta\alpha$	19,11	β_{zzz}	0,00		
				β_{zyz}	0,00		
				β_{zzz}	0,00		

4.1.8. UV-Vis spektrum analizi

Dmobpy ligandının UV-Vis spektrumları TD-DFT yöntemi ile Cam-B3LYP, B3LYP ve WB97XD fonksiyonelleri kullanılarak 6-311++G(d,p) temel seti ile DMSO ortamında hesaplanmıştır. Deneysel spektrum, 200-900 nm içinde DMSO çözücü içinde kaydedilmiştir. Deneysel ve teorik spektrumlar Şekil 4.9'de gösterilmiştir. Teorik ve deneysel UV-Vis spektrumlarından yapının soğurma maksimum dalga boyları (λ_{max}) elde edildi. Bileşiğin teorik UV-Vis spektrumlarında üç ana soğurma bandı belirlendi. Teorik olarak hesaplanan üç spektrumun da oldukça benzer oldukları görüldü.

Teorik spektrumda gözlenen pik değerleri B3LYP için 187, 217 ve 268 nm, WB97XD için 160, 196 ve 254 nm'dir. Deneysel spektrumda ise iki maximum pik değeri belirlenmiştir; bunlar 290 ve 300 nm'dir. Geçiş bandlarına karşılık gelen enerji değerleri ise deneysel için

4,28 ve 4,14 eV'tur. Hesaplanan enerji değerleri sırasıyla B3LYP için 6,75, 5,75 ve 4,63 eV, WB97XD için 6,64, 6,34 ve 4,89 eV'tur. Teorik B3LYP için soğurulan ilk band aralığı 187 nm için osilatör kuvveti $f=0,1087$ 'dir ve en yüksek katkı, HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO+1 geçişinden gelmektedir. 217 nm'de gözlenen band değerinde $f = 0,4614$ 'dir ve en yüksek katkı HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 geçişinden gelmektedir. 268 nm'de değerinde $f = 0,5727$ ve en yüksek katkı veren geçiş HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişidir. Deneysel geçiş değerleri incelendiğinde 300 nm geçişi teorik B3LYP 268 nm geçişine karşılık gelmektedir. Geçişte katkının HOMO-LUMO kaynaklanması, moleküler orbital analizinde hesaplanan enerji band (4,99 eV) değerine de oldukça yakındır.



Şekil 4.9. Dmobpy ligandının deneysel ve teorik UV-Vis spektrumları

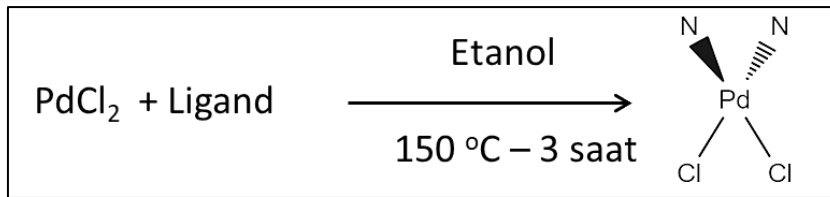
4.2. 4,4'-Dimetil-2,2'-Bipiridin – Paladyum Klorür Bileşiği

Paladyum klorür (PdCl_2) ve 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin (Dmbpy) tozları Sigma-Aldrich'ten alınmış ve saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Paladyum klorür (1 mmol) ve dmbpy (1 mmol), farklı erlenlerde etanol içinde $\sim 50^\circ\text{C}$ 'de çözünmüştür. Tam bir çözünme sağlandıktan sonra çözeltiler karıştırılıp $\sim 50^\circ\text{C}$ 'de etanol kaynatılmadan 3 saat boyunca karıştırılmıştır. Sonra karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış ve soğuduktan sonra süzülerek koyu renkli toz numune ayrıştırılmıştır. Çözelti önce etanol sonra da eter ile yıkanarak tekrar oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

Bileşik yapısı FT-IR ölçümü Bruker Vertex 80 spektrometresi kullanılarak $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir. Numuneye ait ^1H NMR ölçümleri Hacettepe Bruker 400 MHz AV model NMR spektrometresi ile alınmıştır.

Bileşikteki element oranlarını belirlemek için yapılan elemental analiz ölçümü (CHNS) ölçümleri LECO CHNS-932 Elemental Analiz (EAC) cihazı ile kaydedilmiştir. Analiz sonucunda deneysel ve hesaplanan C, H, ve N oranları elde edilmiştir: Teorik: C, %39,8; H, %3,35; N, %7,7. Deneysel: C, %37,6; H, %3,15; N, %6,9.

Deneysel oranlara en yakın sonucu veren olası yapı Şekil 4.10'daki gibi oluşturulmuştur. Belirlenen moleküler yapı GaussView09 programı yardımıyla modellenerek DFT yöntemiyle optimize edilmiş ve teorik titreşimsel, elektronik, termodinamik ve kuantum kimyasal özellikleri araştırılmıştır. İnceleme için iki farklı temel set kullanılmıştır. İlk olarak tüm atomlara LANL2DZ temel seti, ikinci olarak ise paladyum atomu için LANL2DZ kalan tüm atomlar için de 6-311++G(d,p) temel seti tanımlanmıştır. Tüm çalışmalar bu iki temel set için yapılmış ve karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.10. Olası Paladyum bileşiğinin şematik görünümü (N∧N: 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin)

4.2.1. Geometrik optimizasyon

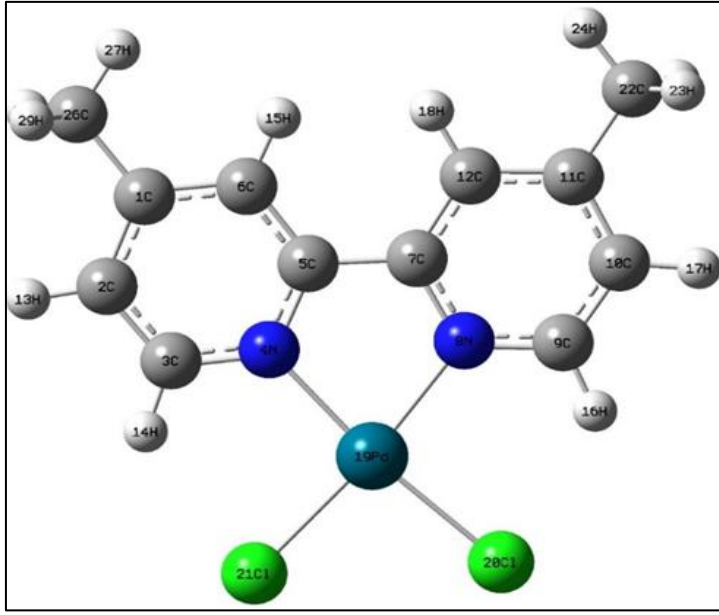
Moleküllerin geometrisindeki küçük farklılıklar bile titreşim frekansında önemli değişiklikler meydana getirebilir. Bu nedenle, titreşim frekans analizi öncesinde moleküler yapı optimize edilerek moleküler geometri minimum enerji seviyesinde incelenmelidir

[PdCl₂(Dmbpy)] bileşiğinin optimize edilmiş geometrik yapısı ve numalandırılmış gösterimi Şekil 4.11 verilmiştir. Yapı B3LYP fonksiyoneli kullanılarak iki farklı temel set ile optimize edilmiştir. Hesaplamalar için izole molekül modeli baz alınmaktadır. Bu nedenle çevresel etkiler dikkate alınmaz.

Yapıya ait örnek kristal yapı göstermediği için XRD ölçümü alınamamıştır. Bundan dolayı deneysel veri ile karşılaştırılma yapılamamıştır.

Geometrik optimizasyon sonucu hesaplanan bağ uzunluğu ve bağ açısı parametreleri Çizelge 4.8'de verilmiştir. Optimize yapıya ait enerji LANL2DZ seti için -458252 kcal/mol, dipol moment 15,519 Debye ve nokta grubu C1 olarak bulunmuştur. Karışık temel set için ise enerji değeri -1016911 kcal/mol, dipol moment 16,254 Debye ve nokta grubu da C1 olarak bulunmuştur.

Yapıdaki C, N ve H atomları arasında hem uzunluk hem de açı değerlerinde çok küçük farklar görülmüştür. Yaklaşık 0,001 – 0,02 Å uzunluk farkı gözlenirken, açılar arasında bu fark yaklaşık 0,3° civarındadır. RMSD değerlerinin küçük olması da bunu göstermektedir. Hesaplanan değerler arasındaki en büyük sapma, Pd-Cl bağında olup 0,04 Å dur. Farkın temel setindeki değişiklikten kaynaklandığı düşünülmektedir. Genel olarak iki temel set değerleri arasında bir uyum gözlenmektedir.



Şekil 4.11. $[PdCl_2(Dmbpy)]$ yapısının optimize edilmiş en düşük enerji değerindeki gösterimi

Çizelge 4.8. $[PdCl_2(Dmbpy)]$ molekülüne ait, iki farklı temel set ile hesaplanmış, bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunluğu (Å)			Bağ Açısı (°)					
Atom	*	**	Atom	*	**	Atom	*	**
C ₁ -C ₂	1,41	1,40	C ₂ -C ₁ -C ₆	117,3	117,16	C ₁₂ -C ₁₁ -C ₂₂	120,6	121,22
C ₁ -C ₆	1,41	1,39	C ₂ -C ₁ -C ₂₆	121,1	121,22	C ₇ -C ₁₂ -C ₁₁	120,6	120,62
C ₁ -C ₂₆	1,51	1,51	C ₆ -C ₁ -C ₂₆	121,6	121,62	C ₇ -C ₁₂ -H ₁₈	119,9	120,02
C ₂ -C ₃	1,4	1,39	C ₁ -C ₂ -C ₃	120,2	119,95	C ₁₁ -C ₁₂ -H ₁₈	119,5	119,37
C ₂ -H ₁₃	1,09	1,08	C ₁ -C ₂ -H ₁₃	120,8	120,96	N ₄ -Pd ₁₉ -N ₈	79,7	78,76
C ₃ -N ₄	1,38	1,34	C ₃ -C ₂ -H ₁₃	119,0	119,08	N ₄ -Pd ₁₉ -Cl ₂₀	173,7	173,49
C ₃ -H ₁₄	1,09	1,08	C ₂ -C ₃ -N ₄	121,5	122,05	N ₄ -Pd ₁₉ -Cl ₂₁	93,9	93,73
N ₄ -C ₅	1,37	1,35	C ₂ -C ₃ -H ₁₄	123,2	122,90	N ₈ -Pd ₁₉ -Cl ₂₀	93,9	94,73
N ₄ -Pd ₁₉	2,07	2,08	N ₄ -C ₃ -H ₁₄	115,3	115,04	N ₈ -Pd ₁₉ -Cl ₂₁	173,7	173,49
C ₅ -C ₆	1,41	1,39	C ₃ -N ₄ -C ₅	119,9	119,55	Cl ₂₀ -Pd ₁₉ -Cl ₂₁	92,3	91,78
C ₅ -C ₇	1,48	1,48	C ₃ -N ₄ -Pd ₁₉	125,2	125,33	C ₁₁ -C ₂₂ -H ₂₃	110,9	110,70
C ₆ -H ₁₅	1,09	1,08	C ₅ -N ₄ -Pd ₁₉	114,9	115,11	C ₁₁ -C ₂₂ -H ₂₄	111,8	111,70
C ₇ -N ₈	1,37	1,35	N ₄ -C ₅ -C ₆	120,5	120,67	C ₁₁ -C ₂₂ -H ₂₅	110,9	110,70
C ₇ -C ₁₂	1,41	1,39	N ₄ -C ₅ -C ₇	115,2	115,51	H ₂₃ -C ₂₂ -H ₂₄	108,0	108,18
N ₈ -C ₉	1,36	1,34	C ₆ -C ₅ -C ₇	124,2	123,83	H ₂₃ -C ₂₂ -H ₂₅	107,1	107,22
N ₈ -Pd ₁₉	2,07	2,08	C ₁ -C ₆ -C ₅	120,6	120,62	H ₂₄ -C ₂₂ -H ₂₅	108,0	108,18
C ₉ -C ₁₀	1,4	1,39	C ₁ -C ₆ -H ₁₅	119,5	120,62	C ₁ -C ₂₆ -H ₂₇	111,8	111,70
C ₉ -H ₁₆	1,08	1,08	C ₅ -C ₆ -H ₁₅	119,9	120,02	C ₁ -C ₂₆ -H ₂₈	110,9	110,70
C ₁₀ -C ₁₁	1,41	1,40	C ₅ -C ₇ -N ₈	115,2	115,51	C ₁ -C ₂₆ -H ₂₉	110,9	110,70
C ₁₀ -H ₁₇	1,09	1,08	C ₅ -C ₇ -C ₁₂	124,3	123,83	H ₂₇ -C ₂₆ -H ₂₈	108,0	108,18
C ₁₁ -C ₁₂	1,41	1,39	N ₈ -C ₇ -C ₁₂	120,5	120,67	H ₂₇ -C ₂₆ -H ₂₉	108,0	108,18
C ₁₁ -C ₂₂	1,51	1,51	C ₇ -N ₈ -C ₉	119,9	119,55	H ₂₈ -C ₂₆ -H ₂₉	107,1	107,22
C ₁₂ -H ₁₈	1,09	1,08	C ₇ -N ₈ -Pd ₁₉	114,9	115,11	RMSD	1,5	
Pd ₁₉ -Cl ₂₀	2,37	2,33	C ₉ -N ₈ -Pd ₁₉	125,2	125,33			
Pd ₁₉ -Cl ₂₁	2,37	2,33	N ₈ -C ₉ -C ₁₀	121,5	122,05			
C ₂₂ -H ₂₃	1,10	1,09	N ₈ -C ₉ -H ₁₆	115,3	115,04			
C ₂₂ -H ₂₄	1,10	1,09	C ₁₀ -C ₉ -H ₁₆	123,2	122,90			
C ₂₂ -H ₂₅	1,10	1,09	C ₉ -C ₁₀ -C ₁₁	120,2	119,95			
C ₂₆ -H ₂₇	1,10	1,09	C ₉ -C ₁₀ -H ₁₇	119,0	119,08			
C ₂₆ -H ₂₈	1,10	1,09	C ₁₁ -C ₁₀ -H ₁₇	120,8	120,96			
C ₂₆ -H ₂₉	1,10	1,09	C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂	117,3	117,16			
RMSD	0,02		C ₁₀ -C ₁₁ -C ₂₂	121,1	117,16			

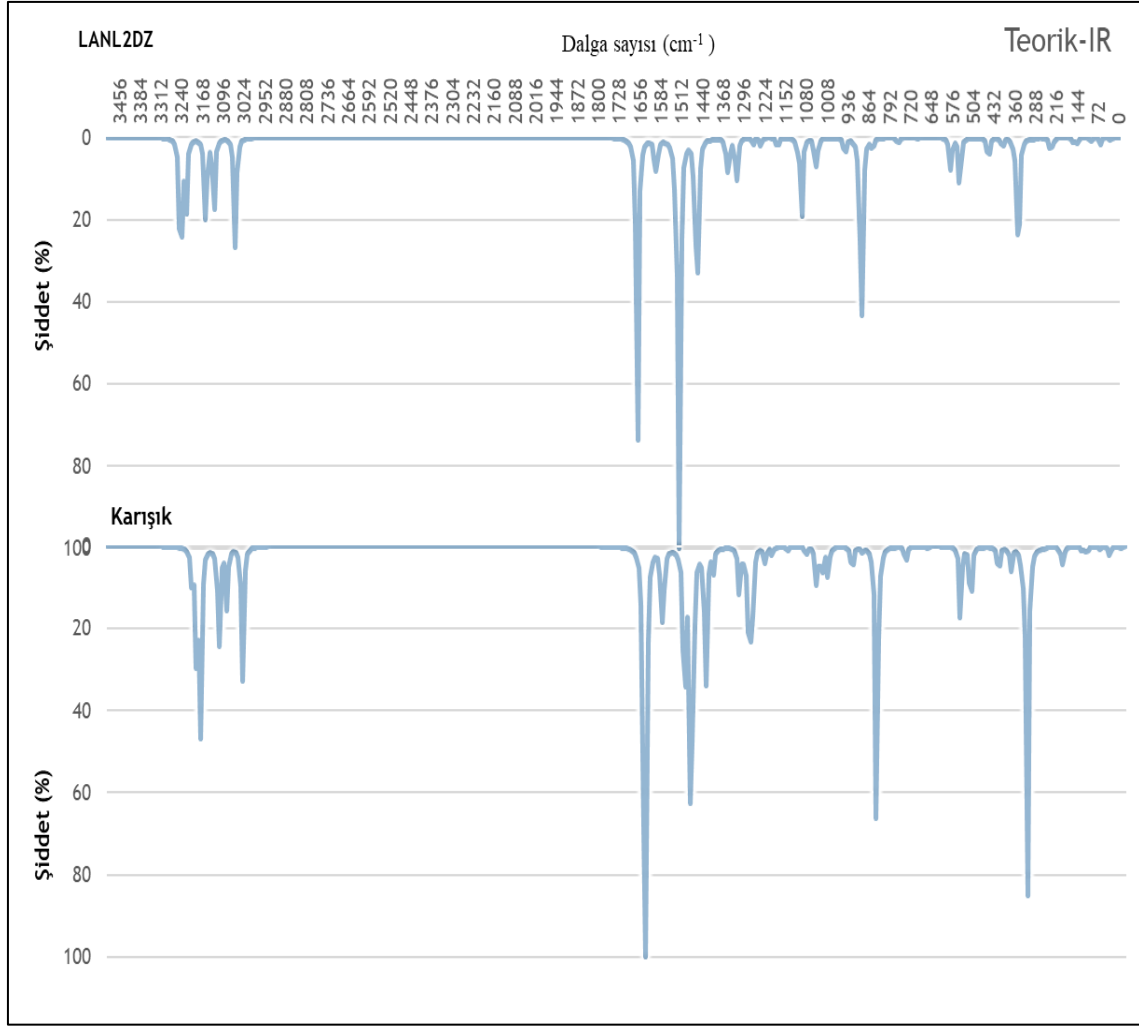
*:LANL2DZ; **:Karışık; Å: Angstrom; °:Derece; RMSD: Ortalama Karekök Sapma

4.2.2. Titreşimsel spektroskopi analizi

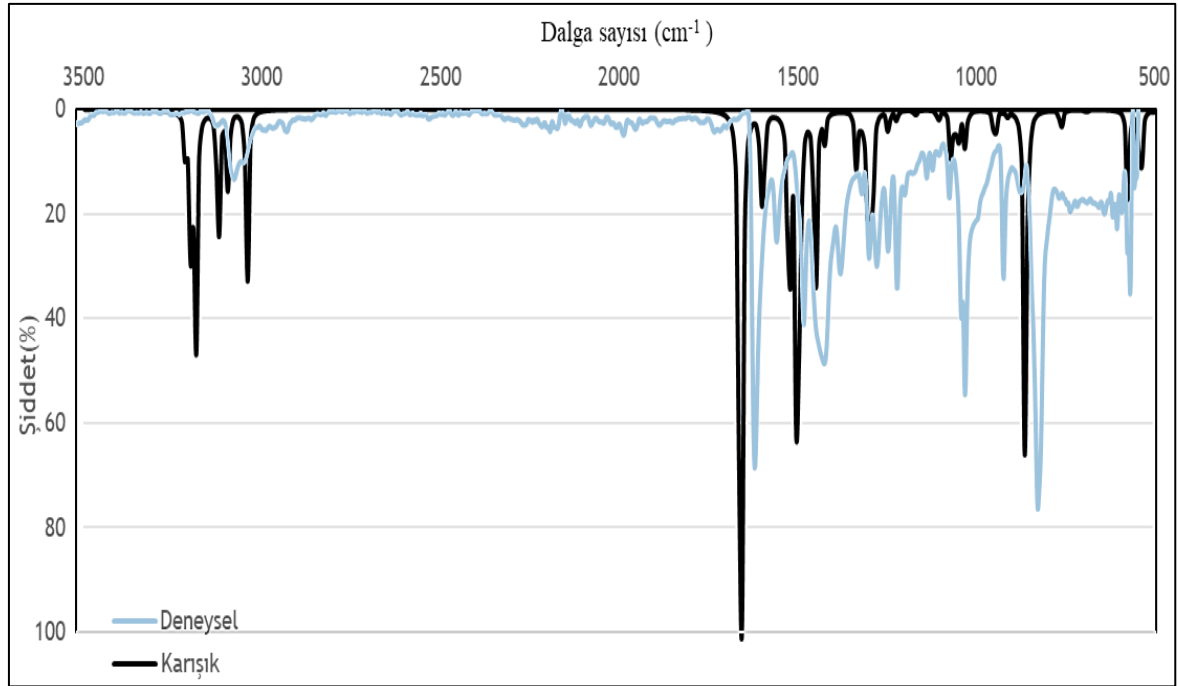
[PdCl₂(Dmbpy)] bileşiğine ait Teorik IR ve Raman titreşimleri hesaplanmıştır. Numuneye ait FT-IR ölçümü deneysel olarak alınarak teorik spektrumlarla karşılaştırılmıştır. Bileşiğin titreşim modları her iki baz seti için de elde edilmiştir. Toplam enerji dağılımı (TED) analizi hesaplanan normal modlar üzerinden değerlendirilmiştir. Tüm spektrumlar Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de, spektrumlara ait değerlerin bazıları Çizelge 4.9’da verilmiştir. Tüm değerler frekans ve mod değerleri ise Ek-1 Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Dmoby yapılarının titreşimsel analizi detaylı olarak Bölüm 4.1.2.’de verilmiştir ve ligand yapısından kaynaklanan bu titreşimler bileşik yapısında da temel titreşimler olarak karşımıza çıkmaktadır. Kısaca bu titreşimlerden bahsetmek gerekirse aromatik bileşiklerin spektrumlarında C-C ve C=C gerilme titreşimleri çok önemlidir ve bu titreşimler genellikle 1200-1650 cm⁻¹ aralığında gerçekleşir. 2800-3100 cm⁻¹ aralığında ki =C-H, -C-H gerilimlerinin titreşimleri piridin ve türevlerinin spektrumlarında görülür (Özden, 1984). Heterosiklik bileşiklerin N-H gerilme titreşimleri, 3500-3000 cm⁻¹ bölgesinde meydana gelir (Wang ve diğerleri, 1993). Düzlem içi ve düzlem dışı C-H bükülme titreşimleri genellikle sırasıyla 1000-1300 cm⁻¹ ve 700-1000 cm⁻¹ arasındaki bölgede beklenir. C=N geriliminin titreşimi ise 1600 cm⁻¹ civarında görülmüştür. Bunlar bileşiğe bağlanan ligand yapısının içerdiği temel ve önemli titreşimlerdir.

Bileşik yapısında bulunan Pd-N bağlarına ait teorik titreşimler 129 ve 214 cm⁻¹, Pd-Cl titreşimleri ise 337 ve 225 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. Cl-Pd-Cl bükülme titreşimi 153 cm⁻¹ değerinde, 214 ve 225 cm⁻¹’de Pd-N-C bükülme titreşimleri hesaplanmıştır. Cl, Pd ve N atomları arasındaki torsiyon titreşimlerinin de 30-200 cm⁻¹ aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu frekans değerlerinin literatürdeki benzer Paladyumlu bileşiklerde elde edilen değerler ile uyumlu olduğu gösterildi (Eryürek ve diğerleri, 2013; Ghani, 2011; Majeed ve diğerleri, 2021). Teorik ve deneysel spektrum değerlerinin tümü Ek-1 Çizelge 1.1’de verilmiştir.



Şekil 4.12. $[PdCl_2(Dmbpy)]$ bileşiğine ait, LANL2DZ ve Karışık temel setlerden elde edilen teorik IR spektrumları



Şekil 4.13. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmbpy})]$ bileşiğine ait deneysel FT-IR spektrumu ve Karışık baz setine ait teorik IR spektrumu

Çizelge 4.9. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmbpy})]$ bileşiğinin gözlenen ve hesaplanan titreşim modları, dalgasayısı değerleri ve TED analizine ait seçili değerler

Mod	Dalga sayısı**	Dalga sayısı***	I _{IR} **	FT-IR	TED
v3	37	37	0,0		$50\Gamma_{\text{CCCN}} + 16\Gamma_{\text{CINCIPd}} + 20\Gamma_{\text{CINNPd}}$
v4	55	54	2,9		$12\Gamma_{\text{CCCN}} + 16\Gamma_{\text{CINCIPd}} + 13\Gamma_{\text{CINNPd}} + 47\Gamma_{\text{PdCCN}}$
v6	87	87	0,0		$11\Gamma_{\text{CCNC}} + 27\Gamma_{\text{CINCIPd}} + 22\Gamma_{\text{CINNPd}}$
v9	147	147	1,2		$11\Gamma_{\text{CCNC}} + 27\Gamma_{\text{CINCIPd}} + 22\Gamma_{\text{CINNPd}}$
v10	154	153	0,5		$92\delta_{\text{CIPdCl}}$
v11	211	210	0,0		$52\Gamma_{\text{CCCN}}$
v12	215	214	5,1		$15\nu_{\text{PdN}} + 23\delta_{\text{CIPdN}} + 26\delta_{\text{PdNC}}$
v13	225	225	1,3		$33\nu_{\text{PdCl}} + 19\delta_{\text{PdNC}}$
v25	567	565	9,2	560vw	$22\nu_{\text{CC}} + 30\delta_{\text{CCC}}$
v26	567	566	11,3	572w	$10\delta_{\text{CCC}} + 32\delta_{\text{CCC}}$
v27	619	617	0,0	620w	$16\Gamma_{\text{CCCC}} + 14\Gamma_{\text{CCCC}} + 13\Gamma_{\text{NCCC}} + 12\Gamma_{\text{CNCC}}$
v28	684	682	0,8		$11\delta_{\text{CCC}} + 30\delta_{\text{CCN}} + 17\delta_{\text{NCC}}$
v29	749	747	0,3	739vw	$13\Gamma_{\text{CCNC}} + 16\Gamma_{\text{CCNC}} + 11\Gamma_{\text{CCCN}} + 14\Gamma_{\text{CCCN}}$
v31	780	778	0,0		$22\Gamma_{\text{CNCC}} + 15\Gamma_{\text{CNCH}} + 12\Gamma_{\text{COCC}} + 14\Gamma_{\text{COCH}}$
v32	845	843	7,1	829s	$12\nu_{\text{CC}} + 12\nu_{\text{CC}} + 17\delta_{\text{CNC}} + 15\delta_{\text{CCC}}$
v36	906	903	1,3		$62\Gamma_{\text{HCCC}}$
v37	940	937	9,1	925w	$30\nu_{\text{CC}} + 10\nu_{\text{CC}} + 27\delta_{\text{CNC}}$
v42	1039	1036	59,5	1031m	$15\delta_{\text{CCN}} + 15\delta_{\text{CCN}}$
v43	1048	1045	31,6	1042w	$29\delta_{\text{CCN}}$

Çizelge 4.9. (devam) [PdCl₂(Dmbpy)] bileşiğinin gözlenen ve hesaplanan titreşim modları, dalgasayısı değerleri ve TED analizine ait seçili değerler

υ46	1099	1095	17,6	1076vw	25 δ_{HCC} + 10 δ_{CCN}
υ47	1142	1139	0,0	1138vw	28 ν_{CC} + 19 δ_{HCC} + 19 δ_{HCC}
υ48	1163	1159	1,5		12 ν_{CC} + 15 ν_{CC} + 33 δ_{HCC}
υ49	1214	1210	2,5	1219w	26 ν_{CC} + 18 δ_{HCC} + 17 δ_{HCC}
υ50	1238	1234	5,5	1245w	15 ν_{CC} + 15 ν_{CC}
υ51	1284	1281	40,4	1277w	19 ν_{NC} + 19 ν_{NC} + 10 ν_{CC}
υ52	1297	1294	21,2		20 ν_{NC} + 27 ν_{CC}
υ53	1315	1311	3,1	1318w	16 ν_{CC} + 20 δ_{HCC}
υ56	1416	1412	3,1		94 δ_{HCC}
υ57	1417	1413	3,2	1422m	16 δ_{HCC}
υ58	1442	1438	13,9		23 ν_{CC} + 10 δ_{HCC}
υ61	1484	1480	24,9	1479m	40 δ_{HCH} + 40 δ_{HCH}
υ65	1517	1512	0,6		22 δ_{HCC}
υ66	1585	1581	9,2	1555m	11 ν_{CC} + 20 ν_{NC}
υ67	1594	1589	20,4	1615s	13 ν_{CC} + 11 ν_{CC} + 11 ν_{NC} + 11 ν_{NC}
υ71	3033	2897	24,0	2915vw	98 ν_{CH}
υ72	3087	2948	0,0		50 ν_{CH} + 50 ν_{CH}
υ79	3190	3046	19,7		100 ν_{CH}
υ80	3193	3049	0,1		48 ν_{CH} + 48 ν_{CH}
υ81	3206	3061	24,6	3063vw	100 ν_{CH}

*:LANL2DZ; **:Karışık baz set; vw: çok zayıf; w: zayıf; m:orta; s:kuvvetli; vs: çok kuvvetli; υ: gerilme, δ: bükülme, Γ: burulma

Ölçeklendirilmiş dalga sayıları 1800 cm⁻¹'den küçük(Munshi ve diğerleri, 2020) ve 1800 cm⁻¹(Merrick ve diğerleri, 2007) üzerindeki dalgasayısı için 0,997 ölçekleme faktörleri kullanılarak hesaplanmıştır.

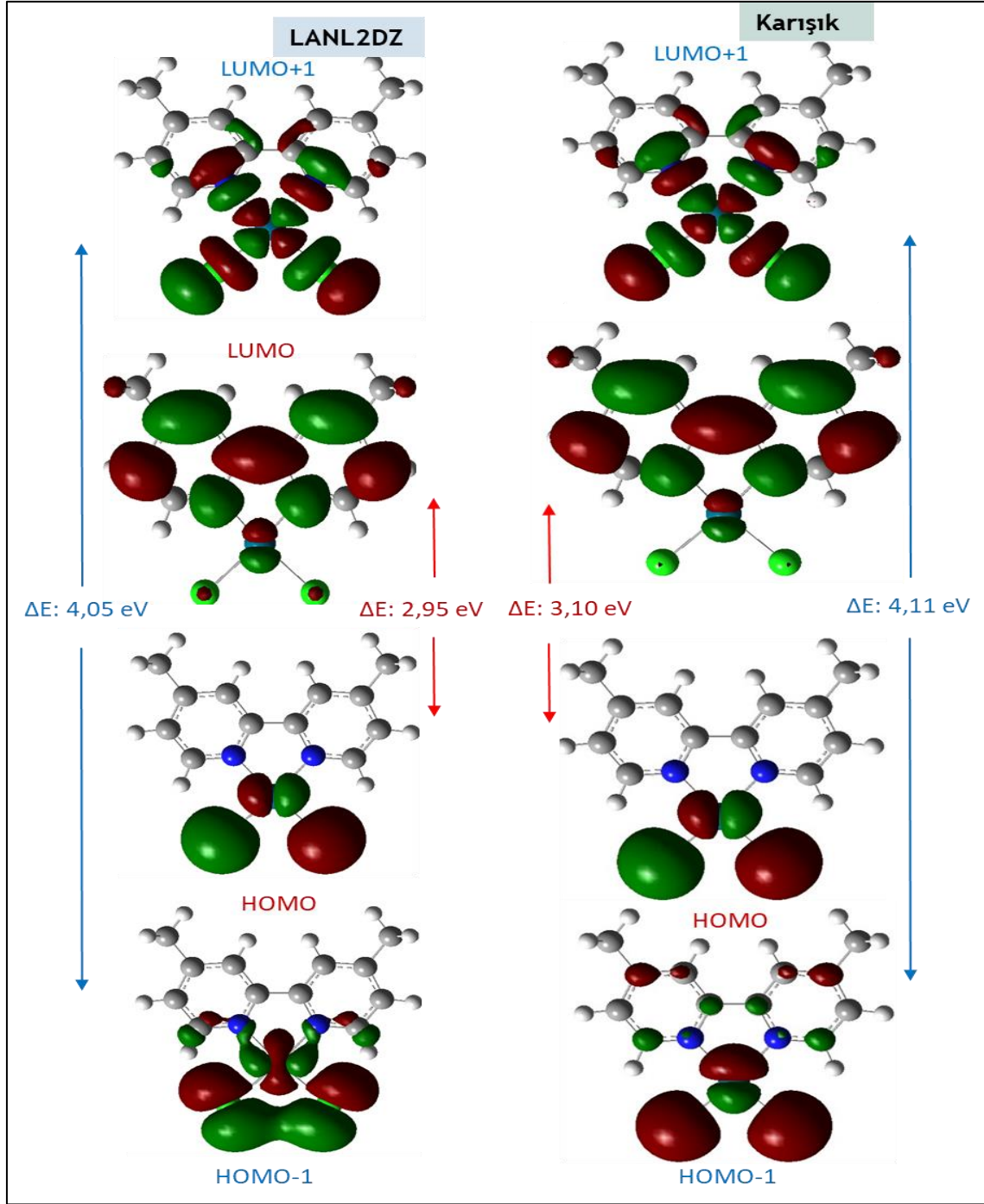
Bağıl IR yoğunlukları, 100'e eşit en yüksek tepe soğurması ile normalleştirildi.

TED değerleri %10'dan yüksek olanları içermektedir.

4.2.3. Moleküler orbital analizi

Moleküler orbitallerin araştırılması, moleküler reaktivite hakkında önemli bilgiler sağladığı için kuantum kimyasal hesaplamalarda önemli bir yer tutmaktadır. Yapının Mulliken atomik yükleri ve en yüksek dolu molekül orbital enerjileri (HOMO, eV), en düşük boş molekül orbital enerjileri (LUMO, eV) denge durumundaki yapı B3LYP fonksiyoneli, LANL2DZ ve karışık temel setleri ile incelenmiştir.

Bileşiğin gaz fazındaki HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark sırasıyla LANL2DZ temel seti için 2,95 eV, karışık baz seti için 3,10 eV'tur. E_g değeri bileşikler için ligand değerlerinden (4.99 eV) daha düşük bulunmuştur. Bileşik oluşumu ile bu değerin düşmesi, yapının iletkenliğinin artığının göstergesidir (Ravindranath ve Reddy, 2020). Bu band aralığına sahip yapıların yarıiletken davranış gösterdiği bilinmektedir (Khalifeh, 2020).



Şekil 4.14. [PdCl₂(Dmbpy)] bileşiğine ait HOMO-LUMO gösterimi

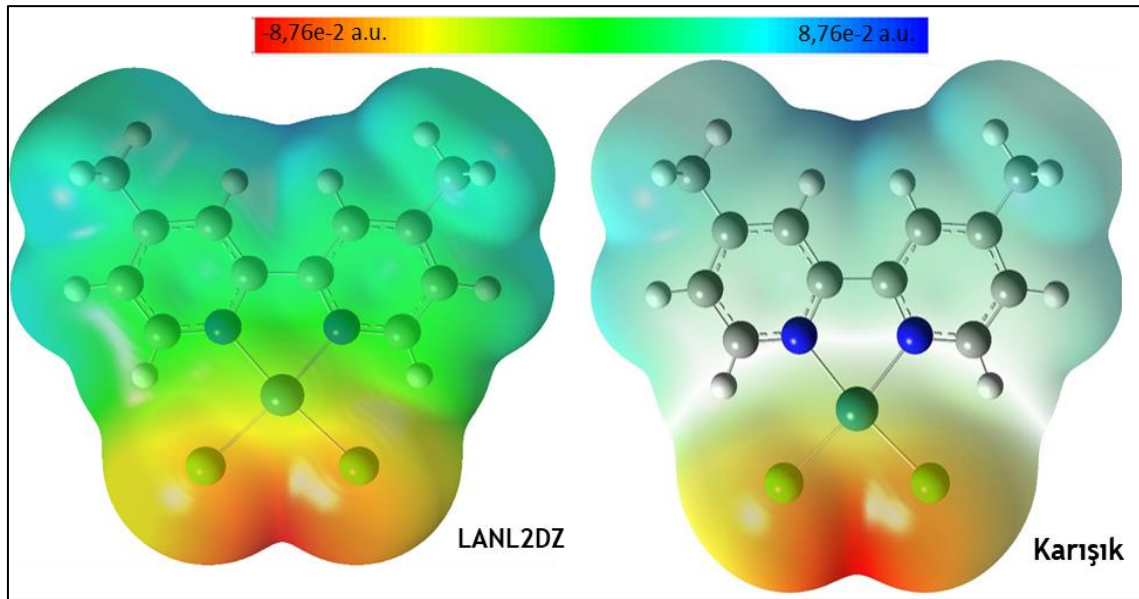
4.2.4. Moleküler elektrostatik potansiyel ve yük analizi

Bir molekülün elektrofilik ve nükleofilik reaktivite bölgelerini ve o molekülün reaktivitesini tahmin edebilmeyi sağlayan MEP haritaları [PdCl₂(Dmbpy)] bileşiği için incelendi. MEP yüzeyi B3LYP/LANL2DZ/Karışık temel setleri ile hesaplanmış ve Şekil 4.15'de verilmiştir.

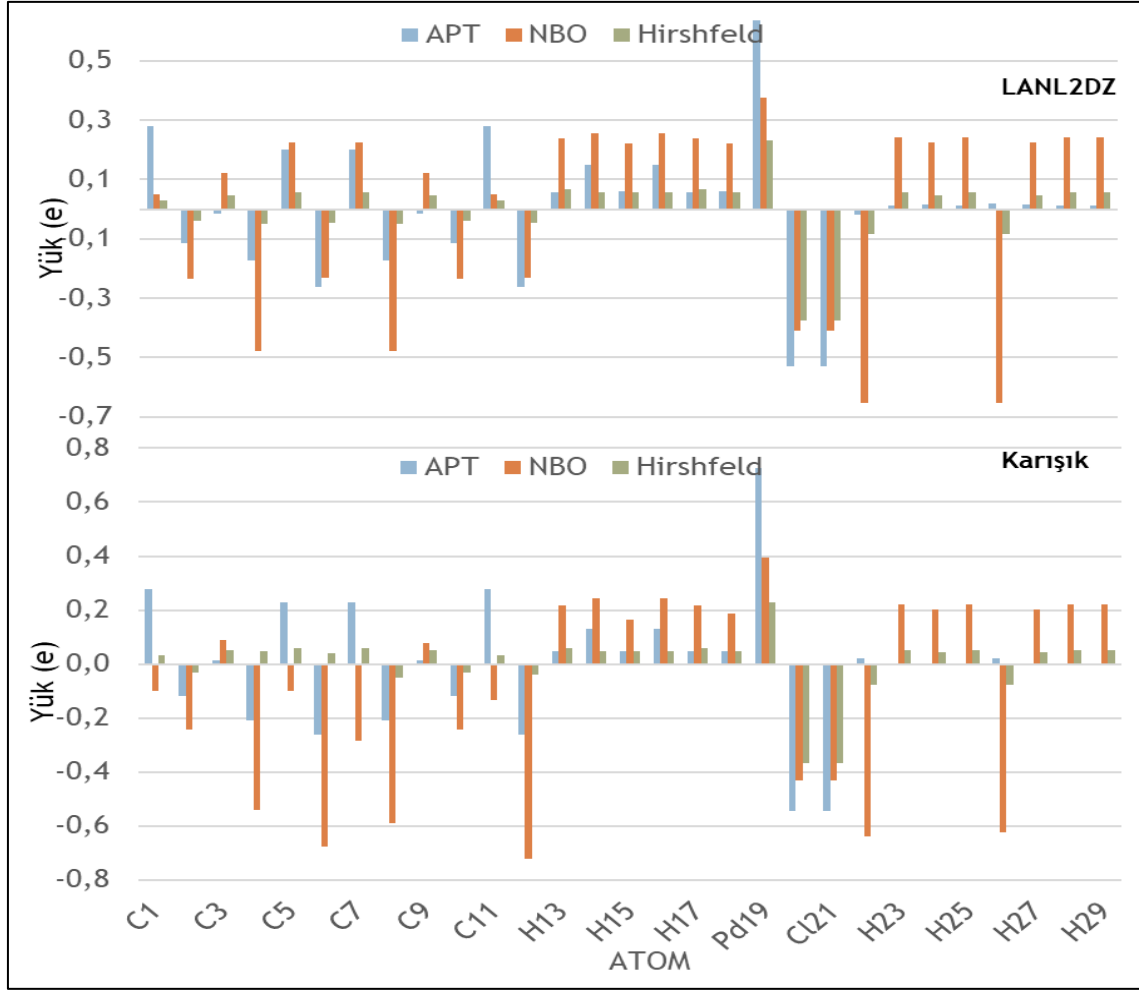
En büyük ve en küçük negatif ve pozitif potansiyeller $-8,76 \cdot 10^{-2}$ a.u.(koyu kırmızı) ve $8,76 \cdot 10^{-2}$ (koyu mavi) olarak hesaplanmıştır. Kırmızı renk, negatif elektrostatik potansiyel bölgeyi belirtir. Renk ölçeğinden de görüleceği gibi kırmızıdan maviye gidildikçe temsil edilen bölgede ki elektron yoğunluğu azalmaktadır.

Her iki baz setinde de yoğunluk farklı görülse de elektron yoğunluğu açısından zengin ve fakir olan kısımlar benzerdir. Bileşikteki paladyum ve klor atomları, sarı-turuncu renkle temsil edilen elektron verme olasılığının daha yüksek olduğu atomlardır. Bu sonuçlar HOMO-LUMO değerleri ile uyum içindedir.

Bileşiğin atomik yük dağılım analizi yapılmış ve Şekil 4.16'te gösterilmiştir. Analiz üç farklı yaklaşım içeren APT, NBO ve Hirshfeld yükleri için yapılmıştır. Bulunan sonuçlar MEP haritaları ile benzerlik göstermektedir. Özellikle paladyuma bağlı klor atomlarının negatif yüke sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.15. $[PdCl_2(Dmbpy)]$ bileşiğinin MEP haritası



Şekil 4.16. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmbpy})]$ bileşiği için yük dağılım grafikleri

4.2.5. Fukui Fonksiyon analizi

Fukui fonksiyonu, tüm molekül üzerindeki yerel reaktif bölgeleri belirler. Aynı moleküle ait nötr, katyonik ve anyonik yapı için sonlu fark (SF) metodolojisi kullanılarak değerlendirilir. (f^+/f) oranının en yüksek değeri göreceli elektrofilikliği verirken, (f/f^+) oranının en yüksek değeri göreceli nükleofilikliği vermektedir. Yapıdaki en yüksek elektrofilik değere sahip atomlar, her iki baz setinde de, Cl ve Pd atomları olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada da baz setleri arasında uyum olduğu belirlendi. Bileşiğe ait tüm değerler Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Bileşiğin Fukui fonksiyon değerleri

Atom	f^+/f^*	f^-/f^*	Atom	f^+/f^{**}	f^-/f^{**}
C ₁	0,58	1,73	C ₁	0,55	1,83
C ₂	0,33	3,05	C ₂	0,30	3,35
C ₃	0,20	4,91	C ₃	0,22	4,64
N ₄	-0,04	-25,23	N ₄	-0,04	-27,37
C ₅	0,19	5,21	C ₅	0,14	7,12
C ₆	0,58	1,71	C ₆	0,60	1,67
C ₇	0,19	5,21	C ₇	0,14	7,12
N ₈	-0,04	-25,22	N ₈	-0,04	-27,39
C ₉	0,20	4,91	C ₉	0,22	4,64
C ₁₀	0,33	3,05	C ₁₀	0,30	3,35
C ₁₁	0,58	1,73	C ₁₁	0,55	1,83
C ₁₂	0,58	1,71	C ₁₂	0,60	1,67
H ₁₃	0,48	2,07	H ₁₃	0,45	2,22
H ₁₄	0,31	3,22	H ₁₄	0,47	2,11
H ₁₅	0,71	1,40	H ₁₅	0,72	1,39
H ₁₆	0,31	3,22	H ₁₆	0,47	2,11
H ₁₇	0,48	2,07	H ₁₇	0,45	2,22
H ₁₈	0,71	1,40	H ₁₈	0,72	1,39
Pd ₁₉	4,47	0,22	Pd ₁₉	5,68	0,18
Cl ₂₀	3,69	0,27	Cl ₂₀	3,66	0,27
Cl ₂₁	3,69	0,27	Cl ₂₁	3,66	0,27
C ₂₂	0,64	1,55	C ₂₂	0,61	1,64
H ₂₃	0,63	1,58	H ₂₃	0,57	1,77
H ₂₄	0,70	1,43	H ₂₄	0,67	1,49
H ₂₅	0,63	1,58	H ₂₅	0,57	1,77
C ₂₆	0,64	1,55	C ₂₆	0,61	1,64
H ₂₇	0,70	1,43	H ₂₇	0,67	1,49
H ₂₈	0,63	1,58	H ₂₈	0,57	1,77
H ₂₉	0,63	1,58	H ₂₉	0,57	1,77

*:LANL2DZ baz seti; **:Karışık baz seti

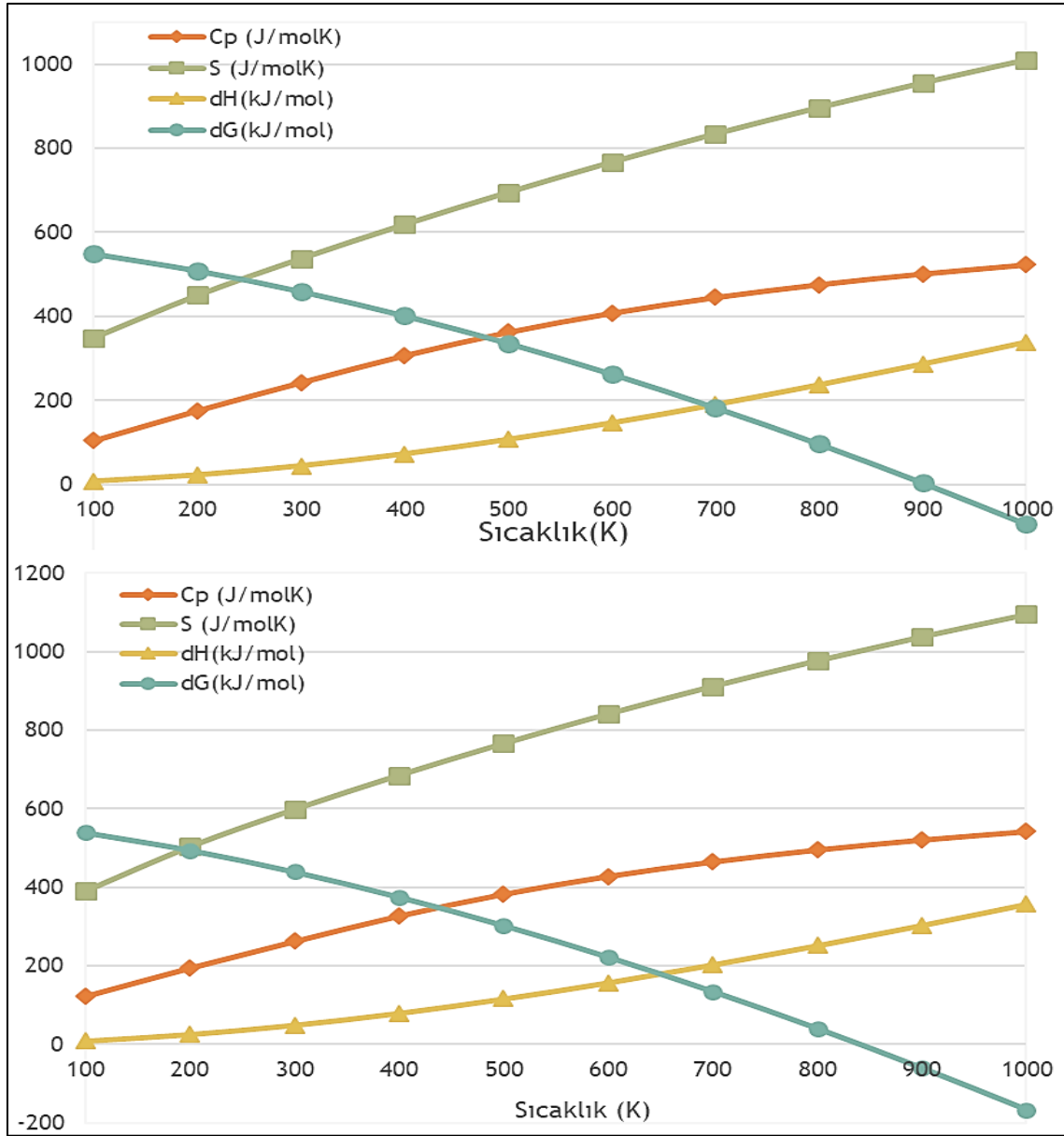
4.2.6. Termodinamik özellikler

Bileşiğin 100 - 1000 Kelvin sıcaklıkları arasındaki termodinamik davranışları incelenmiştir. Tüm parametreler iki temel set içinde hesaplanmıştır. Hesaplamalar gaz fazındaki molekülü içerir ve basınç değiştirilmemiştir. Sıfır noktası olarak tanımlanan ε_{ZPE} her yapı için karakteristik bir değerdir. [PdCl₂(Dmbpy)] bileşiği için bu değer 576,52 kJmol⁻¹'dir. Tüm parametreler Bölüm 4.1.5'de verilen eşitlikler kullanılarak elde edilmiştir. Sıcaklık artışı ile Gibbs serbest enerjisi dışında diğer parametreler beklenildiği gibi artış göstermiştir. Gibbs serbest enerjisi ise artan sıcaklıkla düşüş eğilimindedir. Bu da, sıcaklıkla entropinin arttığının ve molekülün kararlılığının bozulduğunu gösterir. Hesaplanan tüm parametreleri Çizelge 4.12'de ve Şekil 4.17'da verilmektedir.

Çizelge 4.12. [PdCl₂(Dmbpy)] bileşiğine ait teorik termodinamik parametreler

T(K) LANL2DZ	C _p (J/mol K)	S _m (J/mol K)	ΔH _m (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ε _{ZPE} (kJ/mol)
100	104,52	349,05	6,94	548,57	576,52
200	175,94	450,01	21,91	508,48	576,52
300	242,78	537,35	43,68	459,07	576,52
400	306,81	618,50	72,04	401,28	576,52
500	362,26	694,97	106,41	335,61	576,52
600	407,86	766,70	145,83	262,54	576,52
700	445,03	833,74	189,36	182,53	576,52
800	475,62	896,34	236,28	96,05	576,52
900	501,10	954,86	285,98	3,52	576,52
1000	522,55	1009,67	338,03	-94,67	576,52
Karışık					
100	122,5	389,5	8,5	539,2	569,6
200	194,6	503,1	25,3	494,3	569,6
300	262,4	598,2	49,0	439,2	569,6
400	326,9	685,1	79,3	375,0	569,6
500	382,4	766,0	115,7	302,5	569,6
600	427,8	841,4	157,1	222,1	569,6
700	464,7	911,5	202,6	134,5	569,6
800	495,1	976,7	251,5	40,1	569,6
900	520,3	1037,5	303,2	-60,6	569,6
1000	541,6	1094,3	357,1	-167,1	569,6

J: Joule; K: Kelvin; m:molar; C_p: Isı kapasitesi; S_m: Entropi; ΔH_m: Entalpi değişimi ΔG: Gibbs serbest enerjisi; ε_{ZPE}: Sıfır nokta enerjisi



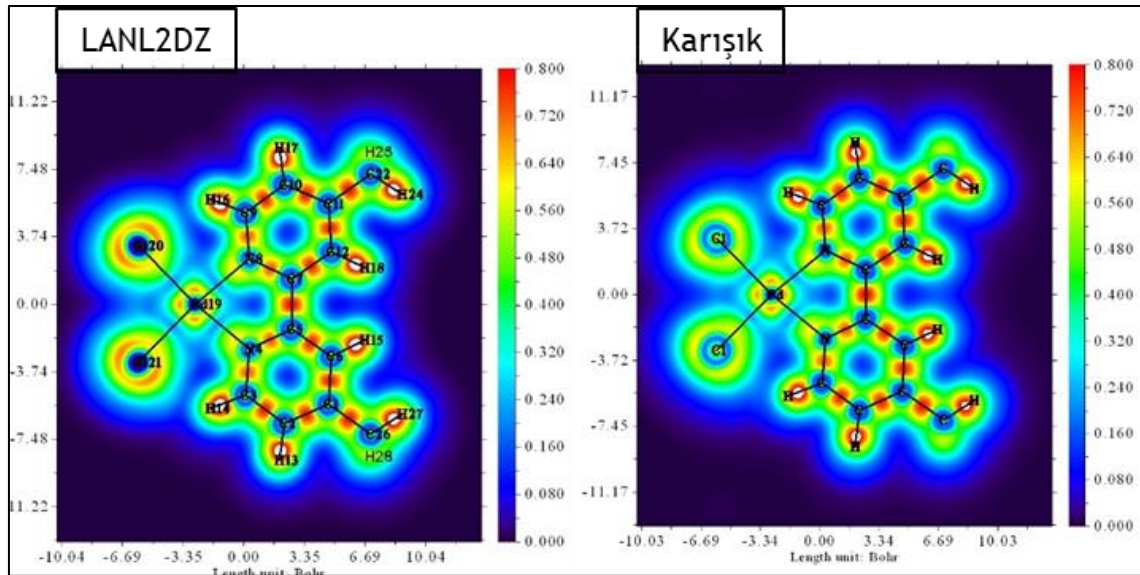
Şekil 4.17. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmbpy})]$ bileşiğine ait 100 - 1000 K sıcaklık değerleri arasında değişen termodinamik parametreler

4.2.7. Elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) ve lokalize yörünge bulucu (LOL) analizi

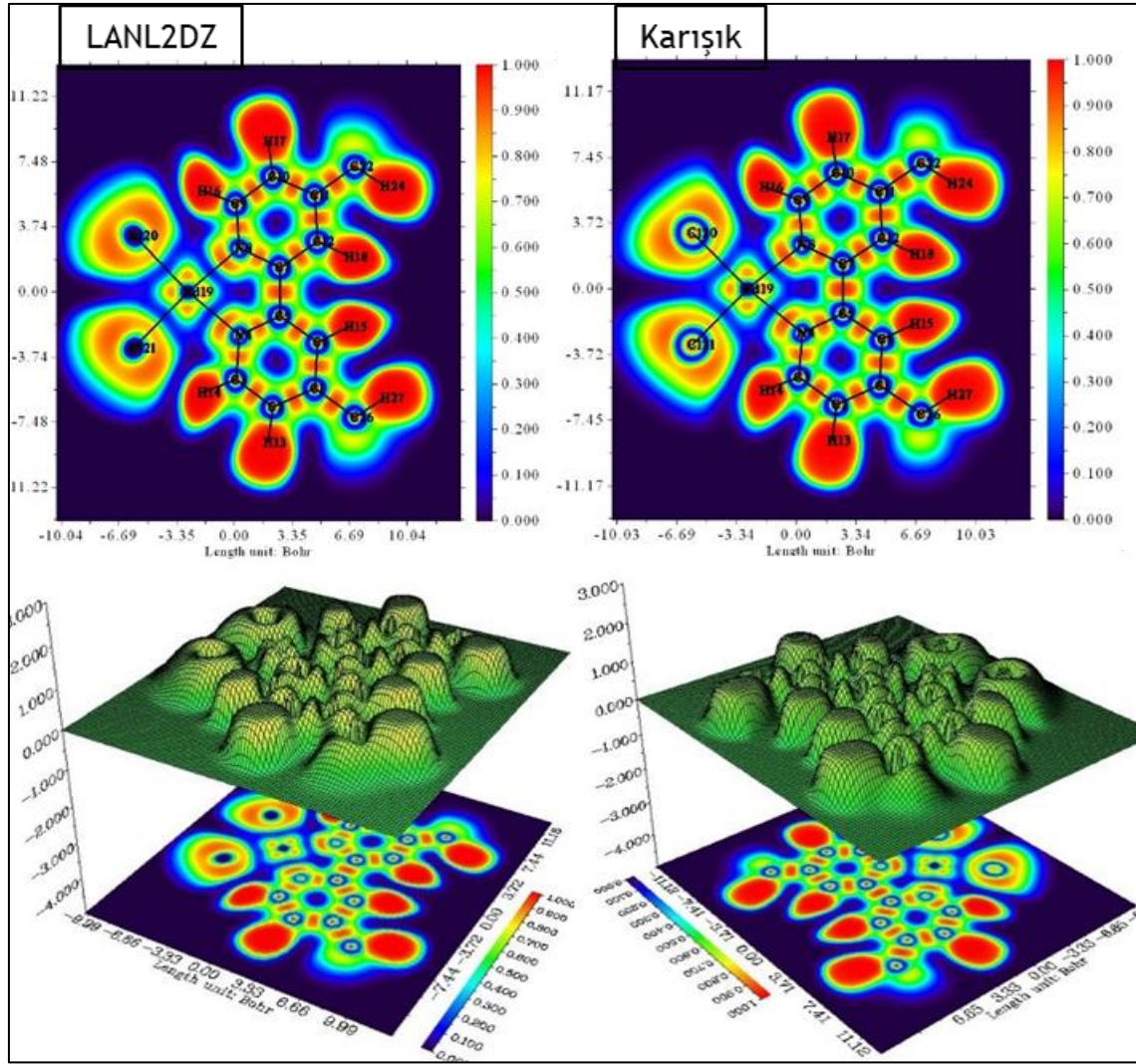
Elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) ve lokalize yörünge orbital (LOL) topolojik araştırmasının, çok çeşitli bağlanma modellerini analiz etmek için oldukça faydalı olduğu bilinmektedir. Moleküler yüzeylerde atomik kabuk yapısını, kimyasal bağ sınıflandırmasını ve yük kayması bağ doğrulamasını göstermek için kullanılan popüler bir yöntemdir. Moleküler yapıdaki her atomun elektron dağılımı bir kabartma harita ile temsil edilir. Bu bulgularla bir moleküler yapının yüzeyindeki elektron çiftini belirlemek oldukça basit hale

gelmektedir. Her ikisi de kinetik enerji yoğunluğuna dayandığından, ELF ve LOL karşılaştırılabilir bir kimyasal hesaplama değildir. LOL sadece lokalize orbitallerin gradyanını gösterir ve lokalize orbitaller üst üste geldiğinde kullanılır, ELF ise elektron çiftinin yoğunluğu ile ilgilidir (Fuentealba ve diğerleri, 2007; Steinmann ve diğerleri, 2011). Tüm analizler için multiwfn programı kullanılmıştır (Lu ve Chen, 2012).

[PdCl₂(Dmbpy)] bileşiğinin elektron yoğunluğu yük dağılımına göre oluşturulan ELF ve LOL renk haritaları Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'de sunulmaktadır. İki boyutlu ELF haritasında bileşik yoğunluk değeri 0 ile 1 arasında ölçeklendirilir. Buna göre 0,9 – 1 aralığı en yüksek lokalize elektron bölgesini temsil eder. Haritada da görüldüğü gibi metil grubunda ve bipiridin halkasında yer alan H atomları ve piridin halkasındaki C atomlarının arasında kalan bölge, her iki temel sette de, kırmızı ile temsil edilmektedir. Mavi ile temsil edilen bölgeler ise, Pd, Cl, C ve N atomlarının etrafındaki delokalize elektron bulutunu göstermektedir. LOL haritasındaki dağılım da ELF ile benzerlik göstermektedir. Sonuç olarak yapı için karşılaştırılan elektron yoğunluğu ve orbital analizi sonuçları benzerdir. Ayrıca elde edilen verilerin ayrıca bileşiğin MEP, yük ve Fukui fonksiyonları analizleri ile de uyumlu olduğu görülmüştür. ELF ve LOL analizi, elektron yoğunluğunun dağılımını verdiği için yük bağlanma analizi daha kolay görselleştirilir ve anlaşılabilir.



Şekil 4.18. [PdCl₂(Dmbpy)] bileşiğinin LOL analizine ait harita görüntüsü



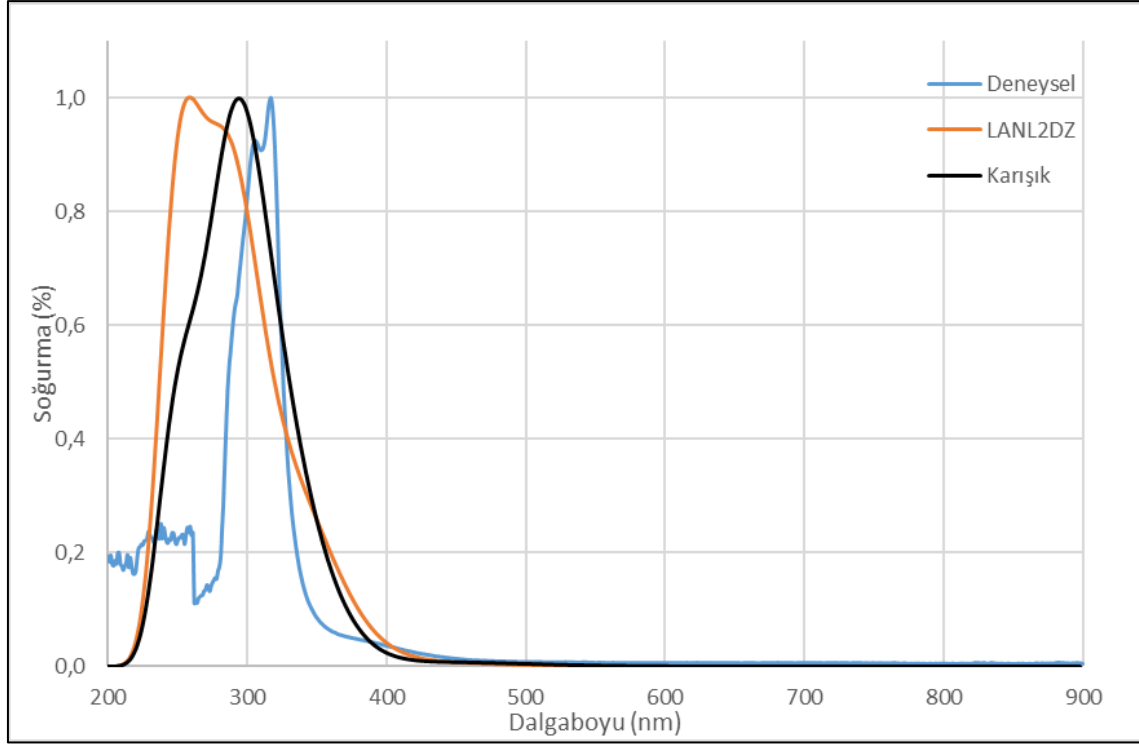
Şekil 4.19. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmbpy})]$ bileşiğinin ELF analizine ait iki ve üç boyutlu harita görüntüleri

4.2.8. UV-Vis spektrum analizi

$[\text{PdCl}_2(\text{Dmbpy})]$ bileşiğinin UV-Vis spektrumları TD-DFT/B3LYP teori ve fonksiyoneli kullanılarak iki temel sette, DMSO ortamında belirlenmiştir. Spektrumlar, 200-900 nm aralığında DMSO çözücü kullanılarak deneysel olarak kaydedilmiştir. Deneysel ve teorik spektrumlar Şekil 4.20'de gösterilmiştir.

Hesaplanan ve deneysel spektrumlardan yapının soğurma maksimum dalga boyları (λ_{max}) elde edildi. Bileşiğin teorik UV-Vis spektrumlarında üç ana soğurma bandı belirlenmiştir. Teorik olarak hesaplanan iki ayrı spektrum da birbirlerine çok yakın olduğu için analiz, karışık set verileri üzerinden yapılmıştır. Deneysel spektrumda gözlenen pik değerleri 306 ve 318 nm'de, teorik spektrumda ise 269 ve 296 nm'de gözlenmiştir. Geçiş bandlarına

karşılık gelen enerji değerleri ise deneysel için 4,06 ve 3,90 eV'tur. Hesaplanan enerji değerleri sırasıyla 4,61 ve 4,19 eV'tur. 269 nm'de gözlenen band değerinde $f = 0,0914$ 'dir ve en yüksek katkı HOMO $\rightarrow$ LUMO₊₂ geçişinden gelmektedir. 296 nm'de değerinde osilatör kuvveti $f = 0,3094$ ve en yüksek katkı veren geçiş ise HOMO₋₄ $\rightarrow$ LUMO₊₁ 'dir.



Şekil 4.20. [PdCl₂(Dmbpy)] bileşiğinin deneysel ve teorik UV-Vis spektrumları

4.3. 4,4'-Dimetoksi-2,2'-Bipiridin – Paladyum Klorür Bileşiği

Paladyum klorür (PdCl₂) ve 4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridin (dmobpy) tozları Sigma-Aldrich'ten alınmıştır ve saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Paladyum klorür (1 mmol) ve Dmobpy (1 mmol), farklı erlenlerde etanol içinde ~50°C'de çözünmüştür. Tam bir çözünme sağlandıktan sonra çözeltiler karıştırılıp, ~50°C'de etanol de kaynatılmadan 3 saat boyunca karıştırılmıştır. Sonra karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış, soğuduktan sonra süzülerek koyu renkli toz numune ayrıştırılmıştır. Çözelti önce ethanol sonra da ether ile yıkanarak tekrar oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

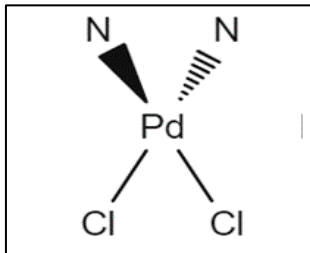
Bileşik yapısının FT-IR ölçümü Bruker Vertex 80 spektrometresi kullanılarak 4000-500 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir. Bileşikteki element oranlarını belirlemek için

yapılan elemental analiz (CHNS) ölçümleri LECO CHNS-932 Elemental Analiz (EAC) cihazı ile kaydedilmiştir. Analiz sonucu elde edilen ve hesaplanan C, H, ve N oranları şöyledir:

Teorik: C, %36,6; H, %2,03; N, %7,1.

Deneysel: C, %34,1; H, %2,38; N, %6,3.

Deneysel oranlara en yakın sonucu veren olası yapı Şekil 4.21’de ki gibi oluşturulmuştur. Belirlenen moleküler yapı Gauss View 09 programı yardımıyla modellenerek DFT yöntemiyle optimize edilmiş ve teorik titreşimsel, elektronik, termodinamik ve kuantum kimyasal özellikleri araştırılmıştır. İnceleme için iki farklı temel set kullanılmıştır. İlk olarak tüm atomlar için LANL2DZ temel seti, ikinci olarak ise paladyum atomu için LANL2DZ kalan tüm atomlar için de 6-311++G(d,p) temel seti tanımlanmıştır. Tüm çalışmalar bu iki set için yapılmış ve karşılaştırılmıştır.

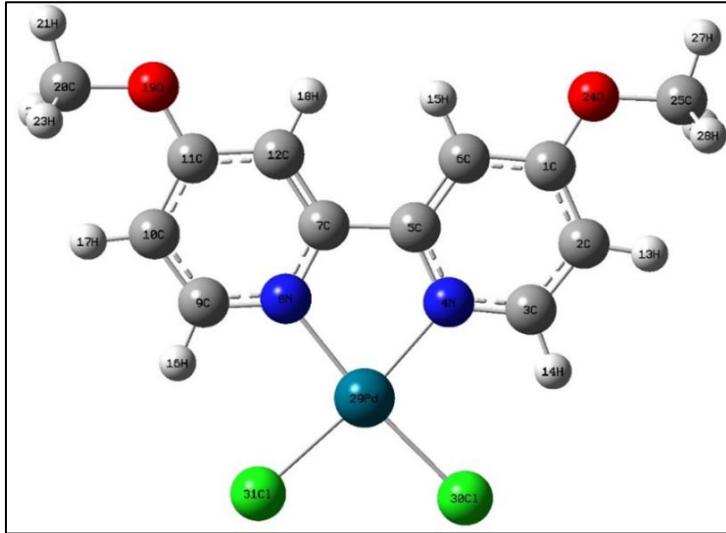


Şekil 4.21. Olası Paladyum bileşiğinin şematik görünümü (N[^]N: 4,4’-dimetoksi-2,2’-bipiridin)

4.3.1. Geometrik optimizasyon

Tez çalışması kapsamında, [PdCl₂(Dmobpy)] bileşiğinin teorik özelliklerinin hesaplanması için, öncelikle yapı optimize edilerek, en düşük enerjiye sahip geometri bulunmuştur. Optimizasyon DFT/B3LYP teori ve fonksiyoneli kullanılarak iki temel set için yapılmıştır. İlk önce tüm yapı LANL2DZ temel seti ile ikinci olarak ise hem LANL2DZ hem de karışık setleri birlikte kullanılmıştır. Optimize yapıya ait görünüm Şekil 4.22’de, bağ uzunlukları ve bağ açıları da Çizelge 4.13’te sunulmuştur.

Bileşiğin literatürde kristal verileri olmadığından deneysel değerlerle karşılaştırılma yapılamamıştır. Ancak bileşikteki ligand molekülünün kristal verileri literatürde vardır (Kusano ve diğerleri, 2015). Bu değerler ile karşılaştırıldığında piridin halkasındaki atomlarla uyumun olduğu saptanmıştır. C-C, C-N, C-H ve C-O uzunluklarının teorik deneysel değerleri arasında ($\sim 0,005$ Å) ise çok küçük farklar gözlenmiştir. Uyumun bağ açılarında da olduğu belirlenmiştir. Literatürde yer alan benzer bir yapıya sahip kristal trans-di-chloridobis(2-methyl-aniline- κ N)palladium(II) yapısına ait X-Ray verileriyle Pd-Cl ve Pd-N değerleri karşılaştırıldı. Literatürdeki Pd-Cl bağ uzunluğu 2,30 Å iken teorik değerler 2,38* Å ve 2,33** Å dır. Pd-N bağının XRD değeri 2,063 Å, teorik değerler ise 2,07* Å ve 2,09** Å dır.



Şekil 4.22. $[PdCl_2(Dmobpy)]$ yapısının optimize edilmiş en düşük enerji değerindeki gösterimi

Çizelge 4.13. $[PdCl_2(Dmobpy)]$ molekülüne ait, iki temel set ile hesaplanmış, bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunluğu(Å)			Bağ Açısı(°)					
Atom	*	**	Atom	*	**	Atom	*	**
C ₁ -C ₂	1,41	1,40	C ₂ -C ₁ -C ₆	119,1	118,6	C ₇ -C ₁₂ -C ₁₁	119,4	119,7
C ₁ -C ₆	1,41	1,40	C ₂ -C ₁ -O ₂₄	125,1	125,3	C ₇ -C ₁₂ -H ₁₈	122,0	121,9
C ₁ -O ₂₄	1,38	1,35	C ₆ -C ₁ -O ₂₄	115,8	116,1	C ₁₁ -C ₁₂ -H ₁₈	118,5	118,5
C ₂ -C ₃	1,40	1,39	C ₁ -C ₂ -C ₃	118,6	118,5	C ₁₁ -O ₁₉ -C ₂₀	119,3	118,9
C ₂ -H ₁₃	1,08	1,08	C ₁ -C ₂ -H ₁₃	122,4	122,5	O ₁₉ -C ₂₀ -H ₂₁	105,0	105,5
C ₃ -N ₄	1,35	1,34	C ₃ -C ₂ -H ₁₃	119,0	119,0	O ₁₉ -C ₂₀ -H ₂₂	110,8	111,0
C ₃ -H ₁₄	1,09	1,08	C ₂ -C ₃ -N ₄	122,2	122,9	O ₁₉ -C ₂₀ -H ₂₃	110,8	111,0
N ₄ -C ₅	1,38	1,36	C ₂ -C ₃ -H ₁₄	122,5	122,1	H ₂₁ -C ₂₀ -H ₂₂	110,0	109,6
N ₄ -Pd ₂₉	2,07	2,09	N ₄ -C ₃ -H ₁₄	115,3	115,0	H ₂₁ -C ₂₀ -H ₂₃	110,0	109,6

Çizelge 4.13. (devam) $[PdCl_2(Dmobbpy)]$ molekülüne ait, iki temel set ile hesaplanmış, bağ uzunlukları ve bağ açıları

C ₅ -C ₆	1,40	1,39	C ₃ -N ₄ -C ₅	119,7	119,3	H ₂₂ -C ₂₀ -H ₂₃	110,3	110,1
C ₅ -C ₇	1,48	1,48	C ₃ -N ₄ -Pd ₂₉	114,9	125,4	C ₁ -O ₂₄ -C ₂₅	119,3	118,9
C ₆ -H ₁₅	1,08	1,08	C ₅ -N ₄ -Pd ₂₉	114,9	115,4	O ₂₄ -C ₂₅ -H ₂₆	110,8	111,0
C ₇ -N ₈	1,38	1,36	N ₄ -C ₅ -C ₆	120,9	121,1	O ₂₄ -C ₂₅ -H ₂₇	105,0	105,5
C ₇ -C ₁₂	1,40	1,39	N ₄ -C ₅ -C ₇	115,2	115,4	O ₂₄ -C ₂₅ -H ₂₈	110,8	111,0
N ₈ -C ₉	1,35	1,34	C ₆ -C ₅ -C ₇	123,9	123,5	H ₂₆ -C ₂₅ -H ₂₇	110,0	109,6
N ₈ -Pd ₂₉	2,07	2,09	C ₁ -C ₆ -C ₅	119,4	119,7	H ₂₆ -C ₂₅ -H ₂₈	110,3	110,1
C ₉ -C ₁₀	1,40	1,39	C ₁ -C ₆ -H ₁₅	118,5	118,5	H ₂₇ -C ₂₅ -H ₂₈	110,0	109,6
C ₉ -H ₁₆	1,09	1,08	C ₅ -C ₆ -H ₁₅	122,0	121,9	N ₄ -Pd ₂₉ -N ₈	79,8	78,7
C ₁₀ -C ₁₁	1,41	1,40	C ₅ -C ₇ -N ₈	115,2	115,4	N ₄ -Pd ₂₉ -Cl ₃₀	93,8	94,6
C ₁₀ -H ₁₇	1,08	1,08	C ₅ -C ₇ -C ₁₂	123,9	123,5	N ₈ -Pd ₂₉ -Cl ₃₁	93,8	94,6
C ₁₁ -C ₁₂	1,41	1,40	N ₈ -C ₇ -C ₁₂	120,9	121,1	Cl ₃₀ -Pd ₂₉ -Cl ₃₁	92,6	92,1
C ₁₁ -O ₁₉	1,38	1,35	C ₇ -N ₈ -C ₉	119,7	119,3			
C ₁₂ -H ₁₈	1,08	1,08	C ₇ -N ₈ -Pd ₂₉	114,9	115,3			
O ₁₉ -C ₂₀	1,47	1,43	C ₉ -N ₈ -Pd ₂₉	125,3	125,4			
C ₂₀ -H ₂₁	1,09	1,09	N ₈ -C ₉ -C ₁₀	122,2	122,9			
C ₂₀ -H ₂₂	1,10	1,09	N ₈ -C ₉ -H ₁₆	115,3	115,0			
C ₂₀ -H ₂₃	1,10	1,09	C ₁₀ -C ₉ -H ₁₆	122,5	122,1			
O ₂₄ -C ₂₅	1,47	1,43	C ₉ -C ₁₀ -C ₁₁	118,6	118,5			
C ₂₅ -H ₂₆	1,10	1,09	C ₉ -C ₁₀ -H ₁₇	119,0	119,0			
C ₂₅ -H ₂₇	1,09	1,09	C ₁₁ -C ₁₀ -H ₁₇	122,4	122,5			
C ₂₅ -H ₂₈	1,10	1,09	C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂	119,1	118,6			
Pd ₂₉ -Cl ₃₀	2,38	2,33	C ₁₀ -C ₁₁ -O ₁₉	125,1	125,3			
Pd ₂₉ -Cl ₃₁	2,38	2,33	C ₁₂ -C ₁₁ -O ₁₉	115,8	116,1			
RMSD	0,02		RMSD	1,5				

*:LANL2DZ; **:Karışık; Å: Angstrom; °:Derece; RMSD: Ortalama Karekök Sapma

4.3.2. Titreşimsel analiz

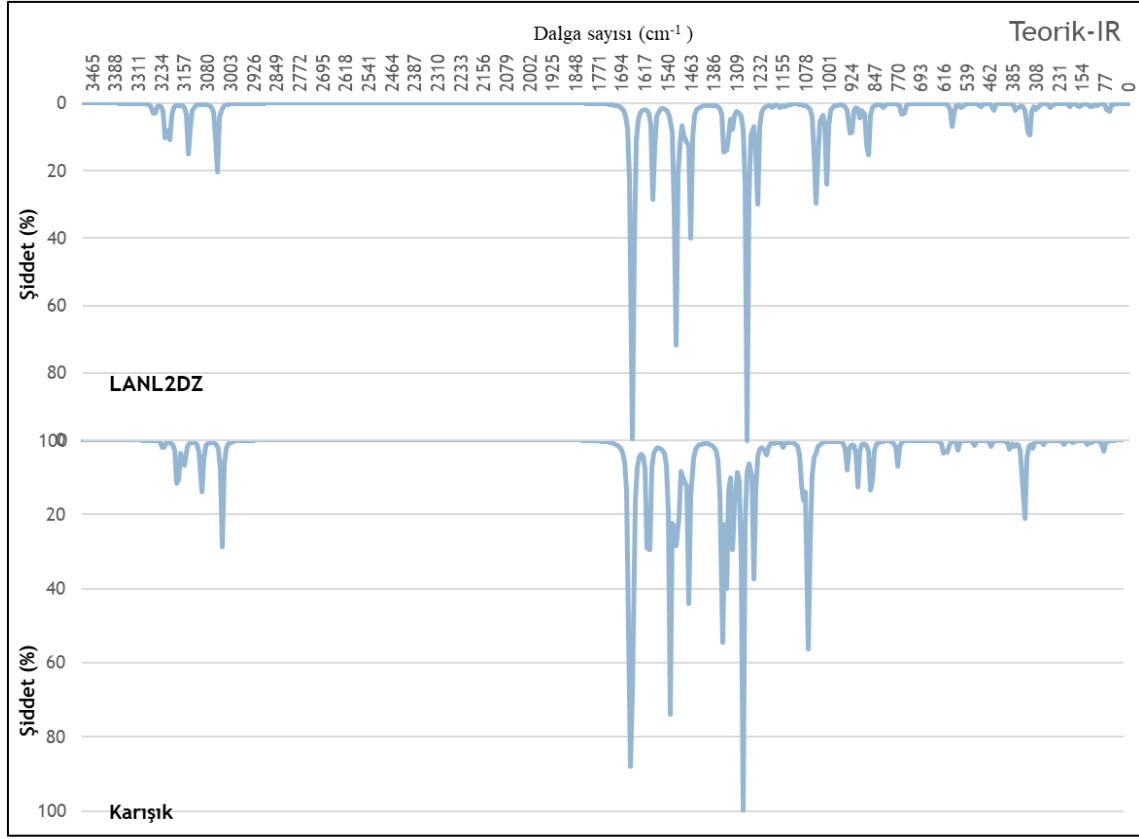
$[PdCl_2(Dmobbpy)]$ bileşiğine ait Teorik IR ve Raman titreşimleri hesaplanmıştır. Numuneye ait FT-IR ölçümü de alınarak teorik spektrumlarla karşılaştırılmıştır. Bileşiğin titreşim modları her iki baz seti için de elde edilmiştir. Toplam enerji dağılımı (TED) analizi hesaplanan normal modlar üzerinden değerlendirilmiştir. Tüm spektrumlar Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te, spektrumlara ait değerlerin bazıları Çizelge 4.14'da ve tümü Ek 1.1'de verilmiştir.

Dmobbpy yapısının titreşimsel analizi detaylı olarak Bölüm 4.1.2.'de verilmiş olup ve ligand yapısından kaynaklanan bu titreşimler, bileşik yapısı incelendiğinde temel titreşimler olarak elde edilmiştir.

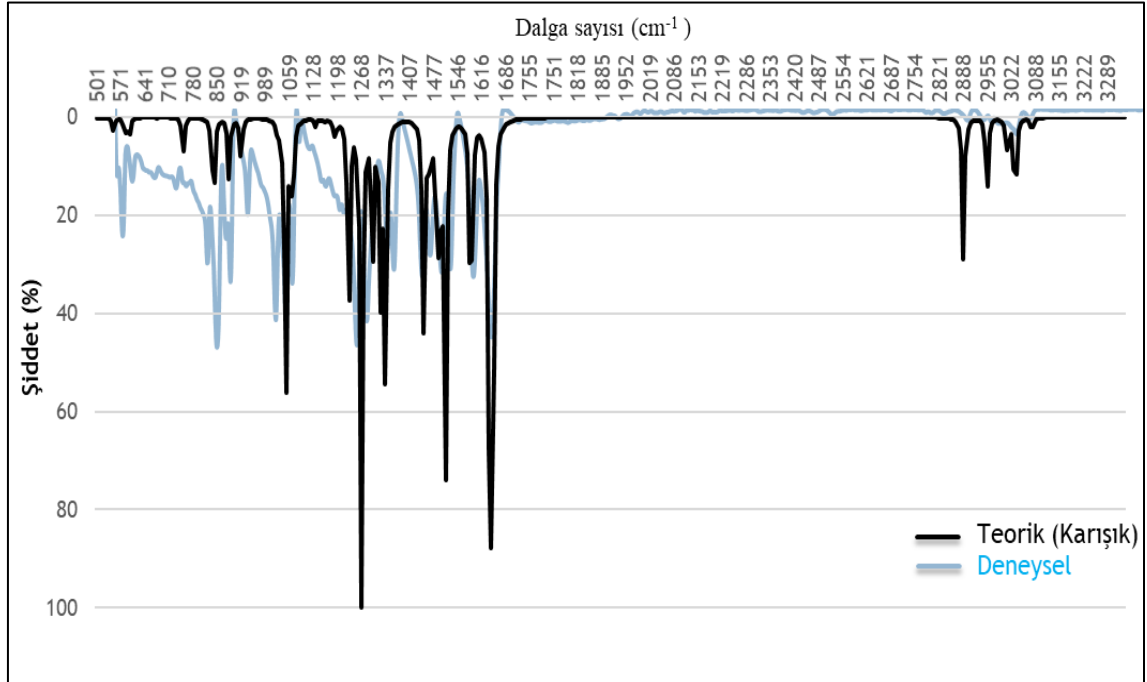
Kısaca aromatik moleküllerin spektrumlarında C-C ve C=C gerilme titreşimleri çok önemlidir ve bu titreşimler genellikle 1200-1650 cm^{-1} aralığında gözlenir (Alp ve diğerleri,

2022; Ravindranath ve Reddy, 2020). 2800-3100 cm^{-1} aralığındaki =C-H, -C-H gerilme titreşimleri piridin ve türevlerinin spektrumlarında da görülür (Boukabcha ve diğerleri, 2019). Heterosiklik bileşiklerin N-H gerilme titreşimleri, 3500-3000 cm^{-1} bölgesinde; düzlem içi ve düzlem dışı C-H bükülme titreşimleri genellikle sırasıyla 1000-1300 cm^{-1} ve 700-1000 cm^{-1} arasındaki bölgelerde beklenir (Gerasimova ve Katsyuba, 2013). C=N gerilme titreşimi ise 1600 cm^{-1} civarında gözlenir. C-O gerilme pikleri, incelenen bileşik yapısında sırasıyla 873, 1029, 1047, 1228 cm^{-1} de, FT-IR spektrumunda gözlenmiştir. Teorik spektrumda, 2-bromo-6-metoksinaftalin molekülünün metoksi kısmı için hesaplanan C-O gerilimine ait pikler 812, 1026, 1039, 1227 ve 1295 cm^{-1} 'de (Saji ve diğerleri, 2021) tespit edilmiştir. Deneysel olarak gözlenen 555, 660 ve 720 cm^{-1} değerleri C-C bükülme ve burulma titreşimlerine aittir. 720, 749, 809 cm^{-1} frekansları ise CNC atomlarına ait bükülme ve torsiyon titreşimleri olarak işaretlenmiştir.

Bileşik yapısında bulunan Pd-N bağlarına ait teorik gerilme titreşimleri 189 ve 208 cm^{-1} de, Pd-Cl titreşimleri ise 319 ve 320 cm^{-1} olarak verilmiştir. Cl-Pd-Cl bükülme titreşimi 115 ve 147 cm^{-1} değerinde hesaplanmıştır. 115 ve 208 cm^{-1} 'de Pd-N-C bükülme titreşimleri verilmiştir. Cl, Pd ve N atom arasındaki torsiyon titreşimlerinin de 30-200 cm^{-1} aralığında titreşimlere katkı verdiği bilinir. Bu frekans değerleri literatürdeki benzer Paladyum katkılı bileşikler için incelendiğinde uyum içinde olduğu belirlenmiştir (Abdel Ghani ve Mansour, 2011; Eryürek ve diğerleri, 2013; Majeed ve diğerleri, 2021).



Şekil 4.23. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmobpy})]$ bileşiğine ait, LANL2DZ ve Karışık baz setlerinden elde edilen IR spektrumları



Şekil 4.24. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmobpy})]$ bileşiğine ait deneysel FT-IR spektrumu ve Karışık baz setine ait IR spektrumu

Çizelge 4.14. [PdCl₂(Dmobpy)] bileşiğinin karışık baz seti ile gözlenen ve hesaplanan titreşim modları, dalgasayısı değerleri ve TED analizi

Mod	Dalga sayısı**	Dalga sayısı***	I _{IR} **	FT-IR	TED
υ1	35	34	0,0		$10\Gamma_{COCC} + 19\Gamma_{CINClPd} + 24\Gamma_{CINNPd}$
υ4	82	79	0,0		$10\Gamma_{COCC} + 19\Gamma_{CINClPd} + 24\Gamma_{CINNPd}$
υ5	97	94	0,0		$14\Gamma_{NCCN} + 52\Gamma_{COCC}$
υ8	118	115	0,8		$19\delta_{PdNC} + 54\delta_{ClPdCl}$
υ9	152	147	0,1		$90\delta_{ClPdCl}$
υ10	165	159	0,8		$12\Gamma_{CINNPd} + 15\Gamma_{CINClPd} + 16\Gamma_{COCC} + 17\Gamma_{COCC}$
υ11	195	189	1,1		$14\upsilon_{PdN} + 38\delta_{ClPdN}$
υ13	216	208	0,0		$37\upsilon_{PdNl} + 15\delta_{PdNC}$
υ20	330	319	8,3		$39\upsilon_{PdCl} + 39\upsilon_{PdCl}$
υ21	331	320	16,8		$74\upsilon_{PdCl}$
υ27	553	535	2,5	555vw	$11\delta_{CCC} + 14\delta_{CCC} + 18\delta_{NCC}$
υ28	586	567	2,7		$44\Gamma_{OCCC}$
υ29	593	574	1,3	570w	$13\delta_{OCC} + 12\delta_{COC} + 12\delta_{COC}$
υ31	671	649	0,0	660vw	$20\Gamma_{HCCC} + 22\Gamma_{OCCC} + 22\Gamma_{OCCC}$
υ33	744	720	0,0	720vw	$12\Gamma_{CCCN} + 10\Gamma_{CNCC} + 15\Gamma_{CNCC}$
υ35	776	751	0,0	749vw	$16\Gamma_{CNCC} + 20\Gamma_{HCCN} + 14\Gamma_{HCCC} + 13\Gamma_{NCCN} + 17\Gamma_{CNCC}$
υ36	842	814	2,2	809w	$13\delta_{CNC} + 12\delta_{CNC}$
υ39	886	857	0,0		$37\Gamma_{HCCC} + 38\Gamma_{HCCN}$
υ40	890	860	12,2	861w	$37\Gamma_{HCCC} + 38\Gamma_{HCCN}$
υ41	925	894	7,5	873w	$32\upsilon_{OC}$
υ42	1017	983	0,0	921w	$62\Gamma_{HCCC}$
υ45	1041	1007	2,9	1000w	$41\delta_{CCN}$
υ46	1055	1020	65,3	1029vw	$28\upsilon_{OC} + 28\upsilon_{OC}$
υ47	1073	1038	14,7	1047w	$46\upsilon_{OC}$
υ48	1079	1043	3,4	1066vw	$10\upsilon_{NC} + 35\delta_{HCC}$
υ52	1167	1129	0,5		$18\Gamma_{HCOc} + 19\Gamma_{HCOc}$
υ53	1195	1156	3,2	1141vw	$26\Gamma_{HCOc} + 26\Gamma_{HCOc}$
υ54	1205	1165	1,1	1180w	$30\Gamma_{HCOc} + 30\Gamma_{HCOc}$
υ56	1275	1233	100,0	1228m	$10\upsilon_{OC} + 10\upsilon_{OC}$
υ57	1306	1263	4,4	1256m	$10\upsilon_{CC} + 28\upsilon_{CC}$
υ58	1307	1264	28,7		$16\upsilon_{NC} + 16\upsilon_{NC}$
υ60	1330	1286	33,1		$16\delta_{HCC} + 16\delta_{HCC}$
υ61	1344	1300	49,1	1314w	$22\upsilon_{OC}$
υ62	1455	1407	43,5	1411w	$24\delta_{HCH}$
υ63	1465	1416	0,9		$12\upsilon_{CC} + 10\delta_{HCC}$
υ64	1473	1425	10,6		$22\delta_{HCH} + 10\delta_{HCH} + 10\delta_{HCH}$
υ65	1491	1442	10,6	1434w	$44\delta_{HCH}$
υ69	1501	1452	19,3		$24\delta_{HCH} + 24\delta_{HCH}$
υ70	1516	1466	0,5		$23\upsilon_{CC} + 22\delta_{CCH}$
υ71	1519	1469	68,8	1466w	
υ72	1592	1540	47,8		$39\upsilon_{CC} + 20\upsilon_{NC}$
υ73	1597	1544	0,3	1555w	$18\upsilon_{CC} + 20\upsilon_{CC} + 10\upsilon_{NC} + 10\upsilon_{NC}$
υ76	3024	2925	27,4		$44\upsilon_{CH} + 46\upsilon_{CH}$
υ77	3024	2925	0,6	2942vw	$90\upsilon_{CH}$
υ78	3093	2991	0,0		$50\upsilon_{CH} + 50\upsilon_{CH}$
υ83	3175	3070	16,0	3080vw	$98\upsilon_{CH}$
υ86	3224	3117	0,8		$49\upsilon_{CH} + 49\upsilon_{CH}$
υ87	3225	3119	0,0	3118vw	$92\upsilon_{CH}$

*:LANL2DZ; **:Karışık baz set; vw:çok zayıf; w:zayıf; m:orta; s:kuvvetli; vs:çok kuvvetli

Ölçeklendirilmiş dalga sayıları 1800 cm⁻¹'den küçük (Munshi ve diğerleri, 2020) ve 1800 cm⁻¹ (Merrick ve diğerleri, 2007) üzerindeki dalga boyu için 0,997 ölçekleme faktörleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Bağıl IR değerleri, 100'e eşit en yüksek tepe soğurma ile normalize edildi.

TED dağılımda %10'dan düşük olanlar verilmemiştir.

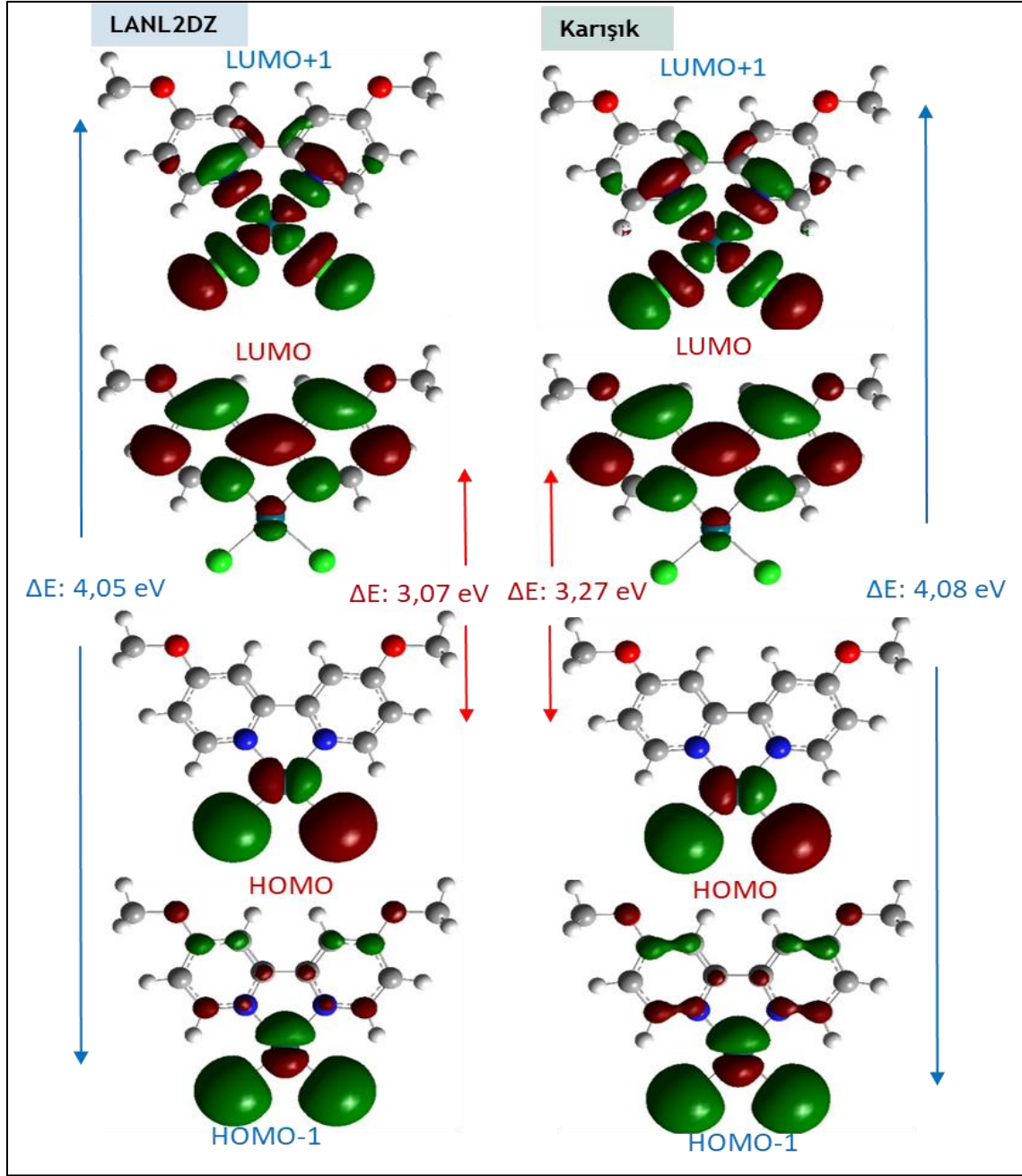
4.3.3. Moleküler orbital analizi

[PdCl₂(Dmcbpy)] bileşiğinin gaz fazındaki moleküler orbital enerjileri B3LYP fonksiyoneli ile iki temel set için de hesaplanmıştır. Hesaplamalara ait değerler ve kimyasal özellik değerleri Çizelge 4.15’de, harita görüntüleri de Şekil 4.25’te verilmiştir.

HOMO dağılımı Pd ve Cl atomları çevresinde iken, LUMO yoğunluğunun Şekil 4.25'te gösterildiği gibi piridin halkalarına dağıldığı görülmektedir. Yapının gaz fazındaki enerji aralık değerleri sırasıyla 3,07*(LANL2DZ)/3,27**(Karışık) eV'tur. Bu verilere göre yapının yarıiletken bir malzeme gibi davranacağı öngörülebilir (Khalifeh, 2020). Bir önceki bölümde incelenen [PdCl₂(Dmcbpy)] bileşiği ile karşılaştırıldığında band aralığı göreceli artmıştır. Bu da yapının diğer bileşikten daha az aktif olduğunun göstergesidir. Moleküler orbital haritaları incelendiğinde Kimyasal özelliklerden; iyonlaşma potansiyeli (I), elektron ilgisi (A), global sertlik (η) gibi değerleri de görece yüksek olduğu için bileşik yapının daha sert olduğunu söylenebilir.

Çizelge 4.15. [PdCl₂(Dmobbpy)] bileşiğinin kimyasal özellik parametreleri

LANL2DZ*			Eg (eV)	I (eV)	A (eV)	η (eV)	χ (eV)	μ (eV)	σ (eV) ⁻¹	ω (eV)
H	-5,90	ΔE_{H-L}	3,07	5,90	2,83	1,53	4,37	-4,37	0,33	6,22
L	-2,83									
H ₋₁	-6,13	$\Delta E_{H-1-L+1}$	4,05	6,13	2,08	2,02	4,10	-4,10	0,25	4,16
L ₊₁	-2,08									
H ₋₂	-6,14	$\Delta E_{H-2-L+2}$	4,19	6,14	1,95	2,10	4,05	-4,05	0,24	3,91
L ₊₂	-1,95									
Karışık**										
H	-6,06	ΔE_{H-L}	3,27	6,06	2,79	1,63	4,43	-4,43	0,31	6,00
L	-2,79									
H ₋₁	-6,28	$\Delta E_{H-1-L+1}$	4,08	6,28	2,20	2,04	4,24	-4,24	0,24	4,41
L ₊₁	-2,20									
H ₋₂	-6,32	$\Delta E_{H-2-L+2}$	4,34	6,32	1,98	2,17	4,15	-4,15	0,23	3,96
L ₊₂	-1,98									

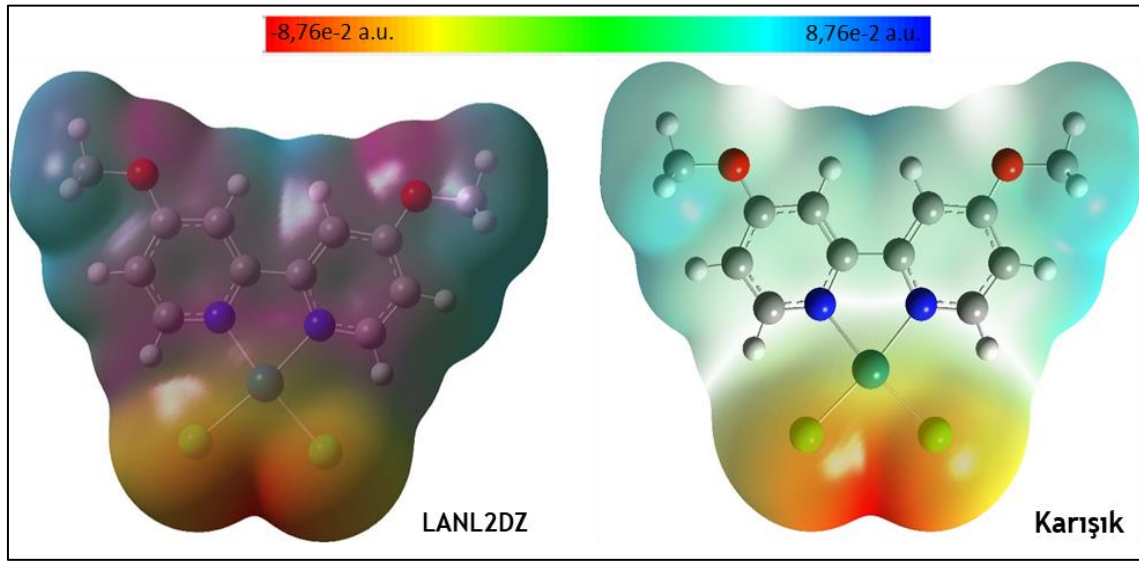


Şekil 4.25. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmobpy})]$ bileşiğine ait HOMO-LUMO gösterimi

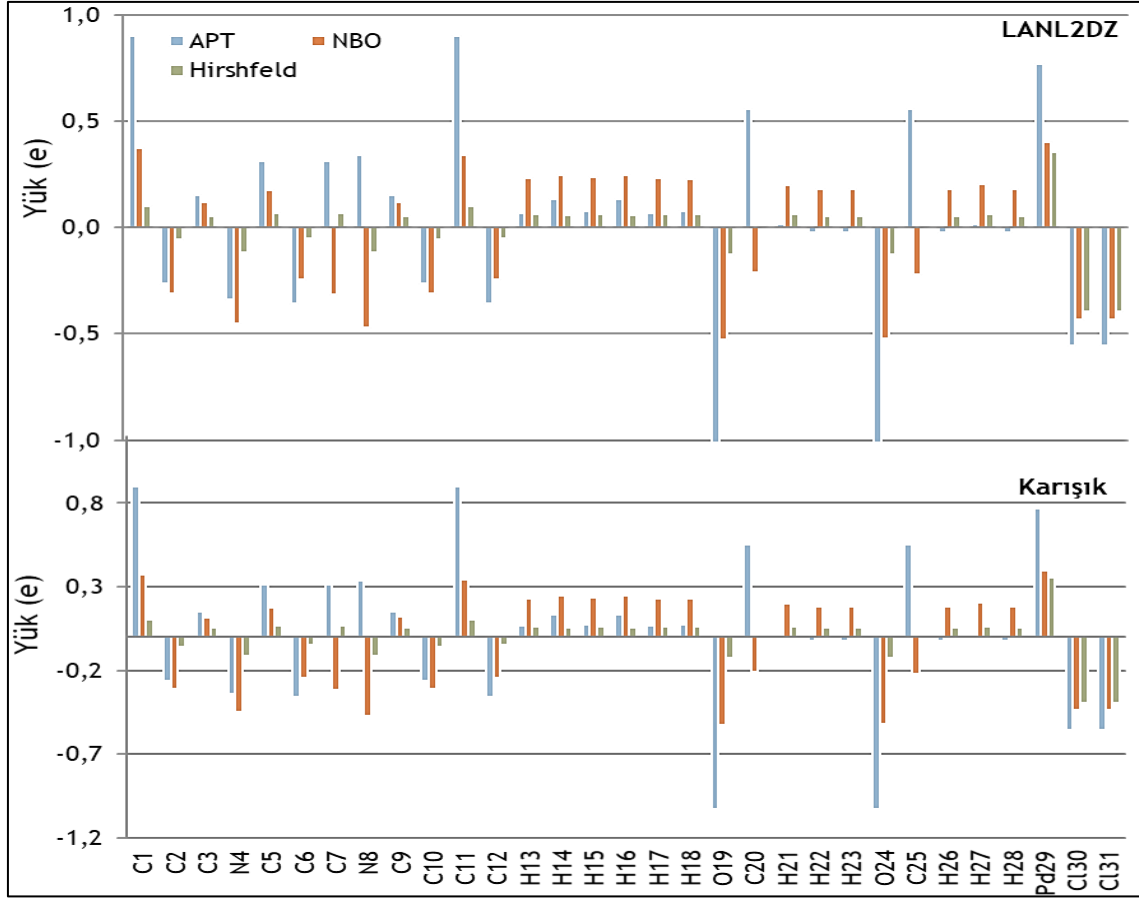
4.3.4 Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey ve yük analizi

$[\text{PdCl}_2(\text{Dmobpy})]$ bileşiği için hesaplanan iki temel sete ait MEP haritaları Şekil 4.26’da verilmiştir. Harita incelendiğinde kırmızı renkli bölge Pd ve Cl atomlarının arasında görülmektedir. Elektrofilik bölge burada bölgede lokalizedir. Bipiridin ve metoksi grubu ise yeşil-mavi bölgede yer almaktadır. Bu bölgedeki atomlar en az elektronegatifliğe sahiptir. Bu durum bir önceki bölümde incelenen moleküler orbital dağılımı ile de benzerdir.

Atomik yük analizi bileşik için aynı yöntem ve temel setler için üç farklı yük değeri için hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Şekil 4.27’de grafiksel gösterim ile verilmiştir. Yük değerleri hem birbirleri ile hem de iki temel set arasında ki değerlerle uyum içindedir. En negatif değere sahip atomlar O atomları olarak hesaplanmıştır. Oksijendeki çiftlenmiş elektronların buna neden olduğu düşünülmektedir. Bir diğer negatif değere sahip atomlar ise Cl atomlarıdır. Bileşiğin negatif yük içeren atomlarının olduğu bölge MEP haritasında da elektronegatif olarak tanımlanan bölge ile aynıdır.



Şekil 4.26. $[PdCl_2(Dmobpy)]$ bileşiğine ait MEP haritaları



Şekil 4.27. [PdCl₂(Dmoppy)] bileşiğine ait iki temel set ve üç farklı (APT, NBO, Hirshfeld) yük değerlerine ait grafikler

4.3.5. Fukui fonksiyon analizi

Bileşik için B3LYP fonksiyoneli kullanılarak iki temel set seviyesinde hesaplanan Hirshfeld yüklerinden elde edilen Fukui fonksiyon değerleri Çizelge 4.16’de verilmektedir. Bağlı elektrofiliği ve nükleofiliği belirlemek için f^+/f^- ve f^-/f^+ oranları hesaplanmıştır. Bu oranlara göre molekülde elektrofilik davranış gösteren atomlar Pd ve Cl atomlarıdır. Geriye kalan tüm atomlar için f^-/f^+ değerleri daha büyük olduğundan nükleofilik özellik gösterecekleri düşünülmektedir. Bu sonuçlar özellikle MEP haritası ile elde edilen elektron yoğunluğu verileri benzerlik göstermektedir.

Çizelge 4.16. [PdCl₂(Dmobpy)] bileşiğinin iki farklı baz setine ait Fukui Fonksiyon değerleri

Atom	f_{+}/f_{-}^{*}	f_{-}/f_{+}^{*}	Atom	f_{+}/f_{-}^{**}	f_{-}/f_{+}^{**}
C ₁	0,51	1,98	C ₁	0,51	1,96
C ₂	0,27	3,68	C ₂	0,17	6,02
C ₃	0,16	6,08	C ₃	0,08	12,61
N ₄	0,08	13,18	N ₄	0,02	49,34
C ₅	0,14	7,33	C ₅	0,15	6,53
C ₆	0,44	2,25	C ₆	0,41	2,41
C ₇	0,14	7,33	C ₇	0,15	6,53
N ₈	0,08	13,18	N ₈	-0,10	-10,24
C ₉	0,16	6,08	C ₉	0,08	12,62
C ₁₀	0,27	3,68	C ₁₀	0,17	6,02
C ₁₁	0,51	1,98	C ₁₁	0,51	1,96
C ₁₂	0,44	2,25	C ₁₂	0,41	2,41
H ₁₃	0,42	2,36	H ₁₃	0,62	1,63
H ₁₄	0,37	2,72	H ₁₄	0,81	1,24
H ₁₅	0,60	1,68	H ₁₅	0,95	1,05
H ₁₆	0,37	2,72	H ₁₆	0,81	1,24
H ₁₇	0,42	2,36	H ₁₇	0,62	1,62
H ₁₈	0,60	1,68	H ₁₈	0,95	1,05
O ₁₉	0,81	1,24	O ₁₉	-0,33	-3,00
C ₂₀	0,62	1,62	C ₂₀	0,40	2,48
H ₂₁	0,67	1,49	H ₂₁	1,19	0,84
H ₂₂	0,58	1,73	H ₂₂	1,15	0,87
H ₂₃	0,58	1,73	H ₂₃	1,15	0,87
O ₂₄	0,81	1,24	O ₂₄	0,03	35,40
C ₂₅	0,62	1,62	C ₂₅	0,40	2,48
H ₂₆	0,58	1,73	H ₂₆	1,15	0,87
H ₂₇	0,67	1,49	H ₂₇	1,19	0,84
H ₂₈	0,58	1,73	H ₂₈	1,15	0,87
Pd ₂₉	2,04	0,49	Pd ₂₉	2,88	0,35
Cl ₃₀	4,61	0,22	Cl ₃₀	4,49	0,22
Cl ₃₁	4,61	0,22	Cl ₃₁	4,49	0,22

*: LANL2DZ; **:Karışık

4.3.6. Termodinamik özellikler

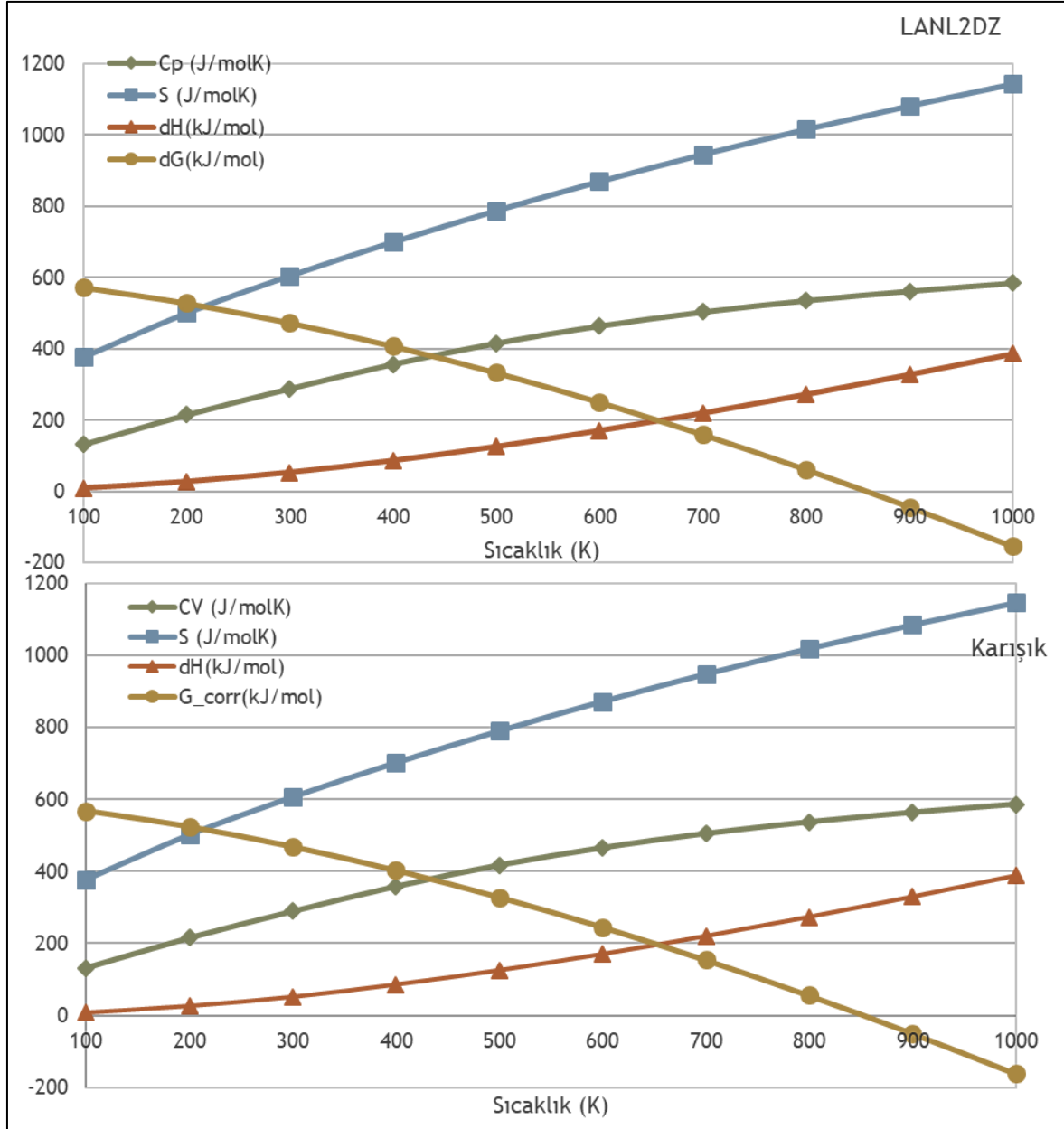
Bileşiğin 100 K ile 1000 K sıcaklıkları arasındaki termodinamik davranışları incelenmiştir. Tüm parametreler B3LYP fonksiyoneli ile iki temel set kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar gaz fazındaki molekülü içerir ve basınç değiştirilmemiştir. Sıfır nokta enerjisi olarak tanımlanan ϵ_{ZPE} her yapı için karakteristik bir değerdir. [PdCl₂(Dmobpy)] bileşiği için bu değer 576,52 kJmol⁻¹'dir. Tüm parametreler, Bölüm 4.1.6'da verilen eşitlikler kullanılarak elde edilmiştir. Sıcaklık artışı ile Gibbs serbest enerjisi dışında, diğer parametreler beklenildiği gibi artış göstermiştir. Gibbs serbest enerjisi ise artan sıcaklıkla

düşüş eğilimindedir. Bu da sıcaklıkla entropinin arttığını ve molekülün kararlılığının bozulduğunun göstergesidir. Bileşiğin 850 K sıcaklık değerinde Gibbs enerji değeri eksi değerlere ulaşmaktadır, yani bu sıcaklıkta yapının kendiliğinden bozunmaya başlayacağı anlaşılmaktadır. Hesaplanan tüm parametreler Çizelge 4.17’de ve Şekil 4.28’de verilmektedir

Çizelge 4.17. [PdCl₂(Dmobpy)] bileşiğinin 100 - 1000 K arasında değişen termodinamik parametrelerinin enerji değerleri

T(K) LANL2DZ	C _p (J/mol K)	S _m (J/mol K)	ΔH _m (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ε _{ZPE} (kJ/mol)
100	104,52	349,05	6,94	548,57	576,52
200	175,94	450,01	21,91	508,48	576,52
300	242,78	537,35	43,68	459,07	576,52
400	306,81	618,50	72,04	401,28	576,52
500	362,26	694,97	106,41	335,61	576,52
600	407,86	766,70	145,83	262,54	576,52
700	445,03	833,74	189,36	182,53	576,52
800	475,62	896,34	236,28	96,05	576,52
900	501,10	954,86	285,98	3,52	576,52
1000	522,55	1009,67	338,03	-94,67	576,52
Karışık					
100	132,22	377,43	8,32	567,68	597,09
200	215,51	501,85	26,75	523,51	597,09
300	288,92	606,56	52,03	468,00	597,08
400	357,76	701,68	86,05	402,58	597,08
500	416,85	789,93	125,70	328,00	597,08
600	465,15	871,87	170,53	244,91	597,08
700	504,34	947,90	220,09	153,94	597,08
800	536,44	1018,52	273,01	55,64	597,08
900	563,06	1084,26	328,86	-49,46	597,08
1000	585,39	1145,65	387,14	-160,92	597,08

J: Joule; K: Kelvin; m:molar; C_p: Isı kapasitesi; S_m: Entropi; ΔH_m: Entalpi değişimi ΔG : Gibbs serbest enerjisi; ε_{ZPE}: Sıfır nokta enerjisi

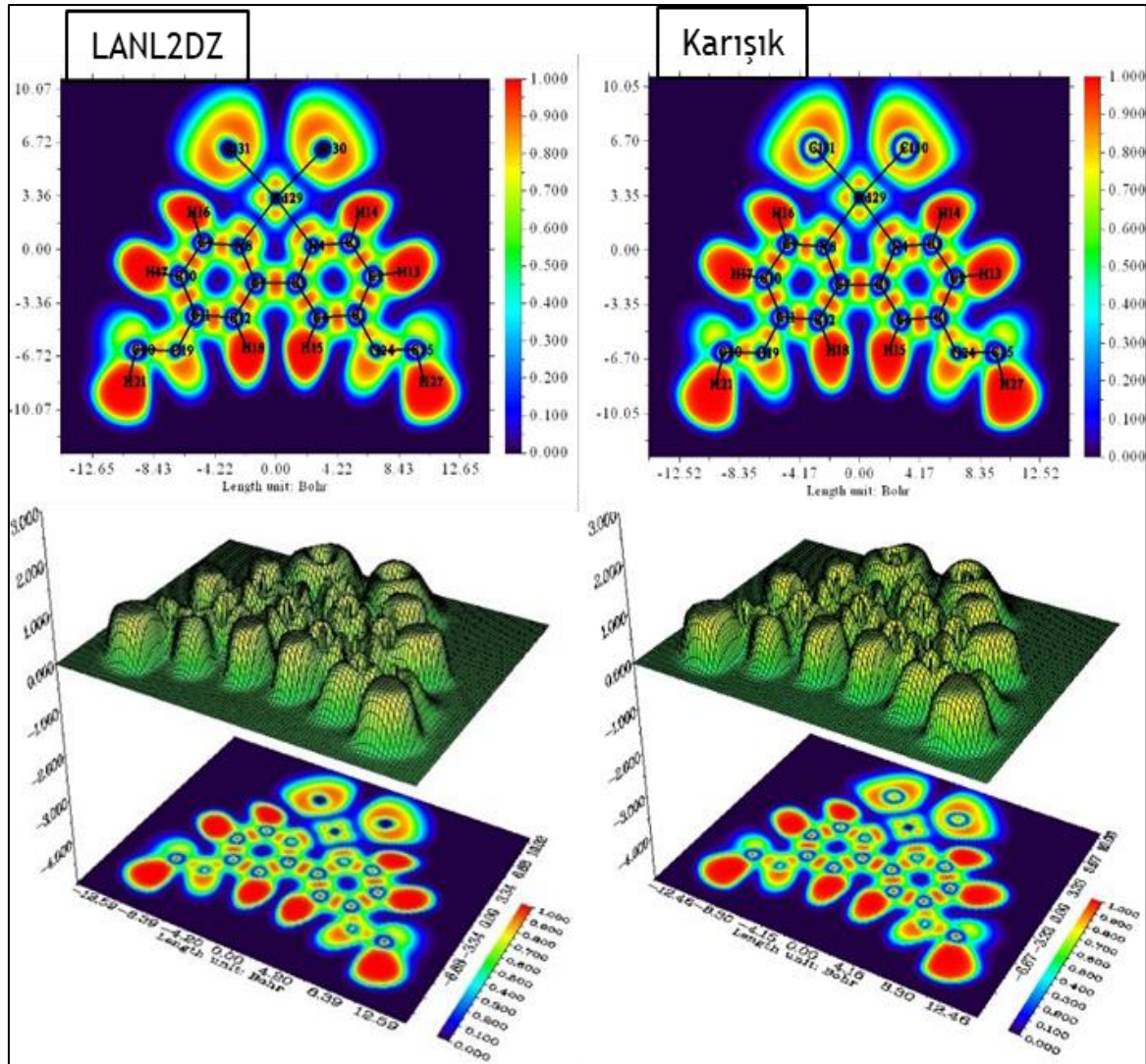


Şekil 4.28. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmoppy})]$ bileşiğine ait 100 - 1000 K sıcaklık değerleri arasında değişen termodinamik parametreler

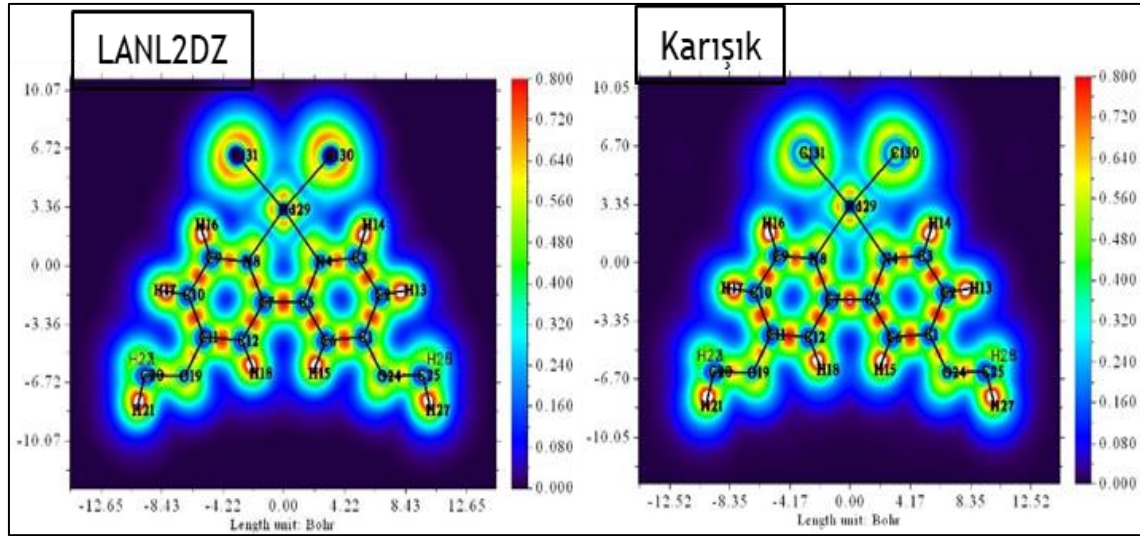
4.3.7. Elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) ve lokalize yörünge bulucu (LOL) analizi

Elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) ve lokalize yörünge bulucu (LOL) topolojik analizler için multiwfn programı kullanılmıştır (Lu ve Chen, 2012). Analiz için B3LYP fonksiyoneli ve iki temel set ile hesaplanan atomik yük değerleri kullanılmıştır.

[PdCl₂(Dmobpy)] bileşiğinin oluşturulan ELF ve LOL renk haritaları Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da sunulmaktadır. İki boyutlu ELF haritasında bileşik yoğunluk değeri 0 ile 1 arasında ölçeklendirilir. Buna göre 0,9 – 1 aralığı en yüksek lokalize elektron bölgesini temsil eder. Metil grubu ve bipiridin halkasında yer alan H atomları ve piridin halkasındaki C atomlarının arasında kalan bölge, her iki temel sette de, kırmızı ile temsil edilmektedir. Mavi ile temsil edilen bölgeler ise, Pd, Cl, C ve N atomlarının etrafı olup buradaki delokalize elektron bulutunu göstermektedir. Analiz sonucunda elde edilen veriler bileşiğin MEP, yük ve Fukui fonksiyonları analizleri ile uyumludur. ELF ve LOL analizi elektron yoğunluk dağılımını gösterdiği için yük bağlanma analizi daha kolay görselleştirilir ve daha iyi anlaşılır.



Şekil 4.29. [PdCl₂(Dmobpy)] bileşiğinin ELF analizine ait iki ve üç boyutlu görüntüler

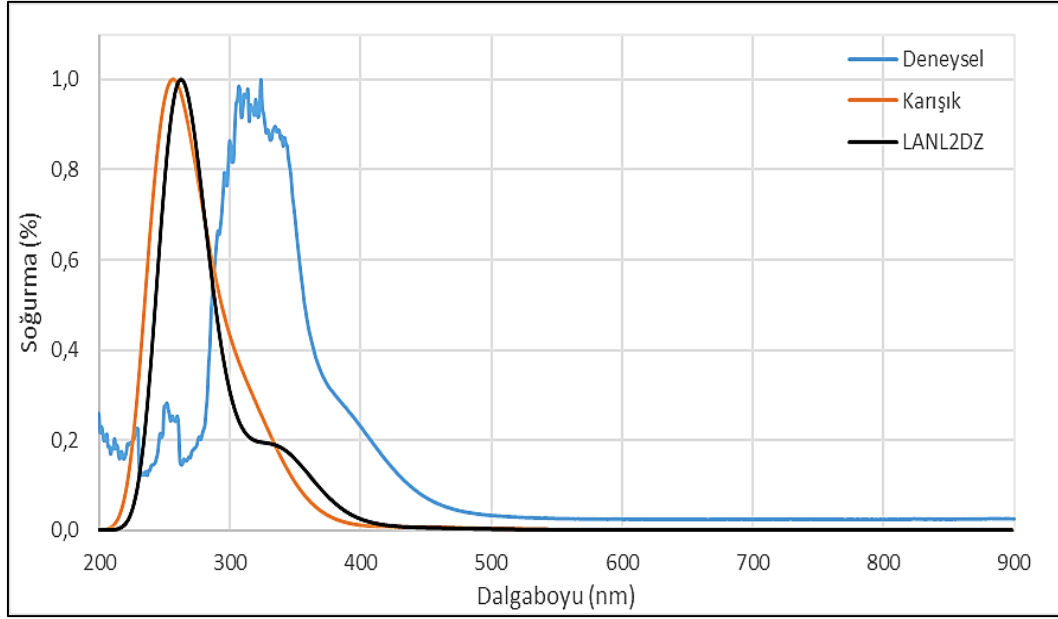


Şekil 4.30. $[\text{PdCl}_2(\text{Dmobpy})]$ bileşiğinin LOL analizine ait görüntüler

4.3.8. UV-Vis spektrum analizi

$[\text{PdCl}_2(\text{Dmobpy})]$ bileşiğinin UV-Vis spektrumları TD-DFT yöntemi ile B3LYP fonksiyoneli ile DMSO çözücü ortamında iki temel set kullanılarak belirlenmiştir. Spektrumlar, 200-900 nm aralığında DMSO çözücü içinde deneysel olarak kaydedildi. Deneysel spektrumlar Şekil 4.31'de gösterilmiştir.

Hesaplanan ve deneysel spektrumlardan yapının maksimum soğurma dalga boyları (λ_{max}) elde edildi. Bileşiğin teorik UV-Vis spektrumlarında üç ana soğurma bandı belirlenmiştir. Teorik olarak hesaplanan iki ayrı spektrum da birbirlerine çok yakın olduğundan analiz karışık set değerleri kullanılarak yapılmıştır. Deneysel spektrumda gözlenen pik değerleri 320 ve 398 nm olup teorik spektrumda ise 263 ve 343 nm'de hesaplanmıştır. Geçiş bandlarına karşılık gelen enerji değerleri ise deneysel için 4,19 ve 3,12 eV'tur. Hesaplanan enerji değerleri sırasıyla 4,77 ve 3,62 eV'tur. 263 nm'de gözlenen band için $f = 1,3600$ 'dir ve en yüksek katkı HOMO $\rightarrow$ LUMO₊₂ geçişinden gelmektedir. 343 nm'de $f = 0,2710$ olup en yüksek katkı veren geçiş ise HOMO₋₄ $\rightarrow$ LUMO₊₁ 'dir.



Şekil 4.31. $[PdCl_2(Dmcbpy)]$ bileşiğine ait deneysel ve teorik UV-Vis spektrumları

4.4. 4,4'-Dimetil-2,2'-Bipiridin – Rutenyum Klorür Bileşiği

Organometalik bileşiklerde kullanılan metal ve ligandın koordinasyonunun, kimyasal ve tıbbi özellikleri büyük ölçüde değiştirdiği bilinmektedir. Bu sayede çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılma söz konusudur. Bu nedenle, çok farklı yapısal özelliklere sahip türevlerin oluşması mümkündür. Özellikle bu yapıların medikal, malzeme ve fotonik gibi teknolojik uygulama alanları düşünüldüğünde, yeni malzemelerin üretiminde ve teknolojisinde son derece önemli olduğu bilinmektedir (Bergamo ve Sava, 2007b; Bratsos ve diğerleri, 2008; McCann ve diğerleri, 2012).

Şematik olarak kimyasal yapısı Şekil 4.32'de gösterilen yeni rutenyum bileşiği sentezlendi. Önceki çalışmalardan ve önerilen bazı başlangıç yapı-aktivite korelasyonlarından esinlenerek olabilecek yapı sunulmuştur. Çalışmanın amacı, rutenyum ve farklı piridin ligand bileşiklerinin yapısal özelliklerini araştırmaktır. Deneysel süreçte FT-IR, elemental analiz ve UV-Vis gibi teknikler, teorik analiz sürecinde ise DFT yaklaşımı kullanılmıştır.

Rutenyum klorür ($RuCl_3 \cdot xH_2O$) ve 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin (Dmbpy) tozları Sigma-Aldrich'ten alınmış ve saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Rutenyum klorür (1 mmol) ve dmbpy (1 mmol), ve LiCl erlenlerde DMF içinde oda sıcaklığında çözünmüştür. Tam bir çözünme sağlandıktan sonra elde edilen 50 ml'lik çözelti $150^\circ C$ 'de geri akışlı (reflux)

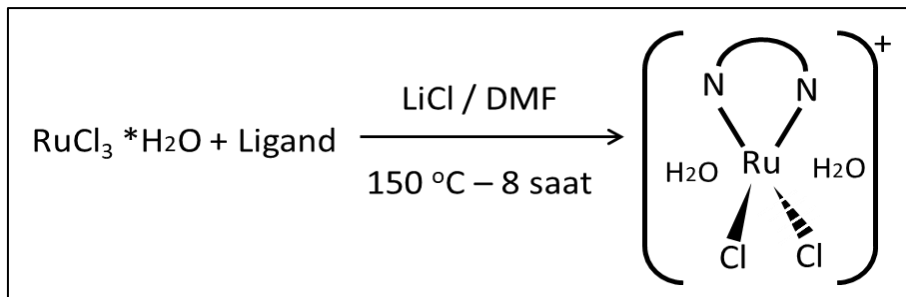
sistemde 8 saat karıştırılmıştır. Oluşan çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyondan sonra 50 mL aseton ilave edildi ve bir gün boyunca 4°C'de tekrar soğutuldu. Toz üç kez 25 mL su ve ardından 25 mL dietil eter ile yıkandı. Ürün süzüldü ve havada kurutuldu. Filtrasyon sonucu, koyu yeşil-siyah bir bileşik elde edildi (Sullivan ve diğerleri, 1978).

Bileşik yapısının FT-IR ölçümü Bruker Vertex 80 spektrometresi kullanılarak 3500-500 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir. Numuneye ait ¹H NMR ölçümleri Hacettepe Bruker 400 MHz AV model NMR spektrometresi ile alınmıştır. UV-Visible spektrumu ise GENESYS 10S UV-Vis v4.006 2L9S317215 model cihaz ile 200-900 nm arasında kaydedilmiştir. Bileşikteki oranları belirlemek için yapılan elemental analiz (CHNS) ölçümleri LECO CHNS-932 Elemental Analiz (EAC) cihazı ile yapılmıştır. Analiz sonucu elde edilen ve hesaplanan C, H, ve N oranları aşağıda verilmiştir:

Teorik: C, %36,75; H, %4,11; N, %7,14.

Deneysel: C, %33,97; H, %4,22; N, %7,78.

Deneysel oranlara en yakın sonucu veren olası yapı Şekil 4.32'de verilmiştir. Belirlenen moleküler yapı GaussView 09 programı yardımıyla modellenerek DFT yöntemiyle optimize edilmiş ve teorik titreşimsel, elektronik, termodinamik ve kuantum kimyasal özellikleri araştırılmıştır. İnceleme için iki farklı temel set kullanılmıştır. İlk olarak tüm atomlar için LANL2DZ temel seti kullanılmış, ikinci olarak ise paladyum atomu için LANL2DZ kalan tüm atomlar için de 6-311++G(d,p) temel seti tanımlanmıştır. Tüm çalışmalar bu iki set için de yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.



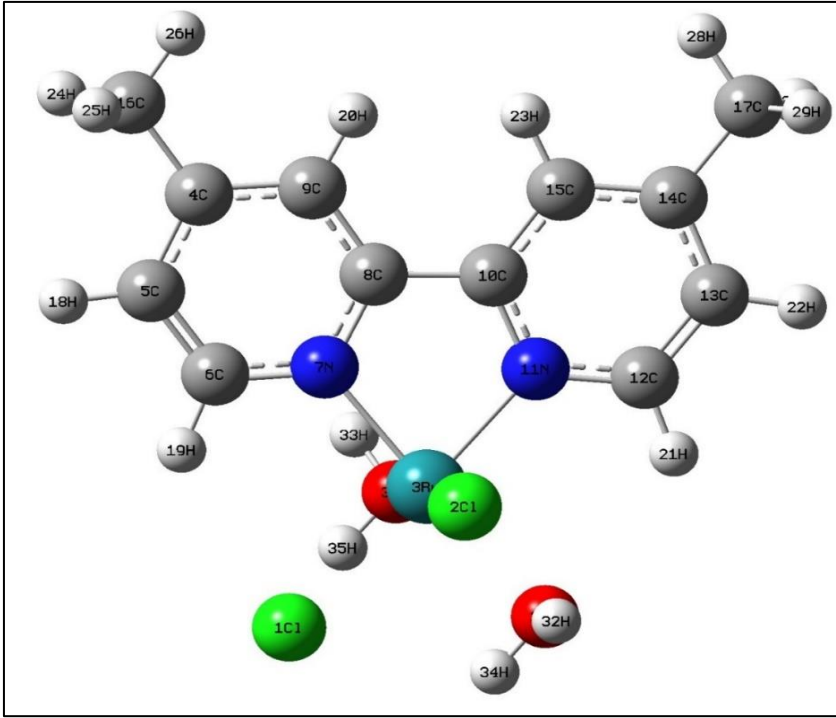
Şekil 4.32. Olası Rutenyum bileşiğinin şematik görünümü ve reaksiyonu (N^N: 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin)

4.4.1. Geometrik optimizasyon

Moleküllerin geometrisindeki küçük değişiklikler bile titreşim frekansında önemli değişikliklere neden olabilir. Bu nedenle titreşim frekans analizinden önce moleküler yapı optimize edilmeli ve minimum enerji seviyesinde incelenmelidir (Al Abdel Hamid ve diğerleri, 2011).

Bulunan olası bileşik yapısı Gaussian09 programı ile modellenmiş ve molekül yapısına ait hesaplamalar B3LYP fonksiyoneli kullanılarak iki farklı temel seti ile (LANL2DZ ve LANL2DZ/6-311++G(d,p)) hesaplanmıştır (Becke, 1993; Frisch ve diğerleri, 2016; Lee ve diğerleri, 1988). Hesaplamalar için izole molekül modeli baz alınmaktadır. Bu nedenle çevresel etkiler dikkate alınmaz. Geometri optimizasyonlarının ardından, yapıların simetrisi, bağ uzunlukları, bağ açıları gibi yapısal özellikleri belirlenmiştir (Çizelge 4.18). Bileşiğin sahip olduğu minimum enerji değeri LANL2DZ seti için 533704* kcal/mol karışık baz seti için 1092234** kcal/mol olarak hesaplanmıştır.

Hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları arasında her iki farklı temel set arasında bir uyum saptanmıştır. Bipiridin halkalarında ki C, N ve H atomları arasında, iki temel set değerleri arasında 0,005–0,019 Å kadar farklar görülmüştür. İki temel seti arasındaki maksimum fark ise 0,069 Å olup, bu fark Ru-Cl bağları arasındadır. Ru–O bağları arasında da benzer farklar gözlenmiştir. Bunun nedeni, önceki bölümlerde incelenen Paladyum bileşiklerinde de belirlenmiş ve temel set farklılığından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Bipiridin yapısındaki C, N ve H atomları arasında 0,09–0,5°'lik farklar görülmüştür. İki temel seti arasındaki en büyük fark 4,9°'dir. Bu fark Ru-Cl bağlarında da hesaplanmıştır. Ru–O bağları arasında da benzer farklar vardır. Bağ uzunlukları ve bağ açılarına ait veriler ise Çizelge 4.18'de verilmiştir. Literatürdeki benzer yapılarla teorik değerler karşılaştırılmıştır. Yapılardaki bu değerlerin X-ışını verilerinden elde edilen bağ uzunluk ve açı değerleri ile de oldukça uyumludur.



Şekil 4.33. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy}).(\text{H}_2\text{O})_2]$ yapısının optimize edilmiş en düşük enerji değerindeki gösterimi

Çizelge 4.18. [RuCl₂(Dmbpy).(H₂O)₂] molekülüne ait, iki farklı temel set ile hesaplanmış bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunluğu			XRD	Bağ Açısı			XRD
Atom	*	**		Atom	*	**	
Cl ₁ -Ru ₃	2,574	2,505	2,366 ⁺	Cl ₁ -Ru ₃ -Cl ₂	99,5	98,1	91,81 ⁺⁺
Cl ₂ -Ru ₃	2,464	2,413	2,356 ⁺	Cl ₁ -Ru ₃ -N ₇	101,2	100,7	
Ru ₃ -N ₇	2,012	2,029	2,057 ⁺ / 2,126 ⁺⁺	Cl ₁ -Ru ₃ -N ₁₁	171,0	172,7	
Ru ₃ -N ₁₁	2,021	2,039		Cl ₁ -Ru ₃ -O ₃₀	79,3	81,7	
Ru ₃ -O ₃₀	2,226	2,239		Cl ₁ -Ru ₃ -O ₃₁	75,2	76,8	
Ru ₃ -O ₃₁	2,198	2,253		Cl ₂ -Ru ₃ -N ₇	95,4	92,8	90,24 ⁺⁺
C ₄ -C ₅	1,416	1,401	1,379 ⁺	Cl ₂ -Ru ₃ -N ₁₁	89,3	89,2	89,55 ⁺⁺
C ₄ -C ₉	1,406	1,392		Cl ₂ -Ru ₃ -O ₃₀	79,5	81,2	
C ₄ -C ₁₆	1,514	1,506		Cl ₂ -Ru ₃ -O ₃₁	172,4	171,8	
C ₅ -H ₁₈	1,086	1,084		N ₇ -Ru ₃ -N ₁₁	79,7	79	78,9 ⁺
C ₆ -N ₇	1,364	1,348	1,353 ⁺	N ₇ -Ru ₃ -O ₃₁	91,1	94,5	
C ₆ -H ₁₉	1,084	1,083		N ₁₁ -Ru ₃ -O ₃₀	100,7	99,5	
N ₇ -C ₈	1,378	1,362		N ₁₁ -Ru ₃ -O ₃₁	95,9	95,9	
C ₈ -C ₉	1,407	1,396		O ₃₀ -Ru ₃ -O ₃₁	93,9	91,7	
C ₈ -C ₁₀	1,469	1,469	1,389 ⁺	C ₅ -C ₄ -C ₉	117,1	117	
C ₉ -H ₂₀	1,086	1,083	1,450 ⁺	C ₅ -C ₄ -C ₁₆	121,0	121,2	119,5 ⁺
C ₁₀ -N ₁₁	1,379	1,360		C ₉ -C ₄ -C ₁₆	121,8	121,8	
C ₁₀ -C ₁₅	1,407	1,396		C ₄ -C ₅ -C ₆	120,4	120,2	
N ₁₁ -C ₁₂	1,363	1,346		C ₄ -C ₅ -H ₁₈	120,6	120,8	
C ₁₂ -C ₁₃	1,396	1,383		C ₆ -C ₅ -H ₁₈	119	119	118,9 ⁺
C ₁₂ -C ₂₁	1,084	1,083		C ₅ -C ₆ -N ₇	121,8	122,4	
C ₁₃ -C ₁₄	1,417	1,402		C ₅ -C ₆ -H ₁₉	122,7	122,5	
C ₁₃ -C ₂₂	1,086	1,084		N ₇ -C ₆ -H ₁₉	115,5	115,2	
C ₁₄ -C ₁₅	1,406	1,392		Ru ₃ -N ₇ -C ₆	124,4	124,8	
C ₁₄ -C ₁₇	1,514	1,506		Ru ₃ -N ₇ -C ₈	116,5	116,3	125,3 ⁺
C ₁₅ -C ₂₃	1,086	1,083		C ₆ -N ₇ -C ₈	119,1	118,7	115,0 ⁺
C ₁₆ -H ₂₄	1,098	1,094		N ₇ -C ₈ -C ₉	120,9	121,0	
C ₁₆ -H ₂₅	1,098	1,094		N ₇ -C ₈ -C ₁₀	113,8	114,3	120,9 ⁺
C ₁₆ -H ₂₆	1,098	1,091		C ₉ -C ₈ -C ₁₀	125,3	124,7	
C ₁₇ -H ₂₇	1,098	1,094		C ₄ -C ₉ -C ₈	120,6	120,8	
C ₁₇ -H ₂₈	1,095	1,091		C ₄ -C ₉ -H ₂₀	119,6	119,6	
C ₁₇ -H ₂₉	1,098	1,095		C ₈ -C ₉ -H ₂₀	119,7	119,7	
O ₃₀ -H ₃₂	0,992	0,976		C ₈ -C ₁₀ -N ₁₁	113,9	114,2	
O ₃₀ -H ₃₄	0,989	0,972		C ₈ -C ₁₀ -C ₁₅	125,3	124,8	
O ₃₁ -H ₃₃	0,996	0,964		N ₁₁ -C ₁₀ -C ₁₅	120,9	121,1	
O ₃₁ -H ₃₅	0,976	0,981		Ru ₃ -N ₁₁ -C ₁₀	116,15	116,1	125,3 ⁺
RMSD	0,08		0,32	Ru ₃ -N ₁₁ -C ₁₂	125,0	125,3	
				C ₁₀ -N ₁₁ -C ₁₂	118,9	118,6	
				RMSD	2,88		2,23

*:LANL2DZ; **:Karışık; +: Kristal verileri (Biner ve diğerleri, 1992); ++: Kristal verileri (Griffith ve diğerleri, 2008)

4.4.2. Titreşimsel analiz

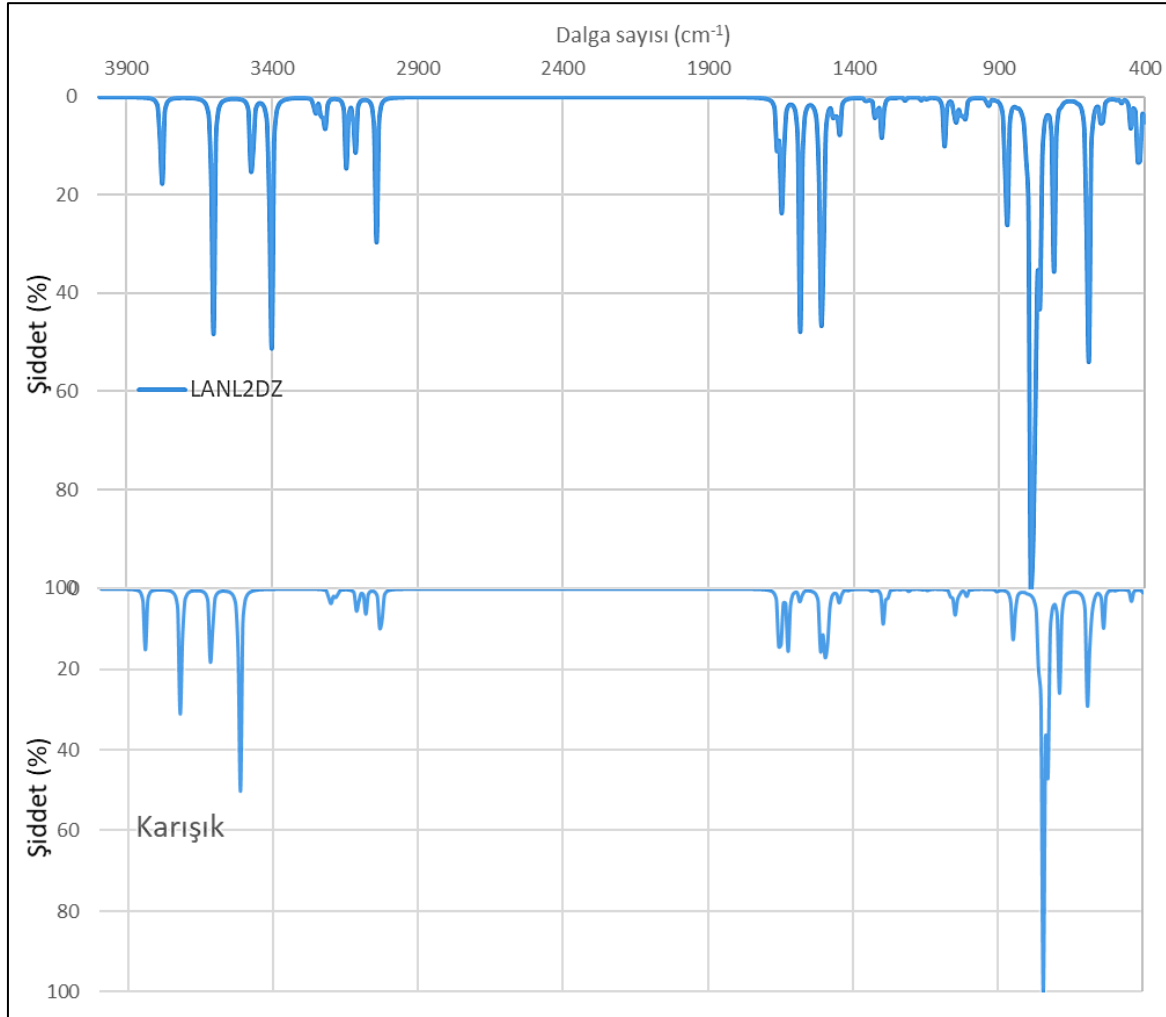
Bileşik 35 atomdan oluşmakta ve 99 modu bulunmaktadır. Çizelge 4.21, LANL2DZ ve Karışık (6-311++G(d,p)/LANL2DZ) temel setleri için $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin seçilen, titreşimsel dalga sayılarının teorik ve deneysel değerlerini göstermektedir. Tüm modlara ait veriler ise Ek-1 Çizelge 1.3’de verilmektedir. Şekil 4.34 ve 4.35’de bileşiğe ait deneysel ve hesaplanmış IR spektrumları verilmiştir. Hesaplanan frekans değerleri, deneysel verilerle uyumlu olacak şekilde bir ölçek faktörü ile ölçeklendirilir. Bu nedenle 1800 cm^{-1} ’in altındaki dalga sayıları için 0,970, 1800 cm^{-1} ’in üzerindeki dalga sayıları için 0,955 ölçek faktörü kullanılmıştır (Merrick ve diğerleri, 2007). Ayrıca en yüksek tepe değeri 100’e eşitlenmiş ve veriler normalize edilmiştir. Toplam enerji dağılımları (TED) neredeyse saf modlar olarak özetlenmiştir. Gözlenen titreşim değerleri, iki temel set için ölçeklendirilmiş teorik değerlerle iyi bir uyum içindedir.

Yapıdaki piridin ligandı nedeniyle titreşimler C-C, C-N, C-H ve C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Teorik olarak hesaplanan değerlerle güçlü bir şekilde örtüşen 1244 ve 1122 cm^{-1} ’de deneysel olarak C-N gerilme titreşimleri gözlemlendi. Başka bir çalışmada (Gerasimova ve Katsyuba, 2013), C-N gerilme titreşimleri deneysel olarak 1607 - 1515 , 1204 , 1203 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir. Bu farkın, metal iyonu ile piridin azotu arasında gözlenen bağ oluşumunun, heterosiklik halkada C-N’nin dipolar katkısına bir artışın yol açtığı bilinir (Munshi ve diğerleri, 2020). Ligandlar için, tüm aromatik halka C-C gerilme titreşimleri, deneysel olarak 1614 , 1591 , 1415 , 1404 , 1244 , 1080 , 899 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmiştir. Bu değerler teorik değerlerde de TED analizi ile uyumludur. Literatürde bu titreşimler, aynı piridin bazlı moleküller için 1200 - 1600 cm^{-1} dalga sayıları arasındadır (Alp ve diğerleri, 2022; Ravindranath ve Reddy, 2020).

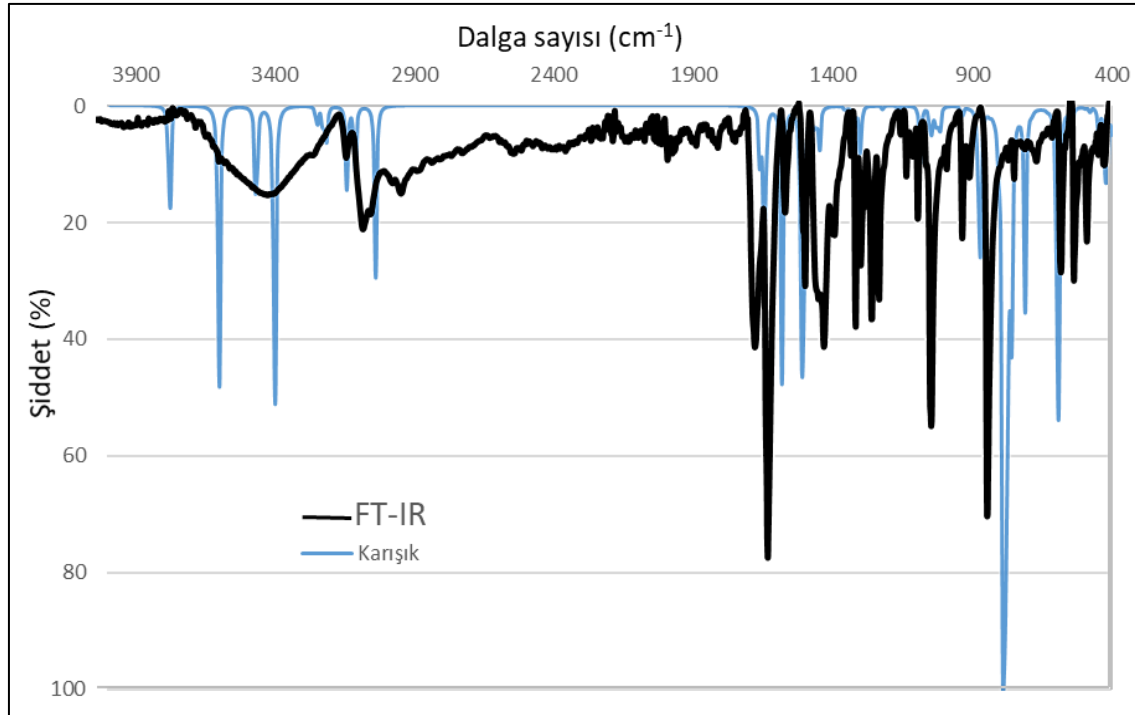
Ligandların piridin halkaları ve metil grupları için C-H bağının asimetrik gerilmesi 2900 - 3100 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. CH_3 titreşimlerinin asimetrik bükülme modları sırasıyla deneysel 2917 , 2922 , 3049 , 3055 , 3058 , 3113 ve 3405 dalgasayılarında saptanmıştır. Aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimleri 1080 , 1122 , 1281 , 1302 1404 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiştir. C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri ise 700 - 1000 cm^{-1} aralığında meydana gelir. Bileşiğin spektrumundan elde edilen düzlem içi titreşimler, sırasıyla ν_{58} , ν_{59} , ν_{60} , ν_{61} , ν_{64} , ν_{66} , ν_{67} , ν_{70} , ν_{76} ve ν_{77} modlarıdır. TED analizine göre özellikle 900 ve 1300 cm^{-1} aralığındaki modlar aromatik C-H bükülme, halkaların burulması, ν_{CC} ve ν_{CN} halka gerilme

titreşimleri ile iç içedir. Benzer aromatik bileşiklerde de aynı titreşimler bu aralıklarda görülmektedir (Gerasimova ve Katsyuba, 2013).

Rutenyuma bağlı titreşim dalgasayı 400 cm^{-1} 'den küçük değerlerde hesaplanmıştır. Ayrıca Uzak-IR bölgesinde Cl-Ru titreşimleri 229, 251, 278, 272 cm^{-1} değerlerinde hesaplanmıştır.



Şekil 4.34. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy}).(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğine ait, LANL2DZ ve Karışık baz setlerinden elde edilen IR spektrumları



Şekil 4.35. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy}).(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğine ait deneysel FT-IR spektrumu ve Karışık baz setine ait IR spektrumu

Çizelge 4.19. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy}).(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin gözlenen ve karışık temel set ile hesaplanan bazı titreşim modları, dalsayısı değerleri ve TED analizi

Mod	Dalga sayısı**	Dalga sayısı***	I_{IR}^{**}	FT-IR	TED**(%)
ν_{11}	137	133	2,72		$13\delta_{\text{ORuN}} + 10\Gamma_{\text{CCNC}}$
ν_{13}	173	168	5,25		$12\delta_{\text{ORuN}} + 33\Gamma_{\text{ClONRu}} + 13\Gamma_{\text{ONNRu}}$
ν_{16}	237	229	10,08		$39\nu_{\text{RuCl}} + 15\delta_{\text{RuNC}} + 15\delta_{\text{ORuN}}$
ν_{17}	260	251	2,87		$34\nu_{\text{RuN}} + 10\nu_{\text{RuCl}}$
ν_{18}	281	272	0,78		$29\nu_{\text{RuO}} + 10\nu_{\text{RuCl}} + 13\delta_{\text{RuNC}}$
ν_{19}	287	278	7,65		$45\nu_{\text{RuCl}}$
ν_{20}	293	283	1,11		$54\delta_{\text{CCC}}$
ν_{23}	313	303	2,28		$16\Gamma_{\text{CCNC}} + 16\Gamma_{\text{NCCC}}$
ν_{26}	361	350	1,03		$31\nu_{\text{CC}} + 14\delta_{\text{CNC}} + 11\delta_{\text{CCN}}$
ν_{30}	470	455	0,04	440 vw	$23\Gamma_{\text{CCNC}} + 12\Gamma_{\text{CCCC}}$
ν_{31}	496	480	0,27	480 vw	$32\delta_{\text{CCC}}$
ν_{32}	536	518	10,0	526 vw	$30\Gamma_{\text{CCCC}}$
ν_{35}	589	570	42,9	573 vw	$77\delta_{\text{HORu}}$
ν_{36}	619	599	0,04		$30\Gamma_{\text{CCCC}} + 12\Gamma_{\text{CCC}} + 10\Gamma_{\text{CNCC}}$
ν_{37}	683	660	2,15	658 vw	$31\delta_{\text{CCN}} + 12\delta_{\text{CCC}} + 10\delta_{\text{CNC}}$
ν_{42}	758	733	18,9	739 vw	$22\Gamma_{\text{CCCN}}$
ν_{43}	797	771	0,35	760 vw	$18\Gamma_{\text{CCCN}} + 12\Gamma_{\text{CCCH}}$
ν_{46}	851	823	3,12	835 m	$41\Gamma_{\text{CCCN}} + 12\Gamma_{\text{CCCH}}$
ν_{49}	937	906	0,08	899 vw	$28\nu_{\text{CC}} + 16\delta_{\text{CNC}} + 10\delta_{\text{CCN}}$
ν_{52}	1009	976	1,85	978 vw	$55\Gamma_{\text{HCCC}}$
ν_{57}	1061	1026	2,38	1034 m	$64\Gamma_{\text{HCCC}}$

Çizelge 4.19. (devam) $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin gözlenen ve karışık temel set ile hesaplanan bazı titreşim modları, dalsayısı değerleri ve TED analizi

υ58	1091	1055	0,00		$11\delta_{\text{CCH}} + 30\delta_{\text{CCN}}$
υ59	1142	1104	0,52	1080 vw	$15\nu_{\text{CC}} + 37\delta_{\text{CCH}}$
υ60	1161	1123	0,21	1122 vw	$11\nu_{\text{CN}} + 40\delta_{\text{CCH}}$
υ63	1282	1239	2,11	1244 vw	$32\nu_{\text{CC}} + 42\nu_{\text{CN}}$
υ66	1325	1281	0,18	1281 vw	$55\delta_{\text{CCH}}$
υ67	1335	1290	0,54	1302 vw	$13\nu_{\text{CC}} + 26\delta_{\text{CCH}}$
υ70	1443	1396	1,78	1404 vw	$43\nu_{\text{CC}} + 22\delta_{\text{CCH}}$
υ71	1449	1401	2,73	1415 m	$31\nu_{\text{CC}}$
υ74	1492	1443	12,52	1439 vw	$49\delta_{\text{HCH}} + 13\Gamma_{\text{HCCC}}$
υ77	1509	1460	20,2	1480 vw	$49\delta_{\text{CCH}} + 10\delta_{\text{CNC}}$
υ80	1623	1569	16,8	1552 vw	$87\delta_{\text{HOH}}$
υ81	1650	1596	11,2	1591 vw	$49\nu_{\text{CC}}$
υ82	1652	1597	2,66	1614 m	$49\nu_{\text{CC}}$
υ83	1654	1600	12,4	1650 m	$71\delta_{\text{HOH}} + 24\Gamma_{\text{HORuO}}$
υ84	3028	2928	9,37	2917 vw	$89\nu_{\text{CH}}$
υ85	3029	2929	8,86	2922 vw	$90\nu_{\text{CH}}$
υ89	3109	3007	5,53	3049 vw	$85\nu_{\text{CH}}$
υ90	3181	3076	1,69	3055 vw	$90\nu_{\text{CH}}$
υ91	3181	3076	1,05	3058 vw	$99\nu_{\text{CH}}$
υ95	3207	3101	0,86	3113 vw	$84\nu_{\text{CH}}$
υ96	3514	3398	61,1	3405 vw	$98\nu_{\text{OH}}$

*:LANL2DZ; **:Karışık baz set; vw: çok zayıf; w: zayıf; m:orta; s:kuvvetli; vs: çok kuvvetli

Ölçeklendirilmiş dalga sayıları 1800 cm^{-1} 'den küçük (Munshi ve diğerleri, 2020) ve 1800 cm^{-1} (Merrick ve diğerleri, 2007) üzerindeki dalga boyu için 0,997 ölçekleme faktörleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Bağıl IR yoğunlukları, 100'e eşit en yüksek tepe soğurma ile normalleştirildi.

TED sütununda %10'dan düşük olan değerler verilmemiştir.

4.4.3. Moleküler orbital analizi

Bileşiğin kimyasal reaktivitesini buna bağlı kimyasal özelliklerini anlayamak için yapıya ait orbital enerjileri araştırılmıştır. İki temel set seviyesinde hesaplanma sonuçları Şekil 4.36 ve Çizelge 4.20'de verilmiştir.

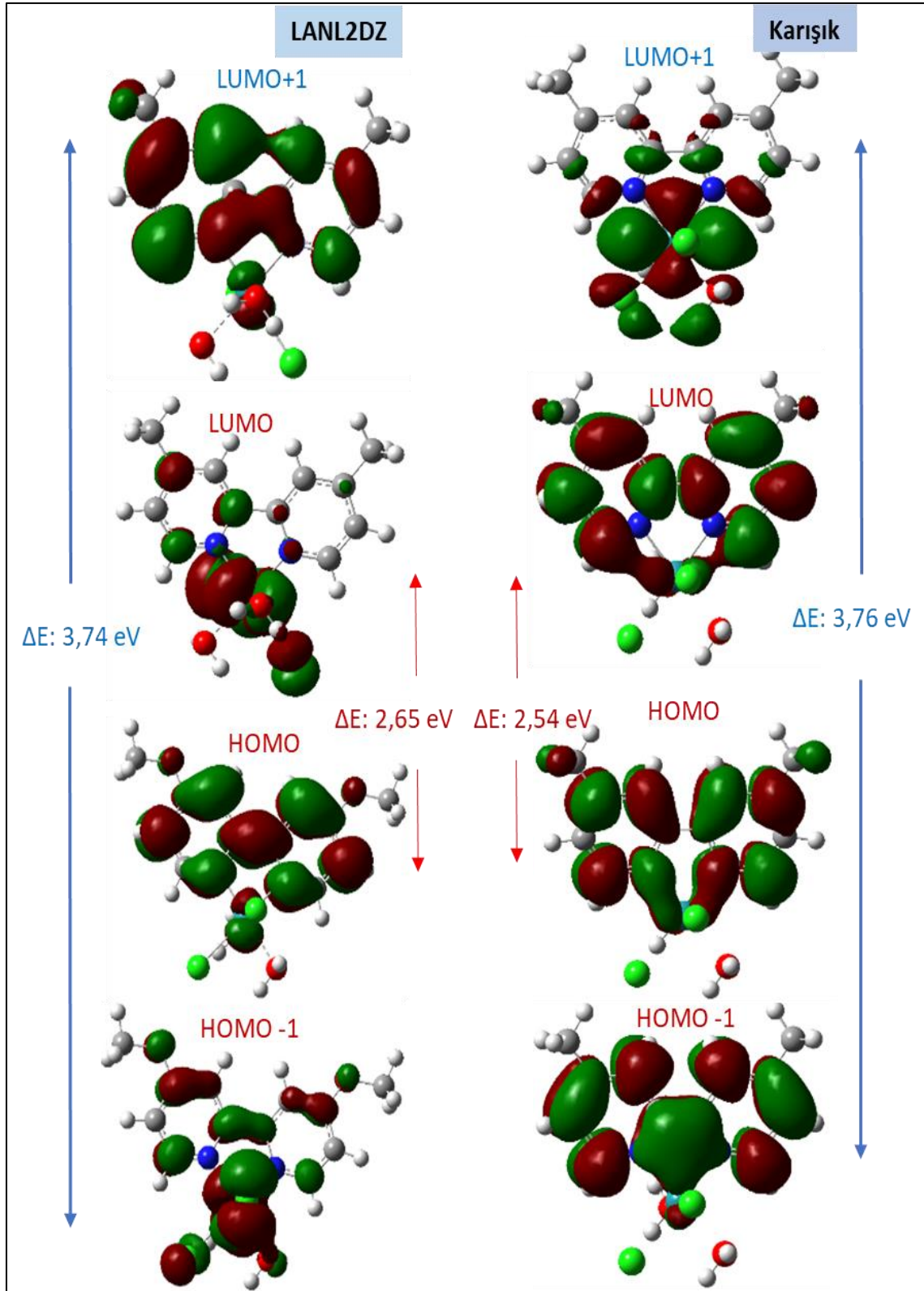
HOMO seviyeleri, temel durumdaki metil grupları dışında tüm moleküle yayılmıştır. İlk uyarılmış durumun LUMO'su da benzer bir dağılım gösterir. LANL2DZ temel setinde, elektron yoğunluğu LUMO seviyesi Rutenyum atomunun çevresinde yoğunlaşmıştır. Karışık temel setinde, bu yoğunluk yapı boyunca dağılmaktadır.

Hesaplanan enerji aralık değerleri sırasıyla $2,65^*/2,54^{**}$ (LANL2DZ*/Karışık**) eV'tur. Bir molekül için önemli değerlerden olan iyonizasyon enerjisi (I) $4,94^*/5,05^{**}$ eV ve elektron ilgisi (A) $2,28^*/2,52^{**}$ eV'tur.

Ayrıca hesaplanan elektrofiliklik (ω) değerleri 4,91*/5,65** eV'tur. $\omega > 1.5$ eV için, organik molekül güçlü molekül olarak kabul edilir. Moleküllerin biyolojik aktivitesi, elektrofiliklik indeksi kullanılarak tanımlanabilir (Parr ve diğerleri, 1999). Hesaplanan değerlerden görüldüğü gibi bileşik biyolojik olarak aktif değildir.

Çizelge 4.20. [RuCl₂(Dmbpy).₂(H₂O)₂] bileşiğinin kimyasal özellik parametreleri

LANL2DZ			Eg (eV)	I (eV)	A (eV)	η (eV)	χ (eV)	μ (eV)	σ (eV) ⁻¹	ω (eV)
H	-4,94	ΔE_{H-L}	2,65	4,94	2,28	1,33	3,61	-3,61	0,38	4,91
L	-2,28									
H ₁	-5,12	$\Delta E_{H-1-L+1}$	3,74	5,12	1,38	1,87	3,25	-3,25	0,27	2,82
L ₊₁	-1,38									
H ₂	-5,35	$\Delta E_{H-2-L+2}$	4,22	5,35	1,13	2,11	3,24	-3,24	0,24	2,49
L ₊₂	-1,13									
Karışık										
H	-5,05	ΔE_{H-L}	2,54	5,05	2,52	1,27	3,79	-3,79	0,39	5,65
L	-2,52									
H ₁	-5,38	$\Delta E_{H-1-L+1}$	3,76	5,38	1,62	1,88	3,50	-3,50	0,27	3,25
L ₊₁	-1,62									
H ₂	-5,51	$\Delta E_{H-2-L+2}$	4,15	5,51	1,36	2,07	3,44	-3,44	0,24	2,85
L ₊₂	-1,36									



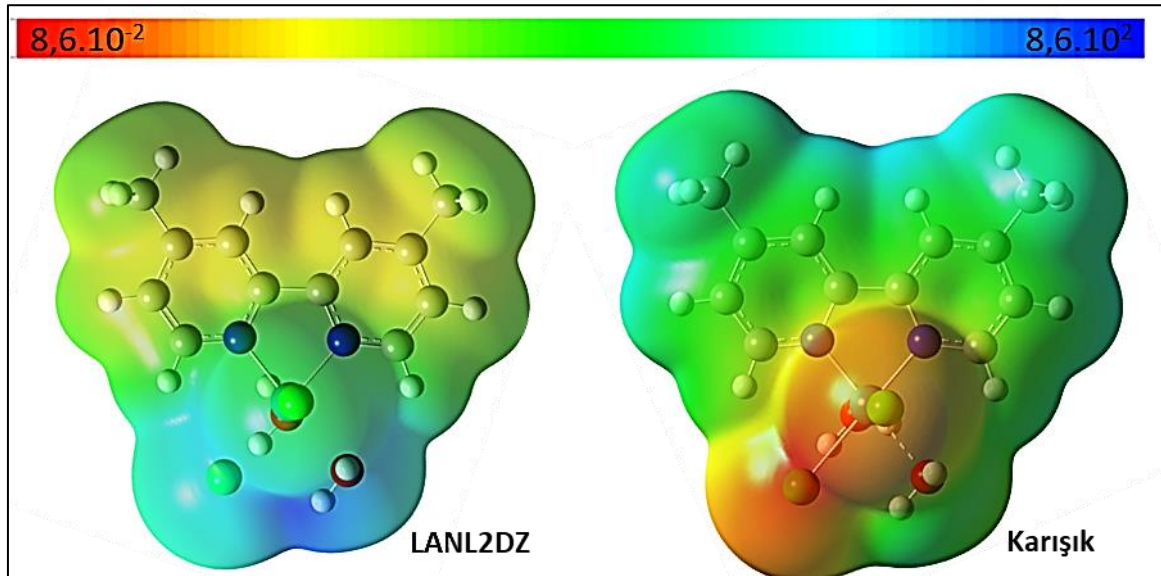
Şekil 4.36. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğine ait HOMO-LUMO gösterimi

4.4.4. Moleküler elektrostatik potansiyel ve yük analizi

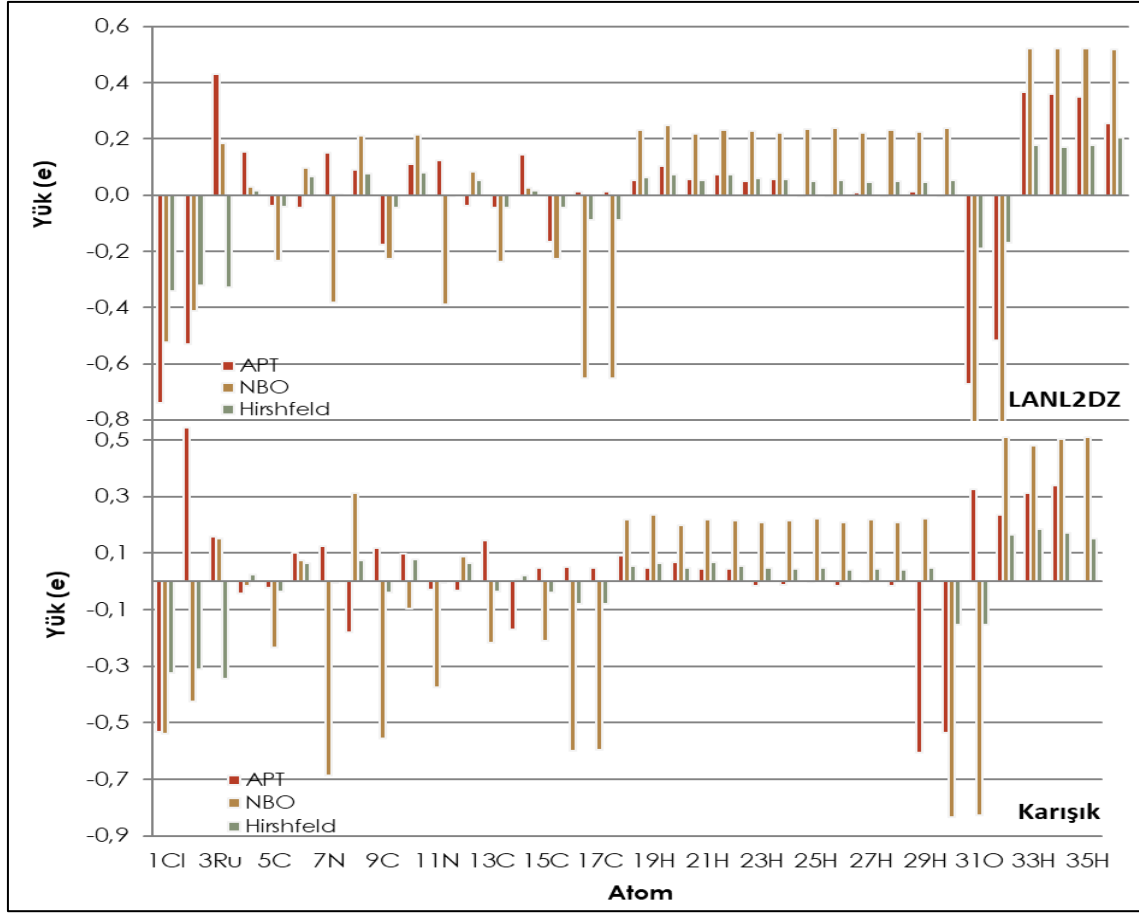
Moleküler elektrostatik yüzey haritasından elde edilen sonuçlarla karşılaştırmak için yapıların yük analizleri yapılmıştır. Bu analize ait harita görüntüsü Şekil 4.37'de verilmiştir. Atomların elektronik yükleri bir molekülün bağlanma potansiyelini tanımlar. Bu nedenle bir molekülün reaktivitesini değerlendirmek için moleküler orbitalleri araştırmak çok önemlidir. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})](\text{H}_2\text{O})_2$ iki temel setle optimize edildikten sonra, yapının bağlanma kabiliyetini araştırmak için her atomun elektron nüfusu Natural Bond Orbital (NBO), Hirshfeld ve Atomik Polar Tensör (APT) yükleri ile hesaplandı. Hesaplanan yük değerleri Şekil 4.38'de verilmiştir. Üç farklı yük hesaplama yöntemi (APT, Hirshfeld ve NBO) büyük farklılıklar göstermektedir.

$[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})](\text{H}_2\text{O})_2$ bileşiğinin yük değerleri Şekil 4.38'de verilmiştir. Piridin halkalarındaki N atomlarının onlara bağlı C atomlarının sarı bölgede yer aldığı görülüyor. Ayrıca, Cl ve O atomları da nispeten elektron zengin bölgede yer alıyor.

Ayrıca yük analizinde her iki temel sette de negatif değerlere sahip olan atomlar Cl_1 , Cl_2 , N_7 , N_{11} , O_{30} , O_{31} 'dir. Yük değerlerine ait bulguların da MEP sonuçlarıyla aynı şekilde tutarlı olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 4.37. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})](\text{H}_2\text{O})_2$ bileşiğinin iki farklı baz setine ait MEP haritaları



Şekil 4.38. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy}).(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin iki farklı baz setine ait atomik yük değerleri

4.4.5. Fukui fonksiyon analizi

Bileşiğin bağlanma özelliklerini daha iyi tanımlamak için Fukui fonksiyon sonuçları hesaplanmıştır. Tüm yapı için aynı iki temel baz setinde B3LYP fonksiyoneli kullanılarak Hirshfeld yükleri hesaplanmıştır. Hesaplanan yükler Eşitlik 4.6, 4.7 ve 4.8 kullanılarak elde edilmiş ve yapının özelliklerini tanımlayan yük oranları belirlenmiştir. Bu oranlar Çizelge 4.21’de verilmiştir.

Belirlenen oranlar doğrultusunda (f^+/f^-) oranı (f^-/f^+) oranından yüksekse molekülün elektrofilik özellikler göstermesi beklenir. Aksi halde molekül nükleofiliktir (Bultinck ve diğerleri, 2003; W. Yang ve Mortier, 1986). Elektrofilik reaktivite, bileşik için Cl₁, Cl₂, N₇, N₁₁, O₃₀ ve O₃₁ atomlarında tanımlanmıştır. Bu sonuçlara dayanarak, reaksiyona girmesi olası molekül atomları tahmin edilir. Önceki bölümde verilen yük bulgularının da MEP

sonuçlarıyla aynı şekilde tutarlı olduğu bulundu. Ayrıca bu sonuçlar, MEP ve atomik yük analizi ile elde edilen bilgileri doğrulamayı sağlamıştır.

Çizelge 4.21. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ bileşiğinin iki farklı baz setine ait Fukui fonksiyon değerleri

Atom	f^+/f^-^*	f^-/f^+^*	Atom	f^+/f^-^{**}	f^-/f^+^{**}
Cl ₁	3,328	0,300	Cl ₁	2,060	0,485
Cl ₂	4,873	0,205	Cl ₂	3,410	0,293
Ru ₃	-4,601	-0,217	Ru ₃	3,871	0,258
C ₄	0,834	1,199	C ₄	0,883	1,133
C ₅	0,402	2,489	C ₅	0,386	2,588
C ₆	1,108	0,903	C ₆	0,606	1,651
N ₇	1,150	0,870	N ₇	-0,098	-10,21
C ₈	0,483	2,069	C ₈	0,328	3,049
C ₉	0,684	1,462	C ₉	0,599	1,669
C ₁₀	0,591	1,691	C ₁₀	0,368	2,721
N ₁₁	1,199	0,834	N ₁₁	-0,149	-6,713
C ₁₂	1,257	0,796	C ₁₂	0,706	1,416
C ₁₃	0,402	2,490	C ₁₃	0,373	2,683
C ₁₄	0,958	1,044	C ₁₄	0,911	1,098
C ₁₅	0,699	1,430	C ₁₅	0,602	1,661
C ₁₆	1,301	0,769	C ₁₆	0,820	1,220
C ₁₇	1,369	0,731	C ₁₇	0,834	1,200
H ₁₈	0,413	2,422	H ₁₈	0,567	1,763
H ₁₉	0,594	1,684	H ₁₉	0,506	1,978
H ₂₀	0,524	1,908	H ₂₀	0,744	1,345
H ₂₁	0,704	1,420	H ₂₁	0,571	1,750
H ₂₂	0,429	2,331	H ₂₂	0,562	1,779
H ₂₃	0,565	1,769	H ₂₃	0,752	1,330
H ₂₄	0,533	1,875	H ₂₄	0,817	1,225
H ₂₅	0,517	1,933	H ₂₅	0,802	1,247
H ₂₆	0,511	1,955	H ₂₆	0,809	1,236
H ₂₇	0,582	1,719	H ₂₇	0,824	1,214
H ₂₈	0,562	1,778	H ₂₈	0,821	1,218
H ₂₉	0,577	1,733	H ₂₉	0,820	1,219
O ₃₀	5,079	0,197	O ₃₀	1,823	0,549
O ₃₁	7,373	0,136	O ₃₁	4,465	0,224
H ₃₂	1,908	0,524	H ₃₂	1,470	0,680
H ₃₃	3,157	0,317	H ₃₃	1,803	0,555
H ₃₄	1,636	0,611	H ₃₄	1,263	0,792
H ₃₅	2,297	0,435	H ₃₅	1,742	0,574

4.4.6. Termodinamik özellikler

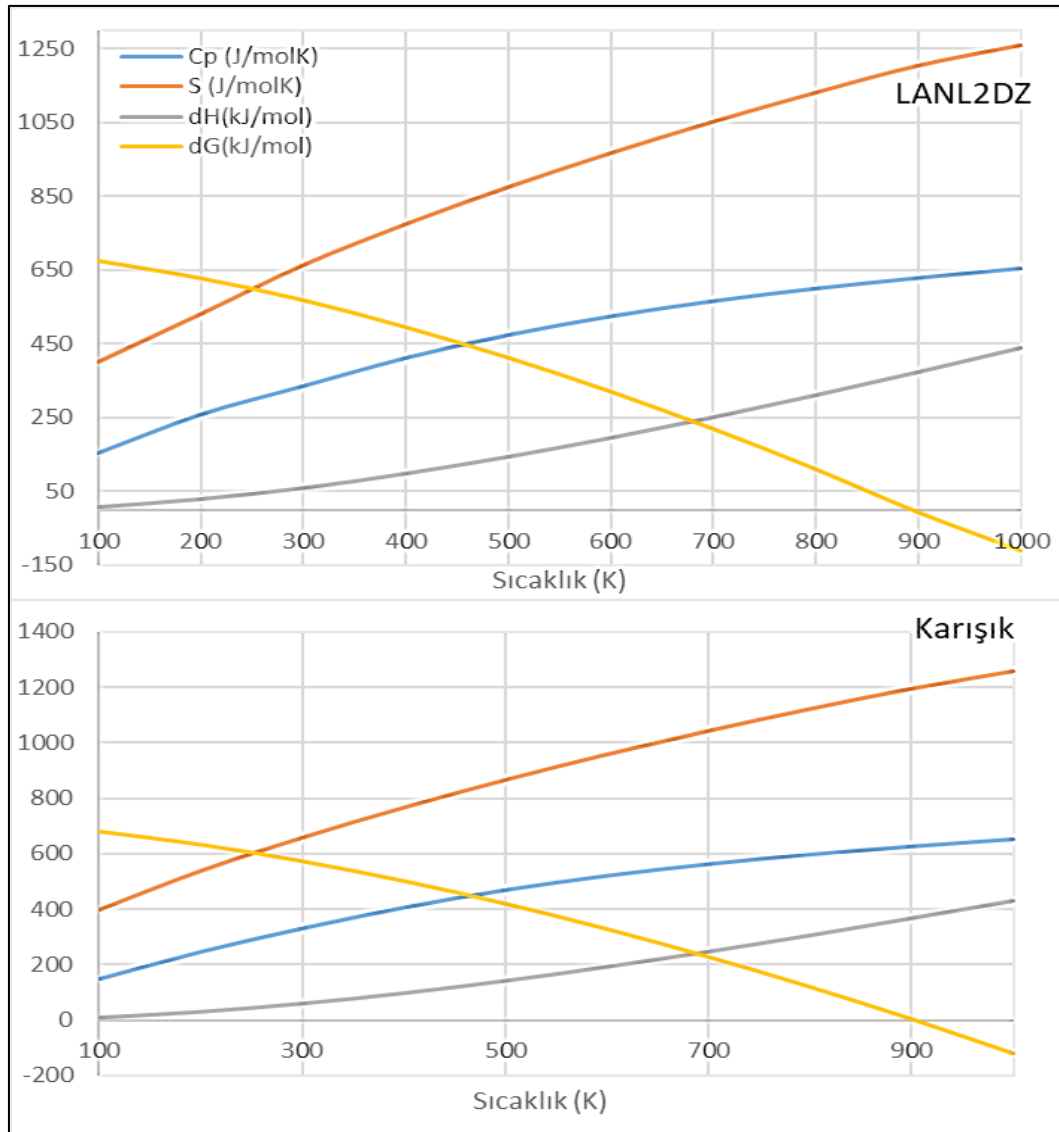
Termodinamik özellikler malzemenin karakterizasyonunda önemli bir rol oynadığından moleküller üzerindeki çevresel etkileri ve reaktiviteyi anlamak açısından önemlidir. Bunun için B3LYP fonksiyoneli ve LANL2DZ/Karışık set kullanılarak hesaplama yapılmıştır. Tüm termodinamik hesaplamalar 100 - 1000 K arasında sabit basınç ve gaz fazında yapılmıştır. Isı kapasitesi (C_p), entropi (S), entalpi değişiklikleri (ΔH), Gibbs serbest enerjisi (ΔG) ve sıfır nokta titreşim enerjisi belirlendi. Molekülün karakteristik özelliği olduğundan, sıfır noktası titreşim enerjisi tüm sıcaklıklarda sabit olarak bulunmuştur.

Bileşiğe ait değerler Şekil 4.39 ve Çizelge 4.22’de verilmiştir. Yapının sıfır nokta enerjisi 704,34*/710,21** kJmol⁻¹’dir. Değerler incelendiğinde her iki baz setinde de benzer artış ve azalış oranları görülmektedir. Bu da veriler arasındaki uyumu göstermektedir. Ayrıca Gibbs enerjileri incelendiğinde yapının 900 K civarında bozunduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.22. [RuCl₂(Dmbpy).(H₂O)₂] bileşiğinin termodinamik parametrelerinin enerji değerleri

T(K) LANL2DZ**	C_p (J/mol K)	S_m (J/mol K)	ΔH_m (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ϵ_{ZPE} (kJ/mol)
100	148,48	398,48	9,41	679,79	704,34
200	246,64	538,68	30,20	632,72	704,34
300	331,00	658,27	59,98	572,80	704,34
400	406,35	766,46	97,77	501,53	704,34
500	469,62	866,03	142,51	419,89	704,34
600	521,08	957,88	192,96	328,70	704,34
700	563,00	1042,74	248,07	228,68	704,34
800	597,71	1121,36	306,99	120,50	704,34
900	626,89	1194,48	369,09	4,74	704,34
1000	652,74	1257,12	432,25	-118,84	704,34
Karışık*					
100	152,60	399,25	9,54	673,98	710,21
200	257,36	529,55	30,82	626,66	710,21
300	334,81	662,41	60,49	567,43	710,21
400	411,40	774,23	99,44	494,23	710,21
500	474,16	874,86	144,66	411,76	710,21
600	525,05	967,49	195,54	319,64	710,21
700	566,43	1052,93	251,01	218,63	710,21
800	600,64	1131,97	310,25	109,41	710,21
900	629,41	1205,41	372,62	-7,42	710,21
1000	655,32	1260,68	437,48	-111,3	710,21

J: Joule; K: Kelvin; m:molar; C_p : Isı kapasitesi; S_m : Entropi; ΔH_m : Entalpi değişimi ΔG : Gibbs serbest enerjisi; ϵ_{ZPE} : Sıfır nokta enerjisi



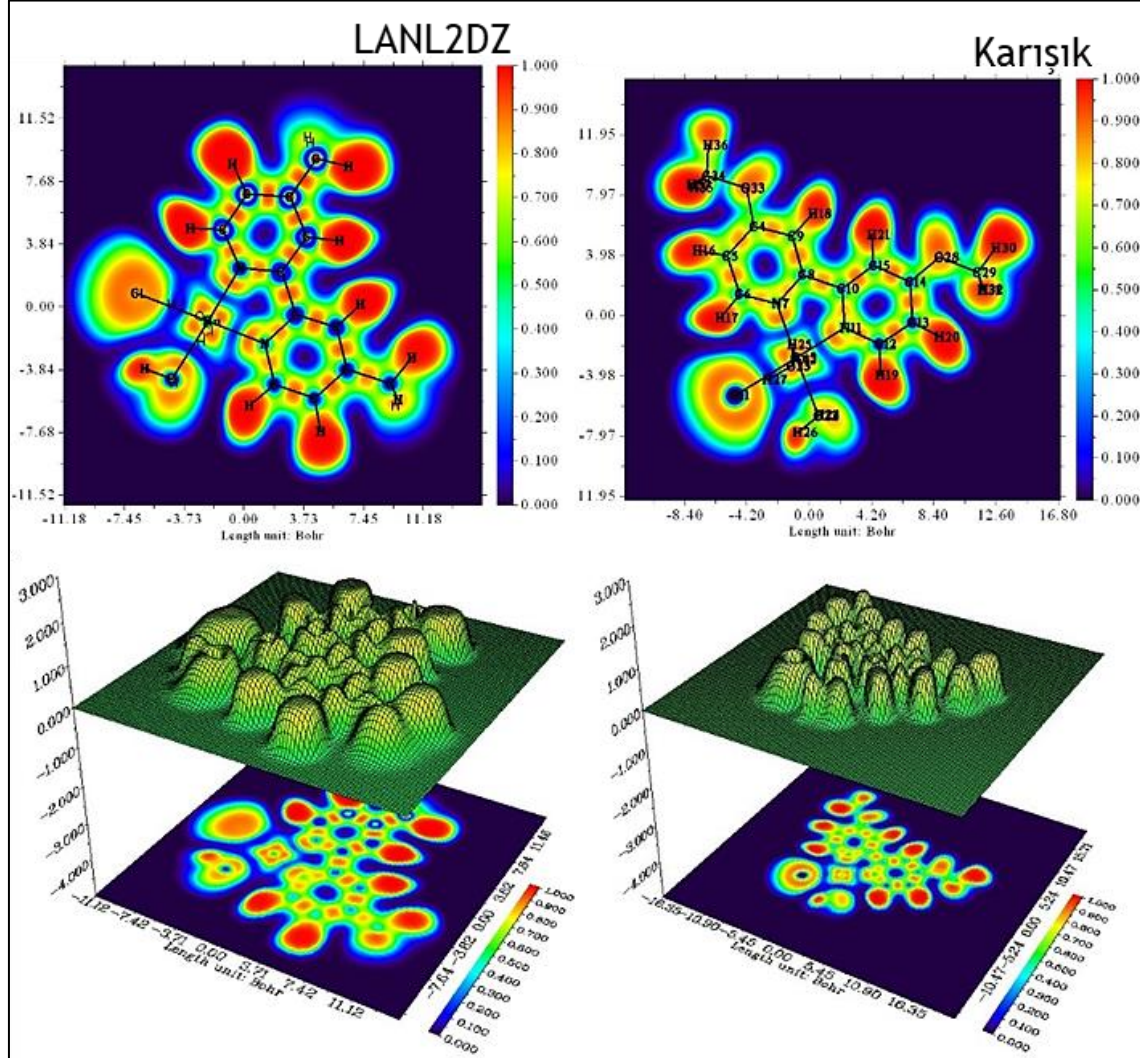
Şekil 4.39. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy}).(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin Termodinamik özelliklerine ait grafikler

4.4.7. Elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) ve lokalize yörünge bulucu (LOL) analizi

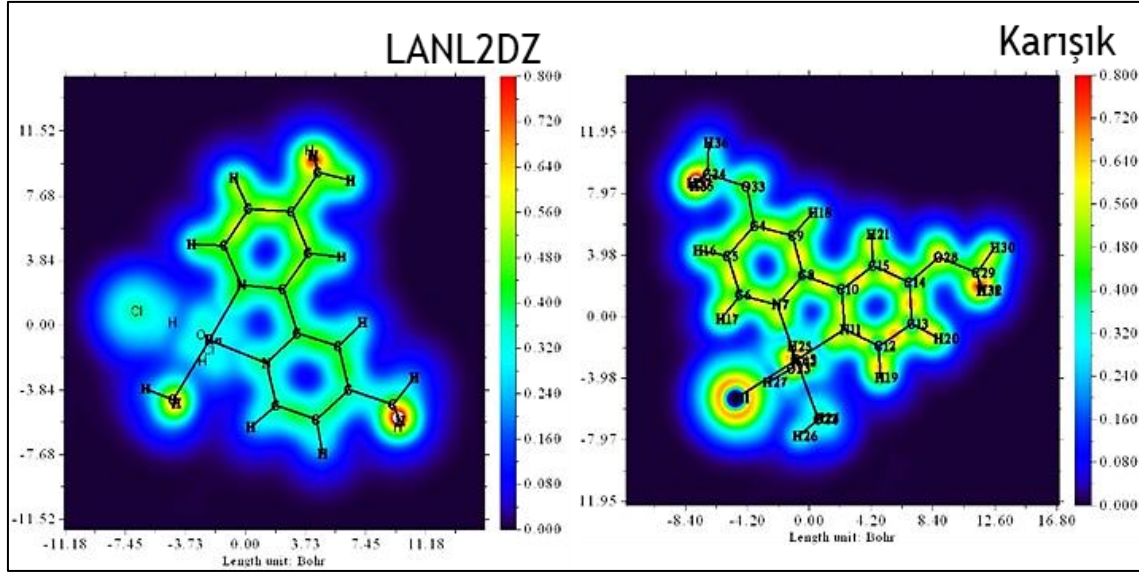
$[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy}).(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin, iki temel set ile tanımlanan yük değerlerinden Multiwfn programı (Lu ve Chen, 2012) yardımıyla hesaplanan ELF ve LOL yüzeylerine ait iki ve üç boyutlu haritaları Şekil 4.40 ve Şekil 4.41’de verilmiştir.

Yapının ELF haritaları incelendiğinde bileşikte ki H atomlarının etrafında yüksek elektron yoğunluğu görülmektedir. Cl atomlarının çevresi ise turuncu renk olduğu ve lokalize elektron yoğunluğunun H atomlarına göre daha az olduğundan görülmektedir. LOL analiz

haritaları da ELF ile paralellik göstermektedir. Ayrıca bu sonuçlar yük analizi, MEP ve Fukui değerleri ile de uyumludur. Bu da sonuçların doğruluğunun kanıtıdır.



Şekil 4.40. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin iki temel set ile hesaplanmış, iki ve üç boyutlu ELF haritaları

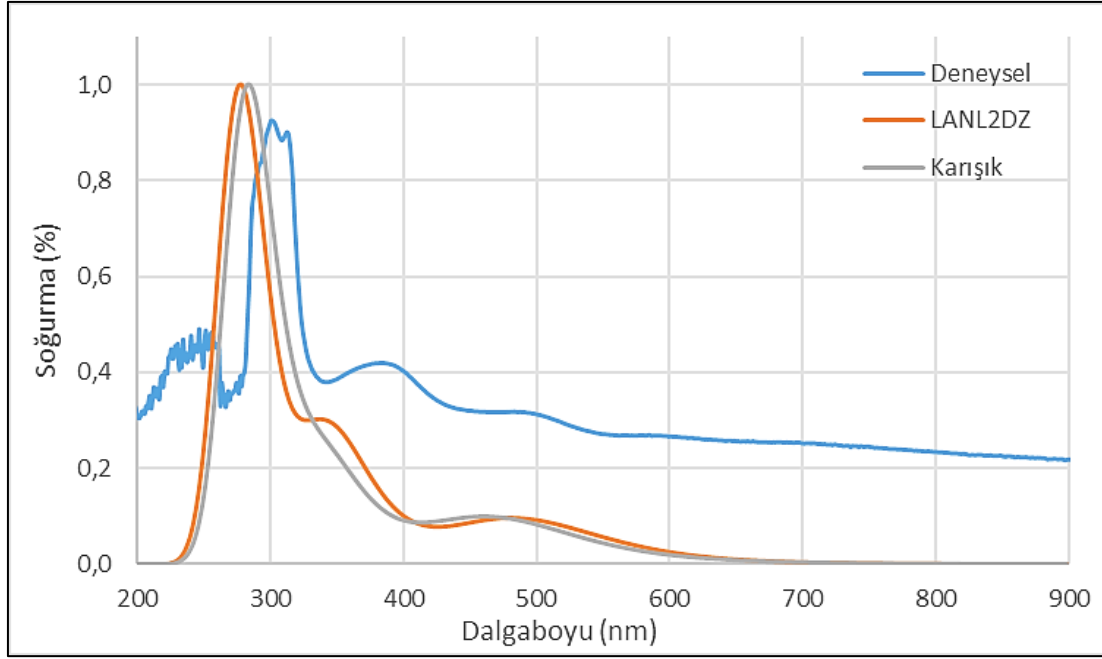


Şekil 4.41. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy}).(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin iki temel set ile hesaplanmış, iki ve üç boyutlu LOL haritaları

4.4.8. UV-Vis spektrum analizi

$[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy}).(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin UV-Vis spektrumları TD-DFT yöntemi B3LYP fonksiyoneli kullanılarak DMSO çözücü ortamında iki temel set seviyesinde belirlenmiştir. Deneysel spektrumlar, 200-900 nm içinde DMSO çözücü içinde kaydedildi ve Şekil 4.42'de verildi.

Hesaplanan ve deneysel spektrumlardan yapının soğurma maksimum dalga boyları (λ_{max}) elde edildi. Bileşiğin teorik UV-Vis spektrumlarında üç ana soğurma bandı belirlenmiştir. Teorik olarak hesaplanan iki ayrı spektrumdan LANL2DZ deneyselle daha yakın görünüm verdiği için analiz bu değerler üzerinden yapılmıştır. Deneysel spektrumda gözlenen pik değerleri 292, 390 ve 497 nm'de teorik spektrumda 278, 338 ve 482 nm olarak hesaplanmıştır. Geçiş bandlarına karşılık gelen enerji değerleri ise deneysel için 4,25, 3,18 ve 2,50 eV'tur. Hesaplanan enerji değerleri için ise sırasıyla 4,46, 3,66 ve 2,57 eV'tur. Soğurulan ilk band aralığı 278 nm için osilatör kuvveti $f=0,6135$ 'dir ve en yüksek katkı, $\text{HOMO}_{-3} \rightarrow \text{LUMO}$ geçişinden gelmektedir. 338 nm'de gözlenen band değerinde $f=0,1115$ 'dir ve en yüksek katkı $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}_{+2}$ geçişinden gelmektedir. 482 nm'de olup $f=0,0444$, en yüksek katkı veren geçiş $\text{HOMO}_{-1} \rightarrow \text{LUMO}_{+2}$ 'dir.



Şekil 4.42. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy}).(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin deneysel ve hesaplanmış UV soğurma spektrumları

4.5. 4,4'-Dimetoksi-2,2'-Bipiridin – Rutenyum Klorür Bileşiği

Bu bölümde tez çalışmasında yer alan ikinci Rutenyum bileşiğinin yapısal, titreşimsel ve elektronik özellikleri incelenmiştir.

Rutenyum klorür ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ve 4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridin(Dmobpy) tozları Sigma-Aldrich'ten alınmıştır ve saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Rutenyum klorür (1 mmol) ve dmbpy (1 mmol), ve LiCl erlenlerde DMF içinde oda sıcaklığında çözünmüştür. Tam bir çözünme sağlandıktan sonra elde edilen 50 ml'lik çözelti 150°C 'de geri akışlı (reflux) sistemde 8 saat karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyondan sonra 50 mL aseton ilave edildi ve bir gün boyunca 4°C 'de soğutuldu. Toz üç kez 25 mL su ve ardından 25 mL dietil eter ile yıkandı. Ürün süzöldü ve havada kurutuldu. Filtrasyon, koyu yeşil-siyah bir ürünle sonuçlandı (Sullivan ve diğerleri, 1978).

Şekil 4.43'de rutenyum bileşiğinin şematik olarak sentez ve yapısı verilmiştir. Bu yapıda, litaretürdeki çalışmalardan ve daha önce önerilen bazı başlangıç yapı-aktivite korelasyonlarından esinlenilmiştir. Bu çalışmanın amacı, rutenyum kompleksleri oluşturduğumuz piridin türevlerinin yapısal özelliklerini sağlamak ve bu farklılığın

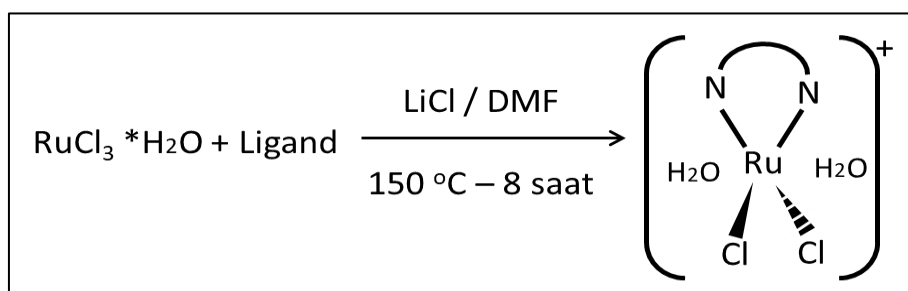
karakterizasyon sürecindeki etkisini belirlemektir. Bu amaçla deneysel süreçte FT-IR, elemental analiz ve UV-Vis gibi teknikler, teorik analiz sürecinde ise DFT yaklaşımı kullanılmıştır.

Bileşik yapısının FT-IR ölçümü Bruker Vertex 80 spektrometresi kullanılarak 3500-500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir. UV-Visible spektrumu ise GENESYS 10S UV-Vis v4.006 2L9S317215 model cihaz ile 200-900 nm arasında kaydedilmiştir. Bileşik yapının elemental analiz ölçümü (CHNS) LECO CHNS-932 Elemental Analiz (EAC) cihazı ile kaydedilmiştir. Analiz sonucu elde edilen ve hesaplanan C, H, ve N oranları şöyledir:

Teorik: C, %33,90; H, %3,78; N, %6,61.

Deneysel: C, %34,68; H, %4,63; N, %8,25.

Deneysel oranlara en yakın sonucu veren olası yapı Şekil 4.43’de ki gibi oluşturulmuştur. Belirlenen moleküler yapı GaussView 09 programı yardımıyla modellenerek DFT yöntemiyle optimize edilmiş ve teorik titreşimsel, elektronik, termodinamik ve kuantum kimyasal özellikleri araştırılmıştır. İnceleme için iki farklı temel set kullanılmıştır. İlk olarak tüm atomlar için LANL2DZ temel seti; ikinci olarak ise paladyum atomu için LANL2DZ kalan tüm atomlar için de 6-311++G(d,p) temel seti tanımlanmıştır. Tüm çalışmalar bu iki set için de yapılmış ve karşılaştırılmıştır.



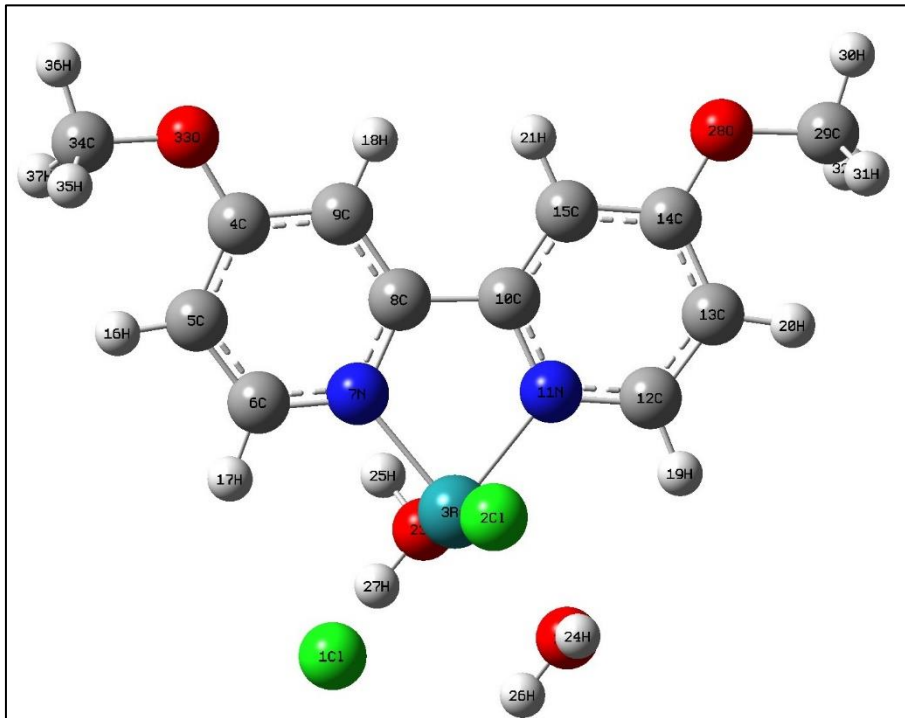
Şekil 4.43. Olası Rutenyum bileşiğinin şematik gösterimi ve reaksiyonu (N^N: 4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridin)

4.5.1. Geometrik optimizasyon

Bulunan olası bileşik yapısı Gaussian09 programı ile modellenmiş ve molekül yapısına ait hesaplamalar B3LYP fonksiyoneli kullanılarak iki farklı temel set LANL2DZ ve

LANL2DZ/6-311++G(d,p)) ile hesaplanmıştır (Becke, 1993; Frisch ve diğerleri, 2016; Lee ve diğerleri, 1988). Hesaplamalar için izole molekül modeli baz alınmaktadır. Bu nedenle çevresel etkiler dikkate alınmaz. Geometrik optimizasyonun ardından, yapıların simetrisi, bağ uzunlukları, bağ açıları gibi yapısal özellikleri belirlenmiştir. Optimize yapıya ait görünüm Şekil 4.44'te verilmiştir. Bağ açısı ve bağ uzunluk değerleri Çizelge 4.23'te verilmiştir.

Hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları arasında her iki temel seti arasında uyum olduğu saptanmıştır. C, N ve H atomları arasında 0,001–0,034 Å kadar küçük farklar vardır. İki temel set arasındaki maksimum fark 0,060 Å olup bu Ru-O bağına aittir. Bunun nedeninin, önceki bölümde incelenen Paladyum bileşiklerinde de görülen, temel setin farklılığından kaynaklandığı sonucuna varıldı. Bipiridin yapısındaki C, N ve H atomları arasında 0,09 – 0,5°'lik farklar görüldü. İki baz seti arasındaki en büyük fark 5°'dir. Bu fark H-O-H bağlarında saptanmıştır. Bileşiğin sahip olduğu minimum enerji değeri LANL2DZ seti için 533704* kcal/mol, Karışık baz seti için 1092234** kcal/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.44. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmcbpy}).(\text{H}_2\text{O})_2]$ yapısının optimize edilmiş en düşük enerji değerindeki gösterimi

Çizelge 4.23. [RuCl₂(Dmobpy).(H₂O)₂] molekülüne ait, iki farklı temel set ile hesaplanmış bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunluğu			XRD	Bağ Açısı			XRD
Atom	*	**		Atom	*	**	
Cl ₁ -Ru ₃	2,574	2,508	2,366 ⁺	Cl ₁ -Ru ₃ -Cl ₂	99,8	98,4	91,81 ⁺⁺
Cl ₂ -Ru ₃	2,468	2,418	2,356 ⁺	Cl ₁ -Ru ₃ -N ₇	100,5	100,5	
Ru ₃ -N ₇	2,021	2,037	2,057 ⁺ /2,126 ⁺⁺	Cl ₁ -Ru ₃ -N ₁₁	171	172,6	
Ru ₃ -N ₁₁	2,025	2,048		Cl ₁ -Ru ₃ -O ₂₂	81,3	81,9	
Ru ₃ -O ₂₂	2,213	2,241		Cl ₁ -Ru ₃ -O ₂₃	74,6	76,8	
Ru ₃ -O ₂₃	2,197	2,256		Cl ₂ -Ru ₃ -N ₇	93,8	92,9	90,24 ⁺⁺
C ₄ -C ₅	1,413	1,399	1,379 ⁺	Cl ₂ -Ru ₃ -N ₁₁	89,2	89,0	89,55 ⁺⁺
C ₄ -C ₉	1,408	1,397		Cl ₂ -Ru ₃ -O ₂₂	79,6	80,1	
C ₄ -O ₃₃	1,384	1,352		Cl ₂ -Ru ₃ -O ₂₃	170,8	172,2	
C ₅ -C ₆	1,399	1,387		N ₇ -Ru ₃ -N ₁₁	79,7	78,9	78,9 ⁺
C ₅ -H ₁₆	1,084	1,08	1,353 ⁺	Ru ₃ -N ₁₁ -C ₁₀	116,2	116,1	
C ₆ -N ₇	1,361	1,343		N ₇ -Ru ₃ -O ₂₃	94,5	94,0	
C ₆ -H ₁₇	1,085	1,083		N ₁₁ -Ru ₃ -O ₂₂	99,6	99,6	
C ₈ -N ₇	1,385	1,366		N ₁₁ -Ru ₃ -O ₂₃	96,3	95,8	
C ₈ -C ₉	1,399	1,387	1,389 ⁺	O ₂₂ -Ru ₃ -O ₂₃	92,1	92,2	
C ₈ -C ₁₀	1,473	1,473	1,450 ⁺	C ₅ -C ₄ -C ₉	119,0	118,5	119,5 ⁺
C ₉ -H ₁₈	1,084	1,081		C ₅ -C ₄ -O ₃₃	125,0	125,2	
C ₁₀ -N ₁₁	1,384	1,364		C ₉ -C ₄ -O ₃₃	116	116,3	
C ₁₀ -C ₁₅	1,399	1,387		C ₅ -C ₄ -C ₆	118,8	118,7	
C ₁₂ -N ₁₁	1,359	1,34		C ₄ -C ₅ -H ₁₆	122,3	123,1	118,9 ⁺
C ₁₂ -C ₁₃	1,399	1,387		C ₆ -C ₅ -H ₁₆	118,9	121,7	
C ₁₂ -H ₁₉	1,084	1,083		C ₅ -C ₆ -N ₇	122,5	123,1	
C ₁₃ -C ₁₄	1,413	1,399		C ₆ -C ₅ -H ₁₇	122,1	121,7	
C ₁₃ -H ₂₀	1,084	1,08		N ₇ -C ₆ -H ₁₇	115,2	115,2	
C ₁₄ -O ₂₈	1,383	1,352		Ru ₃ -N ₇ -C ₆	124,3	124,9	125,3 ⁺
C ₁₅ -H ₂₁	1,084	1,081		Ru ₃ -N ₇ -C ₈	116,3	116,4	115,0 ⁺
O ₂₂ -H ₂₄	0,992	0,977		C ₆ -N ₇ -C ₈	118,9	118,5	
O ₂₂ -H ₂₆	0,985	0,972		N ₇ -C ₈ -C ₉	121,3	121,5	120,9 ⁺
O ₂₃ -H ₂₅	0,979	0,964		N ₇ -C ₈ -C ₁₀	113,8	114,3	
O ₂₃ -H ₂₇	0,997	0,981		C ₉ -C ₈ -C ₁₀	124,9	124,3	
C ₂₉ -O ₂₈	1,462	1,428		C ₄ -C ₉ -C ₈	119,5	119,8	
C ₂₉ -H ₃₀	1,091	1,088		C ₄ -C ₉ -H ₁₈	118,8	118,7	
C ₂₉ -H ₃₁	1,098	1,094		C ₈ -C ₉ -H ₁₈	121,7	121,6	
C ₂₉ -H ₃₂	1,098	1,094		C ₈ -C ₁₀ -N ₁₁	113,8	114,2	
C ₃₄ -O ₃₃	1,462	1,428		C ₈ -C ₁₀ -C ₁₅	124,9	124,3	
C ₃₄ -H ₃₅	1,098	1,094		Ru ₃ -N ₁₁ -C ₁₂	124,8	125,5	125,3 ⁺
C ₃₄ -H ₃₆	1,091	1,088		C ₁₀ -N ₁₁ -C ₁₂	118,9	118,4	
C ₃₄ -H ₃₇	1,098	1,094		N ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₃	122,7	123,4	
				Ru ₃ -O ₂₂ -H ₂₄	96,4	94	
				Ru ₃ -O ₂₂ -H ₂₆	103,2	100,4	
				H ₂₄ -O ₂₂ -H ₂₆	109,5	104,5	
				Ru ₃ -O ₂₃ -H ₂₅	121,2	113	
				Ru ₃ -O ₂₃ -H ₂₇	97,3	92,9	
				H ₂₅ -O ₂₃ -H ₂₇	112,9	105,9	
RMSD	0,13		0,29	RMSD	1,81		2,21

*:LANL2DZ; **:Karışık; RMSD: Ortalama Karekök Sapma; +: Kristal verileri (Biner ve diğerleri, 1992); ++: Kristal verileri (Griffith ve diğerleri, 2008)

4.5.2. Titreşimsel analiz

İncelenen bileşik, aromatik çekirdekte iki azot atomu ve on karbon atomu toplamda 37 atomdan oluşur. Bileşiğin 105 modu bulunmaktadır. Çizelge 4.24, LANL2DZ ve Karışık (6-311++G(d,p)/LANL2DZ) temel setleri için $[\text{RuCl}_2(\text{Dmobpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin seçilen tahmini titreşim frekanslarını ve ölçülen değerleri göstermektedir. Tüm modlara ait değerler ise Ek-1 Çizelge 1.4'de verilmektedir. Şekil 4.45 ve 4.46 bileşiğe ait deneysel ve hesaplanmış IR spektrumlarına aittir. Hesaplanan frekans değerleri, deneysel verilerle uyumlu olacak şekilde bir ölçek faktörü ile ölçeklendirilir. Bu nedenle 1800 cm^{-1} 'in altındaki dalga sayıları için 0,970, 1800 cm^{-1} 'in üzerindeki dalga sayıları için 0,955 ölçek faktörü kullanılmıştır (Merrick ve diğerleri, 2007). Ayrıca en yüksek tepe değeri 100'e eşitlenmiş ve veriler normalize edilmiştir. Toplam enerji dağılımları (TED) neredeyse saf modlar olarak özetlenmiştir.

Yapıdaki piridinden ötürü titreşimlerin yoğunluğu, C-C, C-N, C-H ve C-O bağlarından kaynaklanmaktadır.

C-N titreşimleri: Teorik olarak hesaplanan değerlerle uyumlu bir şekilde örtüşen 1491 , 1248 ve 1277 cm^{-1} 'de deneysel olarak C-N gerilme titreşimleri gözlemlendi. Başka bir çalışmada, C-N gerilme titreşimleri deneysel olarak 1607 - 1515 , 1204 , 1203 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenmiştir (Gerasimova ve Katsyuba, 2013). Bu fark, metal iyonu ile piridin azotu arasında gözlenen bağ oluşumunun, heterosiklik halkada C-N'nin dipolar katkısında bir artışa yol açtığına göstergesidir (Munshi ve diğerleri, 2020).

C-C titreşimleri: Ligandlar için, tüm aromatik halka C-C gerilme titreşimleri, teorik olarak 812 , 1101 , 1227 , 1249 , 1267 , 1295 , 1415 , 1528 , 1595 , 1599 cm^{-1} dalga sayılarında ayarlanan karışık temel set için hesaplanmıştır. FT-IR'de gözlenen pikler 837 , 1091 , 1223 , 1248 , 1277 , 1336 , 1385 , 1414 , 1475 , 1491 ve 1631 cm^{-1} 'dir. Literatüre göre bu titreşimler piridin bazlı moleküller için 1200 - 1600 dalga sayıları arasında görülmektedir (Alp ve diğerleri, 2022; Ravindranath ve Reddy, 2020).

C-O titreşimleri: C-O'nun gerilme pikleri, incelenen bileşik yapısında gözlemlenmiştir. C-O gerilme titreşimleri IR spektrumunda sırasıyla 837 , 1018 , 1041 , 1223 , 1336 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Teorik spektrumda, 2-bromo-6-metoksinaftalin molekülünün metoksi kısmı

için hesaplanan C-O ise pikleri 812, 1026, 1039, 1227 ve 1295 cm^{-1} 'de (Saji ve diğerleri, 2021) tespit edilmiştir.

C-H titreşimleri: Ligandların piridin halkaları ve metil grupları için C-H asimetric bağ gerilmesi 2900-3100 cm^{-1} aralığında gözlenir. Molekülün piridin halkasındaki teorik C-H gerilme dalga sayıları 3053-3078 cm^{-1} ve 3076-3101 cm^{-1} aralığındadır. CH_3 asimetric bükülme titreşimlerinin modları ise 2881-3005 cm^{-1} dalga sayılarında saptanır. Literatürde görüldüğü gibi deneysel pikler hesaplanan değerlerle hemen hemen aynı aralıkta görülmüştür.

Aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimleri 1000-1300 cm^{-1} aralığında, C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri ise 700-1000 cm^{-1} aralığında meydana gelir. Bileşiğin spektrumundan elde edilen düzlem içi titreşimler, sırasıyla ν_{58} , ν_{60} , ν_{61} , ν_{68} , ν_{69} , ν_{72} , ν_{73} , ν_{74} , ν_{75} , ν_{76} , ν_{83} , ν_{84} ve ν_{87} modlarıdır. Ayrıca, düzlem dışı titreşimlerden, bazıları Çizelge 4.24 ve tümü Ek 1 Çizelge 1.4'te verilen ν_{51} , ν_{54} modlarıdır. TED analizine göre özellikle 900 ve 1300 cm^{-1} aralığındaki bu modlar aromatik C-H bükülme, halkaların burulması, ν_{CC} ve ν_{CN} halka gerilme titreşimleri ile üst üste gelmiştir. Benzer aromatik bileşiklerde aynı frekans aralıklarında görülmektedir (Gerasimova ve Katsyuba, 2013).

Yüksek dalga sayısı bölgesinde, 3400-3600 cm^{-1} aralığındaki en önemli titreşimlerden biri O-H gerilme titreşimleridir, Bu piklerin ν_{102} , ν_{103} , ν_{104} ve ν_{105} modlarında olduğu hesaplandı ve ayrıca ν_{103} ve 104 modlarında bu pikler gözlemlendi.

Ru-Cl titreşimleri: Cl-Ru-O-H burulma pikleri 1631, 1607, 1556 cm^{-1} 'de gözlenen değerlerde katkı verdiği gözlenmiştir. Ayrıca Uzak-IR bölgesinde Cl-Ru-N-C burulma titreşimleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.24. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmobpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ molekülüne ait, karışık temel set ile hesaplanmış titreşimsel modları, dalga sayısı, TED dağılımı ve deneysel FT-IR grafiğine ait pik değerleri

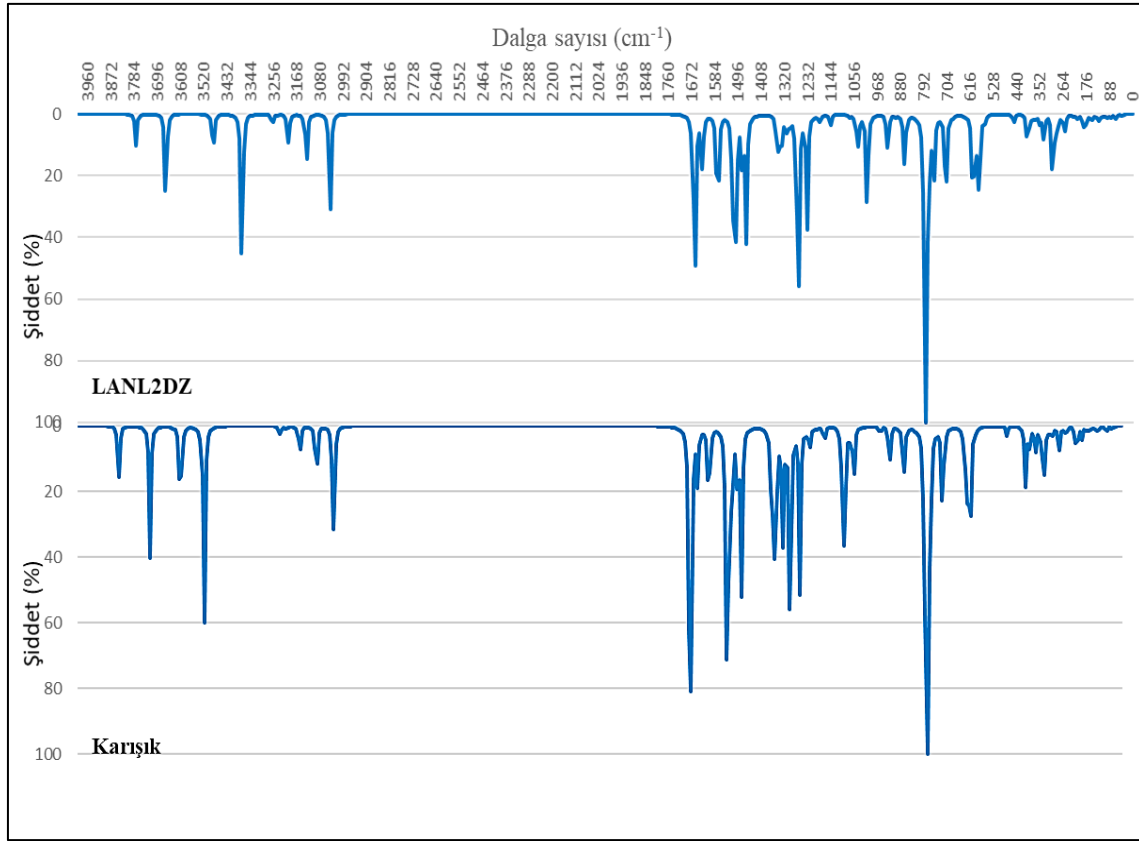
Mod	Dalga sayısı**	Dalga sayısı***	I_{IR}^*	FT-IR	TED %**
v1	33	32	0,5	-	$13 \Gamma_{\text{ClRuNC}} + 14 \Gamma_{\text{ORuNC}} + 12 \Gamma_{\text{CCCC}}$
v2	39	38	0,6	-	$13 \Gamma_{\text{ClRuNC}} + 14 \Gamma_{\text{ORuNC}}$
v3	59	57	2,2	-	$19 \Gamma_{\text{ClRuNC}} + 18 \Gamma_{\text{ORuNC}}$
v34	501	484	0,3	482 vw	$9 \Gamma_{\text{NRuOH}} + 8 \delta_{\text{CCC}} + 9 \Gamma_{\text{ORuNC}}$
v38	591	572	11,5	578 vw	$7 \Gamma_{\text{ClRuNC}} + 7 \Gamma_{\text{CCCH}}$
v41	680	658	5,1	658 vw	$11 \delta_{\text{CCH}} + 12 \delta_{\text{CCN}} + 18 \delta_{\text{RuOH}} + 12 \Gamma_{\text{NRuOH}}$
v43	733	708	36,9	699 vw	$19 \delta_{\text{RuOH}} + 13 \Gamma_{\text{NRuOH}}$
v45	754	729	48,6	727 vw	$10 \Gamma_{\text{CCNC}} + 10 \Gamma_{\text{CCCN}}$
v50	839	812	1,8	837 m	$13 \nu_{\text{CO}} + 11 \nu_{\text{CC}} + 11 \delta_{\text{CCN}}$
v51	888	858	10,0	850 w	$13 \Gamma_{\text{HCCN}} + 11 \Gamma_{\text{CCCC}} + 28 \Gamma_{\text{CCCH}} + 12 \Gamma_{\text{OCCCH}}$
v52	893	864	2,2	863 w	$23 \Gamma_{\text{CCCH}} + 12 \Gamma_{\text{CCCC}} + 10 \Gamma_{\text{OCCC}}$
v58	1061	1026	53,4	1018 m	$13 \nu_{\text{CO}} + 15 \delta_{\text{CCC}} + 15 \delta_{\text{CCH}} + 15 \delta_{\text{CCH}} + 13 \delta_{\text{CCN}}$
v60	1074	1039	2,4	1041 m	$13 \nu_{\text{CO}} + 18 \delta_{\text{CCH}}$
v61	1139	1101	5,3	1091 vw	$14 \nu_{\text{CC}} + 18 \delta_{\text{CCH}}$
v64	1168	1129	0,3	1132 vw	$40 \delta_{\text{OCH}} + 11 \delta_{\text{HCH}} + 27 \Gamma_{\text{COCH}}$
v68	1269	1227	88,5	1223 m	$14 \nu_{\text{CC}} + 10 \nu_{\text{CO}} + 16 \delta_{\text{CCH}} + 10 \delta_{\text{CCC}}$
v69	1292	1249	4,0	1248 v	$20 \nu_{\text{CC}} + 10 \nu_{\text{CN}} + 28 \delta_{\text{CCH}} + 11 \delta_{\text{NCH}}$
v71	1310	1267	1,9	1277 m	$18 \nu_{\text{CC}} + 13 \nu_{\text{CN}} + 10 \Gamma_{\text{NRuOH}} + 10 \Gamma_{\text{ClRuNC}}$
v72	1326	1282	51,5	1306 vw	$34 \delta_{\text{CCH}}$
v73	1340	1295	39,8	1336 m	$12 \nu_{\text{CC}} + 9 \nu_{\text{CO}} + 31 \delta_{\text{CCH}}$
v74	1455	1407	55,0	1385 w	$11 \nu_{\text{CC}} + 21 \delta_{\text{CCH}} + 15 \delta_{\text{HCH}} + 15 \delta_{\text{OCH}}$
v75	1463	1415	3,7	1414 m	$17 \nu_{\text{CC}} + 25 \delta_{\text{CCH}}$
v76	1472	1424	14,8	1435 w	$20 \delta_{\text{CCH}} + 22 \delta_{\text{HCH}} + 23 \delta_{\text{OCH}}$
v81	1502	1453	32,9	1450 w	$40 \delta_{\text{HCH}} + 12 \delta_{\text{OCH}} + 21 \Gamma_{\text{COCH}}$
v83	1513	1463	71,6	1475 m	$10 \nu_{\text{CC}} + 24 \delta_{\text{CCH}} + 10 \delta_{\text{HCH}} + 10 \delta_{\text{OCH}}$
v84	1580	1528	30,4	1491 m	$14 \nu_{\text{CC}} + 10 \nu_{\text{CN}} + 19 \delta_{\text{CCH}}$
v86	1623	1570	17,4	1556 m	$15 \delta_{\text{HOH}} + 30 \Gamma_{\text{ClRuOH}} + 29 \Gamma_{\text{NRuOH}} + 15 \Gamma_{\text{ORuOH}}$
v87	1649	1595	67,7	1599 s	$23 \nu_{\text{CC}} + 24 \delta_{\text{CCH}}$
v88	1653	1598	34,4	1607 s	$10 \delta_{\text{HOH}} + 20 \Gamma_{\text{ClRuOH}} + 20 \Gamma_{\text{NRuOH}} + 10 \Gamma_{\text{ORuOH}}$
v89	1654	1599	35,0	1631 m	$13 \nu_{\text{CC}} + 14 \delta_{\text{CCH}} + 13 \Gamma_{\text{ClRuOH}} + 13 \Gamma_{\text{NRuOH}}$
v90	3017	2881	22,4	2840 vw	$89 \nu_{\text{CH}}$
v91	3018	2882	16,7	2848 vw	$89 \nu_{\text{CH}}$
v92	3082	2943	9,2	2924 vw	$80 \nu_{\text{CH}}$
v93	3084	2945	9,1	2951 vw	$80 \nu_{\text{CH}}$
v101	3223	3078	1,2	3093 vw	$79 \nu_{\text{CH}}$
v102	3513	3355	68,1	-	$73 \nu_{\text{OH}} + 10 \Gamma_{\text{ClRuOH}}$
v104	3720	3553	43,5	3545 vw	$64 \nu_{\text{OH}} + 14 \Gamma_{\text{NRuOH}} + 10 \Gamma_{\text{ORuNC}}$

Ölçeklendirilmiş dalga sayıları 1800 cm^{-1} 'den küçük (Munshi ve diğerleri, 2020) ve 1800 cm^{-1} (Merrick ve diğerleri, 2007) üzerindeki dalga boyu için 0,997 ölçekleme faktörleri kullanılarak hesaplandı.

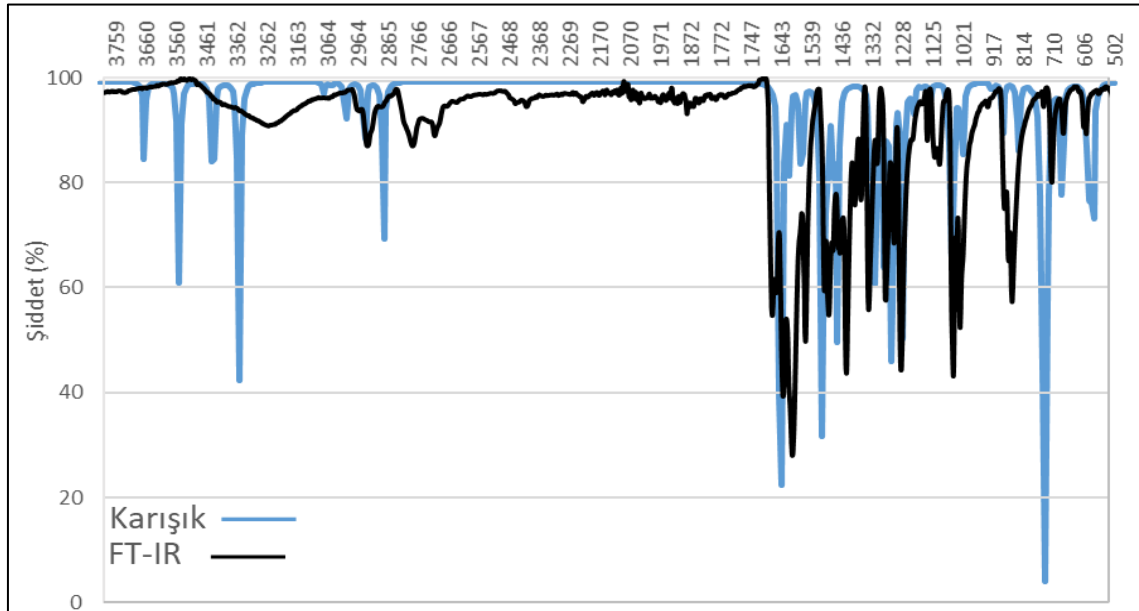
*:LANL2DZ; **:Karışık baz set; vw: çok zayıf; w: zayıf; m:orta; s:kuvvetli; vs: çok kuvvetli

* Bağıl IR ve bağıl Raman yoğunlukları, 100'e eşit en yüksek tepe soğurma ile normalize edildi.

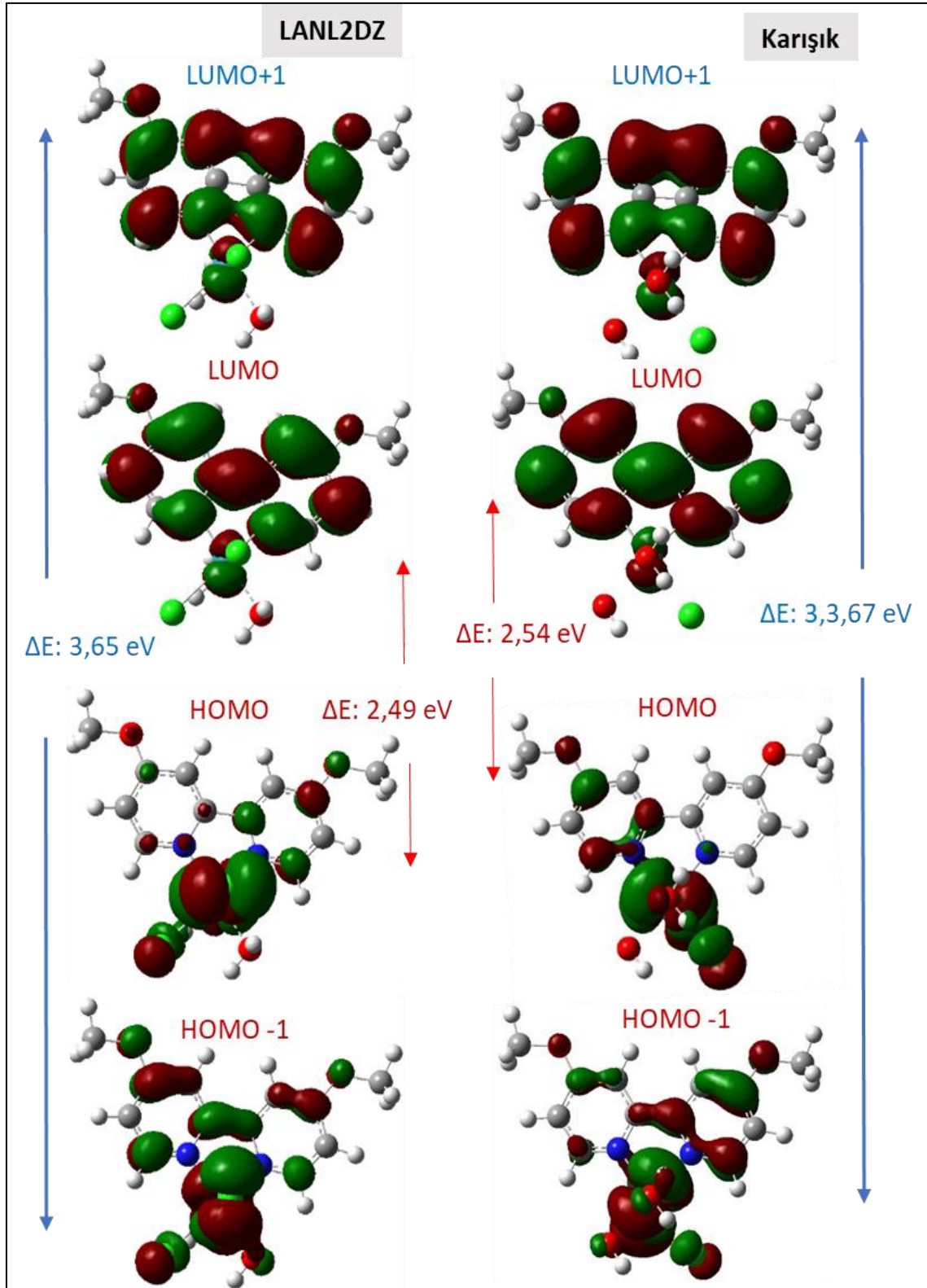
** TED sütununda %10'dan düşük olan değerler verilmemiştir.



Şekil 4.45. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmcbpy}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğine ait, LANL2DZ ve Karışık baz setlerinden elde edilen IR spektrumları



Şekil 4.46. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmcbpy}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğine ait deneysel FT-IR spektrumu ve Karışık baz setine ait IR spektrumu



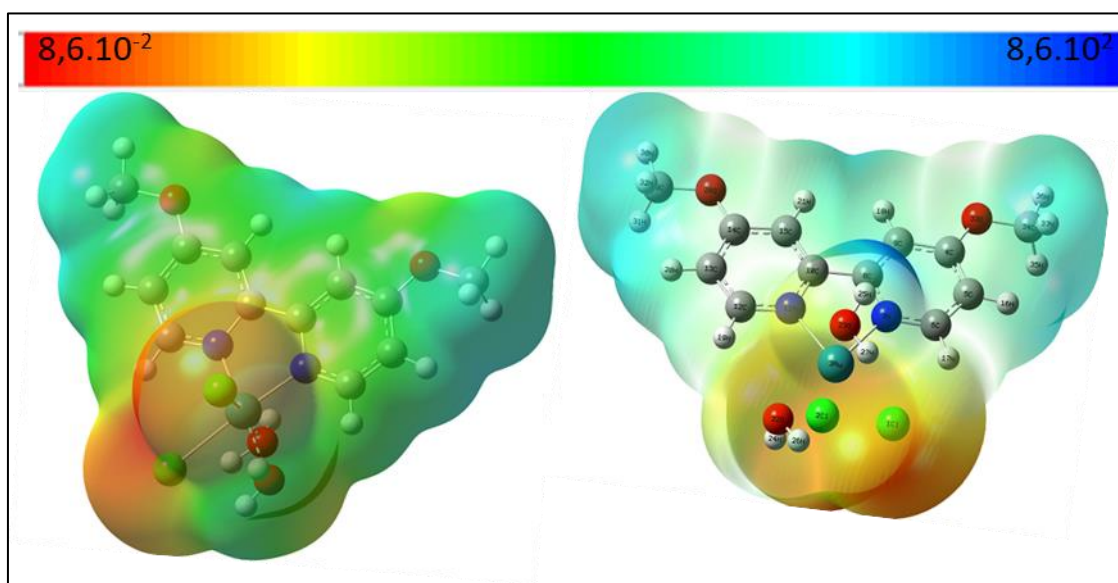
Şekil 4.47. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmobpy}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin iki temel set ile hesaplanmış HOMO-LUMO haritaları

4.5.4 Moleküler elektrostatik potansiyel ve yük analizi

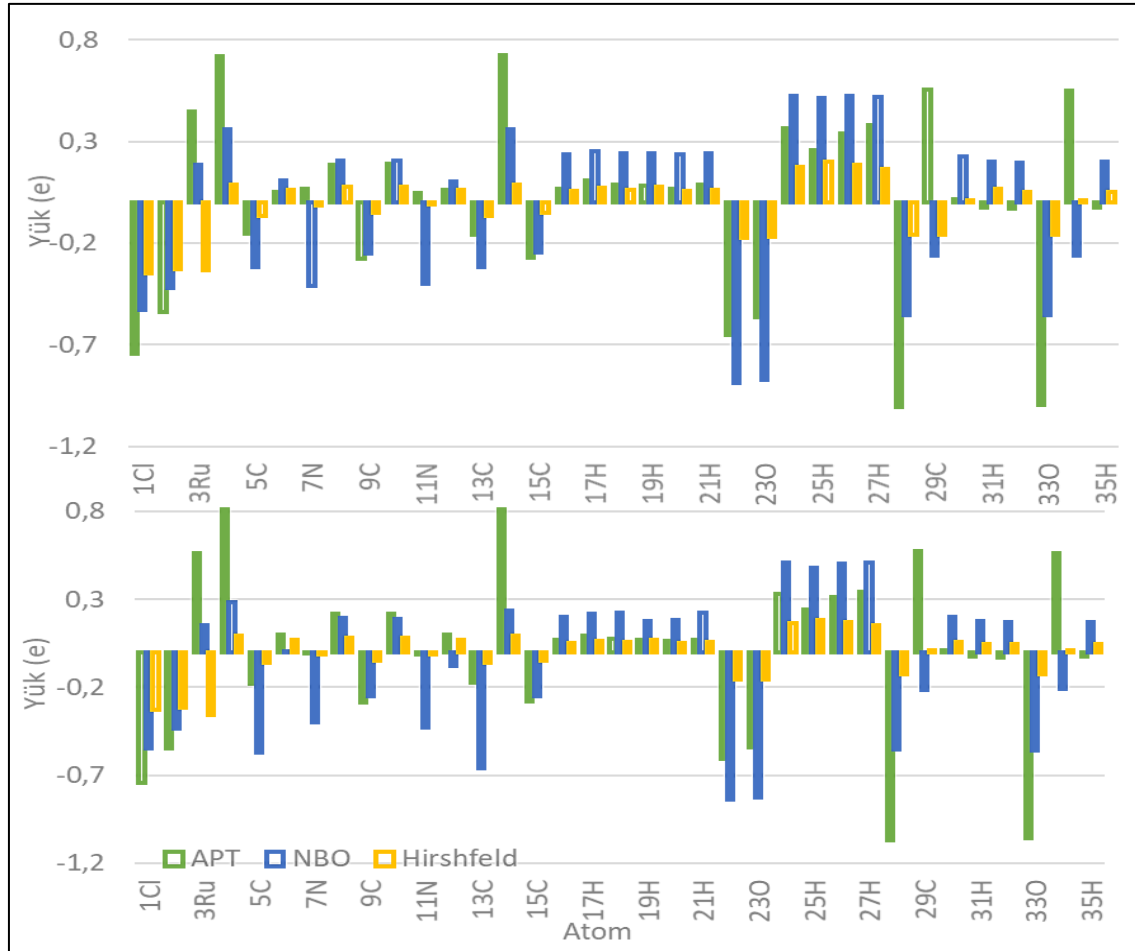
Moleküler elektrostatik yüzey haritasından elde edilen sonuçlarla karşılaştırmak için yapıların yük analizleri de yapıldı. Atomların elektronik yükleri bir molekülün bağlanma potansiyelini tanımlar. Bu nedenle bir molekülün reaktivitesini değerlendirmek için moleküler orbitalleri araştırmak çok önemlidir. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmcbpy})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ iki temel sette optimize edildikten sonra, yapının bağlanma kabiliyetini araştırmak için her atomun elektron nüfusu Natural Bond Orbital (NBO), Hirshfeld ve Atomik Polar Tensör (APT) yükleri hesaplandı. Hesaplanan yük değerleri ve MEP haritası Şekil 4.48 ve Şekil 4.49'da verilmiştir. Üç farklı yük hesaplama yöntemi (APT, Hirshfeld ve NBO) büyük farklılıklar göstermektedir.

$[\text{RuCl}_2(\text{Dmcbpy})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ bileşiğinin MEP haritası incelendiğinde Rutenyuma bağlı Cl atomlarının kırmızı-sarı bölgede yer aldığı görülmektedir. Su moleküllerine yaklaştıkça bölge rengi yeşile dönmektedir. Piridin halkası ise yeşil-mavi bölgede yani elektronca fakir bölgede yer almaktadır.

Yük analizinde her iki temel sette de negatif değerlere sahip olan atomlar Cl₁, Cl₂, N₇, N₁₁, O₃₀, O₃₁'dir. Yük değerlerine ait bulguların da MEP sonuçlarıyla tutarlı olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 4.48. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmcbpy})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ bileşiğinin iki farklı baz setine ait MEP haritaları



Şekil 4.49. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmobpy}).(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin iki farklı baz setine ait atomik yük değerleri

4.5.5. Fukui Fonksiyon analizi

Bileşiğin bağlanma özelliklerini daha iyi tanımlamak için Fukui fonksiyon sonuçları hesaplanmıştır. Tüm yapı için B3LYP fonksiyoneli kullanılarak iki temel set seviyesinde Hirshfeld yükleri hesaplanmıştır. Hesaplanan yükler Eşitlik 4.6, 4.7 ve 4.8 kullanılarak elde edilmiş ve yapının özelliklerini tanımlayan yük oranları belirlenmiştir. Bu oranlar Çizelge 4.26'de verilmiştir.

Belirlenen oranlar doğrultusunda (f^+/f^-) oranı (f^-/f^+) oranından yüksekse molekülün elektrofilik özellikler göstermesi beklenir. Aksi halde molekül nükleofiliktir (Bultinck ve diğerleri, 2003; W. Yang ve Mortier, 1986). Elektrofilik reaktivite, bileşik için Cl₁, Cl₂, Ru₃, N₇, N₁₁, O₂₂, O₂₃, H₂₄, H₂₅, H₂₆, H₂₇, O₂₈, O₃₃ atomlarında tanımlanmıştır. Bu sonuçlara dayanarak, reaksiyona girmesi olası molekül atomları tahmin edilir. Önceki bölümde verilen yük bulguları ile MEP sonuçları karşılaştırıldığında ise Ru ve Cl atomları etrafındaki

yoğunluk kanıtlanmıştır. Elektrofilik sonucunu veren O ve H atomları ise bileşik yapısındaki su molekülüne aittir. Bu sonuçlar, bileşiğin MEP ve atomik yük analizi ile elde edilen bilgileri doğrulamayı sağlamıştır.

Çizelge 4.26. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmobpy})\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin iki farklı baz setine ait Fukui Fonksiyon değerleri

Atom	f^+/f^*	f^-/f^+^*	Atom	f^+/f^{***}	f^-/f^{+**}
Cl ₁	2,084	0,480	Cl ₁	2,325	0,430
Cl ₂	3,779	0,265	Cl ₂	4,232	0,236
Ru ₃	4,636	0,216	Ru ₃	-0,663	-1,509
C ₄	0,861	1,161	C ₄	0,771	1,296
C ₅	0,342	2,923	C ₅	0,322	3,106
C ₆	0,576	1,736	C ₆	0,432	2,312
N ₇	-0,250	-4,003	N ₇	-0,213	-4,691
C ₈	0,232	4,312	C ₈	0,143	6,981
C ₉	0,452	2,214	C ₉	0,408	2,451
C ₁₀	0,261	3,829	C ₁₀	0,220	4,537
N ₁₁	-0,306	-3,269	N ₁₁	-0,275	-3,634
C ₁₂	0,655	1,526	C ₁₂	0,591	1,692
C ₁₃	0,347	2,883	C ₁₃	0,334	2,996
C ₁₄	0,910	1,099	C ₁₄	0,895	1,118
C ₁₅	0,450	2,222	C ₁₅	0,418	2,391
H ₁₆	0,527	1,896	H ₁₆	0,479	2,089
H ₁₇	0,477	2,096	H ₁₇	0,447	2,236
H ₁₈	0,634	1,576	H ₁₈	0,560	1,787
H ₁₉	0,541	1,847	H ₁₉	0,521	1,918
H ₂₀	0,538	1,860	H ₂₀	0,501	1,995
H ₂₁	0,644	1,553	H ₂₁	0,592	1,689
O ₂₂	1,996	0,501	O ₂₂	2,088	0,479
O ₂₃	3,828	0,261	O ₂₃	3,601	0,278
H ₂₄	1,515	0,660	H ₂₄	1,474	0,678
H ₂₅	2,712	0,369	H ₂₅	2,868	0,349
H ₂₆	1,330	0,752	H ₂₆	1,295	0,772
H ₂₇	1,931	0,518	H ₂₇	1,835	0,545
O ₂₈	1,273	0,786	O ₂₈	1,307	0,765
C ₂₉	0,848	1,179	C ₂₉	0,827	1,210
H ₃₀	0,817	1,224	H ₃₀	0,799	1,252
H ₃₁	0,839	1,191	H ₃₁	0,749	1,334
H ₃₂	0,881	1,135	H ₃₂	0,786	1,272
O ₃₃	1,198	0,835	O ₃₃	1,122	0,891
C ₃₄	0,821	1,218	C ₃₄	0,764	1,309
H ₃₅	0,802	1,246	H ₃₅	0,679	1,473
H ₃₆	0,802	1,247	H ₃₆	0,760	1,315
H ₃₇	0,847	1,181	H ₃₇	0,721	1,387

*:LANL2DZ; **:Karışık

4.5.6. Termodinamik özellikler

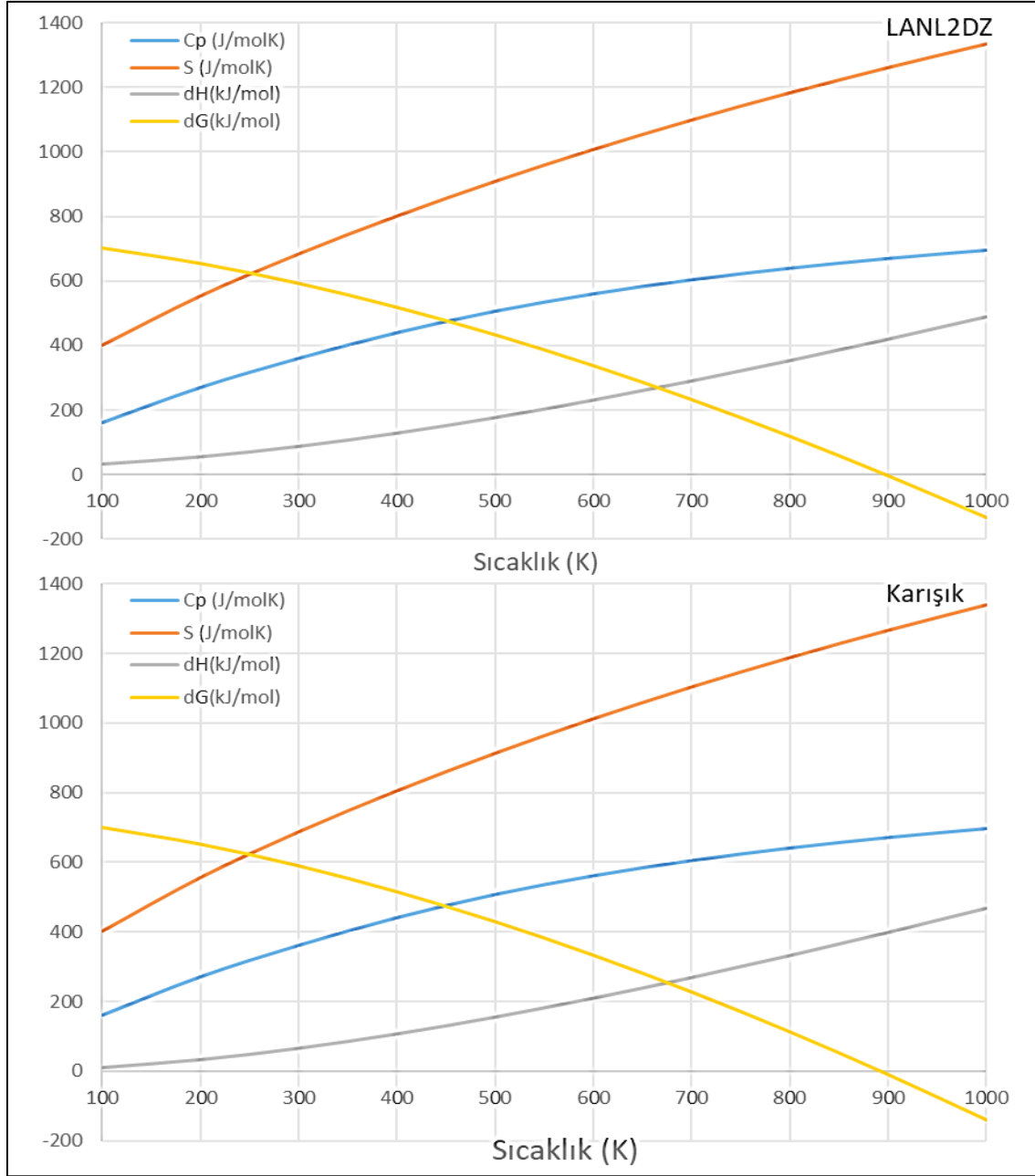
Termodinamik özellikler malzemenin karakterizasyonunda önemli rol oynadığından moleküller üzerindeki çevresel etkileri ve reaktiviteyi anlamak açısından önemlidir. Bu termodinamik özellikleri hesaplamak için B3LYP fonksiyoneli iki temel set LANL2DZ*/Karışık** kullanılmıştır. Tüm termodinamik hesaplamalar 100-1000 K arasında sabit basınç ve gaz fazında yapılmıştır. Isı kapasitesi (C_p), entropi (S), entalpi değişiklikleri (ΔH), Gibbs serbest enerjisi (ΔG) ve sıfır nokta titreşim enerjisi belirlendi. Molekülün karakteristik bir özelliği olduğundan, sıfır noktası titreşim enerjisi tüm sıcaklıklarda sabit kalır.

Bileşiğe ait değerler Şekil 4.50 ve Çizelge 4.27’de verilmiştir. Yapının sıfır nokta enerjisi 733,9*/731,4** kJmol⁻¹’dir. Veriler incelendiğinde her iki baz setinde de benzer artış ve azalış oranları görülmektedir. Bu da hesaplamalardaki uyumu göstermektedir. Ayrıca Gibbs enerjileri incelendiğinde yapının 900 K civarında bozunduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.27. [RuCl₂(Dmobpy).(H₂O)₂] bileşiğinin termodinamik parametrelerinin enerji değerleri

T(K) LANL2DZ*	C_p (J/mol K)	S_m (J/mol K)	ΔH_m (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ϵ_{ZPE} (kJ/mol)
100	160,5	399,7	33,3	703,5	733,9
200	270,2	552,4	55,9	655,7	733,9
300	360,7	682,7	88,4	593,8	733,9
400	440,6	800,1	129,4	519,7	733,9
500	507,3	907,7	177,7	434,2	733,9
600	561,2	1006,6	232,1	338,5	733,9
700	605,0	1097,8	291,3	233,3	733,9
800	641,1	1182,2	354,5	119,3	733,9
900	671,3	1260,5	421,0	-2,8	733,9
1000	696,9	1333,4	490,2	-132,4	733,9
Karışık**					
100	162,5	401,2	9,6	700,9	731,4
200	272,8	555,7	32,5	652,9	731,4
300	363,0	687,0	65,3	590,6	731,4
400	442,4	805,0	106,5	516,0	731,4
500	508,8	913,0	155,0	430,1	731,4
600	562,5	1012,2	209,5	333,8	731,4
700	606,2	1103,6	268,8	228,0	731,4
800	642,1	1188,0	332,1	113,5	731,4
900	672,2	1266,4	398,7	-9,2	731,4
1000	697,7	1339,5	468,1	-139,5	731,4

J: Joule; K: Kelvin; m:molar; $C_{p,m}$: Isı kapasitesi; S_m : Entropi; ΔH_m : Entalpi değişimi ΔG : Gibbs serbest enerjisi; ϵ_{ZPE} : Sıfır nokta enerjisi

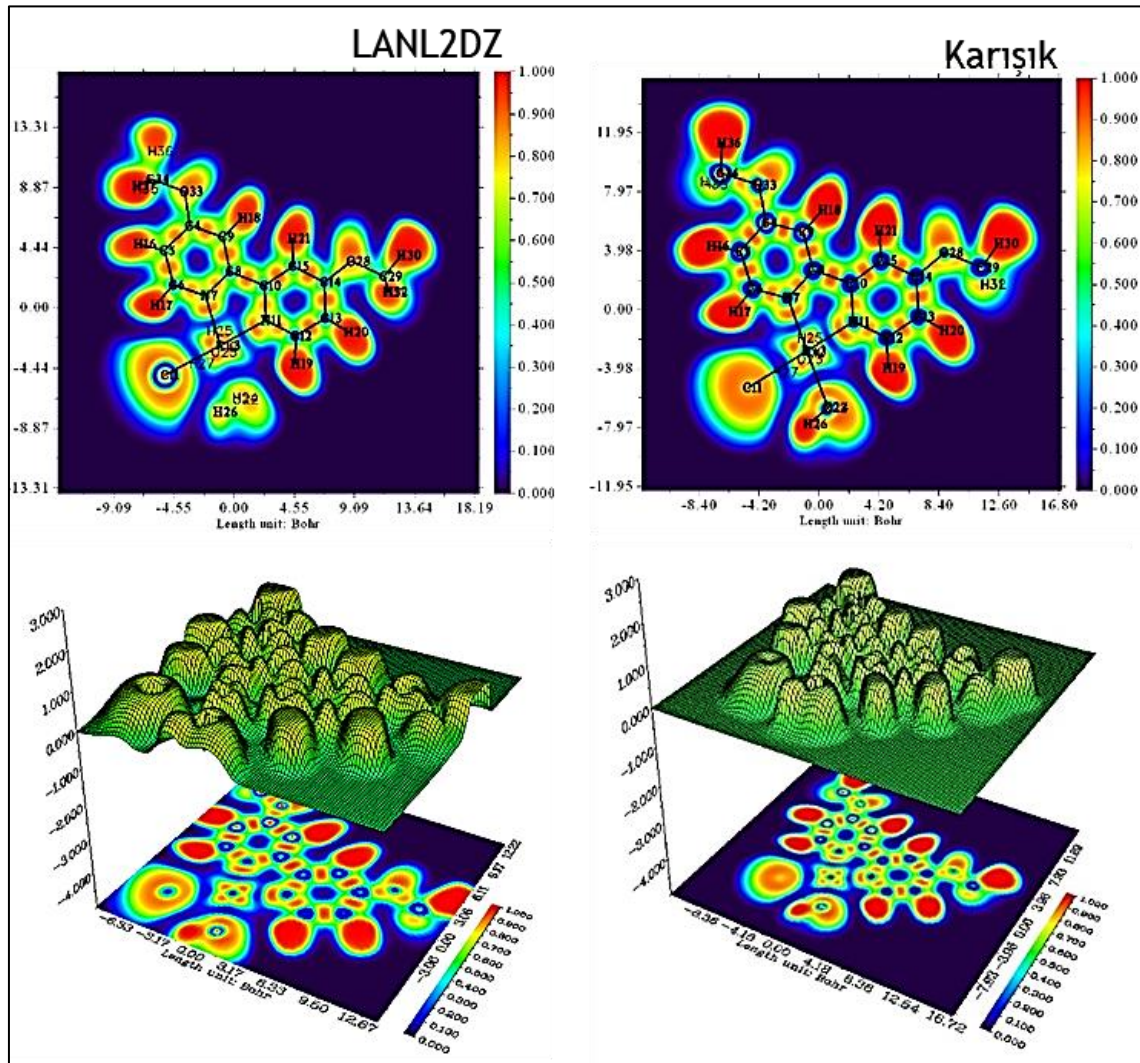


Şekil 4.50. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmobpy}).(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin termodinamik özelliklerine ait grafikler

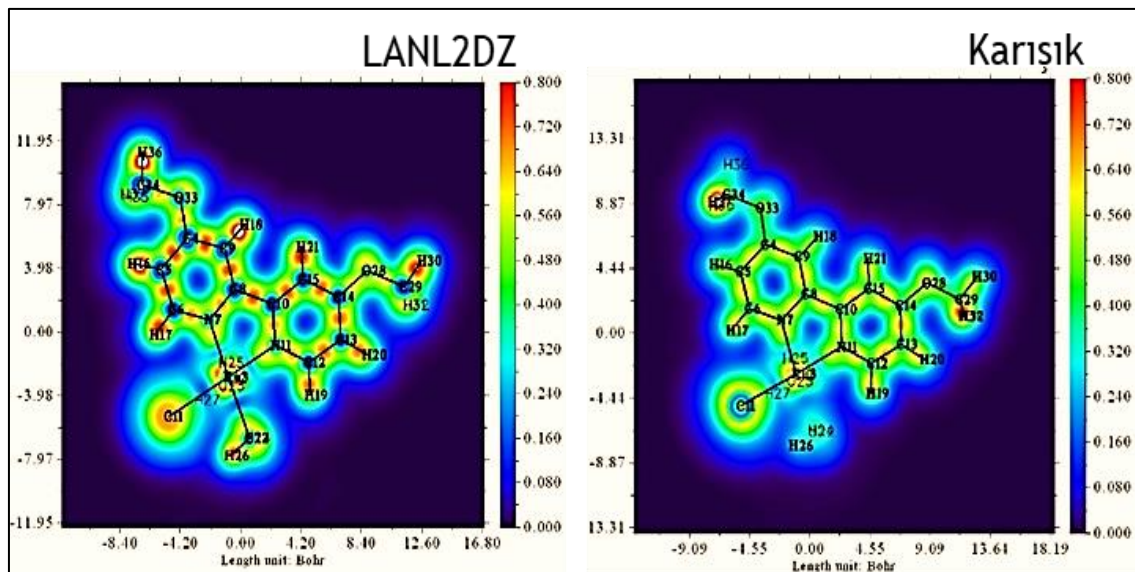
4.5.7. Elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) ve lokalize yörünge bulucu (LOL) analizi

$[\text{RuCl}_2(\text{Dmobpy}).(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin, iki temel set ile tanımlanan yük değerleri için Multiwfn programı (Lu ve Chen, 2012) yardımıyla hesaplanan ELF ve LOL yüzeylerine ait iki ve üç boyutlu haritaları Şekil 4.51 ve Şekil 4.52’de verilmiştir.

Yapının ELF haritaları incelendiğinde bileşikteki H atomlarının etrafında yüksek yoğunluk görülmektedir. Bu elektronların, bileşikte bu bölgelerde yoğunlaştığını göstermektedir. Cl atomlarının çevresi ise turuncu renk olup lokalize elektron yoğunluğunun H atomlarına göre daha az olduğu görülmektedir. LOL analiz haritaları ELF ile paralellik göstermektedir. Ayrıca bu sonuçlar yük analizi, MEP ve Fukui değerleri ile de uyumludur. Bu durum sonuçların doğruluğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.51. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmobpy}).(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin iki temel set ile hesaplanmış, iki ve üç boyutlu ELF haritaları

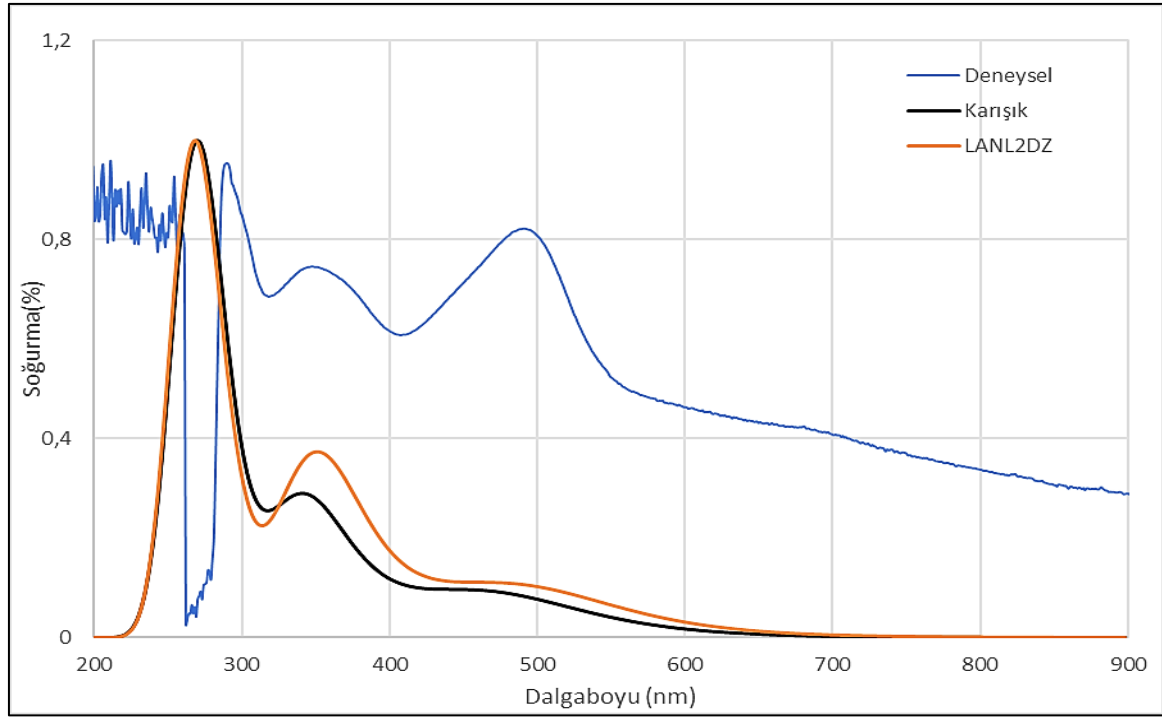


Şekil 4.52. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmobpy}).(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin iki temel set ile hesaplanmış LOL haritaları

4.5.8. UV-Vis spektrum analizi

$[\text{RuCl}_2(\text{Dmobpy}).(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin UV-Vis spektrumları, TD-DFT yöntemi ve B3LYP fonksiyoneli ile DMSO çözücü ortamında iki temel set seviyesinde belirlenmiştir. Spektrumlar, 200-900 nm içinde DMSO çözücü içinde deneysel olarak kaydedildi. Deneysel spektrumlar Şekil 4.53'te verilmiştir.

Hesaplanan ve deneysel spektrumlardan bileşiğin maksimum soğurma dalga boyları (λ_{max}) 1'e normalize edildi. Bileşiğin teorik UV-Vis spektrumlarında üç ana soğurma bandı belirlenmiştir. Teorik olarak hesaplanan iki ayrı spektrumdan LANL2DZ deneyeyle daha yakın görünüm verdiği için analiz bu veriler üzerinden yapılmıştır. Deneysel spektrumda gözlenen pik değerleri 291, 352 ve 498 nm'de; teorik spektrumda hesaplanan pik değerleri 271, 345 ve 500 nm'dedir. Geçiş bandlarına karşılık gelen enerji değerleri ise deneysel için 4,88, 3,53 ve 2,49 eV'tur. Hesaplanan enerji değerleri sırasıyla 4,58, 3,59 ve 2,48 eV'tur. Soğurulan ilk band aralığı 271 nm için osilatör kuvveti $f = 0,2633$ 'dir ve en yüksek katkı, HOMO₋₅→LUMO geçişinden gelmektedir. 345 nm'de gözlenen pik değerinde $f = 0,0974$ 'dir ve en yüksek katkı HOMO₋₁→LUMO₊₁ geçişinden gelmektedir. 500 nm'de $f = 0,0291$ olup; en yüksek katkı veren geçiş ise HOMO₋₁→LUMO 'dir.



Şekil 4.53. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmobpy}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin deneysel ve hesaplanmış UV-Vis soğurma spektrumları

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, biyolojik aktif piridin türevi 4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridin serbest molekülü ile; 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin ve 4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridin ligandlarının Rutenyum ve Paladyumlu bileşiklerinin yapısal, elektronik, spektroskopik ve termodinamik özellikleri teorik hesaplama yöntemleri ile incelenmiştir. Ayrıca spektroskopik özellikleri deneysel yöntemlerle araştırılmıştır.

Tezin ilk bölümünde 4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridin serbest liganın DFT metodu ile yapısal, elektronik, spektroskopik, optik ve teorik termodinamik özellikleri belirlenmiştir. Bunun için B3LYP fonksiyoneli kullanılarak organik moleküller için iyi sonuç veren 6-311++G(d,p) temel seti kullanılmıştır. İlk olarak molekülün geometrik optimizasyonu yapılmış ve en düşük enerjili durum belirlenmiştir. Ligandın hesaplanan bağ uzunluğu ve bağ açısı değerlerinin deneysel XRD değerleri ile oldukça uyumlu olduğu saptanmıştır. Yapıya ait deneysel ve teorik titreşim frekansları, toplam enerji dağılımına (TED) göre işaretlenmiştir. Molekülün FT-IR ve FT-Raman spektrumları deneysel olarak kaydedilip, analiz edilmiştir. Molekülün hesaplanan titreşim frekanslarının, IR ve Raman deneysel verileriyle uyumlu olduğu bulunmuştur. Bu, elde edilen yapının Dmobpy'in gerçek yapısına çok yakın olduğunu göstermektedir. HOMO–LUMO enerji aralığı 4,99 eV olarak hesaplanmıştır. Yani bu molekül yüksek kinetik kararlılığa ve düşük kimyasal reaktiviteye sahiptir. Ayrıca hesaplanan elektrofiliklik (ω) değeri de molekülün biyolojik olarak aktif olduğunu teorik olarak da göstermiştir. Hesaplanan termodinamik parametrelerin çoğu sıcaklıkla orantılı olarak artış gösterirken, sıcaklık artışı ile moleküler titreşimlerin artması nedeniyle G'nin T arttıkça azaldığı saptanmıştır. Optimize edilmiş yapının yük dağılımı, moleküler elektrostatik potansiyel ve Fukui fonksiyonları hesaplanarak atomların bağ yapabilme yeteneği araştırılmıştır. Elektrofilik reaktivite tanımlayıcılarının maksimum değeri, Dmobpy molekülü için O₁₉ ve O₂₀ atomlarında belirlenmiştir. Yapının optiksel özellikleri araştırılırken hiperpolarizabilite değeri sıfır olarak bulunmuştur. Bu, molekülün doğrusal olmayan optik özelliklere sahip olmadığını kanıtlar.

Tez çalışmasında Paladyum metali ile dmbpy ve dmbpy ligandlarının sentezlenmesi ile bileşik yapıları oluşturulmuştur. Bu bileşikler, bir paladyum atomu, iki klor atomu ve bir ligand molekülü içeren [PdCl₂(L)] formülüne sahiptir. Bileşikler elde edildikten sonra yapılan elemental analiz sonucuna en yakın yapısal olasılık GaussianView 5.0 programı ile

oluşturuldu. Bileşiğin öncelikle geometrik optimizasyon hesabı DFT metoduyla B3LYP fonksiyoneli kullanılarak karışık (6-311++G(d,p) + LANL2DZ) ve sadece LANL2DZ temel setlerinde yapılmıştır. Sonrasında yapılan tüm teorik hesaplamalar için iki temel set kullanılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Hesaplanan bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri temel setler için karşılaştırılmış ve deneysel verilerle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Yapıya ait deneysel ve teorik titreşim frekansları, toplam enerji dağılımına (TED) göre işaretlenerek karşılaştırılmıştır. Bileşiklerin FT-IR spektrumu deneysel olarak kaydedilip analiz edilmiştir. Bileşiklerin teorik ve deneysel spektrumlarının uyumlu olduğu saptanmıştır. Yapıların moleküler orbital analizi ile HOMO-LUMO değerleri ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Enerji aralık değerleri $[PdCl_2(Dmbpy)]$ için 2,95*/3,10**, $[PdCl_2(Dmobpy)]$ 3,07*/3,27** olarak belirlenmiştir. Bileşiklerde paladyum atomunun katkısıyla enerji aralık değerininin ligandınkinden düşük olduğu ve yapının yarıiletken özellik gösterebileceği sonucuna varılmıştır. Bileşiklerin teorik MEP ve yük analizleri incelendiğinde bağ yapma yeteneğinin, her iki bileşikte de Pd ve Cl atomlarının olduğu bölgede yoğunlaştığı belirlenmiştir. Bu sonuç, Fukui fonksiyonları, ELF ve LOL analizleri ile de desteklenmiştir. Entropi (S), entalpi değişimi (ΔH), ısı kapasitesi (C_p), Gibbs serbest enerjisi (G) ve sıfır nokta titreşim enerjisi gibi temel termodinamik özellikleri 100-1000 K sıcaklık aralığında sabit basınç altında ve gaz fazında iki temel set için hesaplanmıştır. Yapıların karakteristik özelliği olan sıfır nokta enerjisi $[PdCl_2(Dmbpy)]$ için 576,52**, $[PdCl_2(Dmobpy)]$ için 597,08** kJmol^{-1} olarak hesaplanmıştır ve birbirlerine oldukça yakın değerlerdir. C_p , S ve ΔH değerleri sıcaklığın artışına bağlı olarak artış gösterirken G değeri azalmıştır. Tüm bu veriler, yapının sıcaklık artışına bağlı olarak termodinamik yapısını değiştirdiğinin göstergesidir. Deneysel UV-Vis spektrumu ise DMSO ortamında kaydedilmiştir. IEFPCM modeli TD-DFT/Cam-B3LYP/6-311++G(d,p) + LANL2DZ teori seviyesi kullanılarak elde edilen teorik spektrumlar, deneysel spektrum ile kıyaslanmıştır. $[PdCl_2(Dmbpy)]$ bileşiğinin deneysel spektrumda gözlenen pik değerleri 306 ve 318 nm olup teorik spektrumda ise 246, 269 ve 296 nm'de hesaplanmıştır. Geçiş bandlarına karşılık gelen enerji değerleri deney için 4,06 ve 3,90 eV ve teorik veriler ise 5,05, 4,61 ve 4,19 eV'tur. $[PdCl_2(Dmobpy)]$ bileşiğini deneysel pik değerleri 256, 320 ve 398 nm, teorik değerler ise 253, 260 ve 343 nm olarak belirlenmiştir. Geçiş bandlarına karşılık gelen enerji değerleri deney için 4,85, 4,19 ve 3,12 eV olup, teorik değerler ise 4,89, 4,77 ve 3,62 eV'tur. Bu veriler bileşiğin çözücü içinde iletkenliğinin iyi olmayacağını göstermiştir.

Dmobpy ve dmbpy ligandlarının Rutenyum metali ile sentezlenmesi sonucu $[\text{RuCl}_2(\text{L})\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]$ yapıları elde edilmiştir. Bileşik yapısı elde edildikten sonra yapılan elemental analiz sonucu olası yapı GaussianView 5.0 programı ile oluşturuldu. Bileşiğin öncelikle geometrik optimizasyon DFT metoduyla B3LYP fonksiyoneli kullanılarak karışık (6-311++G(d,p) + LANL2DZ) ve LANL2DZ temel setlerinde hesaplama yapılmıştır. Sonrasında yapılan tüm teorik hesaplamalar için iki temel set kullanılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Hesaplanan bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri temel setler için karşılaştırılmış ve deneysel verilerle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Yapıya ait deneysel ve teorik titreşim frekansları, toplam enerji dağılımına (TED) göre işaretlenerek karşılaştırılmıştır. Bileşiklerin FT-IR spektrumu deneysel olarak kaydedilip analiz edilmiştir. Bileşiklerin teorik ve deneysel spektrumlarının uyumlu olduğu saptanmıştır. Yapıların moleküler orbital analizi ile HOMO-LUMO değerleri ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Enerji aralık değerleri $[\text{RuCl}_2(\text{dmbpy})\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]$ için $2,65^*/2,54^{**}$ eV, $[\text{RuCl}_2(\text{dmobpy})\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]$ için ise $2,49^*/2,54^{**}$ eV olarak belirlenmiştir. Yapıya katılan rutenyum atomu ile ligandların enerji aralığı değerlerinde düşüş görülmüştür. Bu değerlere göre yarıiletken özellik gösterebileceğini sonucunu vermiştir. Yapının teorik MEP sonucu Ru, Cl ve su molekülüne bağlı O atomlarının olduğu bölgenin nispeten elektron zengin bölgede yer aldığı belirlenmiştir. Yük analizine görede bu atomların en düşük değerlere (negatif) sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu analiz Fukui fonksiyonları, ELF ve LOL analizleri ile de desteklenmiştir. Entropi (S), entalpi değişimi (ΔH), ısı kapasitesi (Cp), Gibbs serbest enerjisi (ΔG) ve sıfır nokta titreşim enerjisi gibi temel termodinamik özellikleri 100-1000K sıcaklık aralığının da sabit basınç altında ve gaz fazında iki temel set için hesaplanmıştır. Yapıların karakteristik özelliği olan sıfır nokta enerjisi yapı için $[\text{RuCl}_2(\text{dmbpy})\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]$ için $704,34^*/710,21^{**}$ $[\text{RuCl}_2(\text{dmobpy})\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]$ için ise $733,9^*/731,4^{**}$ kJmol^{-1} olarak hesaplanmıştır ve birbirlerine oldukça yakın değerlerdir. Cp, S ve ΔH değerleri sıcaklığın artışıyla bağlı olarak artış gösterirken G değeri azalmıştır. Tüm bu veriler, yapının sıcaklık artışıyla bağlı olarak termodinamik yapısını değiştirdiğinin göstergesidir. Deneysel UV-Vis spektrumu ise DMSO ortamında kaydedilmiştir ve teorik spektrum ile kıyaslanmıştır. $[\text{RuCl}_2(\text{dmbpy})\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin deneysel spektrumunda gözlenen pik değerleri 256, 320 ve 398 nm olup, teorik spektrumda ise 253, 260 ve 343 nm olarak hesaplanmıştır. Geçiş bandlarına karşılık gelen enerji değerleri deney için 4,85, 4,19 ve 3,12 eV olup, teorik için ise 4,89, 4,77 ve 3,62 eV'tur. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmobpy})\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin deneysel spektrumunda gözlenen pik değerleri 291, 352 ve 498 nm olup, teorik spektrumda ise 271, 345 ve 500 nm olarak hesaplanmıştır. Geçiş bandlarına karşılık gelen

enerji değerleri deney için 4,88, 3,53 ve 2,49 eV olup, teorik değerler ise 4,58, 3,59 ve 2,48 eV'tur. Bu veriler doğrultusunda bileşiklerin çözücüde görünür bölgede elektron iletimi yapabileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Abdel Ghani, N. T., and Mansour, A. M. (2011). Palladium(II) and platinum(II) complexes containing benzimidazole ligands: Molecular structures, vibrational frequencies and cytotoxicity. *Journal of Molecular Structure*, 991(1–3), 108–126.
- Aghazada, S., Gao, P., Yella, A., Marotta, G., Moehl, T., Teuscher, J., Moser, J. E., De Angelis, F., Grätzel, M. and Nazeeruddin, M. K. (2016). Ligand Engineering for the Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with Ruthenium Sensitizers and Cobalt Electrolytes. *Inorganic Chemistry*, 55(13), 6653–6659.
- Akalin, E., Celik, S., and Akyuz, S. (2020). Molecular Modeling, Dimer Calculations, Vibrational Spectra, and Molecular Docking Studies of 5-Chlorouracil. *Journal of Applied Spectroscopy*, 86(6), 975–985.
- Al Abdel Hamid, A. A. G., Al-Khateeb, M., Tahat, Z. A., Qudah, M., Obeidat, S. M., and Rawashdeh, A. M. (2011). A Selective Chemosensor for Mercuric Ions Based on 4-Aminothiophenol-Ruthenium(II) Bis(bipyridine) Complex. *International Journal of Inorganic Chemistry*, 2011(February), 1-6.
- Alp, M., Yurdakul, S., and Erdem, B. (2022). Experimental and Theoretical Vibrational Spectroscopic Investigations, DFT quantum chemical analysis, Biological activities and Molecular docking on 4,4'-Dimethoxy-2,2'-Bipyridine. *Journal of Molecular Structure*, 1260, 132846.
- Amul, B., Muthu, S., Raja, M., and Sevvanti, S. (2019). Spectral, DFT and molecular docking investigations on Etodolac. *Journal of Molecular Structure*, 1195, 747-761.
- Atilgan, A., Yurdakul, Ş., Erdogdu, Y. and Güllüoğlu, M. T. (2018). DFT simulation, quantum chemical electronic structure, spectroscopic and structure-activity investigations of 4-acetylpyridine. *Journal of Molecular Structure*, 1161, 55-65.
- Atkins, P. W., Friedman, R. S. (2011). *Molecular Quantum Mechanics*. New York: Oxford University Press Inc., 10-50.
- Baker, J., Wolinski, K., Malagoli, M., Kinghorn, D., Wolinski, P., Magyarfalvi, G., Saebo, S., Janowski, T. and Pulay, P. (2009). Quantum chemistry in parallel with PQS. *J. Comput. Chem.*, 30, 317-335.
- Banwell, C.N. (1983). *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. London: McGraw-Hill, 77-80, 97.
- Barbosa, M. I. F., Corrêa, R. S., De Oliveira, K. M., Rodrigues, C., Ellena, J., Nascimento, O. R., Rocha, V. P. C., Nonato, F. R., Macedo, T. S., Barbosa-Filho, J. M., Soares, M. B. P. and Batista, A. A. (2014). Antiparasitic activities of novel ruthenium/lapachol complexes. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 136, 33–39.
- Barrow, G. M. (1982). *Introduction to Molecular Spectroscopy*. Tokyo: Mc Graw–Hill Book Company Inc., 10-12.

- Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648–5652.
- Bergamo, A. and Sava, G. (2007a). Ruthenium complexes can target determinants of tumour malignancy. *Dalton Transactions*, 13, 1267.
- Bergamo, A. and Sava, G. (2007b). Ruthenium complexes can target determinants of tumour malignancy. *Dalton Transactions*, 13, 1267–1272.
- Biner, M., Buergi, H. B., Ludi, A., and Roehr, C. (1992). Crystal and molecular structures of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$ and $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ at 105 K. *Journal of the American Chemical Society*, 114(13), 5197–5203.
- Boukabcha, N., Djafri, A., Megrouss, Y., Tamer, Avcı, D., Tuna, M., Dege, N., Chouaih, A., Atalay, Y., and Hamzaoui, F. (2019). Synthesis, crystal structure, spectroscopic characterization and nonlinear optical properties of (Z)-N'-(2,4-dinitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrazide. *Journal of Molecular Structure*, 1194, 112–123.
- Bratsos, I., Jedner, S., Bergamo, A., Sava, G., Gianferrara, T., Zangrando, E., and Alessio, E. (2008). Half-sandwich RuII [9] aneS3 complexes structurally similar to antitumor-active organometallic piano-stool compounds: Preparation, structural characterization and in vitro cytotoxic activity. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 102(5-6), 1120–1133.
- Bultinck, P., Carbó-Dorca, R., and Langenaeker, W. (2003). Negative Fukui functions: New insights based on electronegativity equalization. *The Journal of Chemical Physics*, 118(10), 4349–4356.
- Casini, A., Diawara, M. C., Scopelliti, R., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M. and Dyson, P. J. (2010). Synthesis, characterisation and biological properties of gold(III) compounds with modified bipyridine and bipyridylamine ligands. *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*, 39(9), 2239–2245.
- Chang, R. (1971). *Basic Principles of Spectroscopy*. New York: Mc Graw Hill, 10-100.
- Cotton, F.A. (1971). *Chemical Applications of Group Theory* (Second Edition). London: Wiley, 50-70.
- Cramer, C. J. (2004). *Essentials of Computational Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons.
- Çelik, S., Alp, M., and Yurdakul, S. (2020). A combined experimental and theoretical study on vibrational spectra of 3-pyridyl methyl ketone. *Spectroscopy Letters*, 53(4), 234–248.
- Dennington, R., Keith, T., and Millam, J. (2009). *GaussView, Version 5*. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.

- Drzeżdżon, J., Piotrowska-Kirschling, A., Malinowski, J., Kloska, A., Gawdzik, B., Chmurzyński, L. and Jacewicz, D. (2019). Antimicrobial, cytotoxic, and antioxidant activities and physicochemical characteristics of chromium(III) complexes with picolinate, dipicolinate, oxalate, 2,2'-bipyridine, and 4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine as ligands in aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 282, 441–447.
- Erdogdu, Y., Manimaran, D., Güllüoğlu, M. T., Amalanathan, M., Joe, I. H., and Yurdakul, S. (2013). FT-IR, FT-Raman, NMR spectra and DFT simulations of 4-(4-fluorophenyl)-1H-imidazole. *Optics and Spectroscopy*, 114(4), 525-536.
- Eğlence-Bakır, S., Celik, S., Şahin, M., Ozel, A. E., Akyuz, S., & Ülküseven, B. (2021). Synthesis, molecular modelling, FT-IR, Raman and NMR characterization, molecular docking and ADMET study of new nickel(II) complex with an N 4 -tetradentate thiosemicarbazone. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 39(12), 4212–4224.
- Erdogdu, Y., Dereli, Ö., and Karakaş Sarıkaya, E. (2020). Vibrational (FT-IR and FT-Raman), NMR and quantum chemical investigations on 7-Methylcoumarin. *Journal of Spectroscopy and Molecular Sciences*, 2(2), 51–64.
- Erdogdu, Y., Sertbakan, T. R., Güllüoğlu, M. T., Yurdakul, and Güvenir, A. (2018). FT-IR and Raman Spectroscopy and Computation of 5-Methylfurfural. *Journal of Applied Spectroscopy*, 85(3), 517–525.
- Eryürek, M., Haman Bayarı, S., Yüksel, D., and Hanhan, M. E. (2013). Density functional investigation of the molecular structures, vibrational spectra and molecular properties of sulfonated pyridyl imine ligands and their palladium complexes. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1013, 109–115.
- Farrell, N. P. (2004). Preclinical perspectives on the use of platinum compounds in cancer chemotherapy. *Seminars in Oncology*, 31, 1–9.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams, Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian 16 Rev. C.01, Wallingford, CT, 2016.
- Fuentealba, P., Chamorro, E., and Santos, J. C. (2007). Chapter 5 Understanding and using the electron localization function. *Theoretical and Computational Chemistry*, 19, 57–85.

- Galindo, M. A., Navarro, J. A. R., Romero, M. A. and Quirós, M. (2004). Mononucleotide recognition by cyclic trinuclear palladium(ii) complexes containing 4,7-phenanthroline N, N bridges. *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*, 4(10), 1563–1566.
- Gerasimova, T. P. and Katsyuba, S. A. (2013). Bipyridine and phenanthroline IR-spectral bands as indicators of metal spin state in hexacoordinated complexes of Fe(ii), Ni(ii) and Co(ii). *Dalton Transactions*, 42(5), 1787–1797.
- Gratzel, M. (1981). Artificial Photosynthesis: Water Cleavage into Hydrogen and Oxygen by Visible Light. *Accounts of Chemical Research*, 14(12), 376–384.
- Griffiths, David J. (1998). *Introduction to Electrodynamics (3rd ed.)*. Gelnview: Pearson, 296-310.
- Griffith, D., Cecco, S., Zangrando, E., Bergamo, A., Sava, G., and Marmion, C. J. (2008). Ruthenium(III) dimethyl sulfoxide pyridinehydroxamic acid complexes as potential antimetastatic agents: synthesis, characterisation and in vitro pharmacological evaluation. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 13(4), 511–520.
- Gratzel, M. (1981). Artificial Photosynthesis: Water Cleavage into Hydrogen and Oxygen by Visible Light. *Accounts of Chemical Research*, 14(12), 376–384.
- Haken, H., and Wolf, H. C. (2013). *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry: Introduction to Experiments and Theory*. Berlin, Heidelberg: Springer Science and Business Media. 193-294.
- Hanumantha Rao, R. and Ramana, C. V. V. (2022). Characterization of Bis (thiosemicarbazide-S, N) zinc (II) dinitrate singlecrystal: Suitable material for generation of higher harmonics and nonlinear optical applications. *Materials Today: Proceedings*, 56, 1532–1537.
- Hay, P. J. and Wadt, W. R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 82(1), 299–310.
- Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), 864–871.
- Jensen, F. (1999). *Introduction to Computational Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 50-90.
- Jensen, F. (2013). Atomic orbital basis sets. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 3(3), 273–295.
- Jamróz, M. H. (2013). Vibrational Energy Distribution Analysis (VEDA): Scopes and limitations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 114, 220–230.
- Khalifeh, S. (2020). Optimization of electrical, electronic and optical properties of organic electronic structures. *In Polymers in Organic Electronics*, 185–202.

- Kleinman, D. A. (1962). Nonlinear dielectric polarization in optical media. *Physical Review*, 126(6), 1977–1979.
- Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), 1133–1138.
- Kusano, Y., Ohno, K. and Fujihara, T. (2015). Crystal structure of 4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine. *Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications*, 71(8), o623–o624.
- Lee, C., Yang, W. and Parr, R. G. (1988). Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2), 785–789.
- Lewis, I. R., and Edwards, H. G. M. (2001). *Handbook of Raman Spectroscopy*. (1st Ed.) New York: Marcel Dekker Inc. Taylor and Francis Group, 1-144.
- Liu, J., Han, H., Zhang, X., Li, S., Ge, S., Zhang, G., & Gao, T. (2018). First-principles study the structural, electronic, vibrational and thermodynamic properties of Zr₁–Hf CoH₃. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(41), 19152–19163.
- Löwdin, P. O. (1955a). Quantum Theory of Many-Particle Systems. I. Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin-Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction. *Physical Review*, 97(6), 1474–1489.
- Löwdin, P. O. (1955b). Quantum Theory of Many-Particle Systems. II. Study of the Ordinary Hartree-Fock Approximation. *Physical Review*, 97(6), 1490–1508.
- Lu, T., and Chen, F. (2012). Multiwfn: a Multifunctional Wavefunction Analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, 33, 580–592.
- Luque, F. J., López, J. M., and Orozco, M. (2000). Perspective on “Electrostatic interactions of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects”. *Theoretical Chemistry Accounts*, 103(3–4), 343–345.
- Majeed, S. R., Amin, M. A., Attaby, F. A., and Soliman, A. A. (2021). Palladium complexes based on 2-hydrazinopyridine ligand: Synthesis, spectroscopic studies, dft calculations, and cytotoxicity. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 11(6), 14316–14335.
- Mao, J. X. (2014). Atomic Charges in Molecules: A Classical Concept in Modern Computational Chemistry. *Postdoc Journal*, 2(2), 15-18.
- Mary, Y. S., Mary, Y. S., Resmi, K. S., and Thomas, R. (2019). DFT and molecular docking investigations of oxacam derivatives. *Heliyon*, 5(7), e02175.
- McCann, M., Santos, A. L. S., Da Silva, B. A., Romanos, M. T. V., Pyrrho, A. S., Devereux, M., Kavanagh, K., Fichtner, I. and Kellett, A. (2012). In vitro and in vivo studies into the biological activities of 1,10-phenanthroline, 1,10-phenanthroline-5,6-dione and its copper(ii) and silver(i) complexes. *Toxicology Research*, 1(1), 47–54.

- Merrick, J. P., Moran, D., and Radom, L. (2007). An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(45), 11683–11700.
- Munshi, M. U., Martens, J., Berden, G., and Oomens, J. (2020). Vibrational Spectra of the Ruthenium–Tris-Bipyridine Dication and Its Reduced Form in Vacuo. *The Journal of Physical Chemistry A*, 124(12), 2449–2459.
- Norman, P. Ruud, K. (2006). *Non-Linear Optical Properties of Matter From Molecules to Condensed Phases* (1st ed.), Dordrecht: Springer, 40-50.
- Oliveira, K. M., Liany, L. D., Corrêa, R. S., Deflon, V. M., Cominetti, M. R. and Batista, A. A. (2017). Selective Ru(II)/lawsone complexes inhibiting tumor cell growth by apoptosis. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 176(August), 66–76.
- Özel, A. E., Kecel, S. and Akyüz, S. (2007). Vibrational analysis and quantum chemical calculations of 2,2'-bipyridine Zinc(II) halide complexes. *Journal of Molecular Structure*, 834–836(SPEC. ISS.), 548–554.
- Parr, R. G., Szentpály, L. V., and Liu, S. (1999). Electrophilicity Index. *Journal of the American Chemical Society*, 121(9), 1922–1924.
- Parr, R. G., and Yang, W. (1984). Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. *Journal of the American Chemical Society*, 106(14), 4049–4050.
- Politzer, P., and Murray, J. S. (2004). Molecular Electrostatic Potentials. *ChemInform*, 35(27).
- Prashanth, J., Reddy, B. V., and Rao, G. R. (2016). Investigation of torsional potentials, molecular structure, vibrational properties, molecular characteristics and NBO analysis of some bipyridines using experimental and theoretical tools. *Journal of Molecular Structure*, 1117, 79–104.
- Pulay, P. (2007). *Analytical derivative methods in quantum chemistry. Ab Initio Methods in Quantum Chemistry* (K. P. Lawley (ed.)). New York: John Wiley & Sons, Inc., 241-286.
- Pulay, P., Fogarasi, G., Pongor, G., Boggs, J. E. and Vargha, A. (1983). Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled quantum mechanical (QM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde, and ethylene. *Journal of the American Chemical Society*, 105(24), 7037-7047.
- Raja, M., Muhamed, R. R., Muthu, S., and Suresh, M. (2017). Synthesis, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, NMR, UV–Visible), first order hyperpolarizability, NBO and molecular docking study of (E)-1-(4-bromobenzylidene)semicarbazide. *Journal of Molecular Structure*, 1128, 481–492.
- Rajkumar, R., Kamaraj, A., Bharanidharan, S., Saleem, H., and Krishnasamy, K. (2015). Synthesis, spectral characterization, single crystal X-ray diffraction and DFT studies of 4-((2,4,5-triphenyl-1H-imidazol-1-yl)methyl)pyridine derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 1084, 74–81.

- Ravindranath, L., Reddy, B. V. (2020). Theoretical and experimental study of torsional potentials, molecular structure (monomer and dimer), vibrational analysis and molecular characteristics of some dimethyl bipyridines. *Journal of Molecular Structure*, 1200(36), 127089.
- Romero-Canelón, I. and Sadler, P. J. (2013). Next-generation metal anticancer complexes: Multitargeting via redox modulation. *Inorganic Chemistry*, 52(21), 12276–12291.
- Roy, R. K., Krishnamurti, S., Geerlings, P., and Pal, S. (1998). Local Softness and Hardness Based Reactivity Descriptors for Predicting Intra- and Intermolecular Reactivity Sequences: Carbonyl Compounds. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(21), 3746–3755.
- Saji, R. S., Prasana, J. C., Muthu, S., and George, J. (2021). Experimental and theoretical spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV-VIS) analysis, natural bonding orbitals and molecular docking studies on 2-bromo-6-methoxynaphthalene: A potential anti-cancer drug. *Heliyon*, 7(6), e07213.
- Scarborough, C. C., and Wiegardt, K. (2011). Electronic structure of 2,2'-bipyridine organotransition-metal complexes. Establishing the ligand oxidation level by density functional theoretical calculations. *Inorganic Chemistry*, 50(20), 9773–9793.
- Scrocco, E., and Tomasi, J. (2005). *The electrostatic molecular potential as a tool for the interpretation of molecular properties (In New Concepts II)*. Berlin: Springer, 95–170.
- Sholl, D. S., and Steckel, J. A. (2009). *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 35–48.
- Siebert, F., and Hildebrandt, P. (2008). *Vibrational Spectroscopy in Life Science*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 11–61.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Crouch, S.R. (2017). *Principal of Instrumental Analysis* (7th Edition). New York: Sunder College Publisher.
- Soliman, S. M., Abu-Youssef, M. A. M., Kassem, T. S., and Assem, R. (2015). Synthesis of two new silver(I) complexes with 3-bromoquinoline: Molecular structure, spectroscopic characterizations and DFT studies. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 149, 352–362.
- Steinmann, S. N., Mo, Y., and Corminboeuf, C. (2011). How do electron localization functions describe π -electron delocalization. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(46), 20584–20592.
- Subashchandrabose, S., Krishnan, A. R., Saleem, H., Thanikachalam, V., Manikandan, G., and Erdogdu, Y. (2010). FT-IR, FT-Raman, NMR spectral analysis and theoretical NBO, HOMO–LUMO analysis of bis(4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol-3-yl)ethane by ab initio HF and DFT methods. *Journal of Molecular Structure*, 981(1–3), 59–70.
- Sullivan, B. P., Salmon, D. J., and Meyer, T. J. (1978). Mixed Phosphine 2,2'-Bipyridine Complexes of Ruthenium. *Inorganic Chemistry*, 17(12), 3334–3341.

- Szymanski, H. A. (1970). *Raman Spectroscopy Theory and Practice*. New York: Plenum Press, 42-70.
- Tamer, Ö., Avci, D., Dege, N., and Atalay, Y. (2020a). Synthesis, crystal structure, photophysical properties, density functional theory calculations and molecular docking studies on Cd(II) complex of 4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridyl. *Journal of Molecular Structure*, 1202, 127288.
- Tamer, Ö., Mahmood, H., Feyzioğlu, K. F., Kılınç, O., Avci, D., Orun, O., Dege, N. and Atalay, Y. (2020b). Synthesis of the first mixed ligand Mn (II) and Cd (II) complexes of 4-methoxy-pyridine-2-carboxylic acid, molecular docking studies and investigation of their anti-tumor effects in vitro. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(3), 1–15.
- Tan, L., Zhang, S., Liu, X., Chen, Y. and Liu, X. (2008). Experimental and density functional theory (DFT) studies on the DNA-binding trend and spectral properties of two new Ru (II) complexes: [Ru (L) 2 (mip)](ClO4) 2 (L= 2, 9-dmp and 4, 7-dmp). *Journal of Organometallic Chemistry*, 693(21-22), 3387-3395.
- Thomas, R., Mary, Y. S., Resmi, K. S., Narayana, B., Sarojini, S. B. K., Armaković, S., Armaković, S. J., Vijayakumar, G., Alsenoy, C. Van, and Mohan, B. J. (2019). Synthesis and spectroscopic study of two new pyrazole derivatives with detailed computational evaluation of their reactivity and pharmaceutical potential. *Journal of Molecular Structure*, 1181, 599–612.
- Thulasiram, B., devi, C. S., Kumar, Y. P., Aerva, R. R., Satyanarayana, S. and Nagababu, P. (2017). Correlation Between Molecular Modelling and Spectroscopic Techniques in Investigation With DNA Binding Interaction of Ruthenium(II) Complexes. *Journal of Fluorescence*, 27(2), 587–594.
- Turnell, G. (1972). *Infrared and Raman Spectra of Crystals*. New York: Academic Press, 17-38.
- Urgiles, J., Nathan, S. R., MacMillan, S. N. and Wilson, J. J. (2017). Dinuclear nitrido-bridged ruthenium complexes bearing diimine ligands. *Dalton Transactions*, 46(41), 14256–14263.
- Valcárcel Cases, M., López-Lorente, Á. I. and López-Jiménez, M. Á. (2018). *Foundations of Analytical Chemistry: A Teaching-Learning Approach* (First Edition). Berlin: Springer International Publishing, 4-49.
- Wang, L., Shen, Y. X., Dong, J. T., and Fang, M. Z. O. (2014). 1-Ethyl-5-iodoindoline-2,3-dione. *Acta Crystallographica Section E*, 14(70), 67-76.
- Wei, L. Q. and Ye, B. H. (2019). Cyclometalated Ir-Zr Metal-Organic Frameworks as Recyclable Visible-Light Photocatalysts for Sulfide Oxidation into Sulfoxide in Water [Research-article]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(44), 41448–41457.
- Whiffen, D.H. (1971). *Spectroscopy* (Second edition). London: Longman, 86.
- Wilson, E. B., Decius, J. C., and Cross, C. P. (1995). *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, New York: Mc Graw Hill.

- Woodward, L. A. (1972). *Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy*. New York: Clarendon Press, 10-45.
- Yang, L. J., Liu, Q. L., Wang, M. X., Gu, L. S., Luo, Y. H. and Sun, B. W. (2016). Complexation of different transition metals with 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine: Crystal structure, UV spectra and Hirshfeld surfaces. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 166, 1-7.
- Yang, W., and Mortier, W. J. (1986). The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines. *Journal of the American Chemical Society*, 108(19), 5708–5711.
- Young, D. C. (2001). *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 50-90.
- Yurdakul, S., Temel, E., and Buyukgungor, O. (2019). Crystal Structure, Spectroscopic characterization, thermal properties and theoretical investigations on [Ag(methyl 4-pyridyl ketone)₂NO₃]. *Journal of Molecular Structure*, 1191, 301–313.
- Yurdakul, Ş. (2010). *Spektroskopi ve Grup Teorisinin Temelleri: Ders notları*. Ankara: Gazi Kitabevi, 21-28.

EKLER

EK-1. Tüm bileşiklere ait frekans tabloları

Çizelge 1.1. [PdCl₂(Dmbpy)] bileşiğinin gözlenen ve hesaplanan titreşim modları, dalga sayısı değerleri ve TED analizi

Mod	Dalga sayısı*	Dalga sayısı ^{b*}	I _{IR} *	Dalga sayısı ^{c*}	Dalga sayısı ^a ***	I _{IR} **	FT-IR	TED
υ1	23	22	0,0	18	18	0,0	-	83 Γ_{CCCH}
υ2	23	22	1,2	19	19	0,8	-	43 Γ_{CCCH} + 38 Γ_{CCCH}
υ3	39	37	0,0	37	37	0,0	-	50 Γ_{CCCN} + 16 Γ_{CINCPd} + 20 Γ_{CINNPd}
υ4	55	53	2,7	55	54	2,9	-	12 Γ_{CCCN} + 16 Γ_{CINCPd} + 13 Γ_{CINNPd} + 47 Γ_{PdCCN}
υ5	88	86	0,0	86	85	1,0	-	32 Γ_{CCCN} + 35 Γ_{CCNC}
υ6	89	86	1,2	87	87	0,0	-	11 Γ_{CCNC} + 27 Γ_{CINCPd} + 22 Γ_{CINNPd}
υ7	137	133	1,7	130	129	1,2	-	10 ν_{PdN} + 68 δ_{CIPdN}
υ8	140	135	0,9	138	137	1,3	-	53 δ_{CCC}
υ9	147	143	1,3	147	147	1,2	-	11 Γ_{CCNC} + 27 Γ_{CINCPd} + 22 Γ_{CINNPd}
υ10	152	147	1,1	154	153	0,5	-	92 δ_{CIPdCl}
υ11	219	212	0,0	211	210	0,0	-	52 Γ_{CCCN}
υ12	221	214	4,0	215	214	5,1	-	15 ν_{PdN} + 23 δ_{CIPdN} + 26 δ_{PdNC}
υ13	231	223	3,6	225	225	1,3	-	33 ν_{PdCl} + 19 δ_{PdNC}
υ14	284	275	0,3	278	277	0,3	-	10 Γ_{CINCPd} + 12 Γ_{CCCC} + 35 Γ_{PdCCN}
υ15	291	282	0,0	285	284	0,0	-	30 Γ_{CCNC} + 13 Γ_{CCCN}
υ16	292	283	0,6	291	290	0,2	-	62 δ_{CCC}
υ17	339	328	38,0	336	335	61,4	-	76 ν_{NC}
υ18	342	331	24,3	338	337	39,6	-	42 ν_{PdCl} + 42 ν_{PdCl}
υ19	356	344	3,2	354	353	6,7	-	34 ν_{CC}
υ20	395	382	4,4	393	392	7,0	-	27 δ_{CCC} + 37 δ_{CCC}
υ21	444	429	11,0	436	434	9,3	-	16 Γ_{CCNC} + 20 Γ_{CCNC} + 20 Γ_{CNCC}
υ22	474	459	0,0	461	459	0,0	-	11 Γ_{CCNC} + 11 Γ_{CCCC} + 14 Γ_{CCCC}
υ23	497	481	0,1	495	493	0,2	-	30 δ_{CCC}
υ24	542	524	22,1	532	530	21,5	-	36 Γ_{CCCC} + 10 Γ_{CCNC}
υ25	573	554	5,9	567	565	9,2	560vw	22 ν_{CC} + 30 δ_{CCC}
υ26	576	557	8,4	567	566	11,3	572w	10 δ_{CCC} + 32 δ_{CCC}
υ27	632	611	0,0	619	617	0,0	621w	16 Γ_{CCCC} + 14 Γ_{CCCC} + 13 Γ_{NCCC} + 12 Γ_{NCCC}
υ28	686	664	0,5	684	682	0,8	-	11 δ_{CCC} + 30 δ_{CCN} + 17 δ_{NCC}
υ29	755	731	2,9	749	747	0,3	739vw	13 Γ_{CCNC} + 16 Γ_{CCNC} + 11 Γ_{CCCN} + 14 Γ_{CCCN}
υ30	762	737	0,0	755	752	5,0	-	17 δ_{CNC}
υ31	798	771	0,0	780	778	0,0	-	22 Γ_{NCCC} + 15 Γ_{CNCH} + 12 Γ_{CCCC} + 14 Γ_{CCCC}
υ32	844	817	4,7	845	843	7,1	829s	12 ν_{CC} + 12 ν_{CC} + 17 δ_{CNC} + 15 δ_{CCC}
υ33	883	854	100,0	855	852	79,8	-	25 Γ_{HCCC} + 25 Γ_{HCCC}
υ34	889	859	0,0	859	857	0,0	-	44 Γ_{HCCC}
υ35	935	905	0,0	900	898	0,0	878vw	19 Γ_{HCCC} + 25 Γ_{HCCC}
υ36	939	908	5,3	906	903	1,3	-	62 Γ_{HCCC}
υ37	941	910	2,3	940	937	9,1	925w	30 ν_{CC} + 10 ν_{CC} + 27 δ_{CNC}
υ38	1024	991	0,3	1012	1009	0,7	-	28 Γ_{HCCC} + 28 Γ_{HCCC}
υ39	1036	1001	21,2	1022	1019	0,0	-	56 Γ_{HCCC}
υ40	1038	1004	8,1	1023	1020	7,9	-	24 Γ_{HCCC} + 24 Γ_{HCCC}
υ41	1044	1009	0,0	1024	1021	0,6	-	28 Γ_{HCCC} + 28 Γ_{HCCC}
υ42	1044	1009	5,3	1039	1036	59,5	1031m	15 δ_{CCN} + 15 δ_{CCN}
υ43	1048	1013	0,4	1048	1045	31,6	1042w	29 δ_{CCN}
υ44	1089	1053	0,0	1061	1058	0,0	-	41 Γ_{HCCC}
υ45	1089	1053	32,2	1062	1058	13,7	-	12 Γ_{HCCC} + 28 Γ_{HCCC}
υ46	1104	1067	3,4	1099	1095	17,6	1076vw	25 δ_{HCC} + 10 δ_{CCN}
υ47	1150	1112	0,1	1142	1139	0,0	1138vw	28 ν_{CC} + 19 δ_{HCC} + 19 δ_{HCC}
υ48	1172	1133	5,0	1163	1159	1,5	-	12 ν_{CC} + 15 ν_{CC} + 33 δ_{HCC}
υ49	1231	1190	3,1	1214	1210	2,5	1219w	26 ν_{CC} + 18 δ_{HCC} + 17 δ_{HCC}
υ50	1258	1216	2,9	1238	1234	5,5	1245w	15 ν_{CC} + 15 ν_{CC}
υ51	1313	1270	15,5	1284	1281	40,4	1277w	19 ν_{NC} + 19 ν_{NC} + 10 ν_{CC}
υ52	1318	1274	4,8	1297	1294	21,2	-	20 ν_{NC} + 27 ν_{CC}
υ53	1335	1291	3,1	1315	1311	3,1	1318w	16 ν_{CC} + 20 δ_{HCC}
υ54	1346	1302	15,7	1328	1324	11,4	-	18 δ_{HCC} + 46 δ_{HCC}
υ55	1354	1309	0,2	1331	1327	0,9	-	16 ν_{CC} + 20 δ_{HCC}
υ56	1446	1398	8,2	1416	1412	3,1	1377w	94 δ_{HCC}
υ57	1450	1402	24,5	1417	1413	3,2	1420m	16 δ_{HCC}

EK-1. (devam) Tüm bileşiklere ait frekans tabloları

Çizelge 1.1. (devam) [PdCl₂(Dmbpy)] bileşiğinin gözlenen ve hesaplanan titreşim modları, dalga sayısı değerleri ve TED analizi

v58	1452	1404	49,8	1442	1438	13,9	-	23 ν_{CC} + 10 δ_{HCC}
v59	1461	1413	9,0	1442	1438	35,9	-	12 ν_{CC} + 11 ν_{CC}
v60	1508	1459	24,1	1484	1480	0,0	-	40 δ_{HCH} + 40 δ_{HCH}
v61	1512	1462	0,0	1484	1480	24,9	1479m	40 δ_{HCH} + 40 δ_{HCH}
v62	1513	1463	77,5	1493	1489	74,3	-	15 δ_{HCH} + 15 δ_{HCH}
v63	1513	1463	35,1	1493	1489	25,6	-	26 δ_{HCH}
v64	1516	1466	48,6	1515	1511	57,8	-	16 δ_{HCC} + 16 δ_{HCC}
v65	1529	1479	7,1	1517	1512	0,6	-	22 δ_{HCC}
v66	1588	1535	6,1	1585	1581	9,2	1555m	11 ν_{CC} + 20 ν_{NC}
v67	1595	1543	15,0	1594	1589	20,4	1615s	13 ν_{CC} + 11 ν_{CC} + 11 ν_{NC} + 11 ν_{NC}
v68	1657	1602	80,2	1648	1643	100,0	-	26 ν_{CC}
v69	1658	1603	41,4	1655	1650	60,0	-	12 ν_{CC} + 15 ν_{CC}
v70	3046	2946	18,9	3033	2897	16,9	-	51 ν_{CH} + 49 ν_{CH}
v71	3046	2946	27,5	3033	2897	24,0	2915vw	98 ν_{CH}
v72	3122	3019	0,0	3087	2948	0,0	-	50 ν_{CH} + 50 ν_{CH}
v73	3122	3019	31,1	3087	2948	18,3	2949vw	50 ν_{CH} + 50 ν_{CH}
v74	3150	3046	11,7	3114	2974	6,8	-	38 ν_{CH} + 41 ν_{CH}
v75	3150	3046	28,4	3114	2974	28,5	-	79 ν_{CH}
v76	3217	3110	0,1	3177	3034	2,5	3034vw	50 ν_{CH} + 49 ν_{CH}
v77	3217	3111	26,8	3177	3034	49,9	-	76 ν_{CH} + 22 ν_{CH}
v78	3228	3121	6,3	3190	3046	18,2	-	47 ν_{CH} + 49 ν_{CH}
v79	3234	3127	14,7	3190	3046	19,7	-	100 ν_{CH}
v80	3234	3128	20,5	3193	3049	0,1	-	48 ν_{CH} + 48 ν_{CH}
v81	3240	3133	21,2	3206	3061	24,6	3061vw	100 ν_{CH}

*:LANL2DZ; **:Karışık baz set; vw: çok zayıf; w: zayıf; m:orta; s:kuvvetli; vs: çok kuvvetli

Ölçeklendirilmiş dalga sayıları 1800 cm⁻¹'den küçük (Munshi ve diğerleri, 2020) ve 1800 cm⁻¹ (Merrick ve diğerleri, 2007) üzerindeki dalga boyu için 0,997 ölçekleme faktörleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Bağıl IR yoğunlukları, 100'e eşit en yüksek tepe soğurması ile normalleştirildi.

%10'dan düşük olan değerler verilmemiştir.

EK-1. (devam) Tüm bileşiklere ait frekans tabloları

Çizelge 1.2. [PdCl₂(Dmobpy)] bileşiğinin gözlenen ve hesaplanan titreşim modları, dalga sayısı değerleri ve TED analizi

Mod	Dalga sayısı *	Dalga sayısı a *	I _{IR} *	Dalga sayısı **	Dalga sayısı ^a **	I _{IR} **	FT-IR	TED
υ1	36	34	0,0	35	34	0,0	-	$10\Gamma_{COCC} + 19\Gamma_{CINCIPd} + 24\Gamma_{CINNPd}$
υ2	49	47	0,1	49	47	0,1	-	$40\Gamma_{PdCCN}$
υ3	66	64	3,7	64	62	3,1	-	$10\Gamma_{COCC} + 12\Gamma_{CNCC} + 33\Gamma_{CNCC}$
υ4	82	79	0,0	82	79	0,0	-	$10\Gamma_{COCC} + 19\Gamma_{CINCIPd} + 24\Gamma_{CINNPd}$
υ5	102	98	0,0	97	94	0,0	-	$14\Gamma_{NCCN} + 52\Gamma_{COCC}$
υ6	103	99	0,8	103	100	0,7	-	$10\delta_{OCC} + 15\delta_{NCC} + 24\delta_{CCC}$
υ7	118	114	0,6	116	112	0,5	-	$14\Gamma_{CINNPd} + 17\Gamma_{CINCIPd} + 17\Gamma_{COCC} + 17\Gamma_{COCC}$
υ8	125	120	1,1	118	115	0,8	-	$19\delta_{PdNC} + 54\delta_{ClPdCl}$
υ9	150	145	0,2	152	147	0,1	-	$90\delta_{ClPdCl}$
υ10	164	159	1,4	165	159	0,8	-	$12\Gamma_{CINNPd} + 15\Gamma_{CINCIPd} + 16\Gamma_{COCC} + 17\Gamma_{COCC}$
υ11	195	189	0,8	195	189	1,1	-	$14\upsilon_{PdN} + 38\delta_{ClPdN}$
υ12	206	199	0,0	210	204	0,0	-	$44\Gamma_{HCOc}$
υ13	210	203	0,0	216	208	0,0	-	$37\upsilon_{PdNI} + 15\delta_{PdNC}$
υ14	220	213	0,1	216	209	0,0	-	$33\Gamma_{HCOc} + 25\Gamma_{HCOc}$
υ15	239	231	0,0	241	233	0,0	-	$13\delta_{NCC} + 34\delta_{COc}$
υ16	247	238	0,0	243	235	0,0	-	$32\Gamma_{CNCC}$
υ17	256	248	1,7	265	256	1,1	-	$11\upsilon_{CC} + 44\delta_{COc}$
υ18	305	295	2,1	302	292	1,6	-	$29\Gamma_{PdCCN}$
υ19	307	297	0,0	303	293	0,0	-	$32\Gamma_{CCCN} + 16\Gamma_{NCCN}$
υ20	332	321	10,9	330	319	8,3	-	$39\upsilon_{PdCl} + 39\upsilon_{PdCl}$
υ21	333	322	4,6	331	320	16,8	-	$74\upsilon_{PdCl}$
υ22	364	352	0,9	362	350	1,4	-	$44\Gamma_{OCCC}$
υ23	376	363	2,5	378	366	2,2	-	$16\delta_{CCC} + 18\delta_{COc} + 18\delta_{COc}$
υ24	450	435	2,4	440	425	1,9	-	$18\Gamma_{CNCC} + 35\Gamma_{CNCC}$
υ25	485	469	0,0	476	460	0,0	-	$12\Gamma_{CNCC} + 11\Gamma_{OCCC} + 11\Gamma_{OCCC}$
υ26	492	476	1,3	496	479	1,4	-	$25\delta_{CCC} + 10\delta_{NCC}$
υ27	557	538	1,8	553	535	2,5	555vw	$11\delta_{CCC} + 14\delta_{CCC} + 18\delta_{NCC}$
υ28	582	563	1,2	586	567	2,7	-	$44\Gamma_{OCCC}$
υ29	587	568	2,3	593	574	1,3	570w	$13\delta_{OCC} + 12\delta_{COc} + 12\delta_{COc}$
υ30	589	569	4,4	600	580	3,5	-	$16\delta_{CCN} + 30\delta_{CCN}$
υ31	673	651	0,0	671	649	0,0	660vw	$20\Gamma_{HCCC} + 22\Gamma_{OCCC} + 22\Gamma_{OCCC}$
υ32	683	660	0,0	681	658	0,1	-	$16\delta_{CCN} + 30\delta_{CCN}$
υ33	753	728	5,3	744	720	0,0	720vw	$12\Gamma_{CCCN} + 10\Gamma_{CNCC} + 15\Gamma_{CNCC}$
υ34	755	730	0,1	756	731	6,7	-	
υ35	785	759	0,0	776	751	0,0	749vw	$16\Gamma_{CNCC} + 20\Gamma_{HCCN} + 14\Gamma_{HCCC} + 13\Gamma_{NCCN} + 17\Gamma_{CNCC}$
υ36	818	791	1,3	842	814	2,2	809w	$13\delta_{CNC} + 12\delta_{CNC}$
υ37	871	842	23,9	844	816	18,1	-	$32\Gamma_{HCCC} + 32\Gamma_{HCCC}$
υ38	871	842	0,0	844	816	0,0	-	$64\Gamma_{HCCC}$
υ39	896	866	3,4	886	857	0,0	835m	$37\Gamma_{HCCC} + 38\Gamma_{HCCN}$
υ40	919	889	0,0	890	860	12,2	861w	$37\Gamma_{HCCC} + 38\Gamma_{HCCN}$
υ41	928	897	14,7	925	894	7,5	873w	$32\upsilon_{OC}$
υ42	1008	974	23,5	1017	983	0,0	921w	$62\Gamma_{HCCC}$
υ43	1033	999	0,8	1018	984	0,1	-	$31\Gamma_{HCCC} + 31\Gamma_{HCCC}$
υ44	1033	999	0,0	1028	994	1,6	-	
υ45	1036	1002	0,5	1041	1007	2,9	1000m	$41\delta_{CCN}$
υ46	1041	1006	29,5	1055	1020	65,3	1029m	$28\upsilon_{OC} + 28\upsilon_{OC}$
υ47	1047	1013	14,4	1073	1038	14,7	1047w	$46\upsilon_{OC}$
υ48	1081	1046	0,2	1079	1043	3,4	1066vw	$10\upsilon_{NC} + 35\delta_{HCC}$
υ49	1146	1108	1,0	1141	1103	1,4	-	$28\upsilon_{CC} + 40\delta_{HCC}$
υ50	1151	1113	0,0	1162	1124	0,1	-	$12\upsilon_{CC} + 12\upsilon_{CC} + 17\delta_{CNC} + 15\delta_{CCC}$
υ51	1151	1113	0,0	1167	1129	0,0	1130vw	$37\Gamma_{HCOc}$
υ52	1164	1125	1,1	1167	1129	0,5	-	$18\Gamma_{HCOc} + 19\Gamma_{HCOc}$
υ53	1188	1149	0,8	1195	1156	3,2	1141vw	$26\Gamma_{HCOc} + 26\Gamma_{HCOc}$
υ54	1199	1160	0,0	1205	1165	1,1	1180w	$30\Gamma_{HCOc} + 30\Gamma_{HCOc}$
υ55	1241	1200	33,9	1238	1197	37,3	-	$19\delta_{HCC} + 19\delta_{HCC}$
υ56	1274	1232	100,0	1275	1233	100,0	1228m	$10\upsilon_{OC} + 10\upsilon_{OC}$
υ57	1319	1275	0,8	1306	1263	4,4	1256m	$10\upsilon_{CC} + 28\upsilon_{CC}$

EK-1. (devam) Tüm bileşiklere ait frekans tabloları

Çizelge 1.2. (devam) [PdCl₂(Dmobpy)] bileşiğinin gözlenen ve hesaplanan titreşim modları, dalga sayısı değerleri ve TED analizi

υ58	1323	1280	5,7	1307	1264	28,7	-	16 v_{NC} + 16 v_{NC}
υ59	1337	1293	6,0	1323	1280	0,8	-	26 v_{NC} + 16 δ_{HCC}
υ60	1345	1301	1,9	1330	1286	33,1	-	16 δ_{HCC} + 16 δ_{HCC}
υ61	1348	1304	20,0	1344	1300	49,1	1314w	22 v_{OC}
υ62	1463	1415	38,8	1455	1407	43,5	1411w	24 δ_{HCH}
υ63	1468	1420	0,1	1465	1416	0,9	-	12 v_{CC} + 10 δ_{HCC}
υ64	1480	1431	11,9	1473	1425	10,6	-	22 δ_{HCH} + 10 δ_{HCH} + 10 δ_{HCH}
υ65	1497	1448	5,2	1491	1442	10,6	1434w	44 δ_{HCH}
υ66	1512	1462	55,8	1496	1446	0,0	-	38 δ_{HCH} + 38 δ_{HCH}
υ67	1513	1463	8,5	1496	1446	7,7	-	38 δ_{HCH} + 38 δ_{HCH}
υ68	1517	1467	0,0	1501	1452	7,7	-	56 δ_{HCH}
υ69	1517	1467	8,9	1501	1452	19,3	-	24 δ_{HCH} + 24 δ_{HCH}
υ70	1517	1467	10,4	1516	1466	0,5	-	23 v_{CC} + 22 δ_{CCH}
υ71	1526	1476	0,0	1519	1469	68,8	1466w	
υ72	1587	1535	32,8	1592	1540	47,8	-	39 v_{CC} + 20 v_{NC}
υ73	1592	1539	0,5	1597	1544	0,3	1555w	18 v_{CC} + 20 v_{CC} + 10 v_{NC} + 10 v_{NC}
υ74	1657	1602	64,8	1647	1593	72,5	-	30 v_{CC}
υ75	1659	1604	52,2	1655	1600	83,4	1605m	18 v_{CC} + 17 v_{CC}
υ76	3047	2947	25,6	3024	2925	27,4	-	44 v_{CH} + 46 v_{CH}
υ77	3047	2947	0,5	3024	2925	0,6	2942vw	90 v_{CH}
υ78	3141	3037	0,0	3093	2991	0,0	-	50 v_{CH} + 50 v_{CH}
υ79	3141	3037	18,9	3093	2991	14,4	-	50 v_{CH} + 50 v_{CH}
υ80	3205	3100	1,3	3153	3049	1,9	-	44 v_{CH} + 46 v_{CH}
υ81	3205	3100	8,1	3153	3049	6,7	-	100 v_{CH}
υ82	3217	3111	2,1	3174	3069	2,3	3065vw	49 v_{CH} + 49 v_{CH}
υ83	3218	3111	11,2	3175	3070	16,0	3080vw	98 v_{CH}
υ84	3254	3146	0,1	3214	3108	0,0	-	50 v_{CH} + 50 v_{CH}
υ85	3258	3151	2,5	3224	3117	2,2	-	90 v_{CH}
υ86	3258	3151	2,0	3224	3117	0,8	-	49 v_{CH} + 49 v_{CH}
υ87	3264	3156	0,2	3225	3119	0,0	3118vw	92 v_{CH}

*:LANL2DZ; **:Karışık baz set; vw: çok zayıf; w: zayıf; m:orta; s:kuvvetli; vs: çok kuvvetli

Ölçeklendirilmiş dalga sayıları 1800 cm⁻¹'den küçük (Munshi ve diğerleri, 2020) ve 1800 cm⁻¹ (Merrick ve diğerleri, 2007) üzerindeki dalga boyu için 0,997 ölçekleme faktörleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Bağıl IR yoğunlukları, 100'e eşit en yüksek tepe soğurması ile normalleştirildi.

%10'dan düşük olan değerler verilmemiştir.

EK-1. (devam) Tüm bileşiklere ait frekans tabloları

Çizelge 1.3. $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin gözlenen ve hesaplanan titreşim modları, dalga sayısı değerleri ve TED analizi

Mod	Dalga sayısı *	Dalga sayısı a *	I_{IR}^*	Dalga sayısı **	Dalga sayısı ^a **	I_{IR}^{**}	FT-IR	TED
v1	36	35	0,1	37	36	0,33	-	$15\Gamma_{\text{CCCN}} + 15\Gamma_{\text{CCNC}} + 14\Gamma_{\text{CCCH}} + 13\Gamma_{\text{ONNRu}}$
v2	38	36	0,3	39	37	0,11	-	$38\Gamma_{\text{CCCH}} + 11\Gamma_{\text{CCNC}}$
v3	40	39	0,2	43	41	0,24	-	$40\Gamma_{\text{CCCH}} + 10\Gamma_{\text{ONNRu}} + 17\Gamma_{\text{RuCCN}}$
v4	42	41	0,6	45	43	0,41	-	$10\delta_{\text{ClRuN}} + 31\Gamma_{\text{RuCCN}} + 16\Gamma_{\text{CCCH}}$
v5	83	80	0,6	80	78	0,52	-	$32\Gamma_{\text{CNCC}} + 30\Gamma_{\text{NCCC}} + 11\Gamma_{\text{RuCCN}}$
v6	87	84	0,9	90	87	0,61	-	$27\delta_{\text{ORuN}} + 30\Gamma_{\text{ClOCIRu}}$
v7	102	99	0,3	101	97	0,69	-	$24\Gamma_{\text{ONNRu}} + 16\Gamma_{\text{CNCC}}$
v8	107	103	0,3	109	106	0,47	-	$60\delta_{\text{ClRuCl}} + 10\delta_{\text{ClRuN}}$
v9	124	120	0,8	124	120	0,48	-	$11\Gamma_{\text{RuN}} + 28\Gamma_{\text{NRuOH}} + 15\Gamma_{\text{ONNRu}}$
v10	137	133	0,2	133	128	1,12	-	$29\Gamma_{\text{ClOCIRu}} + 13\Gamma_{\text{ClONRu}}$
v11	139	135	1,4	137	133	2,72	-	$13\delta_{\text{ORuN}} + 10\Gamma_{\text{CCNC}}$
v12	151	146	1,3	146	141	1,78	-	$11\delta_{\text{ClRuCl}} + 26\Gamma_{\text{ONNRu}} + 15\Gamma_{\text{ClOCIRu}}$
v13	182	176	2,6	173	168	5,25	-	$12\delta_{\text{ORuN}} + 33\Gamma_{\text{ClONRu}} + 13\Gamma_{\text{ONNRu}}$
v14	191	184	4,4	177	171	2,04	-	$12\Gamma_{\text{RuCl}} + 16\delta_{\text{ORuN}} + 10\delta_{\text{ClRuN}} + 14\Gamma_{\text{ClONRu}}$
v15	225	218	0,0	219	212	0,02	-	$50\Gamma_{\text{CCCN}}$
v16	254	245	5,0	237	229	10,08	-	$39\Gamma_{\text{RuCl}} + 15\delta_{\text{RuNC}} + 15\delta_{\text{ORuN}}$
v17	269	260	2,2	260	251	2,87	-	$34\Gamma_{\text{RuN}} + 10\Gamma_{\text{RuCl}}$
v18	289	279	2,5	281	272	0,78	-	$29\Gamma_{\text{RuO}} + 10\Gamma_{\text{RuCl}} + 13\delta_{\text{RuNC}}$
v19	293	284	2,0	287	278	7,65	-	$45\Gamma_{\text{RuCl}}$
v20	296	286	1,9	293	283	1,11	-	$54\delta_{\text{CCC}}$
v21	310	299	10,9	295	285	8,31	-	$12\Gamma_{\text{RuCl}} + 10\Gamma_{\text{RuO}} + 50\Gamma_{\text{HORuO}}$
v22	324	313	2,5	305	295	9,89	-	$17\Gamma_{\text{RuO}} + 11\Gamma_{\text{RuCl}} + 30\Gamma_{\text{HORuO}}$
v23	333	322	10,6	313	303	2,28	-	$16\Gamma_{\text{CCNC}} + 16\Gamma_{\text{NCCC}}$
v24	354	342	3,6	335	324	6,29	-	$70\Gamma_{\text{RuO}}$
v25	364	352	2,1	339	328	2,39	-	$17\Gamma_{\text{RuCl}} + 16\Gamma_{\text{RuO}}$
v26	375	363	3,1	361	350	1,03	-	$31\Gamma_{\text{CC}} + 14\delta_{\text{CNC}} + 11\delta_{\text{CCN}}$
v27	400	387	2,1	365	353	16,67	-	$83\Gamma_{\text{HORuO}}$
v28	420	406	14,2	397	384	0,97	-	$64\delta_{\text{CCC}} + 10\delta_{\text{RuNC}}$
v29	448	433	3,2	440	425	3,11	-	$20\Gamma_{\text{CCCN}} + 20\Gamma_{\text{CCNC}} + 13\Gamma_{\text{CCCH}}$
v30	481	465	0,5	470	455	0,04	440 vw	$23\Gamma_{\text{CCNC}} + 12\Gamma_{\text{CCCC}}$
v31	498	482	0,2	496	480	0,27	480 vw	$32\delta_{\text{CCC}}$
v32	548	530	5,1	536	518	10,0	526 vw	$30\Gamma_{\text{CCCC}}$
v33	580	560	0,6	571	552	0,37	-	$11\Gamma_{\text{CC}} + 36\delta_{\text{CCC}} + 18\delta_{\text{CCN}}$
v34	584	565	0,2	574	555	3,24	-	$14\Gamma_{\text{CC}} + 14\Gamma_{\text{RuO}} + 12\delta_{\text{CCC}}$
v35	595	575	42,9	589	570	42,9	573 vw	$77\delta_{\text{HORu}}$
v36	630	609	0,1	619	599	0,04	-	$30\Gamma_{\text{CCCC}} + 12\Gamma_{\text{CCC}} + 10\Gamma_{\text{CNCC}}$
v37	686	663	0,4	683	660	2,15	658vw	$31\delta_{\text{CCN}} + 12\delta_{\text{CCC}} + 10\delta_{\text{CNC}}$
v38	712	688	19,3	688	665	25,47	-	$25\delta_{\text{HORu}} + 11\delta_{\text{HOH}} + 38\Gamma_{\text{HORuO}}$
v39	755	730	1,3	730	706	55,8	-	$54\delta_{\text{HORu}} + 25\Gamma_{\text{HORuO}}$
v40	761	736	19,2	744	719	100	-	$56\Gamma_{\text{HORuO}}$
v41	774	748	33,7	756	731	2,84	-	$10\Gamma_{\text{CN}} + 17\delta_{\text{CNC}} + 14\delta_{\text{CCN}}$
v42	788	762	100,0	758	733	18,9	739 vw	$22\Gamma_{\text{CCCN}}$
v43	806	780	2,8	797	771	0,35	760 vw	$18\Gamma_{\text{CCCN}} + 12\Gamma_{\text{CCCH}}$
v44	841	813	0,2	843	815	0,66	-	$14\Gamma_{\text{CC}} + 13\Gamma_{\text{CC}} + 13\Gamma_{\text{CN}} + 27\delta_{\text{CNC}}$
v45	873	844	14,0	846	818	14,39	-	$69\Gamma_{\text{CCCH}}$
v46	880	851	4,8	851	823	3,12	835m	$41\Gamma_{\text{CCCN}} + 12\Gamma_{\text{CCCH}}$
v47	934	903	0,0	901	872	0,64	-	$57\Gamma_{\text{HCCN}} + 13\Gamma_{\text{CCCH}}$
v48	935	904	0,1	906	876	0,23	-	$49\Gamma_{\text{CCCH}}$
v49	939	908	1,1	937	906	0,08	899 vw	$28\Gamma_{\text{CC}} + 16\delta_{\text{CNC}} + 10\delta_{\text{CCN}}$
v50	1018	984	0,2	994	962	0,14	-	$73\Gamma_{\text{CCCH}} + 11\Gamma_{\text{CCNC}}$
v51	1019	986	3,6	1007	974	0,14	-	$63\Gamma_{\text{HCCC}}$
v52	1028	994	0,3	1009	976	1,85	978 vw	$55\Gamma_{\text{HCCC}}$
v53	1033	999	1,0	1021	988	0,14	-	$48\Gamma_{\text{HCCC}}$
v54	1036	1002	1,0	1037	1003	2,39	-	$37\Gamma_{\text{CN}} + 15\delta_{\text{CCN}}$
v55	1051	1016	4,2	1048	1013	6,30	-	$26\Gamma_{\text{CN}} + 10\delta_{\text{CNC}} + 30\delta_{\text{CCN}}$
v56	1086	1051	0,6	1060	1025	0,39	-	$12\delta_{\text{HCH}} + 65\Gamma_{\text{HCCC}}$

EK-1. (devam) Tüm bileşiklere ait frekans tabloları

Çizelge 1.3. (devam) $[\text{RuCl}_2(\text{Dmbpy})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ bileşiğinin gözlenen ve hesaplanan titreşim modları, dalga sayısı değerleri ve TED analizi

v57	1088	1052	5,1	1061	1026	2,38	1034m	$64\Gamma_{\text{HCCC}}$
v58	1097	1061	0,1	1091	1055	0,00	-	$11\delta_{\text{CCH}} + 30\delta_{\text{CCN}}$
v59	1149	1111	0,3	1142	1104	0,52	1080 vw	$15v_{\text{CC}} + 37\delta_{\text{CCH}}$
v60	1169	1130	0,3	1161	1123	0,21	1122 vw	$11v_{\text{CN}} + 40\delta_{\text{CCH}}$
v61	1223	1182	0,4	1207	1167	0,68	-	$26v_{\text{CC}} + 18\delta_{\text{CCH}}$
v62	1257	1215	0,1	1236	1196	0,13	-	$31v_{\text{CC}} + 12\delta_{\text{CCC}}$
v63	1303	1260	5,1	1282	1239	2,11	1244 vw	$32v_{\text{CC}} + 42v_{\text{CN}}$
v64	1312	1268	0,2	1288	1246	0,01	-	$27v_{\text{CC}} + 11v_{\text{CN}} + 31\delta_{\text{CCH}}$
v65	1325	1281	3,4	1295	1252	9,61	-	$45v_{\text{CN}}$
v66	1343	1298	0,1	1325	1281	0,18	1281 vw	$55\delta_{\text{CCH}}$
v67	1357	1312	0,6	1335	1290	0,54	1302 vw	$13v_{\text{CC}} + 26\delta_{\text{CCH}}$
v68	1448	1401	0,2	1416	1369	0,11	-	$90\delta_{\text{HCH}}$
v69	1450	1402	2,4	1417	1370	0,13	-	$85\delta_{\text{HCH}}$
v70	1451	1403	2,7	1443	1396	1,78	1404 vw	$43v_{\text{CC}} + 22\delta_{\text{CCH}}$
v71	1468	1420	3,0	1449	1401	2,73	1415 m	$31v_{\text{CC}}$
v72	1507	1457	11,1	1484	1435	1,31	-	$71\delta_{\text{HCH}} + 17\Gamma_{\text{HCCC}}$
v73	1509	1459	18,6	1485	1436	3,97	-	$73\delta_{\text{HCH}} + 17\Gamma_{\text{HCCC}}$
v74	1513	1463	2,2	1492	1443	12,52	1439 vw	$49\delta_{\text{HCH}} + 13\Gamma_{\text{HCCC}}$
v75	1514	1464	6,6	1493	1444	13,2	-	$47\delta_{\text{HCH}} + 15\Gamma_{\text{HCCC}}$
v76	1516	1466	6,5	1506	1456	2,28	-	$10v_{\text{CC}} + 24\delta_{\text{CCH}}$
v77	1524	1474	0,0	1509	1460	20,2	1480 vw	$49\delta_{\text{CCH}} + 10\delta_{\text{CNC}}$
v78	1571	1519	0,1	1569	1517	0,04	-	$25v_{\text{CN}} + 12v_{\text{CC}}$
v79	1583	1531	23,5	1581	1529	4,15	-	$26v_{\text{CN}} + 16v_{\text{CC}}$
v80	1585	1533	5,0	1623	1569	16,8	1552 vw	$87\delta_{\text{HOH}}$
v81	1646	1591	17,2	1650	1596	11,2	1591 vw	$49v_{\text{CC}}$
v82	1657	1603	0,7	1652	1597	2,66	1614 m	$49v_{\text{CC}}$
v83	1662	1607	6,6	1654	1600	12,4	1650 m	$71\delta_{\text{HOH}} + 24\Gamma_{\text{HORuO}}$
v84	3040	2940	8,3	3028	2928	9,37	2917 vw	$89v_{\text{CH}}$
v85	3041	2940	8,5	3029	2929	8,86	2922 vw	$90v_{\text{CH}}$
v86	3114	3011	3,6	3080	2978	3,06	-	$94v_{\text{CH}}$
v87	3114	3012	4,5	3080	2979	3,28	-	$95v_{\text{CH}}$
v88	3143	3039	4,1	3109	3007	2,82	-	$90v_{\text{CH}}$
v89	3144	3040	4,2	3109	3007	5,53	3049 vw	$85v_{\text{CH}}$
v90	3215	3109	2,1	3181	3076	1,69	3055 vw	$90v_{\text{CH}}$
v91	3217	3111	1,1	3181	3076	1,05	3058 vw	$99v_{\text{CH}}$
v92	3219	3113	0,2	3186	3081	0,12	-	$97v_{\text{CH}}$
v93	3228	3122	3,4	3197	3091	2,97	-	$94v_{\text{CH}}$
v94	3250	3143	1,3	3203	3097	2,64	-	$98v_{\text{CH}}$
v95	3252	3144	1,2	3207	3101	0,86	3113 vw	$84v_{\text{CH}}$
v96	3402	3290	38,3	3514	3398	61,1	3405 vw	$98v_{\text{OH}}$
v97	3469	3354	14,0	3613	3494	28,3	-	$99v_{\text{OH}}$
v98	3602	3483	32,8	3718	3595	41,7	-	$99v_{\text{OH}}$
v99	3779	3654	14,2	3840	3714	16,1	-	$98v_{\text{OH}}$

*:LANL2DZ; **:Karışık baz set; vw: çok zayıf; w: zayıf; m:orta; s:kuvvetli; vs: çok kuvvetli

Ölçeklendirilmiş dalga sayıları 1800 cm^{-1} 'den küçük (Munshi ve diğerleri, 2020) ve 1800 cm^{-1} (Merrick ve diğerleri, 2007) üzerindeki dalga boyu için 0,997 ölçekleme faktörleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Bağıl IR yoğunlukları, 100'e eşit en yüksek tepe soğurmasıyla normalleştirildi.

%10'dan düşük olan değerler verilmemiştir.

EK-1. (devam) Tüm bileşiklere ait frekans tabloları

Çizelge 1.4. [RuCl₂(Dmobpy).(H₂O)₂] bileşiğinin gözlenen ve hesaplanan titreşim modları, dalga sayısı değerleri ve TED analizi

Mod	Dalga sayısı *	Dalga sayısı ^a *	I _{IR} *	Dalga sayısı **	Dalga sayısı ^a **	I _{IR} **	FT-IR	TED(%)
υ1	35	34	0,4	33	32	0,5	-	13 Γ _{CIRuNC} + 14 Γ _{ORuNC} + 12 Γ _{CCCC}
υ2	40	38	0,6	39	38	0,6	-	13 Γ _{CIRuNC} + 14 Γ _{ORuNC}
υ3	62	60	2,3	59	57	2,2	-	19 Γ _{CIRuNC} + 18 Γ _{ORuNC}
υ4	81	78	1,3	84	81	0,3	-	24 Γ _{CIRuNC} + 11 Γ _{ORuNC} + 16 Γ _{NRuOH}
υ5	87	84	0,5	87	84	0,7	-	17 Γ _{CIRuNC} + 15 Γ _{ORuNC} + 18 Γ _{NRuOH} + 10 Γ _{COCH}
υ6	96	93	0,9	97	94	1,1	-	11 Γ _{CIRuNC} + 12 Γ _{ORuNC} + 18 Γ _{CIRuOH} + 10 Γ _{COCH}
υ7	105	102	0,5	102	99	0,5	-	14 Γ _{ORuNC}
υ8	107	103	0,0	105	101	0,1	-	10 Γ _{ORuNC} + 11 Γ _{CCOC} + 13 Γ _{COCH}
υ9	110	106	0,7	113	109	0,6	-	12 Γ _{ORuNC} + 36 Γ _{CIRuOH} + 11 Γ _{NRuOH}
υ10	125	121	3,1	124	120	2,3	-	11 Γ _{ORuNC} + 24 Γ _{CIRuOH} + 23 Γ _{NRuOH}
υ11	138	133	1,0	137	132	1,1	-	21 Γ _{ORuNC} + 12 Γ _{CIRuOH} + 234
υ12	155	150	3,0	152	147	4,2	-	13 Γ _{ORuNC} + 7 Γ _{CIRuOH} + 13 Γ _{NRuOH}
υ13	175	170	3,1	169	163	3,5	-	14 Γ _{ORuNC} + 25 Γ _{CIRuOH} + 12 Γ _{NRuOH}
υ14	187	181	5,8	177	172	5,2	-	17 Γ _{ORuNC} + 21 Γ _{NRuOH}
υ15	211	204	1,6	212	205	3,4	-	17 Γ _{ORuNC} + 15 Γ _{CIRuOH} + 17 Γ _{NRuOH}
υ16	214	207	0,1	216	209	0,0	-	39 Γ _{COCH}
υ17	223	215	0,6	224	216	0,7	-	47 Γ _{COCH}
υ18	249	241	0,0	240	232	7,5	-	10 Γ _{CIRuNC} + 15 Γ _{ORuNC} + 10 Γ _{CIRuOH} + 14 Γ _{NRuOH}
υ19	253	245	1,3	246	238	0,0	-	10 Γ _{CCCC} + 23 Γ _{COCH}
υ20	258	249	5,4	258	250	0,3	-	18 Γ _{CIRuNC} + 10 Γ _{ORuNC} + 14 Γ _{NRuOH}
υ21	266	257	1,2	264	255	2,1	-	11 Γ _{CIRuNC} + 11 Γ _{CIRuOH} + 10 Γ _{NRuOH}
υ22	281	271	2,5	276	267	3,3	-	21 Γ _{ORuNC} + 12 Γ _{CIRuOH} + 22 Γ _{NRuOH}
υ23	292	282	7,7	292	283	1,4	-	22 Γ _{CIRuOH} + 24 Γ _{NRuOH}
υ24	302	292	20,9	296	286	13,8	-	18 Γ _{CIRuOH} + 21 Γ _{NRuOH}
υ25	336	325	7,2	307	296	10,9	-	27 Γ _{CIRuOH} + 26 Γ _{NRuOH}
υ26	340	329	1,6	329	318	7,5	-	9 Γ _{CIRuNC}
υ27	353	341	3,2	336	325	1,3	-	11 Γ _{NRuOH}
υ28	371	359	1,8	353	341	6,2	-	12 Γ _{NRuOH}
υ29	376	364	0,5	368	356	19,3	-	30 Γ _{CIRuOH} + 30 Γ _{NRuOH}
υ30	384	372	0,8	372	360	1,0	-	16 Γ _{CIRuNC} + 15 Γ _{ORuNC} + 18 Γ _{NRuOH}
υ31	397	384	11,8	379	366	0,3	-	14 Γ _{CIRuNC} + 18 Γ _{ORuNC} + 20 Γ _{NRuOH}
υ32	451	436	3,8	439	425	3,2	420 vw	17 Γ _{CCCN}
υ33	486	470	0,0	477	461	0,0	-	14 Γ _{CCCH} + 11 Γ _{CCNC}
υ34	497	481	0,1	501	484	0,3	482 vw	10 δ _{CCC}
υ35	560	541	1,8	557	538	1,3	-	13 δ _{CCC}
υ36	578	559	6,2	577	558	28,2	-	14 Γ _{CCCH}
υ37	580	561	13,5	587	568	26,0	-	10 Γ _{CCCH}
υ38	587	567	23,0	591	572	11,5	578 vw	7 Γ _{CIRuNC} + 7 Γ _{CCCH}
υ39	604	584	38,9	601	581	9,2	-	9 δ _{CCC} + 8 δ _{CCH}
υ40	664	642	0,0	663	641	0,0	-	17 Γ _{CCCN} + 22 Γ _{CCCH}
υ41	682	659	0,5	680	658	5,1	658 vw	11 δ _{CCH} + 12 δ _{CCN} + 18 δ _{RuOH} + 12 Γ _{NRuOH}
υ42	707	684	39,2	687	664	25,5	-	20 δ _{RuOH} + 29 Γ _{ORuNC} + 13 Γ _{CIRuOH} + 18 Γ _{NRuOH}
υ43	750	726	1,1	733	708	36,9	699 vw	19 δ _{RuOH} + 13 Γ _{NRuOH}
υ44	754	729	21,1	743	719	100,0	-	11 δ _{RuOH}
υ45	773	747	38,7	754	729	48,6	727 vw	10 Γ _{CCNC} + 10 Γ _{CCCN}
υ46	784	758	100,0	757	732	6,0	-	7 δ _{CCH}
υ47	793	766	4,1	789	763	0,5	-	+11 Γ _{CCNC}
υ48	814	787	0,5	831	804	8,9	-	22 Γ _{CCCH} + 14 Γ _{OCCH} + 12 Γ _{HCCN}
υ49	861	833	10,8	836	808	10,4	-	20 Γ _{CCCH} + 15 Γ _{OCCH} + 12 Γ _{HCCN}
υ50	865	837	10,9	839	812	1,8	837 m	13 υ _{CO} + 11 υ _{CC} + 11 δ _{CCN}
υ51	896	866	0,7	888	858	10,0	850 w	13 Γ _{HCCN} + 11 Γ _{CCCC} + 28 Γ _{CCCH} + 12 Γ _{OCCH}
υ52	921	891	0,7	893	864	2,2	863 w	23 Γ _{CCCH} + 12 Γ _{CCCC} + 10 Γ _{OCCH}
υ53	929	899	12,2	924	893	2,7	-	11 υ _{CC} + 12 υ _{CO}
υ54	1006	972	40,4	981	948	0,2	-	18 Γ _{CCCH} + 18 Γ _{HCCH} + 12 Γ _{RuNC} + 10 Γ _{HCNC}
υ55	1010	976	0,3	996	963	0,1	-	18 Γ _{CCCH} + 18 Γ _{HCCH} + 12 Γ _{RuNC} + 10 Γ _{HCNC}
υ56	1017	983	0,2	1027	993	20,9	-	14 υ _{CC} + 10 δ _{CCH}
υ57	1037	1003	5,4	1041	1006	2,2	-	14 υ _{CC} + 14 δ _{CCC} + 11 δ _{CCH} + 11 δ _{CCN}

EK-1. (devam) Tüm bileşiklere ait frekans tabloları

Çizelge 1.4. (devam) [RuCl₂(Dmobpy).(H₂O)₂] bileşiğinin gözlenen ve hesaplanan titreşim modları, dalga sayısı değerleri ve TED analizi

υ58	1043	1009	11,1	1061	1026	53,4	1018 m	$13 \nu_{CO} + 15 \delta_{CCC} + 15 \delta_{CCH} + 15 \delta_{CCH} + 13 \delta_{CCN}$
υ59	1047	1012	0,7	1072	1036	5,1	-	$10 \nu_{CC} + 19 \delta_{CCH}$
υ60	1073	1038	0,9	1074	1039	2,4	1041 m	$13 \nu_{CO} + 18 \delta_{CCH}$
υ61	1143	1106	3,5	1139	1101	5,3	1091 vw	$14 \nu_{CC} + 18 \delta_{CCH}$
υ62	1150	1112	0,0	1159	1121	0,1	-	$26 \delta_{CCH}$
υ63	1151	1113	0,0	1168	1129	0,2	-	$12 \delta_{HCH} + 39 \delta_{OCH} + 26 \Gamma_{COCH}$
υ64	1160	1121	0,2	1168	1129	0,3	1132 vw	$40 \delta_{OCH} + 11 \delta_{HCH} + 27 \Gamma_{COCH}$
υ65	1186	1147	3,2	1194	1155	7,6	-	$16 \delta_{CCH} + 25 \delta_{OCH} + 14 \Gamma_{COCH}$
υ66	1199	1159	0,0	1204	1164	1,8	-	$15 \delta_{CCH} + 10 \delta_{HCH} + 29 \delta_{OCH} + 17 \Gamma_{COCH}$
υ67	1233	1192	40,3	1232	1191	54,4	-	$13 \nu_{CC} + 10 \nu_{CO} + 25 \delta_{CCH} + 14 \delta_{OCH}$
υ68	1267	1225	88,8	1269	1227	88,5	1223 m	$14 \nu_{CC} + 10 \nu_{CO} + 16 \delta_{CCH} + 10 \delta_{CCC}$
υ69	1300	1257	5,1	1292	1249	4,0	1248 v	$20 \nu_{CC} + 10 \nu_{CN} + 28 \delta_{CCH} + 11 \delta_{NCH}$
υ70	1314	1270	5,2	1297	1254	37,7	-	$12 \nu_{CC} + 14 \nu_{CN} + 11 \delta_{CCH} + 10 \Gamma_{ORuNC}$
υ71	1331	1287	3,3	1310	1267	1,9	1277 m	$18 \nu_{CC} + 13 \nu_{CN} + 10 \Gamma_{NRuOH} + 10 \Gamma_{ClRuNC}$
υ72	1332	1288	14,7	1326	1282	51,5	1306 vw	$34 \delta_{CCH}$
υ73	1346	1302	14,6	1340	1295	39,8	1336 m	$12 \nu_{CC} + 31 \delta_{CCH}$
υ74	1464	1415	41,2	1455	1407	55,0	1385 w	$11 \nu_{CC} + 21 \delta_{CCH} + 15 \delta_{HCH} + 15 \delta_{OCH}$
υ75	1468	1420	3,8	1463	1415	3,7	1414 m	$17 \nu_{CC} + 25 \delta_{CCH}$
υ76	1479	1430	15,4	1472	1424	14,8	1435 w	$20 \delta_{CCH} + 22 \delta_{HCH} + 23 \delta_{OCH}$
υ77	1496	1447	6,2	1490	1441	14,4	-	$1 \nu_{CC} + 22 \delta_{HCH} + 22 \delta_{OCH}$
υ78	1507	1457	65,0	1495	1445	3,2	-	$47 \delta_{HCH} + 10 \delta_{OCH} + 33 \Gamma_{COCH}$
υ79	1512	1463	3,9	1495	1445	4,6	-	$47 \delta_{HCH} + 10 \delta_{OCH} + 35 \Gamma_{COCH}$
υ80	1515	1465	3,8	1499	1450	0,6	-	$11 \nu_{CC} + 17 \delta_{CCH} + 14 \delta_{CCH} + 7 \delta_{OCH} + 10 \Gamma_{COCH}$
υ81	1517	1467	2,1	1502	1453	32,9	1450 w	$40 \delta_{HCH} + 12 \delta_{OCH} + 21 \Gamma_{COCH}$
υ82	1517	1467	2,3	1505	1455	9,6	-	$11 \nu_{CC} + 21 \delta_{CCH} + 15 \delta_{HCH} + 15 \delta_{OCH}$
υ83	1520	1470	3,8	1513	1463	71,6	1475 m	$16 \delta_{CCH} + 24 \delta_{HCH} + 8 \delta_{OCH} + 13 \Gamma_{ORuOH}$
υ84	1571	1520	24,7	1580	1528	30,4	1491 m	$14 \nu_{CC} + 10 \nu_{CN} + 19 \delta_{CCH}$
υ85	1572	1520	16,2	1588	1535	0,9	-	$16 \nu_{CC} + 10 \nu_{CN} + 11 \delta_{CCC} + 17 \delta_{CCH}$
υ86	1582	1530	0,4	1623	1570	17,4	1556 m	$15 \delta_{HOH} + 30 \Gamma_{ClRuOH} + 29 \Gamma_{NRuOH} + 15 \Gamma_{ORuOH}$
υ87	1630	1576	21,3	1649	1595	67,7	1599 s	$23 \nu_{CC} + 24 \delta_{CCH}$
υ88	1657	1602	33,9	1653	1598	34,4	1607 s	$10 \delta_{HOH} + 20 \Gamma_{ClRuOH} + 20 \Gamma_{NRuOH} + 10 \Gamma_{ORuOH}$
υ89	1660	1606	39,2	1654	1599	35,0	1631 m	$13 \nu_{CC} + 14 \delta_{CCH} + 13 \Gamma_{ClRuOH} + 13 \Gamma_{NRuOH}$
υ90	3040	2903	24,3	3017	2881	22,4	2840 vw	$89 \nu_{CH} \text{ methyl}$
υ91	3040	2904	8,2	3018	2882	16,7	2848 vw	$89 \nu_{CH} \text{ methyl}$
υ92	3130	2989	9,9	3082	2943	9,2	2924 vw	$80 \nu_{CH} \text{ methyl}$
υ93	3131	2990	10,8	3084	2945	9,1	2951 vw	$80 \nu_{CH} \text{ methyl}$
υ94	3198	3054	4,8	3146	3005	5,5	-	$79 \nu_{CH} \text{ methyl}$
υ95	3199	3055	6,5	3147	3005	5,9	-	$79 \nu_{CH} \text{ methyl}$
υ96	3238	3092	0,3	3196	3053	1,3	-	$74 \nu_{CH} \text{ Py}$
υ97	3242	3096	0,3	3201	3057	0,0	-	$75 \nu_{CH} \text{ Py}$
υ98	3248	3102	0,0	3210	3065	0,1	-	$75 \nu_{CH} \text{ Py}$
υ99	3256	3109	0,2	3219	3074	0,6	-	$77 \nu_{CH} \text{ Py}$
υ100	3258	3112	2,4	3222	3077	1,5	-	$77 \nu_{CH} \text{ Py}$
υ101	3261	3115	1,5	3223	3078	1,2	3093 vw	$79 \nu_{CH}$
υ102	3375	3223	51,2	3513	3355	68,1	-	$73 \nu_{OH} + 10 \Gamma_{ClRuOH}$
υ103	3483	3327	17,1	3604	3442	33,7	3426 vw	$76 \nu_{OH}$
υ104	3663	3498	29,2	3720	3553	43,5	3545 vw	$64 \nu_{OH} + 14 \Gamma_{NRuOH} + 10 \Gamma_{ORuNC}$
υ105	3776	3606	10,7	3839	3667	17,2	-	$76 \nu_{OH}$

*:LANL2DZ; **:Karışık baz set; vw: çok zayıf; w: zayıf; m:orta; s:kuvvetli; vs: çok kuvvetli

Ölçeklendirilmiş dalga sayıları 1800 cm⁻¹'den küçük(Munshi ve diğerleri, 2020) ve 1800 cm⁻¹(Merrick ve diğerleri, 2007) üzerindeki dalga boyu için 0,997 ölçekleme faktörleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Bağıl IR yoğunlukları, 100'e eşit en yüksek tepe soğurması ile normalleştirildi.

%10'dan düşük olan değerler verilmemiştir.



Gazili olmak ayrıcalıktır...