

**Nİ MERKEZLİ GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİ İLE OKSİJEN
AKTİVASYONU MEKANİZMALARININ KUANTUM KİMYASAL
İNCELENMESİ**

Gökçe ALICI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAYIS 2012
ANKARA**

**Nİ MERKEZLİ GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİ İLE OKSİJEN
AKTİVASYONU MEKANİZMALARININ KUANTUM KİMYASAL
İNCELENMESİ**

Gökçe ALICI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAYIS 2012
ANKARA**

Gökçe ALICI tarafından hazırlanan “Ni MERKEZLİ GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİ İLE OKSİJEN AKTİVASYONU MEKANİZMALARININ KUANTUM KİMYASAL İNCELENMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Öğr. Gör. Dr. Yavuz DEDE

.....

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nurcan KARACAN

.....

Kimya Anabilim Dalı, G.Ü.

Öğr. Gör. Dr. Yavuz DEDE

.....

Kimya Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ

.....

Kimya Anabilim Dalı, H.Ü.

Tarih :/...../.....

Bu tez ile Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdür

TEZ BİLDİRİMİ

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

Gökçe ALICI

**Nİ MERKEZLİ GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİ İLE OKSİJEN
AKTİVASYONU MEKANİZMALARININ KUANTUM KİMYASAL
İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Gökçe ALICI

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Mayıs 2012**

ÖZET

Bu çalışmada, $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+$ kompleksi ile oksijen aktivasyonu mekanizmaları kuantum kimyasal metotlarla incelenmiştir. Daha önceki deneysel çalışmalarda oksijen molekülünün $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+$ kompleksi ile aktivasyonu gerçekleştirilmiş, teorik çalışmalarda da kompleksin kuartet (Q_1) halinin reaksiyonda reaktifken dublet (D_0) halinin ise inert olduğu gösterilmiştir. Bu çalışmada, aktivasyon mekanizması ürünlerinin oluşmasında anahtar rol oynayan hidroperoksit ara ürününün oluşumuna kadar geçen süreç aydınlatılmaya çalışılmıştır. Reaktantların kompleksleşme basamağında oluşan altılı, dörtlü ve ikili spin simetrisine sahip başlangıç kompleksi incelenmiştir. Reaksiyonun ikinci basamağında, dörtlü ve ikili spin yüzeylerinde Ni merkezinden redoks aktif OH ligandı oksijenine elektron transferi gerçekleştiği görülmüştür. Bu yeni molekülden ise reaksiyonda bir geçiş hali üzerinden hidroperoksit ara ürününü oluştuğu gözlemlenmiştir. Reaksiyonda etkin olan spin yüzeyinin uygun enerji bariyerine sahip olması nedeniyle kuartet olduğu, dublet halin ise reaksiyonu gerçekleştirmediği görülmüştür. Daha sonra enerjetik olarak birbirine yakın farklı spin yüzeylerinin potansiyel enerji yüzeyleri arasında kesişim noktası hesabı yapılmıştır. Buna göre, altılı ve dörtlü spin yüzeyindeki başlangıç kompleksleri arasında bir kesişim noktası bulunmuştur. Bu spin yüzeylerinin birbirine dönüşümü hakkında fikir vermesi amacıyla spin orbital eşleşme

hesabı yapılmıştır. Spin orbital eşleşme sabitinin çok düşük olması bu spin yüzeylerinin birbirine dönüşmeyeceğini göstermiştir. Bu sonuç, reaksiyonu gerçekleştiren kuartet spin yüzeyinin, reaktantların kompleksleşme basamağında oluşan dörtlü spin halinin olduğunu göstermiştir.

Bilim Kodu : 201.1.130

Anahtar Kelimeler : Ni, spin, MCSCF, CASSCF, kesişim noktası, oksijen aktivasyonu

Sayfa Adedi : 93

Tez Yöneticisi : Öğr. Gör. Dr. Yavuz DEDE

**QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATION OF DIOXYGEN ACTIVATION
BY NI-BEARING TRANSITION METAL COMPLEXES**

(M.Sc. Thesis)

Gökçe ALICI

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

May 2012

ABSTRACT

In this study, quantum chemical methods are used to examine the activation mechanism of dioxygen with $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+$ complex. The activation of dioxygen molecule with $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+$ complex is performed by previous experimental works and following theoretical studies express the fact that the quartet state of the complex is reactive in the reaction while dublet state is inert. In this thesis, the process up to hydroperoxide byproduct which has a key role on formation of the products of activation mechanism is tried to be enlighthened. Initial encounter complex having sextet, quartet and doublet spin symmetry is analysed at complexation step of the reactants. It is investigated at the latter step that on the surface of quartet and doublet spins electrons are transferred from the center of nickel to the redox active OH ligand. However, from this new molecule via transition state formation of hydroperoxite byproduct is observed. Effective spin surface of the reaction has consistent energy barrier so that it is specified as quartet, conversely dublet state is not the one that performs the reaction. Crossing point calculations are done between potential energy surfaces of different spin surfaces which are close eachother energetically. According to these results an crossing point is identified between initial encounter complexes on sextet and quartet spin surfaces. Spin-orbit coupling calculations are then carried out in order to get an idea about transformation of spin surfaces to one

another. Very low value of spin-orbit coupling constant indicates that the transformation of spin surfaces is not possible for the system. By this result, it has been concluded the quartet spin surface which fulfills the reaction is the quartet spin state obtained at the complexation step of reactants.

Science Code	: 201.1.130
Key Words	: Ni, spin, MCSCF, CASSCF, crossing point, dioxygen activation
Page Number	: 93
Adviser	: Öğr. Gör. Dr. Yavuz DEDE

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyuncaengin bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, öğrencisi olmaktan onur ve mutluluk duyduğum değerli hocam Öğr. Gör. Dr. Yavuz DEDE'ye herşey için; her daim yanımda olan dostum, kardeşim, çalışma arkadaşım Selin DUMAN'a hayatımda olduğu için ve bu süreçte yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli arkadaşım Ertan YILDIRIM'a ve ayrıca diğer çalışma arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi aileme, bana olan güvenleri ve verdikleri emeklerinden dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	2
2.1. Amaç.....	2
2.2. Deneysel ve Kuramsal Çalışmalar.....	7
3. MATERYAL VE METOT.....	12
3.1. Complete Active Space Self Consistent Field.....	12
3.2. Spin Vektörlerinin Toplanması.....	14
4. HESAPSAL DETAYLAR.....	19
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	21
5.1. Spin Halleri Vektörel Gösterimi.....	21
5.2. Ni + O ₂ Muhtemel Spin Eşleşmeleri.....	23
5.3. Yapısal Parametreler.....	27
5.4. Enerji Profilleri Çizimi.....	29
5.5. Dalga Fonksiyonu ve Molekül Orbital Analizi.....	37

Sayfa

5.6. Kesişimler.....	55
5.7. Spin Orbital Eşleşme Sabiti.....	57
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	63
KAYNAKLAR.....	63
EKLER.....	70
EK-1 MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) Seviyesinde Moleküllerin CAS Orbitalleri ve Orbital Dolulukları.....	71
EK-2 CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) Seviyesinde Moleküllerin CAS Orbitalleri ve Orbital Dolulukları.....	80
EK-3 Moleküllerin Kartezyen Koordinatları.....	88
EK-4 Farklı Teorik Seviyelerde Moleküllerin Enerjileri.....	91
ÖZGEÇMİŞ.....	93

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Altılı sistem için yazılabilecek konfigürasyon.....	26
Çizelge 5.2. Kuartet sistem için yazılabilecek konfigürasyonlar.....	26
Çizelge 5.3. Dublet sistem için yazılabilecek konfigürasyonlar.....	26
Çizelge 5.4. MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde hesaplanmış enerji değerleri.....	33
Çizelge 5.5. CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde hesaplanmış enerji değerleri.....	37
Çizelge 5.6. MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde reaktantların dalga fonksiyonu analizi.....	39
Çizelge 5.7. MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde $^6\text{c}_1$ yapısının dalga fonksiyonu detayı.....	42
Çizelge 5.8. MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde $^4\text{c}_1$ ve $^2\text{c}_1$ yapılarının dalga fonksiyonu detayları.....	43
Çizelge 5.9. MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde $^4\text{i}_1$ ve $^2\text{i}_1$ yapılarının dalga fonksiyonu detayları	46
Çizelge 5.10. MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde ^4TS ve ^2TS yapılarının dalga fonksiyonu detayları	48
Çizelge 5.11. MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde $^4\text{i}_2$ ve $^2\text{i}_2$ yapılarının dalga fonksiyonu detayları.....	49
Çizelge 5.12. CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde $^6\text{c}_1$, $^4\text{c}_1$ ve $^2\text{c}_1$ yapılarının dalga fonksiyonu detayları.....	50
Çizelge 5.13. CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde $^2\text{i}_1$ ve $^4\text{i}_1$ yapılarının dalga fonksiyonu detayları.....	52

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.14. CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde ^4TS ve ^2TS yapılarının dalga fonksiyonu detayları.....	53
Çizelge 5.15. CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde $^4\text{i}_2$ ve $^2\text{i}_2$ yapılarının dalga fonksiyonu detayları	53

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. $[\text{Ni}(\text{OH})(\text{OOH})]^+$ kompleksinin oluşumu	6
Şekil 2.2. Oksijen aktivasyonu mekanizmasının muhtemel yolları	8
Şekil 2.3. Dublet ve kuartet Ni-kompleksi için önerilen d^7 hal konfigürasyonları.....	8
Şekil 2.4. Dublet Ni-kompleksinin oluşumu.....	9
Şekil 2.5. CAS(13,13)/cc-pVTZ seviyesinde $\mathbf{Q}_1$ ve $\mathbf{D}_0$ 'ın bazı doğal orbitalleri ve orbital dolulukları.....	10
Şekil 2.6. $\mathbf{Q}_1$ kompleksinin beklenen ve gözlenen elektronik konfigürasyonu	10
Şekil 3.1. α ve β spin öz vektörlerinin S_z eksenini etrafında topaç hareketinin gösterimi	15
Şekil 3.2. Spin açısal momentumun gösterimi.....	16
Şekil 3.3. $M_s=1/2$, $M_s=1$, $M_s=3/2$ ve $M_s=2$ toplam spin açısal momentumuna sahip sistemlerin S ve S_z değerleri	17
Şekil 3.4. Ni-kompleksi ile triplet oksijenin kompleksleşme ürünlerinin elektronik yapılarının gösterimi.....	18
Şekil 5.1. Singlet spin eşleşmelerinin olası vektörel gösterimleri	21
Şekil 5.2. Dublet spin S_z vektörlerinin gösterimi.....	21
Şekil 5.3. Triplet spin eşleşmelerinin olası vektörel gösterimleri.....	22
Şekil 5.4. Kuartet spin eşleşmelerinin olası vektörel gösterimleri.....	23
Şekil 5.5. Kuartet spin eşleşmelerinin bir başka olası vektörel gösterimleri	23
Şekil 5.6. $\mathbf{Q}_1$ ile $^3\text{O}_2$ 'nin kompleksleşme ürünlerinin elektronik yapılarının gösterimi.....	24

Şekil 5.7. $\mathbf{D}_0 + {}^3\text{O}_2$ ’den oluşan dörtlü ve ikili spin simetrisine sahip sistemlerin olası spin vektörel gösterimi..... 25

Şekil

Sayfa

Şekil 5.8. $\mathbf{Q}_1 + {}^3\text{O}_2$ ’den oluşan altılı ve ikili spin simetrisine sahip sistemlerin olası spin vektörel gösterimi..... 25

Şekil 5.9. $\mathbf{Q}_1 + {}^3\text{O}_2$ sisteminden oluşan M_s değeri $\pm 3/2$ için spin vektörel gösterimi 26

Şekil 5.10. Reaksiyon koordinatında yer alan moleküller ve işaretlemeleri..... 27

Şekil 5.11. Moleküllerin farklı spin hallerindeki yapısal parametreleri..... 29

Şekil 5.12. MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde altılı spin halinin serbest enerji değerleri 31

Şekil 5.13. MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde altılı ve dörtlü spin hallerinin serbest enerji değerleri 31

Şekil 5.14. MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde hidroperoksit kompleksinin oluşumu 32

Şekil 5.15. CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde hidroperoksit kompleksinin oluşumu 36

Şekil 5.16. MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde reaktantların bazı CAS orbitalleri..... 39

Şekil 5.17. MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde ${}^6\mathbf{c}_1$, ${}^4\mathbf{c}_1$ ve ${}^2\mathbf{c}_1$ yapılarının bazı CAS orbitalleri 41

Şekil 5.18. MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde ${}^6\mathbf{i}_1$, ${}^4\mathbf{i}_1$ ve ${}^2\mathbf{i}_1$ yapılarının bazı CAS orbitalleri 44

Şekil 5.19. MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde ${}^4\mathbf{TS}$ ve ${}^2\mathbf{TS}$ yapılarının bazı CAS orbitalleri 47

Şekil 5.20. MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde ${}^4\mathbf{i}_2$ ve ${}^2\mathbf{i}_2$ yapılarının bazı CAS orbitalleri 48

Şekil 5.21. CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde ${}^6\mathbf{c}_1$, ${}^4\mathbf{c}_1$ ve ${}^2\mathbf{c}_1$ yapılarının bazı CAS orbitalleri 50

Şekil 5.22. CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde

6i_1 , 4i_1 ve 2i_1 yapılarının bazı CAS orbitalleri.....	51
--	----

Şekil	Sayfa
Şekil 5.23. CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde 4TS ve 2TS yapılarının bazı CAS orbitalleri	52
Şekil 5.24. CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde 4i_2 ve 2i_2 yapılarının bazı CAS orbitalleri	54
Şekil 5.25. İki farklı spin simetrisine sahip molekülleri potansiyel enerji yüzeyleri	55
Şekil 5.26. Altılı spin yüzeyinin dörtlü ve ikili spin yüzeyine muhtemel dönüşümü.....	56
Şekil 5.27. MEX ve 6c_1 yapılarının bağ uzunlukları ve açıları	57
Şekil 6.1. c_1 yapısından molekül içi elektron transferi ile i_1 yapısı oluşumu	61
Şekil 6.1. MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde kuartet hidroperoksitin oluşumu	61

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
c_i	Konfigurasyon etkileşimi katsayısı
c_0	Konfigurasyon etkileşimi katsayısı
Φ_{HF}	HF Slater determinantı
Φ_i	i nolu Slater determinantı
$\hat{H}_{SO}$	Spin orbit operatörü
Ω	Yapısal sabit
α	Çekirdek
Z_α	Çekirdek yükü
p_i	Elektron momentumu
s_i	Elektron spin operatörleri
Kısaltmalar	Açıklama
AS	Active spaces (aktif uzay)
BS-DFT	Broken Symmetry Density Funtional Theory (Simetri Korunumlu Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi)
CAS	Complete Active Spaces (tam aktif uzay)
CASSCF	Complete Active Space Self Consistent Field (Kendi İçinde Uyumlu Tam Aktif Uzay)

CCSD(T)	Coupled-Cluster Singles Doubles Triples
cc-pVTZ	Correlation consistent triple- zeta basis set (Korelasyon uyumlu triplezeta Dunning tipi basis set)
Kısaltmalar	Açıklama
CI	Configuration Interaction (Konfigürasyon Etkileşimi)
DFT	Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi)
GM	Geçiş metali
ISC	Intersystem crossing (Sistemler arası geçiş)
KMA	Küçük molekül aktivasyonu
MCQDPT	Multi Configurational Quasi-Dejenerate Perturbation Theory (Çok Konfigürasyonlu Yakın Dejenere Pertürbasyon Teorisi)
MCSCF	Multi Configurational Self Consistent Field
MEX	Minumum enerjide kesişim noktası
MMO	Metan monooksijenaz enzimi
MP	Møller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
MR-CI	Multi Reference Configuration Interaction (Çok Referanslı Konfigürasyon Etkileşimi)
MRMP	Çok Referanslı Pertürbasyon Programı
NOON	Natural orbital occupation number (Doğal orbital doluluk sayısı)
PES	Potansiyel enerji yüzeyi
SOC	Spin orbital eşleşmesi
SOCC	Spin orbit coupling constant (Spin orbital eşleşme sabiti)

TS	Transition State (Geçiş hali)
ZPVE	Zero Point Vibrational Energy

1. GİRİŞ

Küçük Molekül Aktivasyonu (KMA) [1, 2] doğadan kolaylıkla ve masrafsızca elde edilebilen görece küçük molekülleri -metan gibi küçük hidrokarbonlar [3-5], su [6-9], oksijen [10, 11], karbondioksit [12] ve hidrojen [13, 14]- daha büyük ve yüksek değerde kimyasallara çevirme süreçlerinin ilk basamakları olarak tanımlanabilir.

Küçük moleküller, çoğu zaman onları dönüştürecek uygun sistemlerin var olmaması sebebiyle ne yazık ki kullanılamayan kaynak durumundadır. Biyolojik yapılarda bu basit maddeleri karmaşık kimyasallara dönüştürecek sistemler mevcutken, laboratuvar ortamında bu tür sistemler ancak sınırlı sayıda tepkime ile gerçekleştirilmektedir. Biyolojik yapılarda gerçekleşen bu tür reaksiyonları laboratuvar ortamında daha çok gerçekleştirilebilir hale getirmek için öncelikle biyolojik (ve diğer üstün özellikli katalitik) sistemlerin neden bu ilginç reaktiviteleri gösterdiklerinin anlaşılmasına, sonrasında bu bulguların model kimyasal sistemlerde uygulanarak özelliklerinin çalışılmasına ihtiyaç vardır. Ayrıca bu sistemlerin reaktivitelerini kontrol eden parametrelerin yapısal modifikasyonlarla daha incelikli bir şekilde ayarlanarak endüstriyel olarak anlamlı katalizörler haline getirilmesi de gerekmektedir. KMA çalışmalarının amacı da belirli koşullarda küçük molekülleri aktive edebilen sistemlerin reaktivitelerini düzenleyen parametrelerin daha iyi anlaşılması üzerinedir. Bu sayede elde edilecek sonuçlar, fosil yakıtlarına olan bağımlılığın azalması, yenilenebilir enerji kaynaklarının etkinleştirilmesi gibi çok önemli konularda tüm insanlığı etkileyecek teknolojik gelişmelere yol açma potansiyeline sahiptir. Bu sebeple KMA, bilim ve teknoloji dünyasının öncelikli araştırma hedefleri arasındadır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Amaç

Küçük moleküllerin doğada pek çok değişik uyarıcı faktör altında kararlı bir halde bulunageldiği düşünüldüğünde kendisini aktifleştiren bileşiğin (burada geçiş metali kompleksi) yapıya katıldığı basamağın, bu kararlı yapıya önemli bir müdahale olması nedeniyle büyük bir enerji engeli ile karşılaşacak olması kolayca öngörülebilir. Biyolojik sistemlerde, bu sorunların üstünden gelinebileceğini gösteren, oksijenli solunum yapan hücrelerde oksijeni metabolize eden enzimler bulunmaktadır. Bunun bir örneği metanotrofik bakterilerde bulunan çift geçiş metali merkezli ve μ -okso köprüsü içeren metan monooksijenaz (MMO) enzimidir. Bu enzim hem metanı hem oksijeni aktive ederek metanol üretmektedir [15-18] (Denklem 2.1).



Oksijen molekülü, biyolojik sistemlerdeki üretimi ve metabolize edilmesi nedeniyle fazla sayıda araştırmaya konu olmuştur [19, 20]. Biradikalik yapısı nedeniyle oldukça reaktif olmasına rağmen bu molekülün doğada geçiş metal kompleksleri hariç diğer moleküllerle tepkimesi, spin yasaklı olduğu için gerçekleşmemektedir. Aynı molekül hücre içerisine girdiğinde ise Fe merkezli heme türü enzimlerle canlılara zarar vermeden etkileşmektedir [21]. Normalde demir ile oksijen bir aradayken çok güçlü bir termodinamik itici kuvvet tarafından herhangi bir biyolojik kullanımı olmayan pasa dönüştürülmek istedikleri halde, heme türü enzimler oksijen metabolizmasında O_2 molekülünü sorunsuz aktive etmektedir. Hücre içindeki bu görevi sebebiyle oksijen molekülü canlılığın devamında çok büyük bir rol üstlenmektedir.

Oksijen molekülünü önemli kılan bir diğer husus da metanotrofik bakterilerin gerçekleştirdiği metan-metanol dönüşümünde elektron alıcısı olarak etkin rol oynamasıdır. Bu dönüşümün laboratuvar ortamında, daha sonra da endüstriyel

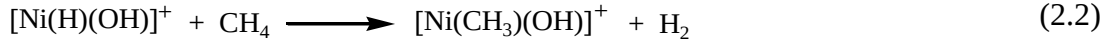
boyutta gerçekleştirilmesi yakıt olarak kullanılan metanolün elde edilmesine alternatif yol sunması ve bu sayede yenilenemez enerji kaynaklarına bağımlılığın azaltılmasına olanak sağlaması açısından oldukça önemlidir. Bu sebeple oksijen aktivasyonunun sağlanması, hem metan aktivasyonu mekanizmasının bir ayağının gerçekleştirilmesi açısından, hem de bu mekanizmada kullanılan temel ilkeler metan aktivasyon mekanizmasının gerçekleştirilmesinde de alt yapı olarak kullanılabilecek olmasından dolayı önem arz etmektedir.

Özetle canlılığın devamındaki önemli rolü ve metan-metanol dönüşümündeki etkinliği sayesinde oksijen molekülü, bu araştırmaya konu olmuştur.

KMA çalışmalarında, geçiş metal komplekslerinin (GM), molekülleri katalitik veya termodinamik tepkimelerle aktive ettiği daha önce rapor edilmiştir [22-27]. GM'ler değişken ve ayarlanabilir *d*-elektronlarının çeşitli spin eşleşmeleri sayesinde substrat ile kompleksleşirler ve aktivasyon olarak adlandırdığımız, substrat(lar)ın molekül içi bağlarını kırarak onları dönüştürürler. Bu sayede kararlı pek çok molekül, GM-kompleksi varlığında tepkime verirler. Son zamanlarda, metal ile elektron alışverişinde bulunabilen radikal merkez taşıyan ve redoks aktif (*non-innocent*) [28-30] olarak adlandırılan ligandların varlığı ile GM-komplekslerinin reaktiviteleri daha da çeşitlendiğinden redoks aktif ligandlar KMA alanında fazlaca tercih edilmişlerdir.

KMA'da şu ana kadar çeşitli ligand sistemleriyle çalışılmış ve görece ağır GM'ler içeren bileşiklerin, bu alandaki etkinlikleri son derecede yüksek olduğundan pek çok araştırmacı bu tip bileşiklerin reaktivite çalışmalarına yönelmiştir. Her ne kadar ağır atom bileşikleri temel bilimsel açıdan ve model çalışmalar için çok önemli olsalar da bunların yeni teknolojilere kaynak olmasının önünde maalesef dünyamızda çok sınırlı miktarlarda bulunmaları gibi çok büyük bir engel vardır. Öte yandan birinci sıra GM'ler için böyle bir sıkıntı yoktur. Bu nedenle şu ana kadar Fe, Cu, Ni gibi birinci sıra GM'ler ile KMA çalışmaları literatürde fazlasıyla mevcuttur [31].

Bu araştırmada GM-kompleksi olarak, oksijen molekülünü aktive etmede başarılı olduğu daha önce belirlenmiş Ni-kompleksi ($[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+$) kullanılmıştır. Ni atomu bu alanda popüler GM'lerden biri olup düşük ve yüksek spinli farklı kompleksleri özellikle oksijen aktivasyonunda daha önce sıkça çalışılmıştır [2, 32, 33]. Araştırmamızda kullandığımız Ni-kompleksini özel ve önemli kılan, diğerkomplekslerinden ayrı olarak oksijen molekülünün yanı sıra bir diğerküçük molekül olan metanı da aktive etmedeki başarısıdır. Ni-kompleksi bu yönüyle biyolojik sistemlerde var olan metan monooksijenaz enzimine benzemektedir. Özetle $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+$ kompleks katyonu hem oksijen hem de metan aktivasyonunda reaktivite göstermektedir (Denklem 2.2).



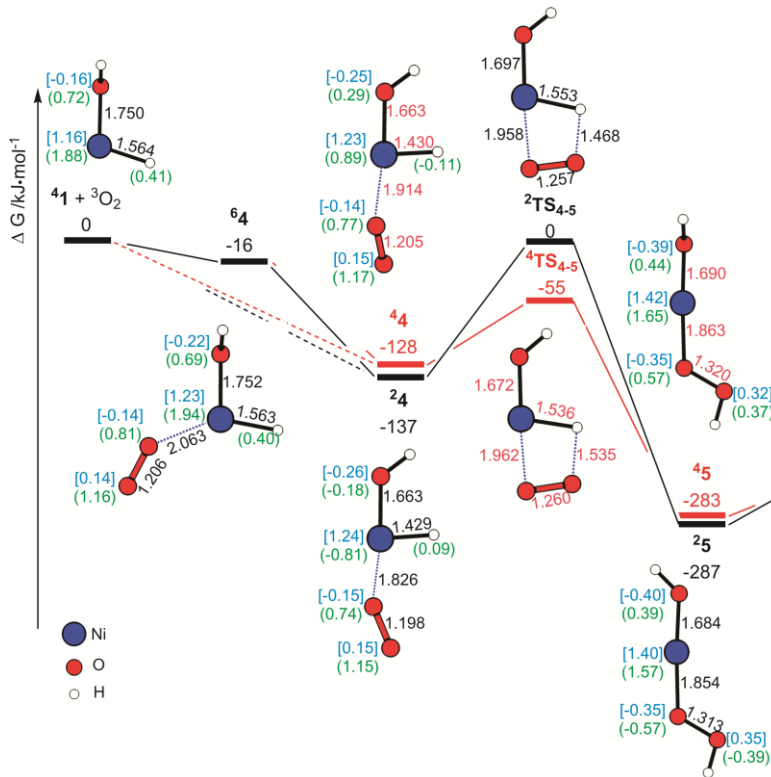
Yukarıda önemine değindiğimiz Ni-kompleksi ile oksijen molekülünün aktivasyon mekanizması bu araştırma çerçevesinde kuantum kimyasal yöntemlerle incelenmiştir.

Enzimatik reaksiyonların, birebir mimiklerinin sentetik olarak gerçekleştirilmesi kuşkusuz (gerçekleştirilebildiğı durumlarda) çok zaman alan ve masraflı bir süreç olacağından izlenmesi gereken yol bu tepkimelerin gerçekleştirilmesinde kullanılan temel prensiplerden faydalanmaktır. Bu prensipler çoğı zaman moleküllerin elektronik yapısının tam olarak aydınlatılmasını gerektirmiştir. Bu nedenle söz konusu elektronik yapı olduğunda, sistemlerin çalışılmasında deneysel çalışmalardan farklı olarak kuramsal çalışmalara da ihtiyaç vardır. Çünkü bir reaksiyon mekanizmasının tüm yönleriyle aydınlatılması, reaksiyonun termodinamik ve kinetik yönden çalışılmasının yanında tepkimelerde anahtar rol oynayan bazı reaktif ara ürünlerin ve aktifleşmiş komplekslerin elektronik yapılarının da incelenmesini gerektirmektedir. Bu tip durumlarda deneysel çalışmalar ancak sınırlı bir bilgi verebilmektedir ki bu da kuramsal kimyanın olanaklarından faydalanmayı zorunlu kılmaktadır. Öte yandan dikkatlice yapılan kuantum kimyasal analizler kısa ömürlü

moleküller bir yana hayali yapıların bile elektronik özellikleri hakkında detaylı bilgiye erişme imkânı sunmaktadır.

Daha önce yapılan deneysel çalışmalarda [34, 35] $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+$ kompleksi ile triplet oksijenin termal aktivasyonu gerçekleştirilmiş ve teorik çalışmalarda da iki farklı spin simetrisine sahip Ni-kompleksinden kuartet halinin reaksiyonda reaktif olduğu görülmüştür.

Bu çalışma, reaksiyonun ilk kısmı olan kuartet Ni-kompleksi ile triplet oksijen molekülünün kompleksleşme basamağından hidroperoksit ara ürününün oluşumuna kadar geçen sürecin anlaşılması üzerine yoğunlaşmıştır (Şekil 2.1). Çünkü bahsi geçen süreç, aktivasyon mekanizmasında oluşan her ürün için aynı olmakta olup hidroperoksit ara ürününün oluşumundan sonra ise her ürün için farklılık göstermektedir. Bu nedenle, aktivasyon mekanizmasının daha iyi anlaşılması ancak bu süreçte gerçekleşen reaksiyonların tam olarak aydınlatılması ile mümkün olacaktır [36]. İşte bu yüzden çalışmamız bu sürecin doğru bir şekilde incelenmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Bunun için asıl önemli olduğunu ön gördüğümüz reaktantların birleştiği ilk basamakta oluşan kompleksleşmiş yapıların elektronik konfigürasyonunun detaylı incelenmesine, yapıların hangi geometrik ve spin hallerinde birleştiğinin ve hangi spin yüzeyinin reaksiyonda etkin olduğunun anlaşılmasına ihtiyaç vardır. Ayrıca yapısal ve elektronik yönden birbirine benzer, farklı spin simetrisindeki yakın enerjili yüzeylerin uygun kesişim noktasına sahipse birbirine dönüşüm olasılıkları da incelenmesi gerekmektedir. Tüm bunlara ek olarak birleşme basamağında, Ni-kompleksindeki redoks aktif hidroksil ligandın reaksiyonda nasıl bir rol oynadığı da araştırılması gereken bir başka noktadır ve bu çalışmada detaylı olarak incelenmiştir.



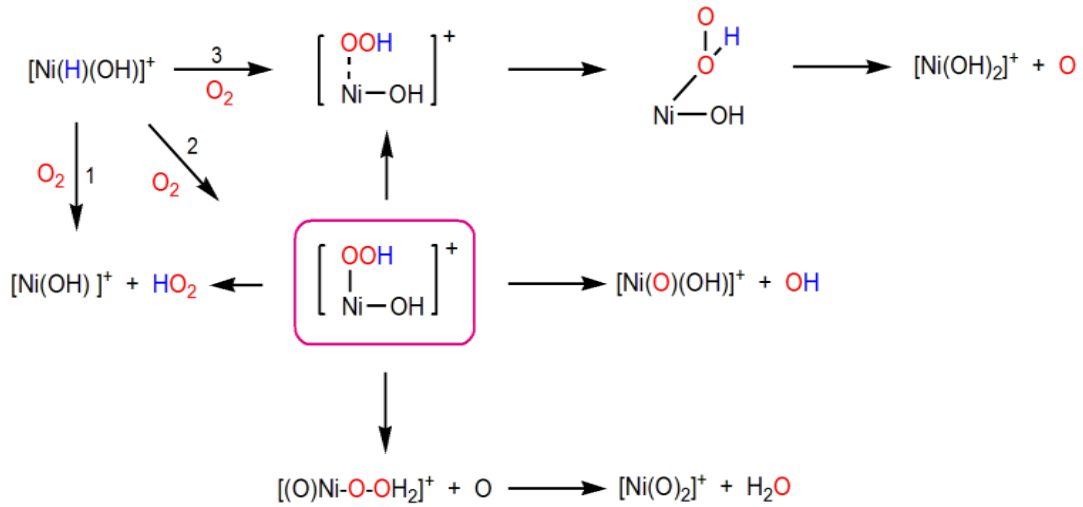
Şekil 2.1. $[\text{Ni}(\text{OH})(\text{OOH})]^+$ kompleksinin oluşumu [36]

Literatürde tüm moleküller için ancak DFT, CCSD(T) gibi tek referanslı metotlarla elde edilmiş sonuçlar mevcuttur. Bu metotlar, fazla sayıda eşleşmemiş elektron içeren sistemlerin çözümünde, sistemin kimyasından dolayı toplam dalga fonksiyonunun matematiksel olarak çok konfigürasyonlu yazılmasını gerektirdiğinden dolayı yetersiz kalmaktadır. O nedenle özellikle geçiş metallerinin var olduğu, eşleşmemiş elektron sayısı fazla sistemlerde çok referanslı metotlara ihtiyaç duyulmaktadır ki, bu tür metotlarla daha önce ancak reaktantlar çalışılmış olup reaksiyon koordinatında yer alan diğer moleküller için çok referanslı metotlarla elde edilmiş sonuç bulunmamaktadır. Literatürdeki bu eksiklik sebebiyle çalışmamızda, elektronik yapının aydınlatılmasında oldukça önemli ve güvenilir bir metot olan *Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF)* kullanılmıştır. CASSCF, çok referanslı bir metot olup elektronik yapının detaylı incelenmesine olanak sağlamaktadır [37, 38].

2.1. Deneysel ve Kuramsal Çalışmalar

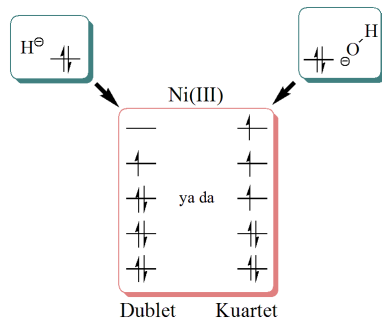
Moleküler oksijenin ısı aktivasyonu, M(III) halindeki geçiş metalinin $[M(H)(OH)]^+$ kompleksi ile gerçekleştirilmektedir [35]. Reaksiyonların genel mekanizması, reaktantın metal atomuna oksidatif katılması ve metal atomlarından reaksiyon ürünlerinin redüktif eliminasyon reaksiyonu ile ayrılması şeklinde verilebilir [39, 40]. Buna göre, burada reaksiyonların çoğu, metal hidrür bağının ayrışması sonucu oluşan bir metal hidroperoksit ara ürününden O, H₂O ve OH nötral ürünlerinin oluşumu şeklinde gerçekleşir. Daha önce yapılan deneysel çalışmalarda, geçiş metali olarak Fe, Co, Pt, Pd ve Ni ile çalışılmış ve bunların içinde oksijeni aktive etmede en başarılı kompleksin Ni-kompleksi olduğu tespit edilmiştir [35]. Bunun yanı sıra daha önce bahsettiğimiz gibi Ni-kompleksi bir diğer küçük molekül olan metanın termal aktivasyonunda da reaktivite göstermektedir [4, 34, 41, 42]. Bununla birlikte kobalt ve demirin termodinamik olarak bir engel olmamasına rağmen bu reaktiviteyi göstermemesi ve Ni-kompleksinin hem metanı hem de oksijeni aktive etmesi yönünden metan monooksijenaz enzimine benzemesi bu kompleksin önemini daha da arttırmaktadır.

Deneysel çalışmalar, Schlangen ve arkadaşları tarafından, gaz fazında *single collision condition* (tekli çarpıştırma koşulları) tekniği ile yapılmıştır. Elektrosprey İyonlaştırma (ESI) yöntemi ile reaktantlar iyonlaştırılıp oluşan ürünlerin kütleleri Kütle Spektrometrisi (MS) tekniği ile tayin edilmiştir ve ürünlerin oluşma verimleri hesaplanmıştır [35]. Buna göre oluşan ürünlerden HO₂'nin verimi %7, H₂O'nun verimi % 34, OH ürününün %37 ve son ürün O'nun verimi ise %22'dir. Daha sonra, işaretli izotop atom çalışmaları ile muhtemel reaksiyon mekanizması belirlenmiştir (Şekil 2.2). Görüldüğü gibi 2 numaralı yol ile oluşan hidroperoksit kompleksi her ürünün oluşumunda rol almaktadır.



Şekil 2.2. Oksijen aktivasyonu mekanizmasının muhtemel yolları

Ni-kompleksinde, d^7 konfigürasyonundaki Ni atomu hidrür ve hidroksit ligandı ile koordine kovalent bağ yapmaktadır ve bu durumda Ni-kompleksi için iki ayrı temel hal konfigürasyonu beklenmektedir (Şekil 2.3). Bunlardan birincisi düşük spinli dublet sistem ($\mathbf{D}_0$), ikincisi ise yüksek spinli kuartet sistem ($\mathbf{Q}_1$) olmaktadır.

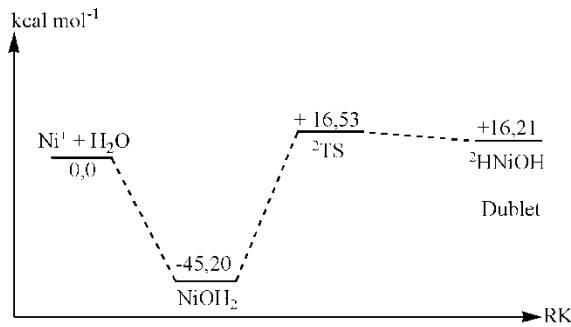


Şekil 2.3. Dublet ve kuartet Ni-kompleksi için önerilen d^7 hal konfigürasyonları

Ugalde ve arkadaşlarının yaptıkları izotop işaretleme çalışmalarında ve teorik hesaplamalarda (DFT, CCSD) elde ettikleri sonuçlar şunlardır [43]:

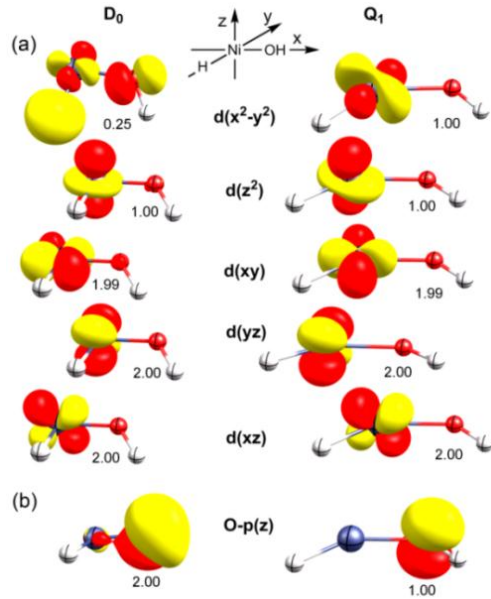
- Kompleksin kuartet hali O_2 ile tepkimesinde gözlenen bütün ürünlerin gaz fazında oluşumunu deneysel verilerle uyumlu bir şekilde açıklarken, dublet halinin reaksiyonda inert olduğu gözlemlenmiştir.

- ii. Kompleksin kuartet hali dublet halden yaklaşık 20 kcal mol^{-1} daha yüksek enerjilidir.
- iii. Dublet kompleksi reaksiyonda reaktivite göstermeden çok düşük enerji bariyerinden dolayı kendiliğinden $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^+$ formuna dönüşmektedir (Şekil 2.4).

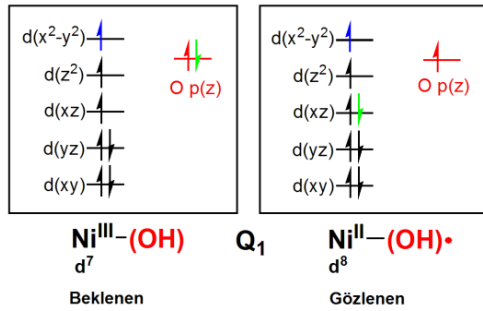


Şekil 2.4. Dublet Ni-kompleksinin oluşumu

Yukarıda verilen sonuçlarda görüldüğü gibi benzer iki hal konfigürasyonuna sahip olduğu ön görülen iki yapıdan sadece dörtlü halin beklenen reaktiviteyi gerçekleştirmesi, iki yapı arasında reaktiviteyi sağlayan farkın ne olduğunu sorgulamaya neden olmuştur. Bu sebeple, Dede ve arkadaşları tarafından, $\mathbf{D}_0$ ve $\mathbf{Q}_1$ 'in elektronik yapılarının daha detaylı incelenmesi için CAS(13,13)/cc-pVTZ molekül orbital analizi yapılmıştır [44]. Buna göre, Şekil 2.5a incelendiğinde, düşük spinli Ni-kompleksinin ($\mathbf{D}_0$) elektronik yapısının beklendiği gibi, yüksek spinli Ni-kompleksinin beklenenin aksine d^8 konfigürasyonunda olduğu görülmektedir. Kuartet kompleksindeki üçüncü tek elektron ise Şekil 2.5b'de görüldüğü gibi oksijen atomu üzerinde lokalizedir ve bu haliyle hidroksil ligandı radikalik karakter taşımaktadır. Öyleyse yüksek spinli Ni-kompleksinin konfigürasyonu başlangıçta önerilen d^7 konfigürasyonundan farklıdır (Şekil 2.6).



Şekil 2.5. CAS(13,13)/cc-pVTZ seviyesinde Q_1 ve D_0 'ın bazı doğal orbitalleri ve orbital dolulukları



Şekil 2.6. Q_1 kompleksinin beklenen ve gözlenen elektronik konfigürasyonu

Bu sonuçlar Ni-kompleksinin kuartet hali ile dublet halinin elektronik konfigürasyonunun birbirinden farklı olduğunu göstermektedir. Ayrıca elde edilen sonuçlarda hidroksil ligandı oksijenin bir eşleşmemiş elektron taşıdığı ve radikalik özellik gösterdiği görülmektedir. Bunun bir sonucu olarak komplekste reaktiviteyi sağlayanın tek başına Ni'in d elektronları olmadığı söylenebilir. Redoks aktif ligand olarak adlandırılan, radikalik merkez taşıyan bu ligandlar son yıllarda küçük molekül aktivasyonu çalışmalarında reaktivite üzerindeki etkileri sayesinde oldukça önem kazanmışlardır.

Elektronik yapılarındaki bu uyumsuzluk nedeniyle, Q_1 ve D_0 hallerinin *intersystem crossing* [45] ile birbirlerine kolaylıkla dönüşmediği de yapılan çalışmalarda görülmüştür. Bununla birlikte, kompleksin iki hal konfigürasyonları göz önüne alınarak, Q_1 ve D_0 'ın farklı uyarılmış hallerde muhtemel birbirine dönüşüm mekanizmaları incelenmiştir [44]. CAS(11,11)/6-311G(d,p) ve CAS(13,13)/cc-pVTZ seviyelerinde elde edilen sonuçlarda deneysel koşullar altında bu dönüşümün yüksek enerji bariyeri nedeniyle hiçbir şekilde gerçekleşmeyeceği literatürde mevcuttur. O halde sonuç, oksijen aktivasyonunda Ni-kompleksi kuartet spin simetrisini koruyarak reaksiyonda reaktivite göstermektedir.

Özetle; iki farklı elektronik yapıdaki Ni-kompleksinin, radikalik elektron taşıyan yüksek spinli kuartet halinin oksijen aktivasyonu mekanizmasında reaktivite gösterdiği yapılan teorik çalışmalarda görülmüştür. Aynı çalışmada, oksijen aktivasyonu mekanizması da teorik olarak çalışılmış ancak; reaksiyon esnasında reaktantların nasıl kompleksleştiği, hangi elektronik hallerden geçip ürünleri oluşturduğu ve oksijen üzerindeki radikalik elektronun reaksiyonda nasıl etkinlik gösterdiği incelenmemiştir. Ayrıca mekanizmanın aydınlatılmasında önemli bilgiler sağlayacak olan molekül orbital ve dalga fonksiyonu analizi de literatürde yer almamaktadır.

Bu çalışma, literatürdeki bu eksiklikler göz önüne alınarak reaksiyon mekanizmasının ayrıntılı incelenip, anlaşılması üzerinedir. Bu amaçla, reaktantların birleştiği ilk basamakta komplekslerin elektronik konfigürasyonları, molekül orbitalleri ve dalga fonksiyonları detaylı analiz edilmiştir. Ayrıca farklı spin simetrisindeki hallerin potansiyel enerji yüzeyleri (PES) arasında bir kesişim noktası olup olmadığı, kesişim noktasında PES'ler arasında bir geçiş olup olmadığı incelenmiştir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF)

Birden fazla eşleşmemiş elektrona sahip sistemlerde elektronların farklı spin eşleşmeleri söz konusu olacaktır. Tek referanslı metotlar ile yapılan hesaplamalarda bu tür sistemlerde iki tip genel sorun öngörülebilir. Birincisi, birden fazla konfigürasyon (determinant) gerektiren yapıları tek konfigürasyonla ifade etmek olup bu problem, değişik spin eşleşmelerinden birini empoze eden BS-DFT hesaplarında $\langle S^2 \rangle$ değerinin, kısıtsız (*unrestricted*) determinantın maksimum spin kontaminasyonu olması şeklinde kendini gösterir. İkincisi; DFT’de, HF-değişim enerjisinin optimum miktarı bilinmediğinden, özellikle fazla sayıda eşleşmemiş elektron taşıyan sistemler için yerine göre hesaplarda 10 kcal mol⁻¹’i aşan değişim enerjisi hataları gözlenebilir ve bu nedenle özellikle yüksek spinli haller için DFT [47, 48] enerjileri yanlış yönlendirici olabilir. Belirli bir spin simetrisine sahip O₂ molekülünün Ni gibi birden fazla eşleşmemiş elektron taşıyan bir merkezle etkileşmesinde, bahsettiğimiz iki sorun da mevcuttur. Bu nedenle bu tür sistemlerde, problemin aşılmasında alternatif kuantum kimyasal metotlar kullanılmaktadır. Söz konusu alternatifler çok referanslı metotlar altında yer alan *multi-reference configuration interaction (MR-CI)* [49, 50] veya *multi-configurational self consistent field (MCSCF)* [38, 51] teknikleridir ki temel mantıkları dalga fonksiyonunun Eş. 3.1’de gösterildiği gibi daha fazla determinant eklenerek geliştirilmesidir. Burada Ψ sistemin toplam dalga fonksiyonu; Φ_{HF} , Hartree-Fock seviyesinin verebildiği en düşük enerjili Slater determinantı; Φ_i ise korelasyonu hesaplamak için, uyarılmalarından kaynaklanan diğer konfigürasyonları tanımlayan Slater determinantıdır. c ’ler ise *CI* katsayısıdır.

$$\Psi = c_0 \Phi_{HF} + \sum_{i=1} c_i \Phi_i \quad (3.1)$$

Özellikle MCSCF ve bizim çalışmamızda kullandığımız MCSCF'in özel bir varyantı olan CASSCF, elektronik yapının aydınlatılmasında vazgeçilmez bir unsur olan ve günümüz teorik kimyacılarının en doğru bir şekilde hesaplamak için uğraştığı elektron korelasyonunun statik kısmını güvenilir bir şekilde hesaplayabilmesi, *Møller Plesset Perturbasyon Teorisi (MP)* veya *Quasi-Dejenere Perturbasyon Teorisi (QDPT)* [52-56] ile beraber dinamik elektron korelasyonunu da içeren şekilde tüm elektron korelasyonunu vermesi, uyarılmış hallerin elektronik yapısını -dolayısıyla geometrik özelliklerini, orbitallerini- optimize edebilmesi, uyarılmış haller arasında izinli geçişlerin gözlemlendiği *conical intersection'ları* [38, 57-59] (*Con.Int.*) tanımlayabilmesi ve bu yapılarda spin-orbit eşleşmesinin hesaplanmasına imkan tanınması, izinsiz geçişlerin olduğu *avoided crossing'lerin* (*Av.Cr.*) elektronik yapıları hakkında bilgi verebilmesi gibi pek çok nedenle gün geçtikçe daha da popüler bir teknik haline gelmektedir. *CI* teknikleri kullanılarak da bahsedilen hesaplama türleri yapılabilmektedir, ancak uğraşılan problemin hesap aygıtlarındaki büyüklüğü çok hızlı arttığından (Eş.3.2, N: elektron sayısı, M: basis fonksiyonu sayısı) iyi hazırlanmış bir CASSCF analizi şu anki problemimiz için daha uygundur.

$$\text{Slater Det.Say.} = \frac{M!}{N!(M - N)!} \quad (3.2)$$

CASSCF ve CASSCF-MP_n metotlarının (buradan sonra ikisi birden CASSCF diye ifade edilecektir) iyi hazırlanmasından kasıt onların en çok konuşulan sakıncalı yönlerinden biri olan aktif uzayın (*active space, AS*) seçilme biçimidir [51]. CASSCF hesaplarında, uğraşılan elektronik problemin yapısına bağlı olarak seçilmesi gereken bir aktif uzaydan bahsederiz. Bu uzay çok elektronlu bir *basis* fonksiyonu gibi düşünülebilir ve pratikte bir dizi moleküler orbital (MO) ve elektrondan (e) oluşur [60]. AS'ye *complete* denmesinin (CAS) nedeni belirlenen AS içerisinde oluşturulabilecek tüm Slater determinantlarının oluşturulmasından yani her türlü tekli ve çoklu uyarılmanın dalga fonksiyonunun yapısına dahil edilmesindendir. Bu çok konfigürasyonlu yapının doğru bir şekilde oluşturulması analizin en kritik kısmıdır

ve mutlaka kuramcının eliyle şekillendirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle CASSCF hesapları literatürde *non-blackbox* olarak tanımlanır.

Aday MO oluşturulması ve seçimi tamamen eldeki problemin doğasıyla ilgili olsa da kimyasal olarak çok işlevsel olmayan iç MO'lar dışındakiler daha uygun seçimlerdir. Ancak çok az sistemde AS ilk bakışta tanınabilir. Hemen her zaman bir miktar deneme yanılma içermekte olan AS seçimi yanlış yapılsa elde edilen sonuçlar yanlış yönlendirici olacaktır. Ayrıca moleküler sistemin büyüklüğünden kaynaklanan nedenlerle ilişkili olarak aynı problem için birden fazla AS kullanmak da gerekebilir. Bir takım incelikleri buraya kadar anlatılan CASSCF analizleri kuantum kimyasal hesaplama çeşitleri arasında rutin olmayan bir teknik olarak bilinir ve sadece bu teorik analizlerin yapılması başlı başına önemli bir çalışmadır.

3.2. Spin Vektörlerinin Toplanması

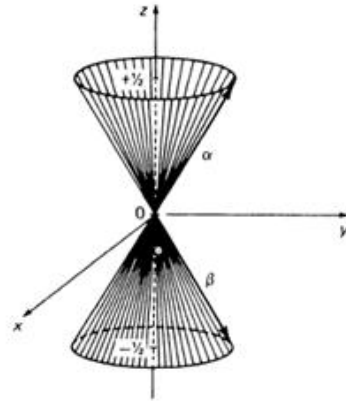
Elektronlar sahip oldukları manyetik moment nedeniyle spin adı verilen açısıl momentuma sahiptirler.

Kuantum mekaniğinde parçacığın spin açısıl momentum operatörü $\hat{s}$; x, y ve z doğrultularında $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$ ve $\hat{s}_z$ operatörlerine ayrıştırılabilir. Bu spin operatörleri α ve β öz fonksiyonlarının üzerlerine uygulandığı zaman fonksiyonların öz değerleri Eş. 3.3 ve 3.4'teki gibi olmaktadır.

$$s_x\alpha = \frac{1}{2}\hbar\beta \quad s_y\alpha = \frac{1}{2}i\hbar\beta \quad s_z\alpha = \frac{1}{2}\hbar\alpha \quad (3.3)$$

$$s_x\beta = \frac{1}{2}\hbar\alpha \quad s_y\beta = -\frac{1}{2}i\hbar\alpha \quad s_z\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta \quad (3.4)$$

Atomik birimde $\hbar$ 1'e eşittir. O halde α ve β öz fonksiyonlarına $\hat{s}_z$ operatörü uygulandığında, fonksiyonların öz değeri $\pm 1/2$ olmaktadır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. α ve β spin öz vektörlerinin S_z eksenini etrafında topaç hareketinin gösterimi [61]

Spin açısal momentum operatörünün x, y ve z koordinatlarındaki operatörleri kendi aralarında komüt etmezler (Eş. 3.5). Yani iki farklı koordinattaki öz değerlerden ikisi aynı anda ölçülememektedir.

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar\hat{s}_z, \quad [\hat{s}_y, \hat{s}_z] = i\hbar\hat{s}_x, \quad [\hat{s}_z, \hat{s}_x] = i\hbar\hat{s}_y \quad (3.5)$$

Bunun yanında bu operatörler, $\hat{s}^2$ komüt etmektedirler (Eş. 3.6). Bu nedenle elektronların sadece spin açısal momentumunun bir bileşeni (s_x, s_y, s_z) ile toplam spinin karesi aynı anda ölçülebilmektedir.

$$[\hat{s}^2, \hat{s}_x] = [\hat{s}^2, \hat{s}_y] = [\hat{s}^2, \hat{s}_z] = 0 \quad (3.6)$$

Spin operatörü $\hat{s}$ ve operatörün karesi $\hat{s}^2$ Eş. 3.7’de verildiği gibi; x, y ve z koordinatlarındaki üç operatörün toplamı şeklinde tanımlanmaktadır.

$$\hat{s} = \hat{s}_x + \hat{s}_y + \hat{s}_z \quad \text{ve} \quad \hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 \quad (3.7)$$

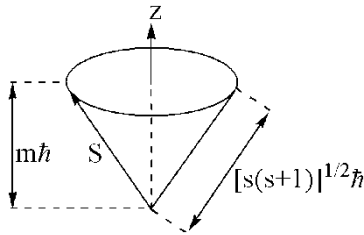
Spin operatörünün karesi α ve β fonksiyonlarına uygulandığında fonksiyonların öz değerleri Eş. 3.8’de verilmiştir. Genel olarak ise öz değer $s(s + 1)\hbar^2$ olmaktadır.

Burada sistemin toplam elektron sayısına göre $s = 0, 1/2, 1, 3/2...$ değerlerini almaktadır.

$$\hat{s}^2 \alpha = \frac{1}{2} (\frac{1}{2}+1)\hbar^2 \alpha, \quad \hat{s}^2 \beta = \frac{1}{2} (\frac{1}{2}+1)\hbar^2 \beta \quad (3.8)$$

$\hat{s}^2$ operatörü uygulanarak α ve β fonksiyonlarının değerlerinden yola çıkarsak; spin açısal momentum s 'nin öz değeri ise, $[s(s+1)]^{1/2}\hbar$ 'e eşit olmaktadır. Öyleyse tek elektronlu sistemler için $\left[\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)\right]^{1/2}\hbar = \frac{1}{2}\sqrt{3}\hbar$ olmaktadır.

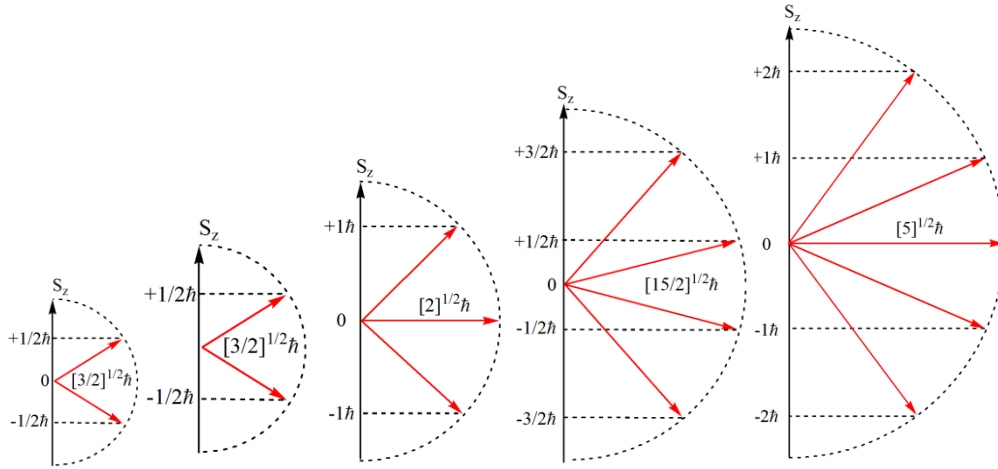
$\hat{S}_z$ operatörünün öz değeri ise $m_s\hbar$ 'a eşittir (Şekil 3.2). Burada $m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s$ değerlerini almaktadır. Tek elektronlu sistemler için m_s yalnız $+1/2$ ve $-1/2$ değerlerini alabildiğinden $\hat{S}_z = \pm 1/2\hbar$ olmaktadır.



Şekil 3.2. Spin açısal momentumun gösterimi

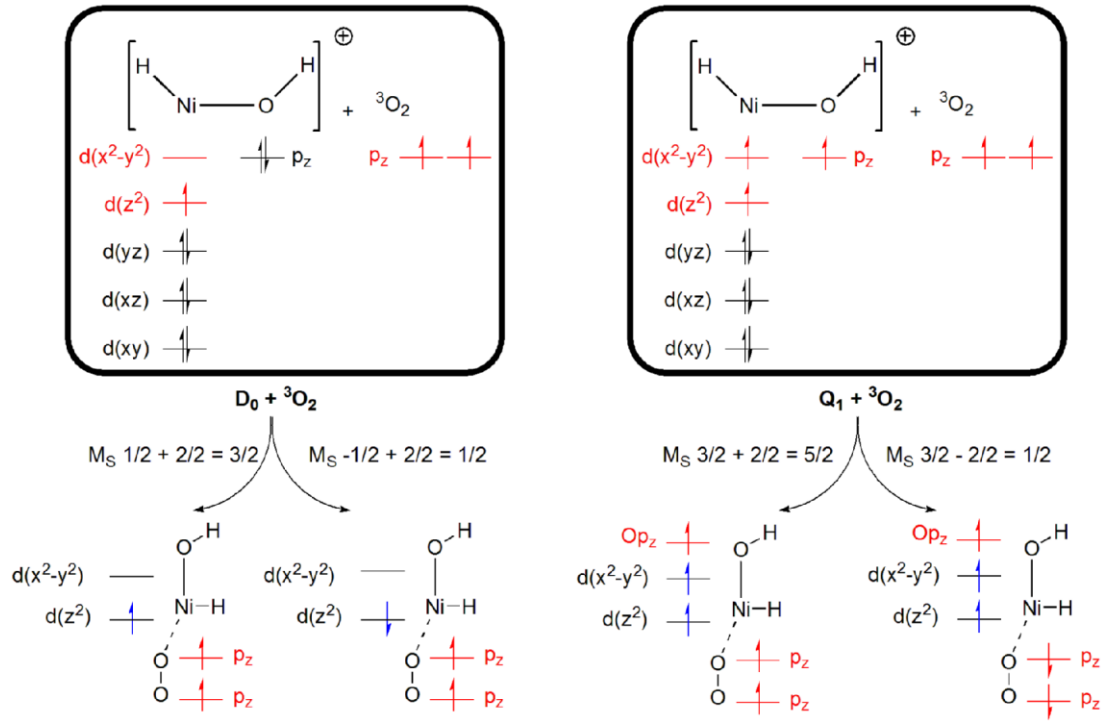
Çok elektronlu sistemler spin çokluklarına göre farklı S ve S_z değerlerine sahiptir. Şekil 3.3'te farklı spin çokluğuna sahip bazı sistemlerin S ve S_z değerleri incelenmiştir. Tek elektronlu sistemlerde $s_z = \pm 1/2\hbar$, s ise her iki s_z değerinde aynı olup $\sqrt{\frac{3}{2}}\hbar$ 'dır (Şekil 3.3a).

İki tek elektrona sahip sistemlerde S_z , m_s değerinin üç farklı değer almasından dolayı $-1\hbar, 0$ ve $+1\hbar$ olmaktadır (Şekil 3.3b). Triplet sistemin spin açısal momentumu S 'nin değeri ise $\sqrt{2}\hbar$ 'a eşit olmaktadır. Benzer şekilde incelenen kuartet ve kuintet sistemlerin S ve S_z değerleri de aynı şeklin c ve d şıklarında verilmiştir.



Şekil 3.3. $M_s=1/2$ (a), $M_s=1$ (b), $M_s=3/2$ (c) ve $M_s=2$ (d) toplam spin açışal momentumuna sahip sistemlerin S ve S_z değerleri

Çalışmamızda yer alan Ni-kompleksi dublet ve kuartet olmak üzere iki farklı spin simetrisine sahiptir. Araştırma konumuz tepkime süresince mümkün olan yapısal, elektronik ve spin simetrisi çeşitlilikleri düşünüldüğünde pek çok farklı birleşme olasılığı olan Ni-kompleksi ile oksijen molekülünün yaklaşma ve kompleksleşme biçimleri ve sonrasındaki dönüşümlerin çok detaylı bir şekilde anlaşılmasıdır. Sadece **Q₁** ele alındığında ve tek bir reaksiyon koordinatı doğrultusunda bir yaklaşma varsayıldığında bile iki molekülden oluşan toplam sistemin dalga fonksiyonu M_s max değerleri göz önüne alındığında, ikili ve altılı olmak üzere iki farklı spin simetrisinde olabilmektedir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Ni-kompleksi ile triplet oksijenin kompleksleşme ürünlerinin elektronik yapılarının gösterimi

Ni-kompleksinin ikili spin simetrisi düşünüldüğünde toplam dalga fonksiyonu ikili veya dörtlü iki değer alabilmekte ve yine her biri için farklı geometrik oryantasyonlar olacağından pek çok farklı ihtimal incelenmek durumundadır. Kompleksleşme basamağında oluşan bu farklı spin simetrisine sahip elektronik yapılardan hangisinin reaksiyonda etkin olduğu, bu sistemler arasında bir kesişim noktası olup olmadığı ve bu kesişim noktasında bir spin yüzeyinden diğerine geçiş olup olmadığı bu çalışmada incelenmiştir.

4. HESAPSAL DETAYLAR

Yapılan çalışmada geometri optimizasyonları için *ab initio* CASSCF teknikleri kullanıldı. Tüm hesaplar simetri kullanılmadan yapıldı. İlk olarak reaksiyon koordinatında yer alan bütün moleküller için gaz fazında Pople tipi 6-31G(d) basis seti kullanılarak *ab initio* CASSCF metodu ile geometri optimizasyonları yapıldı. Optimize geometrilerin potansiyel enerji yüzeylerinde (PES) birer minimum oldukları optimizasyon seviyelerinde yapılan harmonik frekans analizleriyle doğrulandı. Yani reaktantlar ve ara ürünlerde herhangi bir imajiner frekans gözlenmedi. Reaksiyonda yer alan kuartet geçiş halinin (TS) frekans analizinde ise beklendiği gibi bir tane imajiner frekans gözlemlendi. Bu frekansın doğru tepkime koordinatına sahip olduğu görsel olarak doğrulandı. Reaksiyon koordinatında yer alan diğer TS, dublet geçiş hali çeşitli aktif uzaylarda çalışıldı ancak; optimizasyon çalışmaları başarısızlıkla sonuçlandı. Bu nedenle hesaplamalarda dubletTS geometrisi için optimize kuartet geçiş halinin geometrisi kullanıldı.

İlk olarak 6-31G(d) basis seti ile birlikte CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde CASSCF geometri optimizasyonları yapıldı. Daha sonra MCQDPT(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde ikinci dereceden pertürbasyon düzeltmeleri MCQDPT metodu ile yapıldı. Bu seviyedeki tüm hesaplamalarda CASSCF, GAMESS [62] paket programında, ALDET kodu ile kullanıldı.

Ardından cc-pVTZ basis seti ile birlikte CAS(13,13)/cc-pVTZ seviyesinde CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde optimize geometriler üzerinde enerji hesabı yapıldı. Bu seviyede tüm hesaplamalar için ise CASSCF, MOLPRO [63] paket programında bulunduğu şekilde kullanıldı. Her iki teorik seviyede de aktif uzay seçiminde, reaksiyonda etkin rol oynadığını düşündüğümüz orbitallerin CAS içinde olmasına dikkat edildi. Özellikle Ni geçiş metali 3d orbitalleri, tek elektron taşıyan hidroksil ligandı oksijeninin *p* orbitali ve triplet oksijenin elektronlarının bulunduğu, birbirine dik π^* orbitalleri aktif uzayda yer alacak şekilde uygun CAS'lar bulundu.

Daha sonraki aşamada CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde, farklı spin hallerinin PES'leri arasında minimum enerjide *crossing point (MEX)* [64] -kesişim noktası-hesabı yapıldı. Kesişen PES'lerde spin yüzeyleri arasında bir geçiş olup olmadığını incelemek için Pauli-Breit Hamiltonian [44] kullanılarak spin-orbit eşleşme sabiti (SOCC) hesaplandı.

Çalışmanın sonunda iki teorik seviyede de elektronik hallerin yapısını anlamak ve aydınlatmak amacıyla tüm spin yüzeyleri için, hız belirleyici basamak başta olmak üzere, denge ve TS yapılarındaki dalga fonksiyonları, CASSCF konfigürasyonlarının niteliği, orbital dolulukları ve elektron yoğunluğu dağılımları analiz edilerek, hangi elektronik etkenlerin tepkimeyi ne şekilde yönlendirdiği incelendi.

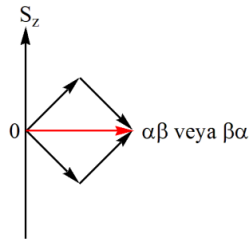
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Spin Halleri Vektörel Gösterimi

Bir sistemin toplam spin açısal momentum kuantum sayısı, Eş. 5.1’de gösterildiği gibi iki molekülün spin açısal momentumlarının toplamı ile farkı arasında değer alabilmektedir [65, 66].

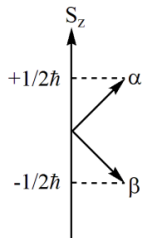
$$|S_1 - S_2| < S_{\text{top}} < S_1 + S_2 \quad (5.1)$$

Singlet spin çokluğundaki bir sistemin yazılabilecek iki farklı konfigürasyonu mevcuttur. Bunlar farklı spinlerdeki iki elektronun birbirleri ile iki farklı şekilde, $|\alpha\beta\rangle$ veya $|\beta\alpha\rangle$, eşleşmesi ile oluşur. Her iki konfigürasyonda da toplam S_z değeri aynı olup sıfıra eşittir (Şekil 5.1).



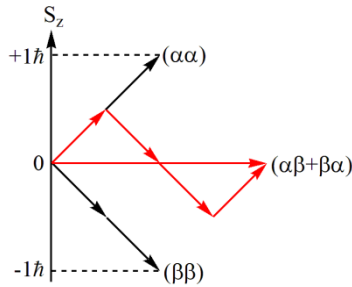
Şekil 5.1. Singlet spin eşleşmelerinin olası vektörel gösterimleri

Dublet sistemlerde, toplam spin açısal momentumuna göre sistemin toplam S_z değeri tek elektronlu sistemlere benzer şekilde $\pm 1/2\hbar$ olmaktadır (Şekil 5.2).



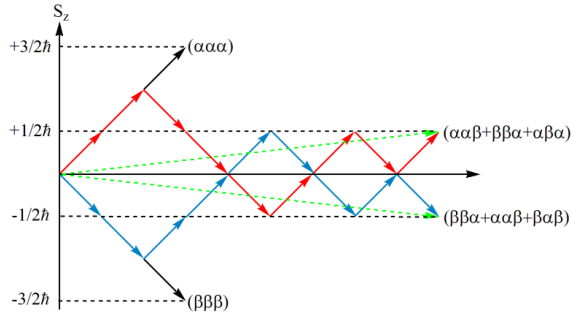
Şekil 5.2. Dublet spin S_z vektörlerinin gösterimi

Triplet sistemler için ise üç farklı S_z değeri mevcuttur (Şekil 5.3). İki tek elektronun her ikisinin α ya da β yönlenmesine göre $\pm 1\hbar$ olabilirken, spin açısal momentumunun $|\alpha\beta\rangle$ ve $|\beta\alpha\rangle$ durumlarının vektörel toplamına eşit olduğu durumda da S_z değeri sıfır olmaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken husus, bu sistem için farklı S_z değerine sahip bütün spin açısal momentumların S değerleri aynı ve daha önce gösterildiği gibi $\sqrt{2}\hbar$ 'a eşit olduğudur. S_z değeri sıfıra eşit olan spin açısal momentum vektörünün uzunluğu diğer vektörlerden daha uzun görünmesi, bu vektörlerin büyüklüğünün birbirlerine eşitlenmesi için kullanılan normalizasyon katsayısının, karışıklık oluşmaması amacıyla burada gösterilmemesinden kaynaklanmaktadır.



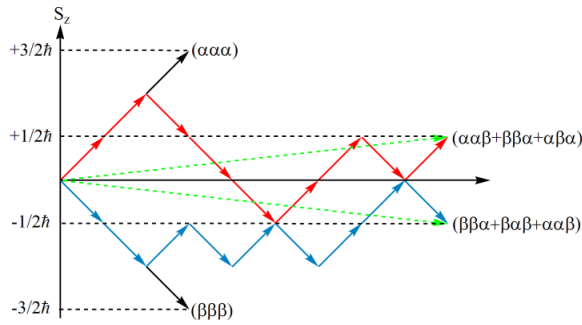
Şekil 5.3. Triplet spin eşleşmelerinin olası vektörel gösterimleri

Spin çokluğu kuartet olan bir sistemin spin açısal momentumunun S_z değerleri Şekil 5.4'te gösterildiği gibi dört farklı değer almaktadır. Tüm elektronların α veya β yönlenmesine göre $S_z + \frac{3}{2}\hbar$ ve $-\frac{3}{2}\hbar$ olurken bu üç elektronun farklı spin hallerinin vektörel toplamaları $+\frac{1}{2}\hbar$ ve $-\frac{1}{2}\hbar$ değerlerini vererek de kuartet sistemini oluşturmaktadır. Şekil 5.4'te üç farklı vektörel toplamın $+\frac{1}{2}\hbar$ ve $-\frac{1}{2}\hbar$ değerini nasıl verdikleri gösterilmiştir.



Şekil 5.4. Kuartet spin eşleşmelerinin olası vektörel gösterimleri

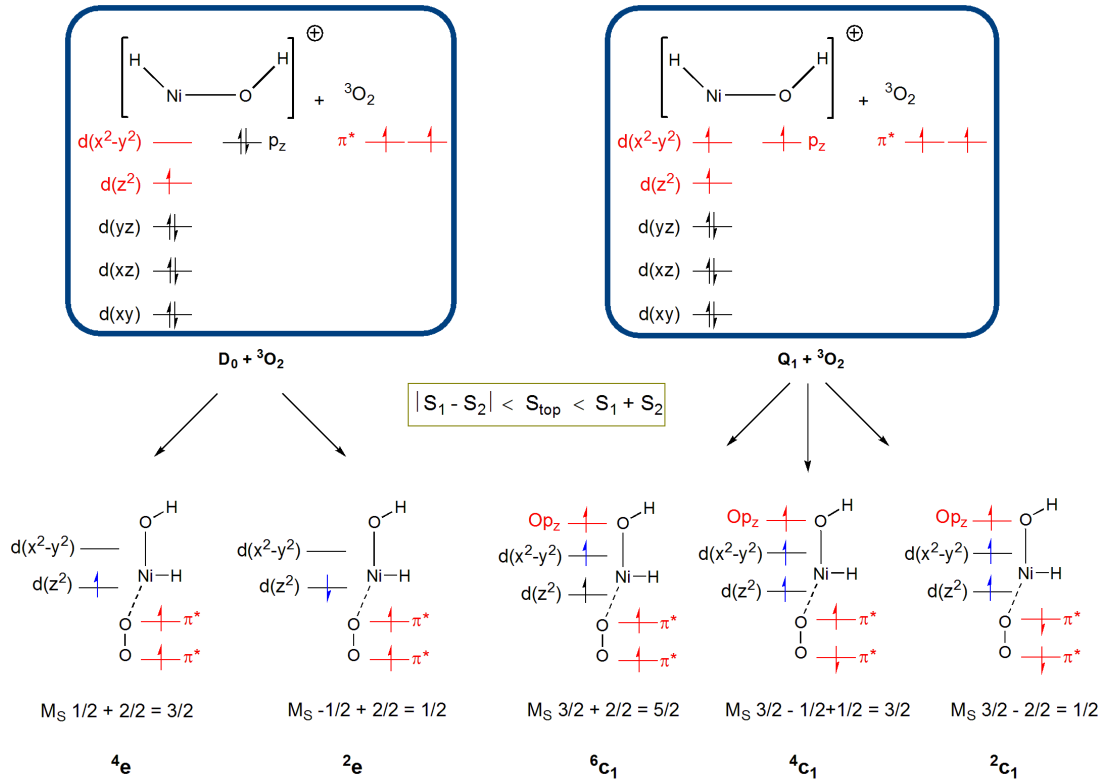
Şekil 5.4'te verilen duruma ek olarak Şekil 5.5'teki gibi de vektörlerin toplanmasıyla da aynı S_z elde edilmektedir. Bu durum farklı konfigürasyonlarla çoğaltılabilmektedir. Sonuç bu konfigürasyonların hepsinin aynı S_z değerini vermesidir. Triplet sistemlere benzer olarak burada da tüm spin açısal momentumların S değerinin aynı olduğu unutulmamalıdır.



Şekil 5.5. Kuartet spin eşleşmelerinin bir başka olası vektörel gösterimleri

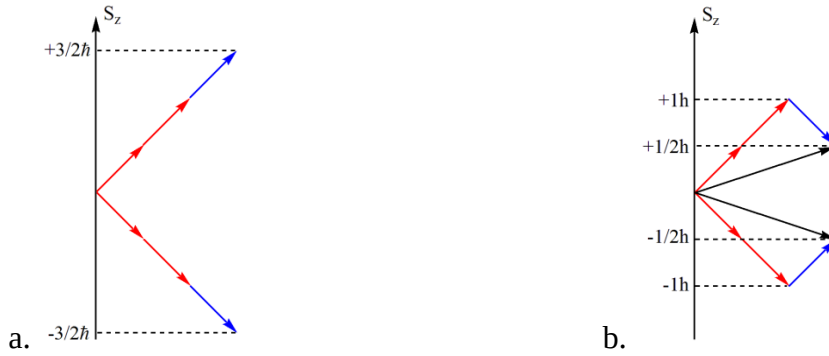
5.2. Ni + O₂ Tepkimesinin Muhtemel Spin Eşleşmeleri

Bölüm 5.1'de anlatılanlar göz önüne alınarak Ni-kompleksi ile triplet oksijenin muhtemel spin eşleşmeleri yeniden incelendiğinde daha önce verilen spin yüzeylerine ek, genelde göz ardı edilen bir başka spin hali daha olduğu görülmektedir (Şekil 5.6).



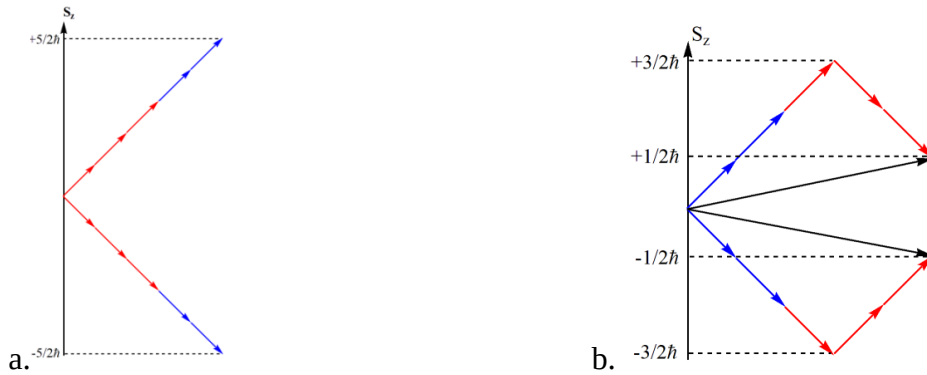
Şekil 5.6. Q_1 ile $^3\text{O}_2$ 'nin kompleksleşme ürünlerinin elektronik yapılarının gösterimi

Dublet Ni-kompleksi ile triplet oksijenin oluşturduğu sistemde M_s değeri yalnızca iki farklı değer almaktadır (Şekil 5.7). Bunlardan birincisi tüm elektronların α veya β yönlenmesine göre elde edilen Şekil 5.1'deki 4e ile gösterilen kuartet sistemdir (Şekil 5.7a). Diğeri ise 2e ile verilen dublet spin simetrisine sahip sistemdir (Şekil 5.7b). Toplam üç tek elektrona sahip 2e molekülü için Şekil 5.6'da, yazılabilecek konfigürasyonlardan yalnızca biri verilmiş olup, dublet sistem $\alpha\alpha\beta$, $\beta\alpha\alpha$ ve $\alpha\beta\alpha$ şeklinde vektörel toplam ile de elde edilmektedir (Burada $S < 0$ olduğu durumlar, $\beta\beta\alpha$, $\alpha\beta\beta$, $\alpha\beta\alpha$, ve $\beta\alpha\beta$, verilmemiştir.). Yani dublet sistem için birden fazla konfigürasyon söz konusudur.



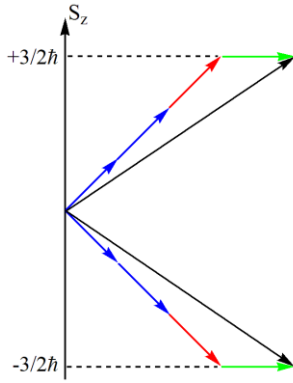
Şekil 5.7. $D_0 + {}^3O_2$ 'den oluşan dörtlü (a) ve ikili (b) spin simetrisine sahip sistemlerin olası spin vektörel gösterimi

Kuartet Ni-kompleksi ile triplet oksijenin oluşturduğu sistemde durum daha farklı olmaktadır. Sistem için iki farklı spin simetrisine sahip gösterim yazılabilir. Sistemin beş tek elektronunun hepsinin α olduğu durumda sistemin spin çokluğu altılı olmakta, triplet oksijen elektronlarının β olduğu durumda ise sistem ikili spin simetrisine sahip olmaktadır (Şekil 5.8).



Şekil 5.8. $Q_1 + {}^3O_2$ 'den oluşan altılı (a) ve ikili (b) spin simetrisine sahip sistemlerin olası spin vektörel gösterimi

Ancak Eş. 5.1 göz önüne alındığında sistemin değerlik elektron sayısına bağlı olarak M_s 'nin $\pm 3/2$ değerini de alabildiği görülmektedir (Şekil 5.9). 4c_1 ile verilen, triplet oksijeninin $S_z=0$ olduğu ve Ni kompleksi elektronlarının α olduğu durum sonucunda oluşan kuartet, fiziksel olarak mümkün gibi görünmese de toplam spin açısall momentumun vektörel bir nicelik olduğu, dolayısıyla da bu gösterimin doğru olduğu unutulmamalıdır.



Şekil 5.9. $Q_1 + {}^3O_2$ sisteminden oluşan M_s değeri $\pm 3/2$ için spin vektörel gösterimi

Şekil 5.6’da verilen formal gösterimler aynı spin simetrisine sahip birden fazla konfigürasyondan yalnızca biridir. Altılı sistem için tüm elektronların α veya β yönlenmelerine göre yalnızca iki konfigürasyon yazmak mümkünken dördü ve ikili hal için konfigürasyon sayısı daha fazla olmaktadır. S ’in negatif değeri genellikle ihmal edildiğinden altılı sistem için yazılabilecek tek konfigürasyon söz konusudur (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1. Altılı sistem için yazılabilecek konfigürasyon

$M_s=5/2$	$\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha$
-----------	----------------------------------

Çizelge 5.2. Kuartet sistem için yazılabilecek konfigürasyonlar

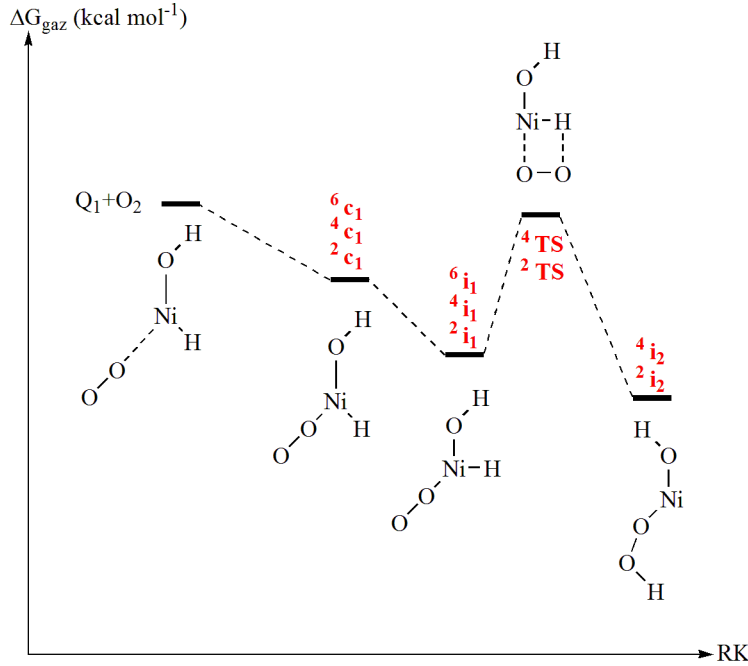
$M_s=3/2$	$\beta\alpha\alpha\alpha$	$\alpha\beta\alpha\alpha$	$\alpha\alpha\beta\alpha$	$\alpha\alpha\alpha\beta$	$\alpha\alpha\alpha\alpha\beta$
-----------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------------

Çizelge 5.3. Dublet sistem için yazılabilecek konfigürasyonlar

$M_s=1/2$	$\alpha\alpha\alpha\beta\beta$	$\beta\beta\alpha\alpha\alpha$	$\alpha\beta\beta\alpha\alpha$	$\alpha\alpha\beta\beta\alpha$	$\beta\alpha\alpha\alpha\beta$	$\beta\alpha\beta\alpha\alpha$	$\beta\alpha\alpha\beta\alpha$	$\beta\alpha\alpha\alpha\beta$	$\beta\alpha\alpha\alpha\beta$
-----------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------

Sonuç olarak tek bir spin simetrisinde bu kadar çok konfigürasyonun yazılabildiği sistemlerde dalga fonksiyonunu doğru hesaplayabilmek için neden çok referanslı metotlara ihtiyaç duyulduğu da burada anlaşılmış olmaktadır.

5.3. Yapısal Parametreler



Şekil 5.10. Reaksiyon koordinatında yer alan moleküller ve işaretlemeleri

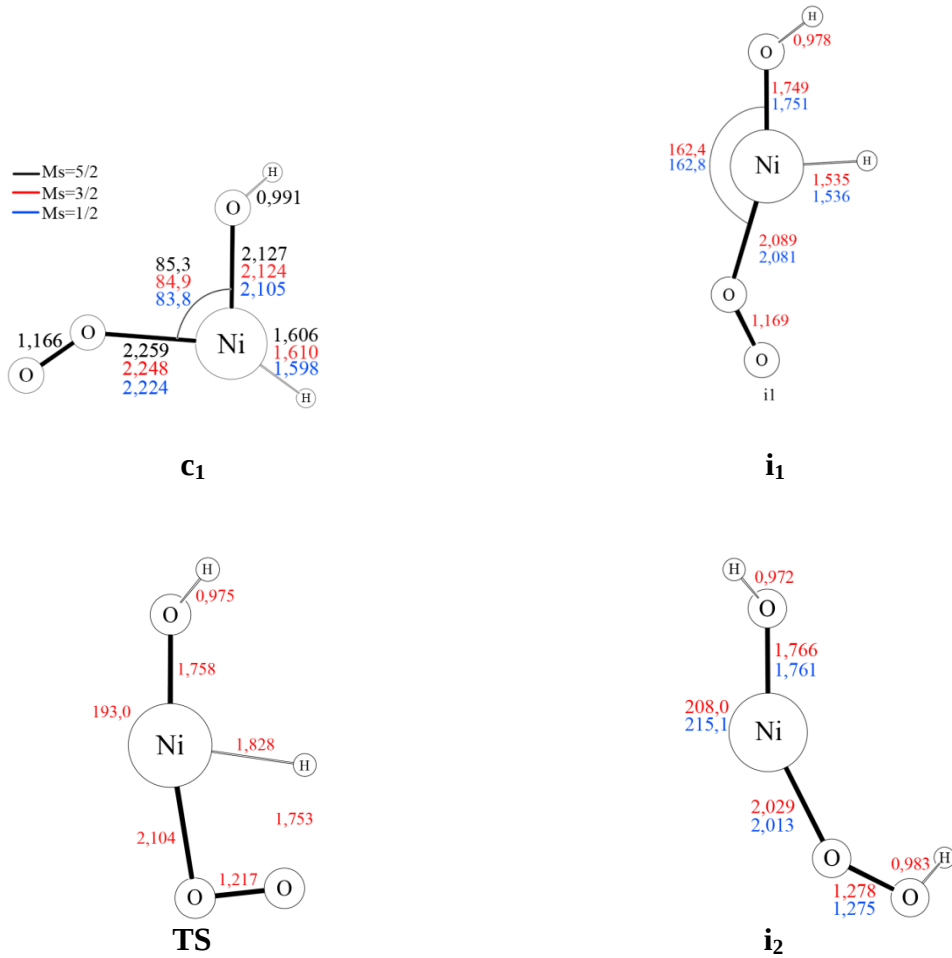
Şekil 5.10'da reaksiyon koordinatında yer alan moleküller, literatürde var olan DFT sonuçları ile uyumlu olarak çizilen enerji grafiğinde gösterilmiştir. Reaktantların birleşme basamağının ilk kısımda oluşan başlangıç kompleksleri " c_1 " olarak, spin simetrilerine göre altılı hal için 6c_1 , dördü hal için 4c_1 ve ikili hal için 2c_1 kullanıldı. TS öncesi moleküller için benzer şekilde spin simetrisi dikkate alınarak " i_1 ", geçiş hallerinde " TS " ve geçiş hali sonrası oluşan hidroperoksit ürün için " i_2 " kısaltması kullanılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde optimize moleküllerin yapısal analizi yapıldı. Başlangıç komplekslerinin geometrik yapısı incelendiğinde altılı hal için Ni atomu ile oksijen molekülünün oksijeni arasında oluşan sigma bağının diğer iki spin simetrisindekine göre daha uzun olduğu görüldü. Bu sonuç birbirine yakın merkezlerde beş α spinli elektron içeren altılı hal için beklenen bir durumdur. Dördü ve ikili halde elektronlardan bazılarının zıt spinli yönelmesi nedeniyle aynı spinli elektronların birbirini itmesi daha az olacaktır. Bunun bir

sonucu olarak bu iki spin halinde bağ daha kısa olmaktadır. Ni atomu ile tek elektrona sahip hidroksil ligandı oksijen atomu arasındaki bağın, Ni atomu merkezinden oksijenin p_z orbitaline molekül içi elektron transferinin gerçekleştiği tespit edilmiş c_1 'den i_1 'e dönüşüm basamağında, dörtlü ve ikili hal için belirgin derecede kısaldığı ve yapının daha kompakt hale geldiği görülmüştür. İkili ve dörtlü hallerde β elektronlarından birinin α spinli elektrona sahip p_z orbitaline elektron transferi gerçekleşirken molekülün altılı spin yüzeyinde spin uyumsuzluğu nedeniyle bu transferin gerçekleşemeyeceği görülmüştür. Nitekim i_1 kuartet ve dublet geometrileri kullanılarak altılı halin CAS optimizasyonu yapıldığında elektronik yapının başlangıç geometrisine döndüğü ve yapılan dalga fonksiyonu ve molekül orbital analizinde de değerlik elektronlarının yine aynı spinli yönlendikleri gözlemlenmiştir.

Oksijen molekülü O—O bağının reaksiyon boyunca uzadığı da diğer dikkat çekici bir unsur olmaktadır. Bu sonuç, oksijen aktivasyonunun ilk basamakları olarak görülen hidroperoksit oluşumunda O—O bağının kırılmasına doğru ilerleyen sürecin gerçekleştiğini göstermiştir. Bir diğer belirgin geometrik değişiklik $\angle ONiO$ açısının reaksiyon boyunca büyümesidir. Bu, hidroperoksit oluşumunu gerçekleştirmek için oksijen molekülünün hidrür ligandına reaksiyon boyunca yaklaştığını göstermektedir.

Bunların yanı sıra geçiş hal molekülünde beklendiği gibi oksijen atomu ile hidrojen arasındaki mesafe kısalmıştır. Bir sonraki aşamada, Ni—H bağının kırılması ve hidrojen atomunun oksijen atomuna transfer olduğunu gösterir şekilde HNi—H bağının uzadığı da görülmüştür.



Şekil 5.11. Moleküllerin farklı spin hallerindeki yapısal parametreleri (Å ve °)

5.4. Enerji Profilleri Çizimleri

CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde optimize moleküllerin aynı seviyede ikinci dereceden pertürbasyon düzeltmesi yapıldı. Bağlı enerji değerleri hesaplandı.

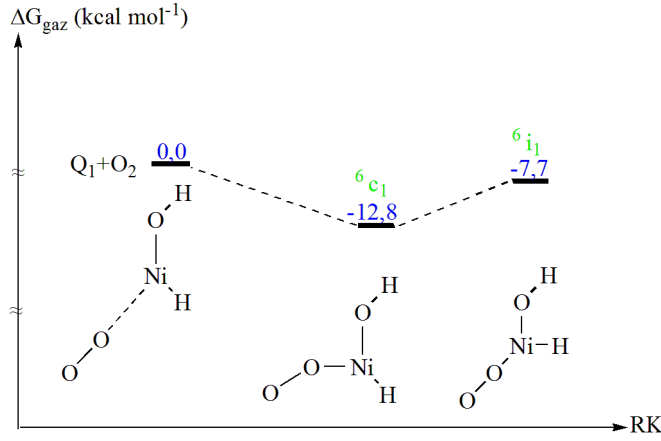
Reaktantların optimizasyonu, komplekslere göre daha zor olmaktadır. İki molekülden oluşan sistemin optimizasyonu iki farklı şekilde yapılmaktadır. Bunlardan birincisinde; bu moleküllerin ayrı ayrı optimizasyonu yapılır, ardından sistemin toplam enerjisi iki molekülün enerjileri toplanarak bulunur. Ancak bu durum aktif uzay oluşturulmasında bazı sorunlar yaratmaktadır. Sistemi ayrı ayrı çalışmak, farklı aktif uzaylarda hesap yapılmasını gerektirmektedir. Şöyle ki iki molekül için aktif uzaylar, toplam aktif uzayı (burada CAS(11,12)), verecek şekilde

ikiye ayrılmalıdır. Buna göre triplet oksijen için istenilen elektron ve orbitalleri içeren aktif uzay en küçük iki elektron ve iki orbital içermelidir. Ni-kompleksi için ise aktif uzay buna göre dokuz elektron ve on orbital olmaktadır. Bu şekilde yapılan hesaplamalar, aktif uzayın istenilen orbitalleri içermemesi nedeniyle sonuç vermemiştir. Bir diğer yöntem ise iki molekülün aralarında belli uzaklık varken sistemin optimizasyonun yapılmasıdır ancak bu da optimizasyon sonrası istenilen uzaklığın korunamaması, iki sistemin optimizasyon sonrası birbirine yaklaşacak olması nedeniyle uygun bir yol değildir.

Yukarıda değinilen problemlerden dolayı MCQDPT2(11,12)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde reaktantların bir arada bağlı enerjisi hesaplandı. En uygun geometri için de ${}^6\mathbf{c}_1$ optimize geometrisi kullanılarak Ni-kompleksi ile oksijen molekülü arasında bir bağ olamayacak şekilde, 10 Ångstrom mesafe bırakılarak hesaplama yapıldı. Burada iki reaktantın aynı anda hesaplanmasının nedeni metadolojiden kaynaklanmaktadır. CASSCF, iki molekül için yapılan ayrı ayrı enerji hesabı ile aynı anda yapılan enerji hesabında sistemin toplam enerjisi için farklı sonuçlar vermektedir. Bunun nedeni, CASSCF'in *size extensive* olmamasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle iki molekülün aynı anda hesaplanması uygun görülmüştür.

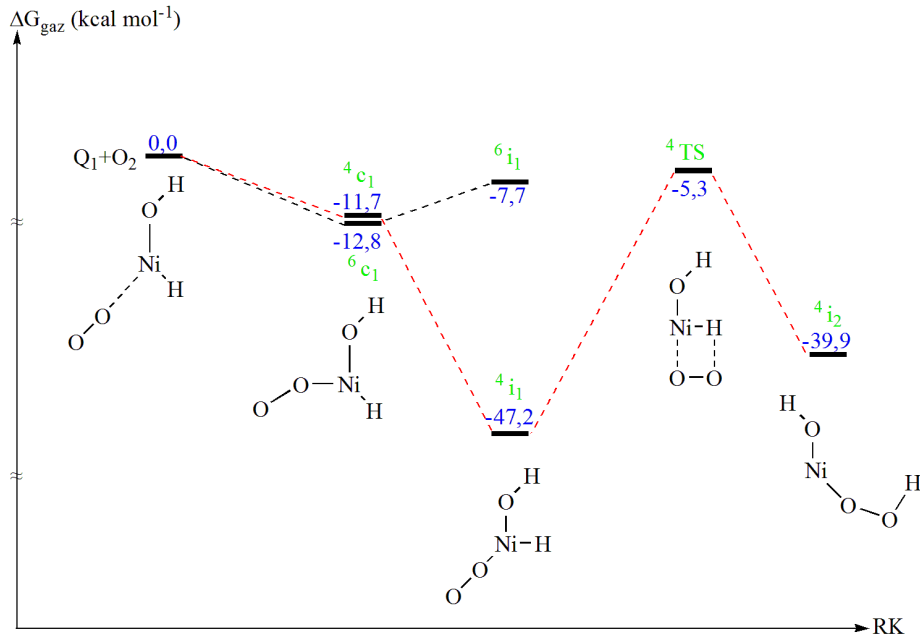
İlk olarak altılı spin simetrisine sahip moleküllerin serbest enerjisi hesaplandı. Reaktantların bu seviyedeki serbest enerjisi referans alınarak moleküllerin reaktantlara göre bağlı enerjisi hesaplandı (Şekil 5.12). $\mathbf{i}_1$ altılı spin yüzeyi için kuartet ve dublet geometrileri kullanılarak optimizasyon yapıldı. Optimizasyon sonrası kompleksin başlangıç kompleks geometrisine döndüğü gözlemlendi. Bu sonuç, altılı spin simetrisindeki molekülde elektron transferinin olmadığını göstermektedir. Bununla birlikte, $\mathbf{i}_1$ geometrisinde altılı spin yüzeyinin enerjisinin hesaplanması için $\mathbf{i}_1$ kuartet ve dublet spin hallerinin geometrileri kullanılarak iki ayrı enerji hesabı yapıldı ve hesaplanan enerjilerin ortalaması alınarak altılı spin yüzeyinin, $\mathbf{i}_1$ geometrisinde enerjisi hesaplandı. Şekil 5.12 incelendiğinde, $\mathbf{i}_1$ yapısının enerjisinin başlangıç kompleksine göre yükseldiği görülmektedir. Bu, komşu iki

merkezde yer alan aynı spinli elektronların birbirine yakınlaştırılmasından kaynaklanmaktadır.



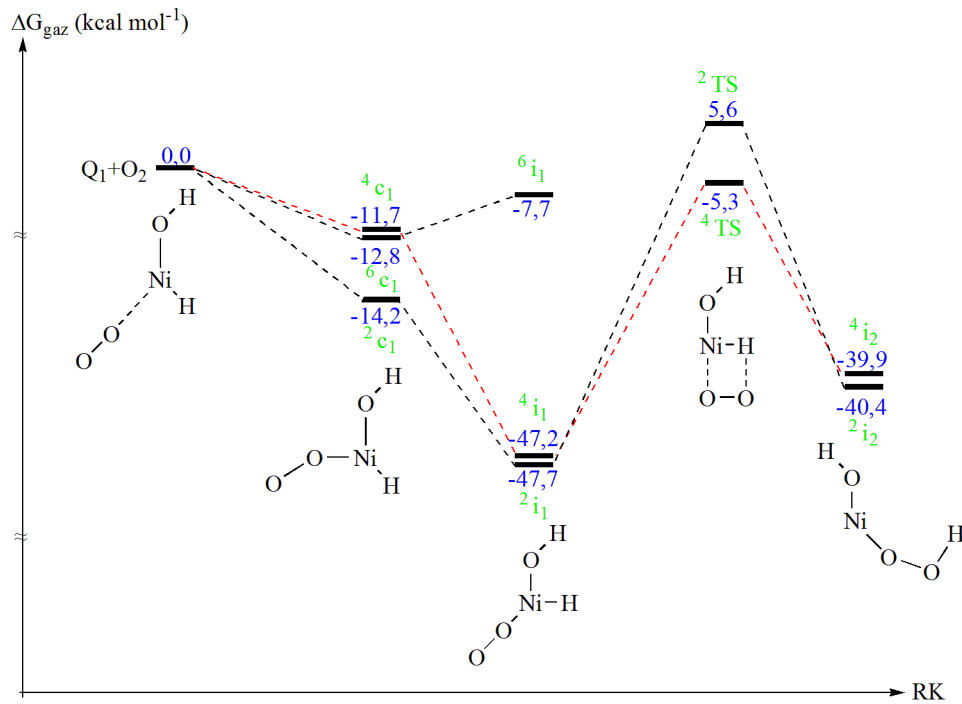
Şekil 5.12. MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde altılı spin halinin serbest enerji değerleri

Benzer şekilde reaksiyon koordinatında yer alan kuartet spin yüzeylerinin aynı seviyede bağlı enerjileri hesaplandı. Reaktantlar referans alınarak enerjileri bulunan kuartet yüzeylerin reaksiyon koordinatındaki yerleri Şekil 5.13'te verilmiştir.



Şekil 5.13. MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde altılı ve dörtlü spin hallerinin serbest enerji değerleri

Reaksiyon koordinatı incelendiğinde kuartet spin simetrisindeki geçiş halinin enerjisinin reaktantların enerjisinden -5,3 kcal/mol daha aşağıda olduğu görülmektedir. Serbest enerjinin negatif olması, reaksiyonun kuartet yüzeyi üzerinde gerçekleşebileceğini göstermektedir. Ancak kesin bir şey söylemek için, bir diğer TS olan dublet geçiş halinin de enerjisinin bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle son olarak da dublet yüzeylerinin enerjileri hesaplandı. ^2TS 'nin optimizasyonunun yapılamamasından dolayı bu geçiş halinin enerjisi, optimize kuartet geçiş halinin geometrisi üzerinde hesaplandı. Dublet ve kuartet spin yüzeylerinin enerjilerinin birbirine yakın olduğu, buna rağmen dublet geçiş halinin reaktantlardan 5,6 kcal/mol daha yukarıda olduğu görüldü. ^2TS 'nin sahip olduğu +5,6 kcal/mol'lük enerji, dublet spin yüzeyinin reaksiyonda etkin olmadığını gösterdi (Şekil 5.14). Bu da hidroperoksit oluşumunun kuartet spin yüzeyi üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 5.14. MCQDPT2(11,12)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde hidroperoksit kompleksinin ($[\text{Ni}(\text{OH})(\text{OOH})]^+$) oluşumu

Çizelge 5.4'te moleküllerin MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan enerji değerleri verilmiştir. Çizelgede verilen CAS enerjileri

CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde hesaplanmış optimize enerjilerdir. MCQDPT2 enerjileri ise optimize geometriler üzerinde hesaplanmıştır. Serbest enerjiyi hesaplamak için gerekli olan entropi ve *zero point vibrational energy (ZPVE)* değerleri de optimize geometriler üzerinde yapılan harmonik frekans hesabından alınmıştır.

Dublet geçiş hali optimizasyonunun yapılamamasından dolayı optimize CAS enerjisi hesaplanamamıştır. Burada kullanılan CAS enerjisi kuartet geometrisi üzerinde yapılan single point hesabından alınmıştır. Serbest enerjisinin hesaplanması için gerekli olan entropi ve ZPVE değerleri için de kuartet geçiş haline ait veriler kullanılmıştır.

Çizelge 5.4. MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde hesaplanmış enerji değerleri

		CAS kcal/mol	MCQDPT2 kcal/mol	ΔH kcal/mol	ΔG kcal/mol
	M_s				
Q ₁ + ³ O ₂		0,0	0,0	0,0	0,0
Başlangıç kompleksleri	c₁	5/2 -9,5	-9,7	-8,4	-12,8
	3/2	-9,5	-9,5	-8,0	-11,7
	1/2	-11,1	-13,2	-11,5	-14,2
İntramoleküler electron transferi ile oluşmuş TS öncesi molekül	i₁	3/2 -23,9	-48,9	-45,8	-47,7
	1/2	-24,2	-49,3	-46,1	-47,2
	5/2	12,3	-5,2	-3,7	-7,7
1,3 H-göçü TS	TS	3/2 1,8	-5,7	-4,6	-5,3
	1/2	7,3	5,1	6,3	5,6
HOONiOH ⁺	i₂	3/2 -69,8	-45,3	-38,4	-39,9
	1/2	-69,5	-46,2	-39,4	-40,4

Çizelge incelendiğinde ⁶c₁ ve ⁴c₁ yapılarının CAS ve MCQDPT2 enerjilerinin neredeyse aynı olduğu görülmektedir. Bu iki kompleksin PES'lerinin bu denli birbirine yakın olması iki spin yüzeyi arasında bir kesişim noktası olma ihtimalini doğurmuştur. Ayrıca **i₁** dörtlü ve ikili spin hallerindeki moleküllerin de benzer şekilde enerjetik olarak birbirine oldukça yakın olduğu görüldü. Enerjileri birbirine yakın bu yapılar için PES'leri arasında kesişim noktası hesabı yapılmıştır ve daha

sonra detaylı incelenecektir. Benzer bir durum i_2 moleküllerinde de görülmektedir ancak reaksiyonun ana basamağı olarak gördüğümüz hidroperoksit molekülünün oluşumuna kadar geçen sürecin anlaşılması önem taşıdığından öncelik c_1 ve i_1 moleküllerine verilmiştir.

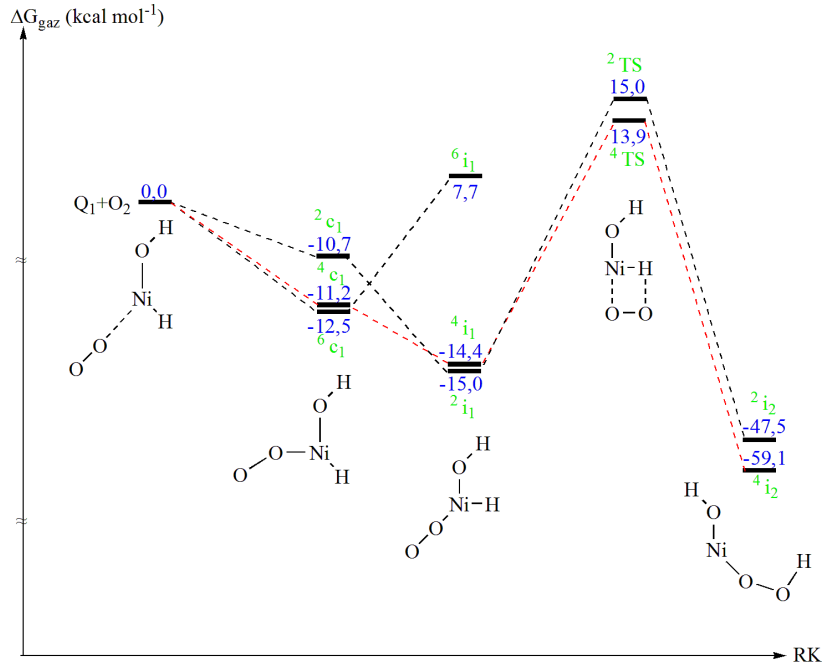
6i_1 yapısının optimizasyon sonrası başlangıç kompleksi geometrisine döndüğünü söylemiştik. Bu durum, yapıların CAS ve MCQDPT2 enerjilerinde de görülmektedir. Altılı halin enerjisi diğer i_1 moleküllerinden oldukça yüksektir. Enerjilerdeki bu farklılığa sebep olan elektron transferi, Bölüm 5.5'te verilen molekül orbital ve dalga fonksiyonu analizinde detaylı olarak incelenmiştir.

CAS ve MCQDPT2 enerjileri incelendiğinde iki seviyedeki enerji farkının özellikle geçiş hali moleküllerinde oldukça belirgin ve önemli olduğu görülmektedir. Geçiş hallerinin CAS enerjileri pertürbasyon düzeltmeleri ile oldukça düşmüştür. Bunun nedeni, MP'nin dinamik elektron korelasyonunu hesaplamasıdır. Bu sebeple MP, özellikle geçiş metallerinin var olduğu sistemlerde hayati önem taşımaktadır. MCQDPT ise enerjetik olarak yakın dejenere spin hallerinin ayrı ayrı hesaplanmasında oldukça başarılı olduğundan çalışmamızda özellikle tercih edilmiştir.

İkinci teorik seviyemiz CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesidir. Bir önceki teorik seviyede yapılan hesaplamalara benzer şekilde reaksiyon koordinatında yer alan tüm moleküller için optimize geometriler kullanılarak enerji hesabı yapılmıştır. Burada, pertürbasyon hesabının çok zaman alması nedeniyle pertürbasyon düzeltmesi yapılamamıştır. Yalnızca CAS enerjileri hesaplanmıştır. Bu nedenle burada, entalpi hesabı için CAS enerjileri kullanılmıştır. Serbest enerji için gerekli olan ZPVE ve entropi değerleri ise CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde optimizasyon sonrası yapılan harmonik frekans hesabından alınmıştır.

Üzerinde çalışılan aktif uzayın büyütülmesiyle reaktantlar için CAS değişmiştir. Reaksiyon koordinatında yer alan diğer moleküller için CAS istenilen şekilde

oluşturulurken reaktantlarda, uygun orbitallerin aktif uzayda yer almaması nedeniyle CAS oluşturulamamıştır. Bu nedenle reaktantların bu seviyede enerjileri hesaplanamamıştır. Bu yüzden reaktantlar ile c_1 molekülleri arasında referans değer olarak CAS(11,12)/6-31G(d) teorik seviyesinde hesaplanmış reaktant- c_1 enerji farkları alınmıştır. Bu değerler, ΔE için 9,5 kcal/mol, ΔH için 8,1 kcal/mol ve ΔG için 12,5 kcal/mol'dür. Şekil 5.15'te bu hususlar dikkate alınarak hesaplanmış enerji değerleri ile çizilen reaksiyon koordinatı verilmektedir. MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde hesaplanmış enerji değerlerine bakılarak çıkarılan sonuçlar bu seviyedeki enerji değerlerinde de hemen hemen görülmektedir. 6c_1 ile 4c_1 yapısının enerjileri neredeyse aynı bulunmuştur. Aynı durumun 4i_1 ve 2i_1 için de geçerli olduğu görüldü. Bir önceki teorik seviye ile uyumlu bir diğer sonuç da 6i_1 molekülünün enerjisinin yüksek çıkmasıdır. Buna göre iki farklı seviyede elde edilen, birbiriyle uyumlu tüm bu sonuçlar iki teorik seviyenin sistem için uygun olduğunu göstermektedir diyebiliriz. Buradaki sıkıntı, pertürbasyon düzeltmesinin yapılamaması nedeniyle enerjilerin, pertürbasyon düzeltmesi yapılmış enerjilere göre oldukça yüksek olmasıdır. Geçiş hal yapılarının enerjileri incelendiğinde bu sorunun ne kadar önemli olduğu görülmektedir. Bir önceki teorik seviyemizde pertürbasyon düzeltmeleri ile kuartet geçiş halinin enerjisinin reaktantların enerjisinden daha düşük olduğu, bu nedenle de reaksiyonu bu spin yüzeyinin gerçekleştirdiğini söylemiştik. Burada ise her iki geçiş halinin enerjisi, reaktantların enerjisinden oldukça yüksektir. Bu sonuç, bu reaksiyonun yüksek enerji bariyeri nedeniyle her iki spin yüzeyinden de gerçekleşmeyeceğini göstermektedir. Bu da, iki farklı seviyede pertürbasyon düzeltmesinin ne denli farklılıklar yarattığını göstermektedir. Ayrıca burada dikkat edilmesi gereken bir diğer önemli husus da kuartet geçiş hali enerjisinin dublet geçiş hal enerjisinden daha düşük olmasıdır (Şekil 5.15). Bu da, bu seviyede pertürbasyon düzeltmesi yapılabildiği takdirde 4TS 'nin daha düşük enerjili spin yüzeyi olacak olması sebebiyle reaksiyonun yine bu yüzey üzerinde gerçekleşeceğini gösterecekti, şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 5.15. CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde hidroperoksit kompleksinin ($[\text{Ni}(\text{OH})(\text{OOH})]^+$) oluşumu

Bu seviyede hesaplanan enerji değerlerine göre çizilen reaksiyon koordinatı incelendiğinde başlangıç komplekslerinden i_1 yapılarının oluşumunda farklı spin yüzeyleri arasında birden fazla kesişim noktası olduğu görüldü (Şekil 5.15). Özellikle $4i_1$ ve $2i_1$ moleküllerinin hemen öncesi ve sonrasında iki spin halindeki moleküllerin PES'lerinin iki kez kesiştiği tespit edildi.

Çizelge 5.5'te bu seviyede hesaplanmış bazı enerji değerleri verilmektedir. Pertürbasyon düzeltmesi yapılamamış CAS enerjilerinin ne kadar yüksek olduğu bu çizelgede gösterilmektedir.

Özetle; iki farklı teorik seviyede yapılan hesaplamalarda, reaktantların kompleksleşme basamağında oluşan üç farklı spin yüzeyinden yalnızca 4TS 'nin serbest enerjisinin negatif olması nedeniyle reaksiyonun kuartet yüzeyinde gerçekleştiği görülmüştür.

Çizelge 5.5. CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde hesaplanmış enerji değerleri

		CAS kcal/mol	ΔH kcal/mol	ΔG kcal/mol
	M_s			
$Q_1 + O_2$		0,0	0,0	0,0
Başlangıç kompleksleri	c_1 5/2	-9,5	-8,1	-12,5
	3/2	-9,2	-7,6	-11,2
	1/2	-9,9	-8,0	-10,7
İntramoleküler electron transferi ile oluşmuş TS öncesi molekül	i_1 3/2	-16,2	-13,1	-15,0
	1/2	-16,5	-13,3	-14,4
	5/2	10,2	11,7	7,7
1-3 H-göçü TS	TS 3/2	13,3	14,5	13,9
	1/2	14,5	15,7	15,0
HOONiOH ⁺	i_2 3/2	-64,6	-57,6	-59,1
	1/2	-53,4	-46,5	-47,5

5.5. Dalga Fonksiyonları ve Moleküler Orbital Analizi

MCSCF çalışmalarında güvenilir sonuçlar elde etmek için uygun teorik seviyenin yanında o seviyede seçilen aktif uzayın da dikkatle belirlenmesi gereklidir. Yapılan çalışmada, sistem için en uygun aktif uzayın Ni atomu $3d$ orbitallerinde yer alan iki tek elektronu, hidroksil ligandı oksijen atomu p_z orbitalinde yer alan radikalik elektronu ve triplet oksijenin π^* orbitallerinde yer alan elektronları içermesi gerektiği tespit edilmiştir. Çünkü bu elektron ve orbitaller reaksiyonun gerçekleşmesinde aktif rol oynamaktadırlar. Buna göre en küçük CAS beş elektron ve beş orbital içermelidir. Ancak belirlenen bu aktif uzay, boş orbital içermediğinden elektronların uyarılmasından kaynaklanan katkının olmamasından ve bu sebeple toplam dalga fonksiyonun sistemin gerçek dalga fonksiyonuna yeterince yaklaşamamasından dolayı uygun bir CAS değildir. Üzerinde çalışılan aktif uzay büyüdükçe, Konfigürasyon etkileşimi (CI)'ne eklenen Slater determinantı artacağından ve bu yolla full-CI'ya yaklaşılabileceğinden sistemin gerçek dalga fonksiyonuna yakın bir dalga fonksiyonu hesaplanmış olacaktır. Ancak aktif uzayın büyütülmesi de genellikle daha fazla zaman alacağından uygun olmamaktadır.

Elektron ve orbital seçiminin yanı sıra CAS seçiminde dikkat edilmesi gereken bir diğer ve en önemli husus, belirlenen CAS'ın sistemin tümünde aynı olması gerektiğidir. Şöyle ki; aktif uzay içinde yer alan tüm orbitaller, reaksiyon koordinatındaki tüm moleküller için aynı olmalıdır. Aktif uzayın moleküllerde değişiklik göstermesi seçilen aktif uzayın sistem için uygun olmadığı anlamına gelmektedir. Bu hususlar göz önünde bulundurularak yapılan aktif uzay seçimi çalışmalarında sistem için en uygun iki CAS belirlenmiştir. Bunlardan birincisi on bir elektron ve on iki orbital içerirken bir diğeri on üç elektron ve on üç orbital içermektedir.

İlk aktif uzay, yedi tam ve yarı dolu orbital, beş boş orbital içermektedir. Ni atomunun d_z^2 ve $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri ve bu orbitallerde yer alan iki tek elektron, hidroksil ligandı oksijen atomunun üç tane $2p$ orbitalleri p_x , ve p_y tam dolu p_z ise yarı dolu olmak üzere, iki tane de $3p$ boş orbitali, hidrür ligandı $1s$ orbitali tam dolu olarak ve $2s$ orbitali boş olarak ve oksijen molekülünün birbirine dik π^* orbitalleri yarı dolu olarak aktif uzay içerisinde yer almıştır. Buna göre tüm moleküllerin MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde doğal orbital ile orbital dolulukları incelendi ve dalga fonksiyonu analizi yapıldı. Her iki seviyede de yapılan molekül orbital analizinde yüzey iso değeri 0.075 olarak kullanıldı.

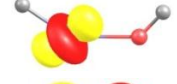
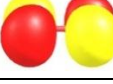
Molekül orbital analizinde orbitallerin ne olduğu ve dolulukları hakkında bilgi sahibi olunurken elektronların hangi spinli yönlendikleri bilinmemektedir. Bu, ancak dalga fonksiyonu analizi ile mümkündür.

$$\Psi = c_0 \Phi_{\text{HF}} + \sum_{i=1} c_i \Phi_i \quad (5.2)$$

Eş. 5.2'de sistemin toplam dalga fonksiyonunun formülü verilmiştir. c_i , CI katsayısı olup bu katsayıların karesi (c^2), o determinantların ağırlığına (toplam dalga fonksiyonuna yaptığı katkı) karşılık gelmektedir ve tüm determinantların ağırlığı toplamı 1'e eşit olmalıdır. Buna göre tüm moleküllerin dalga fonksiyonu analizi

yapılmıştır ve sistemin toplam dalga fonksiyonuna katkı yapan konfigürasyonlar ile bu konfigürasyonların ağırlıkları incelenmiştir. Burada, bir sistem için tüm konfigürasyonlar yazılmamış olup yalnızca c^2 değeri %3'ten büyük olanlar verilmiştir.

Öncelikle Q_1 ile triplet oksijenin MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde doğal orbitalleri ve orbital dolulukları incelendi (Şekil 5.16). Buna göre, Ni atomunun 3d orbitallerinde iki tek elektron olduğu ve redoks ligand oksijenin p_z orbitalinde tek elektron olduğu görüldü. Triplet oksijen molekülünün iki elektronu da birbirine dik iki π^* orbitallerinde görüldü.

No.	$[Ni(H)(OH)]^+ \dots O_2$	NOON
29		1,00
28		1,00
27		1,00
26		1,00
25		1,00

Şekil 5.16. MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde reaktantların bazı CAS orbitalleri ve doğal orbital dolulukları

Çizelge 5.6. MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde reaktantların dalga fonksiyonu detayları

c^2	Q_1+O_2
0.88	222 $\alpha\alpha\alpha\beta\beta$ 0000
0.06	22 $\alpha\alpha\alpha$ 2 $\beta\beta$ 0000

Çizelge 5.6'da verildiği gibi reaktantlar için dalga fonksiyonuna katkı yapan toplam iki konfigürasyon analiz edildi. Burada aktif uzay içerisinde yer alan on bir elektronun on iki orbitale dağılımı gösterilmektedir. Sırasıyla en düşük enerjili

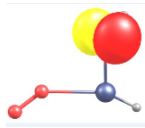
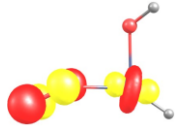
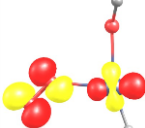
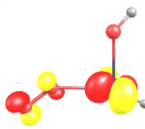
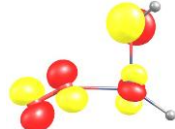
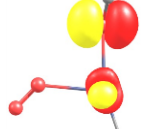
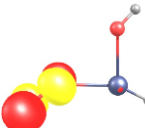
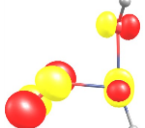
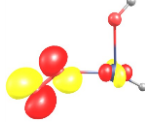
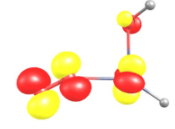
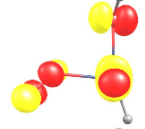
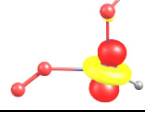
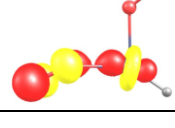
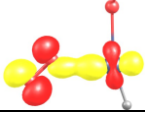
orbitalden başlayıp en yüksek enerjili orbitale doğru yazılan konfigürasyonda tam dolu orbitaller 2, boş orbitaller ise 0 ile gösterilmiştir. Ağırlıkça en büyük olan konfigürasyonda aktif uzay içerisindeki 25, 26, 27, 28 ve 29 nolu orbitallerde beş tek elektronun olduğu ve bu elektronlardan üçünün α spinli, ikisinin ise β spinli yönlendikleri görüldü. Şekil 5.16 ile birlikte incelendiğinde ise α spinli elektronların 25, 26 ve 27 nolu orbitallerde ve Ni atomu üzerinde olduğu, β spinli elektronların ise oksijen molekülünde olduğu görülmektedir.

Daha sonra ${}^6\mathbf{c}_1$, ${}^4\mathbf{c}_1$ ve ${}^2\mathbf{c}_1$ yapılarının aktif uzaydaki bazı doğal orbitalleri ve orbitallerin dolulukları incelendi (Şekil 5.17). ${}^6\mathbf{c}_1$ yapısında triplet oksijenin elektronlarının beklendiği gibi birbirine dik π^* orbitallerinde lokalize olduğu görüldü. Hidroksil ligandı oksijeninin bağ yapmayan p_z orbitalinde tek elektron görüldü. Ni atomunun da iki tek elektronu d_z^2 ve $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinde taşıdığı görüldü.

${}^4\mathbf{c}_1$ yapısında elektronların CAS orbitallerinde delokalize olduğu görüldü. 25 ve 29 nolu orbitallere ve orbitallerin doluluğuna bakıldığında bu iki orbitalin korele ettiği¹ ve iki elektronun bu iki molekül orbitalden, daha çok d_z^2 ve π^* atomik orbital karakterinde orbitallerde delokalize olduğu görülmektedir. Benzer şekilde 26 ve 28 nolu orbitallerde kendi aralarında korele etmekte ve iki elektron bu sefer büyük oranda $d_{x^2-y^2}$ karakterindeki orbital ile oksijenin π^* orbitallerinden bir diğerinde görülmektedir. 27 nolu orbital 26 ve 28 ile korele ediyor gibi görülse de ağırlıklı olarak tek elektronun oksijen atomu üzerinde olduğu söylenebilir.

${}^2\mathbf{c}_1$ yapısında da yukarıdakine benzer bir durum görülmektedir. 25 ve 29 nolu orbitallerde elektronlardan biri π^* karakterindeki orbitallerinden birinde iken bir diğer elektronu bu sefer ${}^4\mathbf{c}_1$ 'den farklı olarak $d_{x^2-y^2}$ atomik orbital karakterindeki molekül orbitalinde delokalize olmuş durumdadırlar. 26, 27 ve 28 nolu orbitallere bakıldığında elektronların üç farklı orbitalde delokalize olmuş olduğu görülmektedir.

¹korele etmek: eşleşmek, CI açılımındaki uyarılmalarda yani referansa göre yer değiştirmelerde dolu ve boş çifti oluşturmak

No.	6c_1	NOON	4c_1	NOON	2c_1	NOON
29		0,99		0,95		0,85
28		1,00		0,99		0,99
27		1,00		1,00		1,00
26		1,00		1,01		1,00
25		1,00		1,05		1,15

Şekil 5.17. MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde 6c_1 , 4c_1 ve 2c_1 yapılarının bazı CAS orbitalleri ve doğal orbital dolulukları

Elektronların ve orbitallerin yanında elektronik yapının daha detaylı anlaşılması için dalga fonksiyonu analizine de ihtiyaç duyulmaktadır. Altılı spin yüzeyinin dalga fonksiyonu analiz edildiğinde ağırlıkça %88’le tek konfigürasyonun baskın olduğu, Çizelge 5.7’de belirtilen orbitallerde beş tek elektronun var olduğu ve bu elektronların hepsinin α spinli yönlendikleri görüldü. Bu sonuçla, $M_s=5/2$ olduğu sistemlerde dalga fonksiyonuna katkı yapan tek konfigürasyonun mümkün olduğu burada da görülmüş olmaktadır.

Çizelge 5.7. MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde 6c_1 yapısının dalga fonksiyonu detayları

c^2	6c_1
0.88	222aaaa0000

Kuartet ve dublet spin simetrisine sahip sistemler için muhtemel konfigürasyonlar Bölüm 5.2’de belirtilmişti. Çizelge 5.8’de görüldüğü üzere iki spin hali için birden

fazla konfigürasyon mevcuttur. Burada yalnızca, ağırlığı %3'ten büyük konfigürasyonların yazıldığı göz önüne alındığında konfigürasyon sayısının çok daha fazla olduğu unutulmamalıdır.

$^4\text{C}_1$ yapısının dalga fonksiyonu analizine ilk bakıldığında 0.26 ağırlığa sahip konfigürasyon dışındakilerde elektronların orbitallere dağılışının, orbital analizinde gösterdiğimiz şekilde olmadığı düşünülebilir. Ancak bu konfigürasyonların hepsinin toplamının tek bir dalga fonksiyonunu verdiği unutulmamalıdır. Bu husus göz önüne alınarak konfigürasyonlar daha dikkatli incelenmiştir. 0.26 ağırlığa sahip ilk konfigürasyonda birbiri ile korele 25 ve 29 nolu orbitaller iki α elektronu; 26, 27 ve 28. orbitallerde de iki α ve bir β elektronu olduğu görüldü. Ağırlıkları 0.5 olan iki konfigürasyonu incelersek, bu iki konfigürasyon için beş orbitalde toplamda her bir orbital için iki elektron görülmektedir. Bu iki konfigürasyonun ortalama katkısı her bir orbital için tek elektron olmaktadır. Ağırlıkları birbirine yakın diğer konfigürasyonlar da benzer şekilde incelendiğinde dört konfigürasyonda toplamda her bir orbitalde dört elektron görünmektedir. Yani bu dört konfigürasyonun bir orbitale toplam katkısı bir elektron şeklinde düşünülmektedir. Toplamda 0.43 ağırlığı olan bu konfigürasyonlara bakıldığında orbitallerde tek elektronun olduğu görülmüştür. Ancak burada elektronların hangi orbitalde hangi spinli yönlendikleri söylenememektedir.

$^2\text{C}_1$ yapısının dalga fonksiyonuna katkı yapan konfigürasyonlar da benzer şekilde incelendi. Öncelikle ağırlıkları birbirine yakın konfigürasyonlar birlikte değerlendirildi. Buna göre ilk iki konfigürasyon birlikte incelenirse 25 nolu orbitalde bir α elektronunun olduğu 28 nolu orbitalde ise bir β elektronunun söylenebilir. Diğer orbitallerde ise bir α ve bir β eşleştiği düşünülebilir. Geri kalan konfigürasyonlar bir arada incelendiğinde yine her orbitalde tek elektronun olduğu söylenebilir.

Çizelge 5.8. MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde $^4\mathbf{c}_1$ (a) ve $^2\mathbf{c}_1$ (b) yapılarının dalga fonksiyonu detayları

$\mathbf{c}^2$	$^4\mathbf{c}_1$	$\mathbf{c}^2$	$^2\mathbf{c}_1$
0.26	222 $\alpha\alpha\alpha\beta\alpha$ 0000	0.29	222 $\alpha 2\alpha\beta$ 00000
0.12	222 $\alpha\alpha 2\alpha$ 00000	0.19	222 $\alpha 0\alpha\beta$ 20000
0.10	222 $\alpha 2\alpha\alpha$ 00000	0.06	222 $\alpha 2\beta\alpha$ 00000
0.09	222 $\alpha\alpha 0\alpha$ 20000	0.04	222 $\alpha\alpha 2\beta$ 00000
0.07	222 $\alpha 0\alpha\alpha$ 20000	0.04	222 $\alpha 0\beta\alpha$ 20000
0.05	222 $\alpha 20\alpha\alpha$ 0000	0.04	222 $\alpha\alpha\alpha\beta\beta$ 00000
0.05	222 $\alpha 02\alpha\alpha$ 0000	0.03	222 $\alpha\beta\alpha\alpha\beta$ 00000
		0.03	222 $\alpha\alpha\beta\beta\alpha$ 00000
		0.03	222 $\alpha\alpha\beta\alpha\beta$ 00000
		0.03	222 $\alpha\alpha 0\beta$ 20000

a.

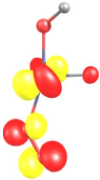
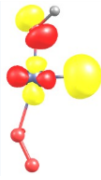
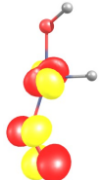
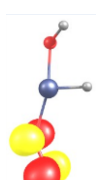
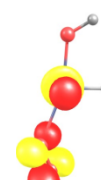
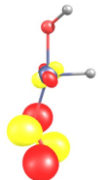
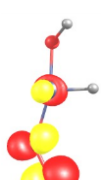
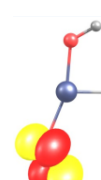
b.

Dalga fonksiyonlarına bakılarak başlangıç komplekslerinin içerdikleri beş tek elektronla kuartet Ni-kompleksi ile triplet oksijenin birleşmesinden oluştuğu görülmektedir. Oluşan $^4\mathbf{c}_1$ ve $^2\mathbf{c}_1$ yapılarının beş tek elektron içermesi, $\mathbf{D}_0 + {}^3\mathbf{O}_2$ tepkimesi ürünleri olan ve toplamda üç tek elektron içeren kuartet ve dublet spin yüzeylerinin oluşmadığını göstermektedir. Bu sonuç bizim için; ürünlerin, $\mathbf{Q}_1$ kompleksinin triplet oksijeni ile kompleksleşmesinden oluştuğunu, $\mathbf{D}_0$ kompleksinden gelen ürünlerin ise hiç oluşmadığını dolayısıyla da reaksiyonda etkin kompleksin $\mathbf{Q}_1$ olduğuna kanıt olmaktadır.

Reaksiyon koordinatında yer alan ve reaksiyonun ikinci basamağı olarak gösterilen Ni atomunun 3d orbitalinde bulunan bir elektronun oksijen atomuna transferine ait basamakta molekül orbital analizi yapıldı (Şekil 5.18). Burada orbitallerin başlangıç kompleksi orbitallerine göre daha karışık çıkmasının nedeni, $\mathbf{i}_1$ moleküllerinin daha kompakt bir yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Burada önemli olan aktif uzayda yer alan orbitallerin tüm moleküllerde aynı olmasıdır.

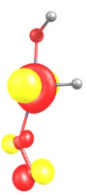
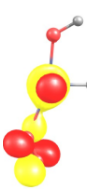
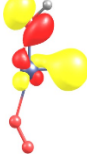
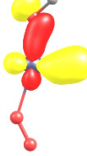
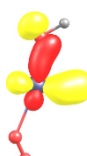
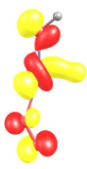
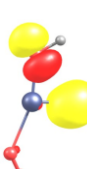
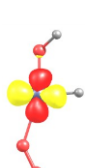
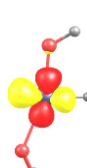
$^6\mathbf{i}_1$ yapısının doğal orbitalleri ve orbitallerin doluluk sayıları incelendiğinde beş tek elektronun $^6\mathbf{c}_1$ yapısındaki gibi benzer orbitallerde lokalize olduğu görüldü. Özellikle p_z orbital karakterinin baskın olduğu 25. orbitalin yarı dolu olması bu orbitale elektron transferinin gerçekleşmediğini gösterdi.

Dörtlü spin simetrisine sahip molekülün orbitalleri incelendiğinde tek elektronlardan birinin, π^* atomik orbital karakterindeki 27 nolu molekül orbitalde ve diğerinin de oksijen molekülü üzerinde olduğu görüldü. 26 ve 28. orbitaller birbirine korele ve toplamda iki elektronun π^* ve d_z^2 orbitallerinde olduğu görüldü. Elektron transferinin gerçekleştiğini gösteren 25. ve 29. orbitaller birlikte incelendi. 25 nolu molekül orbitalin $d_{x^2-y^2}$ karakterindeki atomik orbitali ile p_z karakterindeki atomik orbitali arasında orbitallerin loblarının aynı fazda olmasından kaynaklanan örtüşme görüldü. Orbital doluluğunun 1,72 olması nedeniyle iki elektronun neredeyse bu orbitalde olduğu görüldü. Bu orbital ile korele 29. orbitalin doluluk sayısının 0,30 olması, Ni—OH bağının kısa olması nedeniyle atomların merkezlerinin birbirine oldukça yakın olmasından kaynaklanmaktadır.

No.	6i_1	NOON	4i_1	NOON	2i_1	NOON
29		0,99		0,30		0,30
28		1,00		1,00		0,96
27		1,00		1,00		1,00

Şekil 5.18. MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde 6i_1 , 4i_1 ve 2i_1 yapılarının bazı CAS orbitalleri ve doğal orbital dolulukları

2i_1 yapısının orbitalleri incelendiğinde, kuartet molekülüne oldukça benzer sonuç elde edildi. İki molekülün orbitallerinin ve doluluklarının birbirine paralel gitmesi elektron transferinin dublet için de gerçekleştiğini göstermektedir.

No.	6i_1	NOON	4i_1	NOON	2i_1	NOON
26		1,00		1,00		1,04
25		1,01		1,72		1,71
25+29						
25-29						

Şekil 5.18. (Devam) MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde 6i_1 , 4i_1 ve 2i_1 yapılarının bazı CAS orbitalleri ve doğal orbital dolulukları

Elektron transferinin gerçekleştiğini tam olarak gösterebilmek için üzerinde çalıştığımız uzayda değişiklik yaptık. Bu iki orbitalin toplamaları ve farklarıyla oluşturduğumuz uzaylarda elektron transferinin gerçekleştiği orbitaller daha belirgin görülmektedir.

Daha detaylı analiz için moleküllerin dalga fonksiyonları incelendi (Çizelge 5.9). Kuartet molekülünün dalga fonksiyonuna en büyük katkı yapan, ağırlığı en büyük olan konfigürasyona bakıldığında 26, 27 ve 28. orbitallerde üç α elektronunun olduğu görüldü. Bununla birlikte 25. orbitalde iki elektronun olduğu ve kapalı kabuk bir yapıda olduğu buna karşılık onunla korele eden 29. orbitalin boş orbital olduğu görüldü. Katkısı 0,06 olan konfigürasyona bakıldığında ise bu durumun tam tersi bir konfigürasyonun söz konusu olduğu görüldü. Bir önceki konfigürasyonda boş olan

29. orbitalin bu konfigürasyonda tam dolu olarak görülmesi aslında orbitallerin doluluğu ile paralellik göstermektedir.

Dublet molekülünün dalga fonksiyonuna katkı yapan konfigürasyonlar birlikte değerlendirildiğinde 26, 27 ve 28. orbitallerin birer α elektronu taşıdığı görüldü. Elektron transferinin gerçekleştiği orbitallerde de 25. orbitalin her konfigürasyonda tam dolu olduğu buna karşılık 29. orbitalin de boş olduğu görüldü.

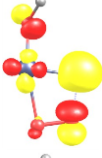
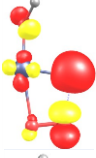
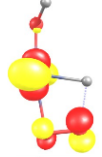
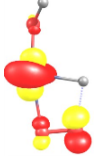
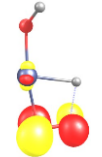
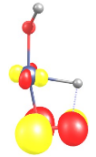
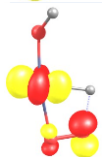
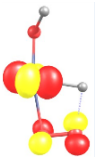
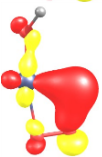
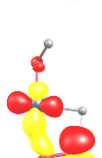
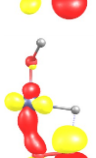
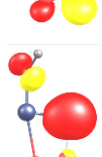
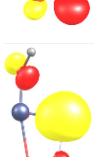
Çizelge 5.9. MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde $^4\mathbf{i}_1$ (a) ve $^2\mathbf{i}_1$ (b) yapılarının dalga fonksiyonu detayları

c^2	$^4\mathbf{i}_1$	c^2	$^2\mathbf{i}_1$
0.77	2222 $\alpha\alpha\alpha$ 00000	0.18	22222 α 000000
0.06	2220 $\alpha\alpha\alpha$ 20000	0.16	2222 $\alpha\alpha\beta$ 00000
		0.15	22220 α 200000
		0.10	2222 α 2000000
		0.10	2222 α 0200000
		0.04	222202 α 00000
		0.04	222220 α 00000
a.		b.	

Dalga fonksiyonu analizine göre başlangıç kompleksleri beş tek elektron ile $\mathbf{Q}_1$ 'e benzerken, $\mathbf{i}_1$ yapıları elektron transferi sebebiyle üç tek elektron içermeleri yönünden daha çok $\mathbf{D}_0$ kompleksinden oluşan ürünlere benzemektedir.

Daha sonra dublet ve kuartet geçiş hallerinin orbitalleri ve orbital doluluğu incelendi (Şekil 5.19). Ni merkezinden oksijen merkezine elektron transferinin gerçekleştiği oksijen atomu p_z orbitalinin beklendiği gibi tam dolu olduğu görüldü (Bkz. Ek-1 Şekil 1.4). Bununla birlikte üç tek elektrondan ikisinin Ni merkezinde (27 ve 28. orbitaller), tek elektronun ise oksijen molekülü π^* orbitallerinden birinde olduğu görüldü. Diğer π^* orbitalindeki tek elektronun ise hidrür iyonu elektronu ile bağ yaptığı 25. orbitalde görüldü. 25. orbitalde iki orbitalin fazının aynı olduğu ve bu nedenle örtüştükleri, bu orbital ile korele 29. orbitalde ise iki orbitalin fazlarının farklı olması nedeniyle de örtüşmedikleri görüldü. Bu sonuçlar hidroperoksit

oluşumu için gerekli bağ oluşumunun hangi orbitaller ve elektronlar ile gerçekleştiğini göstermektedir.

No.	⁴ TS	NOON	² TS	NOON
29		0,36		0,37
28		1,00		0,99
27		1,00		1,00
26		1,00		1,01
25		1,65		1,64
25+29				
25-29				

Şekil 5.19. MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde ⁴TS ve ²TS yapılarının bazı CAS orbitalleri ve doğal orbital dolulukları

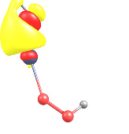
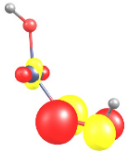
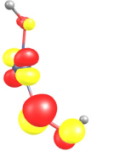
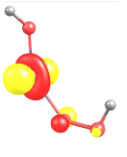
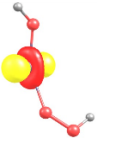
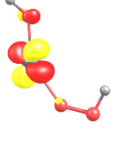
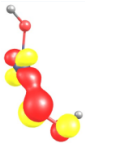
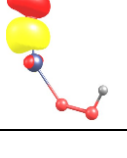
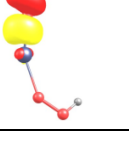
Geçiş hal yapılarının dalga fonksiyonu analizinde de bu sonuçlara uyumlu olarak tam dolu ve yarı dolu orbitaller görülmekte bununla birlikte elektronların spinleri hakkında yorum yapılamamaktadır (Çizelge 5.10).

Çizelge 5.10. MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde ^4TS (a) ve ^2TS (b) yapılarının dalga fonksiyonu detayları

c^2	^4TS	c^2	^2TS
0.67	2222 $\alpha\alpha\alpha$ 00000	0.40	2222 $\alpha\beta\alpha$ 00000
0.05	2202 $\alpha\alpha\alpha$ 20000	0.09	2222 $\alpha\alpha\beta$ 00000
0.04	22 α 2 $\alpha\alpha\beta$ 00000	0.05	222202 α 00000
		0.05	222220 α 00000
		0.03	2222 $\alpha\alpha$ 0 β 00000
		0.03	2202 $\alpha\beta\alpha$ 20000

a.

b.

No.	$^4\text{i}_2$	NOON	$^2\text{i}_2$	NOON
29		0,03		0,03
28		1,00		0,85
27		1,00		1,00
26		1,00		1,15
25		1,97		1,97

Şekil 5.20. MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde $^4\text{i}_2$ ve $^2\text{i}_2$ yapılarının bazı CAS orbitalleri ve doğal orbital dolulukları

Benzer şekilde $^4\text{i}_2$ ve $^2\text{i}_2$ yapılarının orbitalleri ve dalga fonksiyonu incelendi. Şekil 5.20 incelendiğinde her iki yapıda da 25 ve 29. orbitallerin korele ettiği görülmektedir. 25 nolu moleküler orbitali, oksijen atomunun 2p atom orbitali

karakterindedir ve bu orbital, elektron transferi sonrası tam dolu olmaktadır. Bununla birlikte üç tek elektrondan ikisinin Ni atomu üzerinde, diğerinin ise oksijen molekülü üzerinde olduğu görülmektedir. Bu dublet yapıda 26 ve 28. orbitallerin korele etmesi şeklinde görülmektedir.

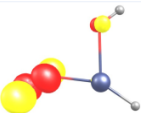
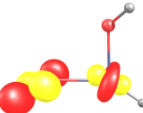
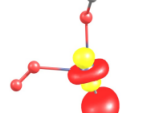
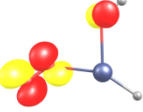
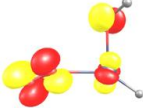
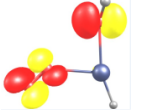
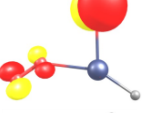
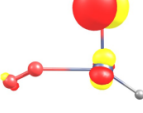
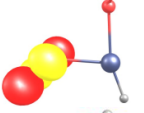
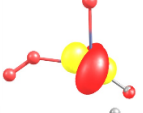
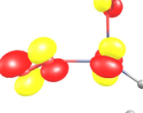
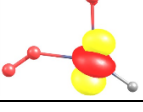
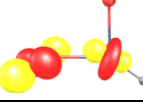
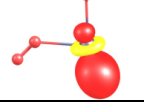
Çizelge 5.11. MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde 4i_2 (a) ve 2i_2 (b) yapılarının dalga fonksiyonu detayları

c^2	4i_2	c^2	2i_2
0.89	2222 $\alpha\alpha\alpha$ 00000	0.37	22222 α 000000
0.04	222 $\alpha\alpha\alpha$ 200000	0.29	2222 $\alpha\beta\alpha$ 00000
		0.22	22220 α 200000
a.		b.	

Çizelge 5.11 incelendiğinde kuartet yapıda toplam dalga fonksiyonuna %89 katkı yapan konfigürasyon üç tek α elektronu içermektedir. Dublet yapı için de aynı durum söz konusu olup yalnızca tek bir konfigürasyonun değil ağırlıkları birbirine yakın üç konfigürasyonun üç tek elektronla dublet yapıyı verdiği görülmektedir.

Çalışmanın bir sonraki aşamasında CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde, moleküllerin doğal orbitalleri ve orbitallerin dolulukları da incelendi.

İlk olarak başlangıç komplekslerinin molekül orbitalleri incelendi (Şekil 5.21). Bu seviyede yapılan çalışmalarda da ilk teorik seviyede elde edilen sonuçlarla uyumlu veriler elde edildi. Orbitaller ve dolulukları beklenen şekilde gözlenmiş olup dalga fonksiyonu analizinde de bu durum görülmektedir. Dalga fonksiyonuna katkı yapan konfigürasyonlar Çizelge 5.12’de verilmiş olup daha önceki analizlere benzer şekilde yorumlanmaktadır.

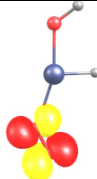
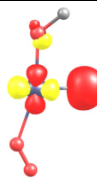
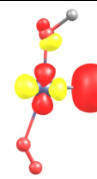
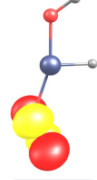
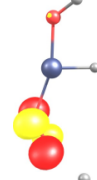
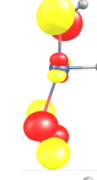
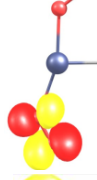
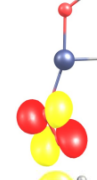
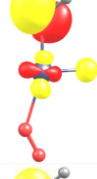
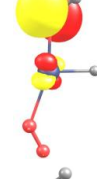
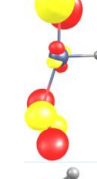
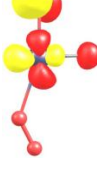
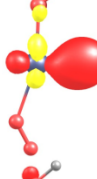
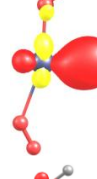
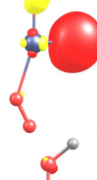
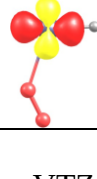
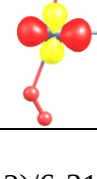
No.	6c_1	NOON	4c_1	NOON	2c_1	NOON
29		1,00		0,96		0,20
28		1,00		0,99		1,00
27		1,00		1,00		1,00
26		1,00		1,01		1,00
25		1,00		1,05		1,81

Şekil 5.21. CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde 6c_1 , 4c_1 ve 2c_1 yapılarının bazı CAS orbitalleri ve doğal orbital dolulukları

Çizelge 5.12. CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde 6c_1 (a), 4c_1 (b) ve 2c_1 (c) yapılarının dalga fonksiyonu detayları

c^2	6c_1	c^2	4c_1	c^2	2c_1
0.97	2222 $\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha$ 0000	0.24	22222 $\alpha\alpha\alpha\alpha$ 00000	0.33	222222 α 000000
a.		0.19	22220 $\alpha\alpha\alpha\alpha$ 20000	0.32	222220 α 200000
		0.19	2222 α 2 α 0 α 0000	0.15	22222 $\alpha\beta\alpha$ 00000
		0.18	2222 α 0 α 2 α 0000	0.04	22222 $\beta\alpha\alpha$ 00000
				0.04	22222 $\alpha\alpha\beta$ 00000
				0.03	222202 α 020000
				0.03	222200 α 220000
				c.	

Şekil 5.22’de ise 6i_1 , 4i_1 ve 2i_1 yapılarının bu seviyedeki doğal orbitalleri verilmiştir.

No.	6i_1	NOON	4i_1	NOON	2i_1	NOON
29		1,00		0,15		0,15
28		1,00		1,00		0,95
27		1,00		1,00		1,00
26		1,01		1,01		1,06
25		1,01		1,86		1,86
25+29						
25-29						

Şekil 5.22. CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde 6i_1 , 4i_1 ve 2i_1 yapılarının bazı CAS orbitalleri ve doğal orbital dolulukları

Çizelge 5.13'te de bu yapılara ait dalga fonksiyonu analizi verilmiştir.

Çizelge 5.13. CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde $^2\mathbf{i}_1$ (a) ve $^4\mathbf{i}_1$ (b) yapılarının dalga fonksiyonu detayları

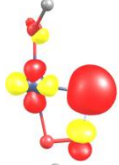
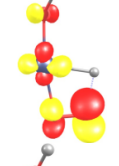
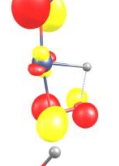
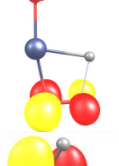
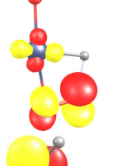
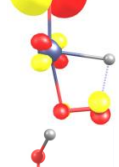
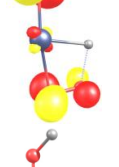
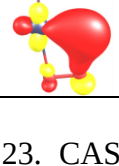
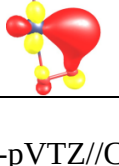
c^2	$^2\mathbf{i}_1$
0.36	222222 α 000000
0.31	222220 α 200000
0.14	22222 $\alpha\beta$ α 00000
0.05	22222 $\beta\alpha$ α 00000

a.

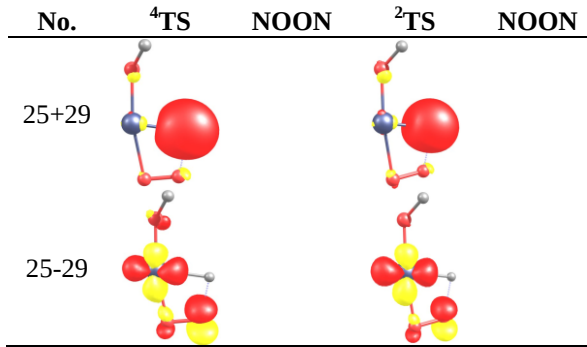
c^2	$^4\mathbf{i}_1$
0.88	22222 $\alpha\alpha\alpha$ 00000
0.06	22220 $\alpha\alpha\alpha$ 20000

b.

Şekil 5.23'te verilen dublet ve kuartet geçiş halinin doğal orbitalleri ve orbital dolulukları da önceki teorik seviyede elde edilen sonuçlara benzerlik göstermektedir.

No.	$^4\mathbf{TS}$	NOON	$^2\mathbf{TS}$	NOON
29		0,30		0,28
28		0,99		0,96
27		1,00		0,99
26		1,01		1,05
25		1,72		1,74

Şekil 5.23. CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde $^4\mathbf{TS}$ ve $^2\mathbf{TS}$ yapılarının bazı CAS orbitalleri ve doğal orbital doluluk sayıları



Şekil 5.23. (Devam) CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde ⁴TS ve ²TS yapılarının bazı CAS orbitalleri ve doğal orbital doluluk sayıları

Çizelge 5.14. CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde ⁴TS ve ²TS yapılarının dalga fonksiyonu detayları

c^2	⁴ TS	c^2	² TS
0.77	22222 $\alpha\alpha\alpha$ 00000	0.33	222222 α 000000
0.08	22220 $\alpha\alpha\alpha$ 20000	0.29	222220 α 200000
0.04	2222 $\alpha\alpha\alpha\beta$ 0000	0.11	22222 $\alpha\beta\alpha$ 00000
		0.04	22222 $\beta\alpha\alpha$ 00000
		0.04	222202 α 020000
		0.03	222200 α 220000

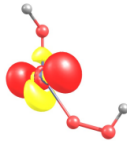
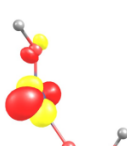
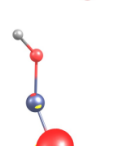
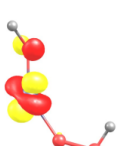
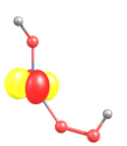
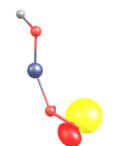
a. b.

Son olarak da **i₂** moleküllerinin CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde dalga fonksiyonu ve molekül orbital analizi yapılmıştır.

Çizelge 5.15. CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde ⁴i₂ (a) ve ²i₂ (b) yapılarının dalga fonksiyonu detayları

c^2	⁴ i ₂	c^2	² i ₂
0.94	22222 $\alpha\alpha\alpha$ 00000	0.85	222222 α 000000
0.04	222 $\alpha\alpha$ 22 α 00000	0.10	222220 α 200000

a. b.

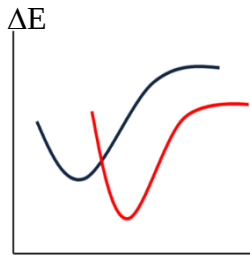
No.	$^4\mathbf{i}_2$	NOON	$^2\mathbf{i}_2$	NOON
29		0,01		0,02
28		1,00		0,24
27		1,04		1,00
26		1,04		1,77
25		1,95		1,98

Şekil 5.24. CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde $^4\mathbf{i}_2$ ve $^2\mathbf{i}_2$ yapılarının bazı CAS orbitalleri ve doğal orbital dolulukları

Molekül orbitalleri ve dalga fonksiyonu analizi, uzun zaman alan ve dikkat isteyen bir alan olmakla birlikte kimyasal açıdan bu denli kıymetli fikirler vermesi nedeniyle oldukça önemlidir. Başlangıç komplekslerinden geçiş hali öncesi moleküllerinin oluşumuna kadar geçen sürecin ayrıntılı incelenmesi mümkün olmasaydı bu iki yapı arasında elektron transferinin gerçekleştiğini ve bu transfer sonrası hidroperoksit oluşumu için bir geçiş halinin var olduğunu görmemiz mümkün olmazdı. Bunun yanı sıra $\mathbf{D}_0$ reaktantının reaksiyonda etkin olmadığı daha önce tek referanslı metotlarla yapılan hesaplamalarda elde edilmiş sonuç olsa da sistem için uygun olduğunu vurguladığımız çok referanslı metotlarla daha güvenilir sonuçlar elde edilmiştir ve oluşan ürünlerin molekül orbital analizinde reaktantlardan hangisinin reaktif olduğu ispatlanmıştır.

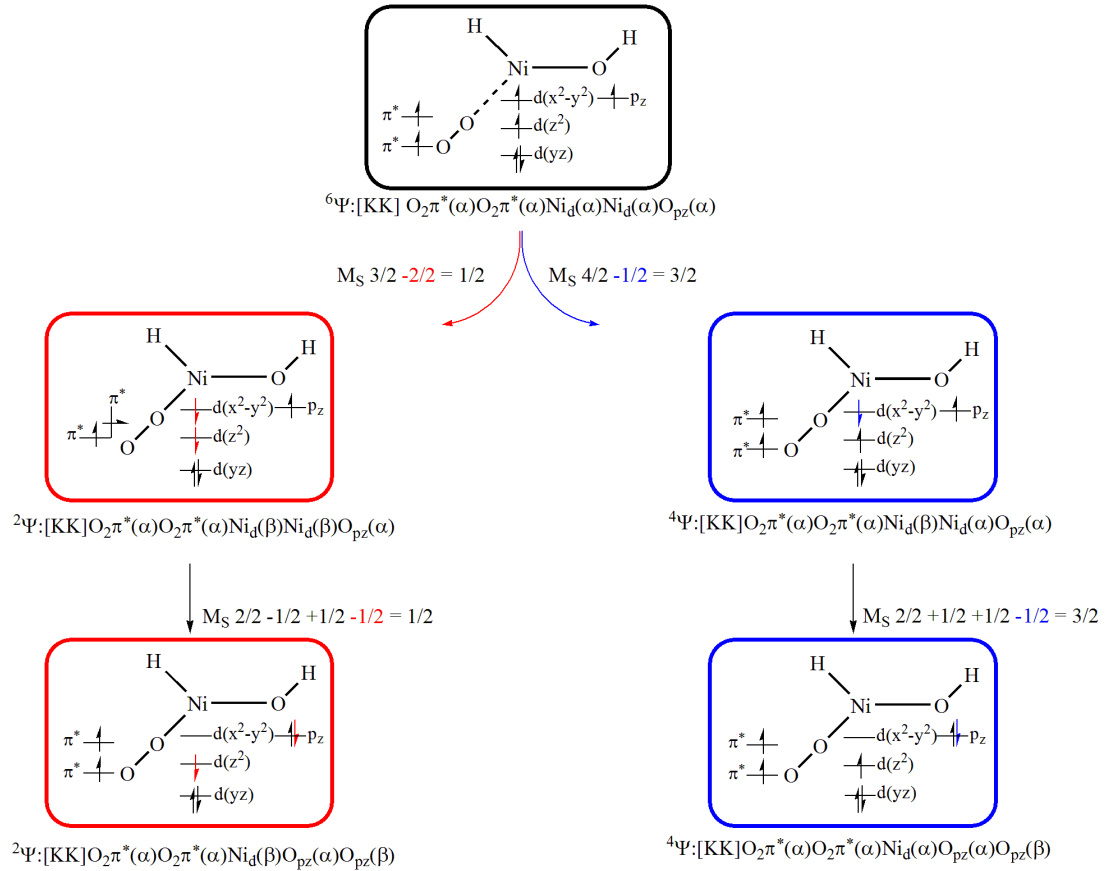
5.6. Kesişimler

Keşisim noktası, farklı iki spin simetrisine sahip enerjetik olarak birbirine yakın moleküllerin potansiyel enerji yüzeylerinin kesiştiği en düşük enerjili noktadır (Şekil 5.25). Kesişim noktası, adyabatik yüzeylerin birbirine dönüşümünün gerçekleşebileceği noktadır [44,64]. Kesişen iki spin yüzeyinin birbirine dönüşüm hızı da SOCC ile orantılıdır. Bu da Bölüm 5.7’de incelenmiştir.



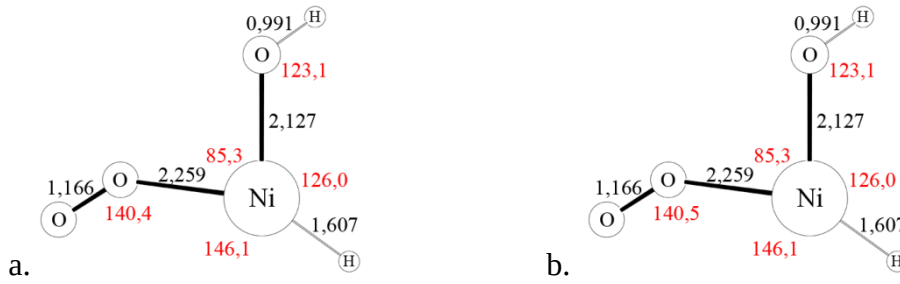
Şekil 5.25. İki farklı spin simetrisine sahip moleküllerin potansiyel enerji yüzeyleri

Enerji profilleri detaylı incelendiğinde üç ayrı spin yüzeyindeki başlangıç komplekslerinin enerjetik olarak birbirine yakın olması nedeniyle bu spin yüzeyleri arasında bir kesişim olabileceği düşünülmüştür. Şekil 5.26’da kesişim noktasında altılı spin yüzeyinden dörtlü ve ikili spin yüzeyine dönüşümünün bir örneği verilmiştir. Altılı spin yüzeyinde Ni merkezi tek elektronlarından ikisinin β yönlenmesiyle ikili spin hali, birinin β yönlenmesi ile de dörtlü spin hali oluşturulabilmektedir. Şeklin ilk kısmında dörtlü ve ikili spin halindeki başlangıç komplekslerinin altılı spin yüzeyine nasıl dönüştüğü gösterilmektedir. Aynı şeklin ikinci aşamasında ise Ni merkezi $d_{x^2-y^2}$ orbitalinden oksijen atomu p_z orbitaline elektron transferinin gerçekleştiği i_1 moleküllerinin oluşumu gösterilmektedir.



Şekil 5.26. Altılı spin yüzeyinin dörtlü ve ikili spin yüzeyine muhtemel dönüşümü (Kapalı kabuklar KK ile gösterilmiştir.)

Altılı spin halindeki molekülün iki farklı spin simetrisine sahip moleküllere muhtemel dönüşümü göz önüne alınarak enerji bakımından birbirine yakın başlangıç kompleksleri arasında CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde kesişim noktası arandı. ${}^6\mathbf{c}_1$ ve ${}^4\mathbf{c}_1$ molekülleri için kesişim noktası altılı spin yüzeyine en yakın geometride ve neredeyse aynı enerjide bulundu (enerji değerleri virgülden sonra yedinci basamakta farklılık göstermektedir (Şekil 5.27). Kesişim noktasının bu seviyede bağlı enerjisi reaktantlardan -9,5 kcal/mol daha aşağıda bulundu. Pertürbasyon düzeltilmesi ile bu enerji -9,7 kcal/mol daha aşağıda bulundu.



Şekil 5.27. MEX (a) ve 6c_1 (b) yapılarının bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°)

Benzer şekilde CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde ikinci bir kesişim noktası 6c_1 ve 2c_1 molekülleri arasında arandı. Hesaplamalarda iki spin halinin PES'lerinin kesişmediği görüldü. Bu, Şekil 5.26'da mavi ile gösterilen kısımdaki altılı spin halinden ikili spin haline dönüşümün olmayacağını göstermektedir.

Enerjetik olarak birbirine çok yakın i_1 kuartet ve dublet yapılarının öncesi ve sonrasında da yapılan kesişim noktası hesabından bir sonuç elde edilememiştir. Halbuki bu yapıların enerjileri ve reaksiyon koordinatındaki yerleri incelendiğinde geçiş hallerinin oluşumu için böyle bir kesişim noktasının mutlaka olması gerektiği görülmektedir. Hesaplamalarda bu sonucun bulunamaması metodolojik sorunlardan kaynaklanmaktadır.

5.7. Spin Orbital Eşleşme Sabiti

Adyabatik yüzeylerin spin-orbit eşleşmesi hesabı [67-70], Eş. 5.3'te verilen Pauli-Bret denkleminde göre yapılmaktadır. Burada SOCC, $\langle {}^{2S+1}\Psi_i | \hat{H}_{so} | {}^{2S'} + {}^1\Psi_j \rangle$ matris elemanı [44] olarak tanımlanmıştır. SOCC, farklı iki spin yüzeyinin birbirine dönüşme ihtimali hakkında bilgi verir. İki spin yüzeyinin dalga fonksiyonları ne kadar birbirine benzerse bu iki yüzeyin birbirine dönüşme ihtimali dolayısıyla da SOCC o kadar büyük olur. Çekirdek yükü ile SOCC arasında bir orantı olduğu göz önüne alındığında özellikle geçiş metal komplekslerinin var olduğu sistemlerde SOCC'in değerinin büyük olması beklenen bir sonuçtur. Nitekim SOCC'in bu tür sistemler için daha önce [44] 100 cm^{-1} den daha büyük olduğu belirtilmiştir.

$$\widehat{H}_{so} = \frac{\Omega^2}{2} \left\{ \sum_{i=1}^{N_{el}} \sum_{\alpha=1}^{N_{atom}} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{\alpha}|^3} [(\vec{r}_i - \vec{r}_{\alpha}) \times \vec{p}_i] \cdot \vec{s}_i - \sum_{i=1}^{N_{el}} \sum_{j \neq i}^{N_{el}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} [(\vec{r}_i - \vec{r}_{\alpha}) \times \vec{p}_i] \cdot [\vec{s}_i + 2\vec{s}_j] \right\} \quad (5.3)$$

Bu çalışmada bütün SOC hesapları CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde yapılmıştır. Bölüm 5.6’da bahsedilen hususlar göz önüne alınarak öncelikle $^6\mathbf{c}_1$ ve $^4\mathbf{c}_1$ ’in kesişim noktasında birbirine dönüşüm ihtimalleri incelenmiştir. Bölüm 5.6’daki Şekil 5.27 yeniden incelendiğinde altılı spin yüzeyinden dörtlü spin yüzeyine geçmek için Ni atomu α elektronlarından birinin β yönlenmesi gerektiği görülmektedir. Geçiş metallerinde de elektronların spin değiştirmesi kolay olduğundan sistem için SOCC’nin büyük bir değer olacağı ön görülmüştür. MEX geometrisi kullanılarak altılı ve dörtlü spin hallerinde iki ayrı şekilde yapılan hesaplamalarda her ikisi için de SOCC $0,55 \text{ cm}^{-1}$ ile oldukça düşük bulunmuştur. Eşleşme sabitinin bu denli düşük çıkması ilk başta şaşırtıcıdır. Ancak; bilinmektedir ki altılı hal için elektronik konfigürasyon neredeyse %100 $\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha$ iken kuartet halde sistemin dalga fonksiyonuna katkı yapan konfigürasyon sayısı çok daha fazladır. Kuartet sisteminde Ni elektronlarının β yönleneceği gibi oksijen molekülü elektronları da β yönlenebilir. Sonuç olarak, kuartetin toplam dalga fonksiyonuna bu konfigürasyonların hepsinin katkısı bulunmaktadır. Bu durum oksijen atomlarının da spin-orbit eşleşmesinde hesaba katıldığı anlamına gelmektedir. Bu da SOCC’nin neden bu kadar düşük olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, altılı ve dörtlü spin yüzeyinin bir kesişim noktası olmasına rağmen birbirine dönüşmesi ihtimali düşüktür. Kuartet spin simetrisindeki başlangıç kompleksinin ancak dördüncü uyarılmış hali ile temel hal altılı spin halinin SOCC’nin yaklaşık 65 cm^{-1} spin-orbit eşleşme sabitine sahip olduğu aynı hesaplamalarda görüldü. Ancak bu dönüşüm de uyarılmış hallerin yüksek enerjili olması nedeniyle enerjetik olarak mümkün görülmemektedir. Bu da bize, reaksiyon koordinatında yer alan dörtlü spin simetrisine sahip başlangıç kompleksinin altılı spin yüzeyinin dönüşümünden oluşmadığını, $\mathbf{Q}_1$ reaktantı ile triplet oksijenin birleşmesiyle oluştuğuna kanıt olmaktadır.

Bir diğ er spin-orbit hesabı 4c_1 ve 2c_1 'in yapıları arasında yapılmıştır. Bir kesişim noktası olmadan kuartet ve dublet geometrisinde yapılan hesapta ise SOCC yaklaşık $0,17 \text{ cm}^{-1}$ bulundu. Bu değer, yukarıda bahsedilenlere benzer sebeplerden dolayı iki spin yüzeyinde dönüşümün yine gerçekleşmeyeceğini göstermiştir.

Geçiş hali öncesi dublet ve kuartet molekülleri arasında kesişim noktası olmadan yapılan SOC hesaplarında ise SOCC $3,65 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer de, iki spin yüzeyinin birbirine dönüşmesi ihtimalinin düşük olduğunu göstermektedir.

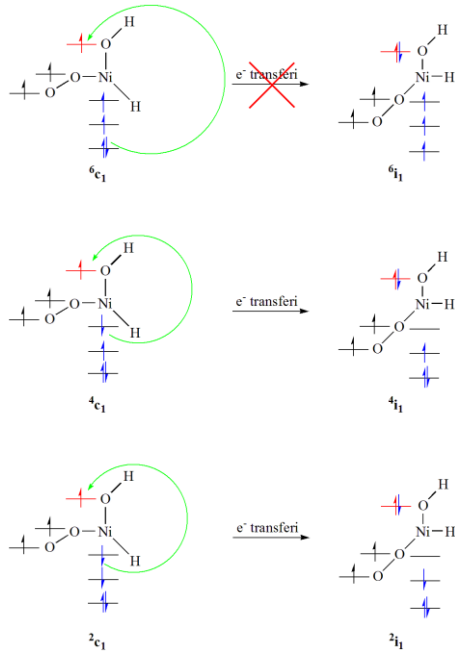
Özetle, 6c_1 ve 4c_1 yapılarının PES'leri arasında neredeyse 6c_1 geometrisi üzerinde kesişim noktası bulunmuştur. Ancak bir kesişim olmasına rağmen yukarıda bahsedilen sebeplerden ötürü iki spin yüzeyi arasında bir dönüşüm gerçekleşmemektedir. Ayrıca diğer yapılar arasındaki SOC hesaplarında da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada triplet oksijen molekülünün $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+$ kompleksi ile aktivasyon mekanizması kuantum kimyasal yöntemlerle çalışılmıştır.

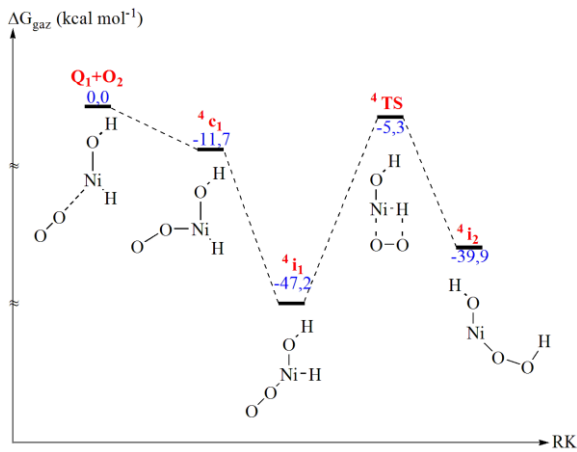
Çalışmamızda oksijen aktivasyonu mekanizmasının ilk basamağı olan reaktantlardan hidroperoksit oluşumuna kadar geçen süreç aydınlatılmaya çalışılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında tüm yapılar, CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde optimize edilmiştir. Daha sonra optimize geometriler üzerinde, iki farklı teorik seviyede moleküllerin bağli enerjileri hesaplanmıştır.

CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde optimize moleküller incelendiğinde, reaksiyonun ilk basamağında reaktantların kompleksleşmesinden üç farklı spin yüzeyinin ($^6\text{C}_1$, $^4\text{C}_1$, $^2\text{C}_1$) oluştuğı görülmüştür. Reaksiyonun ikinci basamağında, başlangıç komplekslerinde molekül içi elektron transferi ile Ni atomu *d* elektronlarından birinin, hidroksil ligandı radikalik oksijenine geçtiğı gözlemlenmiştir (Şekil 6.1). Molekül içi elektron transferi ile oluşan bu yeni ara ürün, literatürde yer alan DFT çalışmalarında var olmayıp bu araştırma çerçevesinde bulunmuştur. Bu yeni yapının önemi, hidroperoksit ara ürününün bu yeni yapının geçiş halinden oluşmasıdır. Şekil 6.1 incelendiğinde, normalde, elektron transferinin triplet oksijenine gerçekleşmesi beklenirken Ni atomu üzerindeki elektronun, hidroksil ligandı oksijenine geçmesi oldukça şaşırtıcıdır. Bu sonuç, redoks aktif ligandın varlığı sayesinde molekül içinde yeni bir düzenlenme olduğunu göstermektedir. Bu düzenlenmenin, dörtlü ve ikili spin yüzeyinde gerçekleşirken spin uyumsuzluğu nedeniyle altılı spin yüzeyinde gerçekleşmediğı her iki teorik seviyede hem enerji profillerinde hem de molekül orbital ve dalga fonksiyonu analizinde görülmüştür. Bu da hidroperoksit oluşumunda ikili ve dörtlü spin yüzeylerinin etkin olduğunu göstermiştir.



Şekil 6.1. c_1 yapısından molekül içi elektron transferi ile i_1 yapısı oluşumu

MCQDPT2(11,12)//CAS(11,12)/6-31G(d) ve CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyelerinde elde edilen enerji değerlerine göre çizilen enerji profilleri birlikte incelendiğinde, hidroperoksit oluşumunun, 4TS 'nin uygun enerjetik bariyere sahip olması sebebiyle kuartet spin yüzeyi üzerinden gerçekleştiği görüldü (Şekil 6.2). 2TS 'nin ise enerjisinin yüksek olması nedeniyle bu tepkimeyi gerçekleştiremeyeceği görülmüştür.



Şekil 6.2. MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde kuartet hidroperoksitin oluşumu

Çalışmanın bir sonraki aşamasında tüm yapıların molekül orbital ve dalga fonksiyonu analizi yapılmıştır. Reaktantların kompleksleşme basamağında oluşan başlangıç komplekslerinin elektronik yapıları incelendiğinde, üç farklı spin yüzeyine sahip c_1 molekülünün beş eşleşmemiş elektron taşıdığı gözlemlenmiştir. Bu da reaksiyonda etkin olan spin yüzeylerinin $Q_1 + {}^3O_2$ ile oluştuğunu, yani D_0 kompleksinin oksijen ile birleşme ürünlerinin hiç oluşmadığını göstermiştir. Bu sonuç, D_0 kompleksinin var olmadığına kanıttır. Bununla birlikte, molekül orbital analizi ile, reaksiyon sırasındaki molekül içi elektron transferi ile oluşan i_1 molekülü üç tek elektron ile D_0 kompleksi ürünlerine benzemektedir ve hidroperoksit oluşumunun bu üç tek elektronlu yapıdan gerçekleştiği görülmüştür.

Çalışmanın son aşamasında ise, MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)// CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde enerjetik olarak birbirine yakın spin yüzeylerinin PES'leri arasında bir kesişim noktası olup olmadığını öğrenmek için MEX hesabı yapılmıştır. Yalnızca 6c_1 ve 4c_1 yapılarının PES'leri arasında neredeyse 6c_1 molekülü üzerinde bir kesişim noktası bulunmuştur. Daha sonra, bu kesişim noktasında spin yüzeylerinin birbirine dönüşüp dönüşmeyeceği hakkında fikir vermesi açısından SOC hesapları yapılmıştır. $0,55 \text{ cm}^{-1}$ değeri ile SOCC'nin çok düşük bulunması bu dönüşümün gerçekleşmeyeceğini göstermiştir. Bu sonuç, altılı spin yüzeyinin kuartet spin yüzeyine dönüşmeyeceğini, reaksiyon ortamında var olan ve hidroperoksit oluşumunu gerçekleştiren kuartetin ise reaktantların kompleksleşme basamağında oluşan kuartet olduğunu göstermiştir.

Bu sonuçlar doğrultusunda, sonraki çalışmalarda, metan aktivasyonunda da reaktivite gösteren $[Ni(H)(OH)]^+$ kompleksinin reaksiyondaki etkinliği benzer şekilde incelenebilir. Oksijen aktivasyonunda radikalik ligandının reaksiyondaki önemi doğrultusunda ve sonuçları ışığında metan aktivasyonu için de benzer mekanizmalar önerilebilir, yorumlar yapılabilir. Ayrıca, redoks aktif ligandın reaksiyondaki etkinliği göz önüne alınarak farklı geçiş metal kompleksleri ve farklı redoks aktif ligandlarla çalışılabilir. Diğer redoks aktif ligandların da oksijen aktivasyonu mekanizmasında benzer etkinliğe sahip olup olmayacağı araştırılabilir.

KAYNAKLAR

1. Arakawa, H., Aresta, M., Armor, J. N., Barteau, M. A., Beckman, E. J., Bell, A. T., Bercaw, J. E., Creutz, C., Dinjus, E., Dixon, D. A., Domen, K., DuBois, D. L., Eckert, J., Fujita, E., Gibson, D. H., Goddard, W. A., Goodman, D. W., Keller, J., Kubas, G. J., Kung, H. H., Lyons, J. E., Manzer, L. E., Marks, T. J., Morokuma, K., Nicholas, K. M., Periana, R., Que, L., Rostrup-Nielson, J., Sachtler, W. M. H., Schmidt, L. D., Sen, A., Somorjai, G. A., Stair, P. C., Stults, B. R., Tumas, W., "Catalysis Research of Relevance to Carbon Management: Progress, Challenges and Opportunities", **Chem. Rev.**, 101 (4): 953-996 (2001)
2. Yao, S., Driess, M., "Lessons from Isolable Nickel(I) Precursor Complexes for Small Molecule Activation", **Accounts of Chemical Research**, 45 (2): 276-287 (2012)
3. Schlangen, M., Schwarz, H., "Thermal Activation of Methane by Group 10 Metal Hydrides MH^+ : The Same and Not the Same", **Angewandte Chemie International Edition**, 46 (29): 5614-5617 (2007)
4. Schröder, D., Schwarz, H., "Gas-phase activation of methane by ligated transition-metal cations", **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 105 (47): 18114-18119 (2008)
5. Bozovic, A., Feil, S., Koyanagi, G. K., Viggiano, A. A., Zhang, X., Schlangen, M., Schwarz, H., Bohme, D. K., "Conversion of Methane to Methanol: Nickel, Palladium, and Platinum (d^9) Cations as Catalysts for the Oxidation of Methane by Ozone at Room Temperature", **A European Journal/Chemistry**, 16 (38): 11605-11610 (2010)
6. Yang, X., Baik, M.-H., "The Mechanism of Water Oxidation Catalysis Promoted by $[tpyRu(IV)=O]^2L^{3+}$: A Computational Study", **Journal of the American Chemical Society**, 130 (48): 16231-16240 (2008)
7. Lebeau, E. L., Adeyemi, S. A., Meyer, T. J., "Water Oxidation by $[(tpy)(H_2O)_2RuIIIRuII(H_2O)_2(tpy)]^{4+}$ ", **Inorganic Chemistry**, 37 (25): 6476-6484 (1998)
8. Nakao, Y., Hirao, K., Taketsugu, T., "Theoretical Study of the Water Activation by a Cobalt Cation: Ab Initio Multireference Theory Versus Density Functional Theory", **Journal of Chemical Physics**, 114 (12): 5216-5223 (2001)
9. Yang, X., Baik, M.-H., "Electronic Structure of the Water-Oxidation Catalyst $[(bpy)_2(OH_x)RuORu(OH_y)(bpy)_2]_z^+$: Weak Coupling between the Metal Centers Is Preferred over Strong Coupling", **Journal of the American Chemical Society**, 126 (41): 13222-13223 (2004)

10. Katayev, E. A., Severin, K., Scopelliti, R., Ustynyuk, Y. A., “Dioxygen activation by diiminodipyrromethane complexes of Ni, Pd, and Pt”, ***Inorg. Chem.***, 46 (14): 5465-5467 (2007)
11. Nakatani, N., Nakao, Y., Sato, H., Sakaki, S., “Theoretical Study of Dioxygen Binding Process in Iron(III) Catechol Dioxygenase: "Oxygen Activation" vs "Substrate Activation"”, ***The Journal of Physical Chemistry B***, 113 (14): 4826-4836 (2009)
12. Ren, X., Xiao, C., Wang, H., “DFT study on activation of carbon dioxide by (tBuArN)₃M≡N (M=Nb,V,Ta): the electronic structure and activity”, ***Dalton Transactions***, 40 (14): 3576-3583 (2011)
13. Pavlov, M., Siegbahn, P. E. M., Blomberg, M. R. A., Crabtree, R. H., “Mechanism of H-H activation by nickel-iron hydrogenase”, ***Journal of the American Chemical Society***, 120 (3) 548-555 (1998)
14. Folga, E., Ziegler, T., “A Theoretical-Study on the Activation of Hydrogen Hydrogen and Hydrogen Alkyl Bonds by Electron-Poor Early Transition-Metals”, ***Canadian Journal of Chemistry***, 70 (2): 333-342 (1992)
15. Gherman, B. F., Baik, M. H., Lippard, S. J., Friesner, R. A., “Dioxygen Activation in Methane Monooxygenase: A Theoretical Study”, ***Journal of the American Chemical Society***, 126 (9): 2978-2990 (2004)
16. Rinaldo, D., Philipp, D. M., Lippard, S. J., Friesner, R. A., “Intermediates in Dioxygen Activation by Methane Monooxygenase: A QM/MM Study”, ***Journal of the American Chemical Society***, 129 (11): 3135-3147 (2007)
17. Kopp, D. A., Lippard, S. J., “Soluble methane monooxygenase: activation of dioxygen and methane”, ***Current Opinion in Chemical Biology***, 6 (5): 568-576 (2002)
18. Tinberg, C. E., Lippard, S. J., “Revisiting the Mechanism of Dioxygen Activation in Soluble Methane Monooxygenase from *M. capsulatus* (Bath): Evidence for a Multi-Step, Proton-Dependent Reaction Pathway”, ***Biochemistry***, 48 (51): 12145-12158 (2009)
19. Chen, H., Cho, K. B., Lai, W., Nam, W., Shaik, S., “Dioxygen Activation by a Non-Heme Iron(II) Complex: Theoretical Study toward Understanding Ferric-Superoxo Complexes”, ***Journal of Chemical Theory and Computation***, 8 (3): 915-926 (2012)
20. Paul, N. D., Kraemer, T., McGrady, J. E., Goswami, S., “Dioxygen activation by mixed-valent dirhodium complexes of redox non-innocent azoaromatic ligands”, ***Chemical Communications***, 46: 71124-71126 (2010)

21. Matsui, T., Iwasaki, M., Sugiyama, R., Unno, M., Ikeda-Saito, M., “Dioxygen Activation for the Self-Degradation of Heme: Reaction Mechanism and Regulation of Heme Oxygenase”, *Inorganic Chemistry*, 49 (8): 3602-3609 (2010)
22. Santiago, A., Jordi, C., “How High the Spin? Allowed and Forbidden Spin States in Transition-Metal Chemistry”, *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (19): 3012-3020 (2006)
23. Schröder, D., Schwarz, H., “C-H and C-C Bond Activation by Bare Transition-Metal Oxide Cations in the Gas-Phase”, *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 34 (18): 1973-1995 (1995)
24. Wieghardt, K., Schmidt, W., Herrmann, W., Kueppers, H. J., “Redox potentials of bis(1,4,7-triazacyclononane) complexes of some first transition series metals(II,III). Preparation of bis(1,4,7-triazacyclononane)nickel(III) perchlorate”, *Inorganic Chemistry*, 22 (20): 2953-2956 (1983)
25. Wieghardt, K., Kleine-Boymann, M., Nuber, B., Weiss, J., Zsolnai, L., Huttner, G., “Macrocyclic complexes of lead(II): crystal structures of $\text{LPb}(\text{ClO}_4)_2$ and $\text{LPb}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{L} = 1,4,7\text{-triazacyclononane}$)”, *Inorganic Chemistry*, 25 (10): 1650-1657 (1986)
26. Wieghardt, K., Walz, W., Nuber, B., Weiss, J., Ozarowski, A., Stratemeier, H., Reinen, D., “Crystal structure of bis[bis(1,4,7-triazacyclononane)nickel(III)] dithionate heptahydrate and its single-crystal EPR spectrum”, *Inorganic Chemistry*, 25 (10): 1650-1654 (1986)
27. Chaudhuri, P., Verani, C. N., Bill, E., Bothe, E., Weyhermueller, T., Wieghardt, K., “Electronic Structure of Bis(o-iminobenzosemiquinonato)metal Complexes (Cu, Ni, Pd). The Art of Establishing Physical Oxidation States in Transition-Metal Complexes Containing Radical Ligands”, *Journal of the American Chemical Society*, 123 (10): 2213-2223 (2001)
28. Ringenberg, M. R., Kokatam, S. L., Heiden, Z. M., Rauchfuss, T. B., “Redox-Switched Oxidation of Dihydrogen Using a Non-Innocent Ligand”, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (3): 788-789 (2008)
29. Manuel, T. D., Rohde, J.-U., “Reaction of a Redox-Active Ligand Complex of Nickel with Dioxygen Probes Ligand-Radical Character”, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (43): 15582-15583 (2009)
30. Chaudhuri, P., Wieghardt, K., “The chemistry of 1,4,7-triazacyclononane and related tridentate macrocyclic compounds”, *Progress in Inorganic Chemistry*, 35: 329-436 (1987)

31. Theopold, K., "Dioxygen Activation by Organometallics of Early Transition Metals Organometallic Oxidation Catalysis", *Topics in Organometallic Chemistry*, 22: 17-37 (2007)
32. Suzuki, M., "Ligand Effects on Dioxygen Activation by Copper and Nickel Complexes: Reactivity and Intermediates", *Accounts of Chemical Research*, 40 (7): 609-607 (2007)
33. Kieber-Emmons, M. T., Riordan, C. G., "Dioxygen Activation at Monovalent Nickel", *Accounts of Chemical Research*, 40 (7): 618-625 (2007)
34. Schlangen, M., Schröder, D., Schwarz, H., "Pronounced Ligand Effects and the Role of Formal Oxidation States in the Nickel-Mediated Thermal Activation of Methane", *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (10): 1641-1644 (2007)
35. Schlangen, M., Schwarz, H., "Insertion of Molecular Oxygen in Transition-Metal Hydride Bonds, Oxygen-Bond Activation, and Unimolecular Dissociation of Metal Hydroperoxide Intermediates. Short Communication", *Helvetica Chimica Acta*, 91 (3): 379-386 (2008)
36. Zhang, X., Schlangen, M., Baik, M. -H., Dede, Y., Schwarz, H., "DFT Studies on the Thermal Activation of Molecular Oxygen by Bare $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+$ ", *Helvetica Chimica Acta*, 92 (1): 151-164 (2009)
37. Roos, B. O., "The Complete Active Space Self-Consistent Field Method and its Applications in Electronic Structure Calculations", *Advances in Chemical Physics*, 69, Lawley K. P., **Wiley & Sons**, Chichester, 399-445 (1987)
38. Roos, B. O., Taylor, P. R., Siegbahn, P. E. M., "A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach", *Chemical Physics*, 48 (2), 157-173 (1980)
39. Zamaraev, K., "Chemical physics and catalysis", *Pure and Applied Chemistry*, 69 (4): 865-876 (1997)
40. Niu, S., Hall, M. B., "Theoretical Studies on Reactions of Transition-Metal Complexes", *Chem. Rev.*, 100 (2): 353-406 (2000)
41. Schlangen, M., Schwarz, H., "Ligand and electronic-structure effects in metal-mediated gas-phase activation of methane: A cold approach to a hot problem", *Dalton Transactions*, (46): 10155-10165 (2009)
42. Schlangen, M., Schwarz, H., "Metal-dependent alternative activation of O-H and C-H bonds of methanol: on the formation and structure of "bare" $[\text{M}, \text{C}, \text{H}_3, \text{O}]^+$ complexes (M = Fe, Co, Ni) in the gas phase", *Chemical Communications*, 46 (11): 1878-1880 (2010)

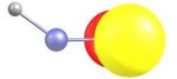
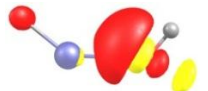
43. Irigoras, A., Elizalde, O., Silanes, I., Fowler, J. E. Ugalde, J. M., “Reactivity of $\text{Co}^+(\text{}^3\text{F}, \text{}^5\text{F})$, $\text{Ni}^+(\text{}^2\text{D}, \text{}^4\text{F})$, and $\text{Cu}^+(\text{}^1\text{S}, \text{}^3\text{D})$: Reaction of Co^+ , Ni^+ and Cu^+ with Water”, *Journal of the American Chemical Society*, 122 (1):114-122 (1999)
44. Dede, Y., Zhang, X., Schlangen, M., Schwarz, H., Baik, M.-H., “A Redox Non-Innocent Ligand Controls the Life Time of a Reactive Quartet Excited State - An MCSCF Study of $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+$ ”, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (35): 12634-12642 (2009)
45. Van Der Veen, R. M., Cannizzo, A., Van Mourik, F., Vicek, A., Chergui, M., “Vibrational Relaxation and Intersystem Crossing of Binuclear Metal Complexes in Solution”, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2): 305-315 (2011)
46. Lakuntza, O., Matxain, J. M., Ugalde, J. M., “Quantum Chemical Study of the Reaction between Ni^+ and H_2S ”, *ChemPhysChem*, 11 (14): 3172-3178 (2010)
47. Orio, M., Pantazis, D., Neese, F., “Density functional theory”, *Photosynthesis Research*, 102 (2-3): 443-453 (2009)
48. Parr, R. G., Yang, W., “Density-functional Theory of Atoms and Molecules”, *Oxford University Press* (1994)
49. Grimme, S., Waletzke, M., “A combination of Kohn-Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods”, *Journal of Chemical Physics*, 111 (13): 5645-5655 (1999)
50. Shamasundar, K. R., Knizia, G., Werner, H.-J., “A new internally contracted multi-reference configuration interaction method”, *Journal of Chemical Physics*, 135 (5): 054101/1-054101/17 (2011)
51. Schmidt, M. W., Gordon, M. S., “The Construction And Interpretation Of MCSCF Wavefunctions”, *Annual Review of Physical Chemistry*, 49: 233-266 (1998)
52. Nakano, H., “Quasidegenerate perturbation theory with multiconfigurational self-consistent-field reference functions”, *Journal of Chemical Physics*, 99 (10): 7983-7992 (1993)
53. Witek, H. A., Choe, Y.-K., Finley, J. P., Hirao, K., “Intruder state avoidance multireference Moller-Plesset Perturbation Theory”, *Journal of Computational Chemistry*, 23 (10): 957-965 (2002)
54. Hirao, K., “Multireference Moller-Plesset Method”, *Chemical Physics Letters*, 190 (3-4): 374-380 (1992)

55. Andersson, K., Malmqvist, P. A., Roos, B. O., Sadlej, A. J., Wolinski, K., “2nd-Order Perturbation-Theory with a CASSCF Reference Function”, ***Journal of Physical Chemistry***, 94 (14): 5483-5488 (1990)
56. Andersson, K., Malmqvist, P. A., Roos, B. O., “2nd-Order Perturbation-Theory with a Complete Active Space Self-Consistent Field Reference Function”, ***Journal of Chemical Physics***, 96 (2): 1218-1226 (1992)
57. Robb, M. A., Bernardi, F., Olivucci, M., “Conical intersections as a mechanistic feature of organic photochemistry”, ***Pure and Applied Chemistry***, 67 (5): 783-789 (1995)
58. Bearpark, M. J., Robb, M. A., Schlegel, H. B., “A Direct Method for The Location of The Lowest Energy Point on a Potential Surface Crossing”, ***Chemical Physics Letters***, 223 (3): 269-274 (1994)
59. Ragazos, I. N., Robb, M. A., Bernardi, F., Olivucci, M., “Optimization and characterization of the lowest-energy point on a conical intersection using an MC-SCF Lagrangian”, ***Chemical Physics Letters***, 197 (3): 217-223 (1992)
60. Szabo, A., Ostlund, N. S., “Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, 1st Ed. Revised”, ***McGraw-Hill***, New York, (1989)
61. Lowe, J. P., Peterson, K., “Quantum Chemistry, Third Edition”, ***Elsevier Academic Press; 3 edition***, 138-144 (2005)
62. Schmidt, M. W., Baldridge, K. K., Boatz, J. A., Elbert, S. T., Gordon, M. S., Jensen, J. H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K. A., Su, S., Windus, T. L., Dupuis, M., Montgomery, J. A. Jr, “General atomic and molecular electronic structure system”, ***Journal of Computational Chemistry***, 14 (11): 1347-1363 (1993)
63. Werner, H. J.; Knowles, P. J.; Lindh, R.; Schuetz, M., and others (see <http://www.molpro.net>). MOLPRO, version 2006.1, a package of ab initio programs.
64. Koga, N., Morokuma, K., “Determination of the lowest energy point on the crossing seam between two potential surfaces using the energy gradient”, ***Chemical Physics Letters***, 119 (5): 371-374 (1985)
65. Dacre, P. D., McWeeny, R., “The Interaction of Two Electronic Systems at Short and Medium Range”, ***Proc. R. Soc. Lond. A***, 317 (1530): 435-454 (1970)
66. McWeeny, R. “Spins in Chemistry”, ***Dover Publications***, (1970)

67. Furlani, T. R., King, H. F., “Theory of spin-orbit coupling. Application to singlet—triplet interaction in the trimethylene biradical”, ***Journal of Chemical Physics***, 82 (12): 5577-5583 (1985)
68. Carlacchi, L., Doubleday, C., Furlani, T. R., King, H. F., McIver, J. W., “Spin-orbit Coupling in Biradicals. Ab initio MCSCF Calculations on Trimethylene and The Methyl-Methyl Radical Pair”, ***Journal of the American Chemical Society***, 109 (18): 5323-5329 (1987)
69. Fedorov, D. G., Koseki, S., Schmidt, M. W., Gordon, M. S., “Spin-orbit coupling in molecules: chemistry beyond the adiabatic approximation”, ***International Reviews in Physical Chemistry***, 22 (3): 551-592 (2003)
70. Michl, J., Havlas, Z. , “Spin-orbit coupling in biradicals: Structural aspects”, ***Pure and Applied Chemistry***, 69 (4): 785-790 (1997)

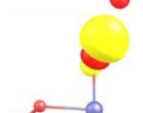
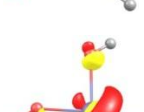
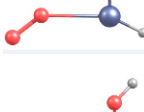
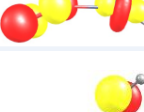
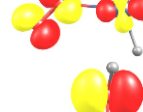
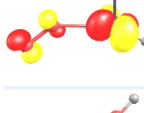
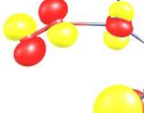
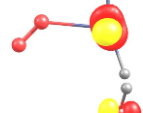
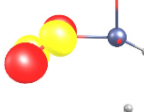
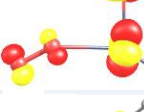
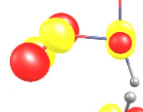
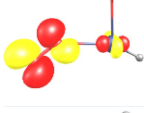
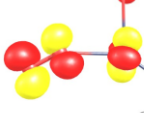
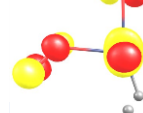
EKLER

EK-1. MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) Seviyesinde Moleküllerin
CAS Orbitalleri ve Orbital Dolulukları

No.	$[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+ \dots \text{O}_2$	NOON
33		0,01
32		0,02
31		0,02
30		0,05
29		1,00
28		1,00
27		1,00
26		1,00
25		1,00
24		1,96
23		1,98
22		1,98

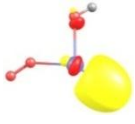
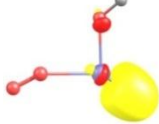
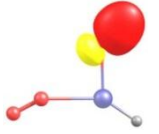
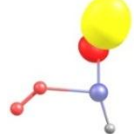
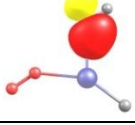
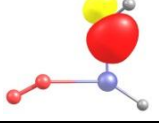
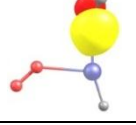
Şekil 1.1. Reaktantların CAS orbitalleri ve orbital dolulukları

EK-1. (Devam) MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) Seviyesinde
Moleküllerin CAS Orbitalleri ve Orbital Dolulukları

No.	${}^6\text{C}_1$	NOON	${}^4\text{C}_1$	NOON	${}^2\text{C}_1$	NOON
33		0,01		0,01		0,01
32		0,02		0,02		0,02
31		0,03		0,03		0,03
30		0,04		0,04		0,04
29		0,99		0,95		0,85
28		1,00		0,99		0,99
27		1,00		1,00		1,00
26		1,00		1,01		1,00
25		1,00		1,05		1,15

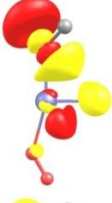
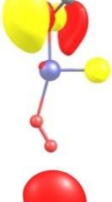
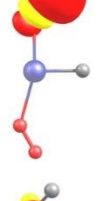
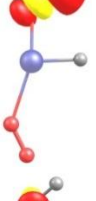
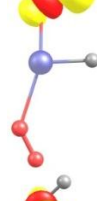
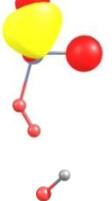
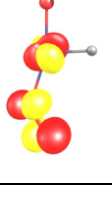
Şekil 1.2. ${}^6\text{C}_1$, ${}^4\text{C}_1$ ve ${}^2\text{C}_1$ yapılarının CAS orbitalleri ve orbital dolulukları

EK-1. (Devam) MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) Seviyesinde
Moleküllerin CAS Orbitaleri ve Orbital Dolulukları

No.	6c_1	NOON	4c_1	NOON	2c_1	NOON
24		1,96		1,96		1,96
23		1,98		1,98		1,98
22		1,98		1,98		1,98

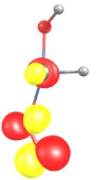
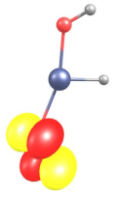
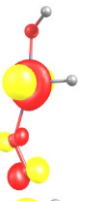
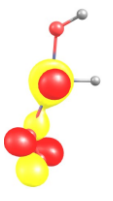
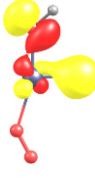
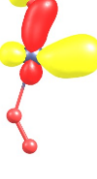
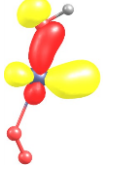
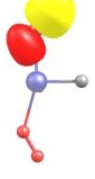
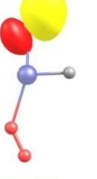
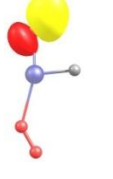
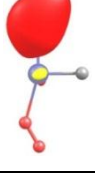
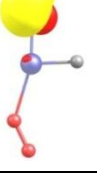
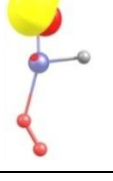
Şekil 1.2. (Devam) 6c_1 , 4c_1 ve 2c_1 yapılarının CAS orbitaleri ve orbital dolulukları

EK-1. (Devam) MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) Seviyesinde
Moleküllerin CAS Orbitalleri ve Orbital Dolulukları

No.	$6i_1$	NOON	$4i_1$	NOON	$2i_1$	NOON
33		0,01		0,01		0,01
32		0,02		0,02		0,02
31		0,03		0,03		0,03
30		0,03		0,03		0,03
29		0,99		0,30		0,30
28		1,00		1,00		0,96

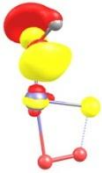
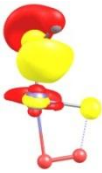
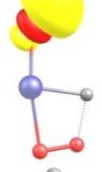
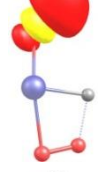
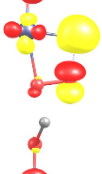
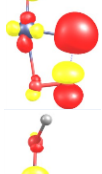
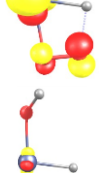
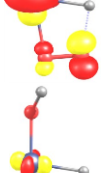
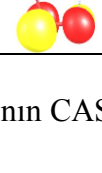
Şekil 1.3. $6i_1$, $4i_1$ ve $2i_1$ yapılarının CAS orbitalleri ve orbital dolulukları

EK-1. (Devam) MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) Seviyesinde
Moleküllerin CAS Orbitalleri ve Orbital Dolulukları

No.	$6i_1$	NOON	$4i_1$	NOON	$2i_1$	NOON
27		1,00		1,00		1,00
26		1,00		1,00		1,04
25		1,01		1,72		1,71
24		1,96		1,95		1,95
23		1,98		1,97		1,97
22		1,98		1,98		1,98

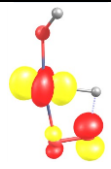
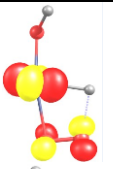
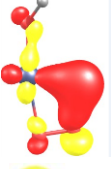
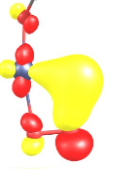
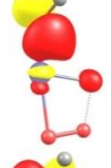
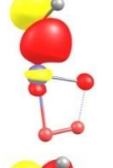
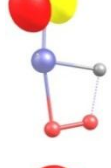
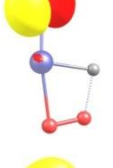
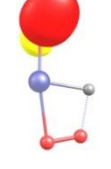
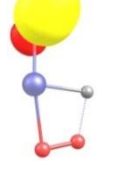
Şekil 1.3. (Devam) $6i_1$, $4i_1$ ve $2i_1$ yapılarının CAS orbitalleri ve orbital dolulukları

EK-1. (Devam) MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) Seviyesinde
Moleküllerin CAS Orbitalleri ve Orbital Dolulukları

No.	⁴ TS	NOON	² TS	NOON
33		0,01		0,01
32		0,04		0,04
31		0,03		0,03
30		0,02		0,02
29		0,36		0,37
28		1,00		0,99
27		1,00		1,00

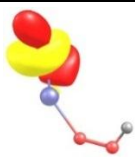
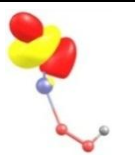
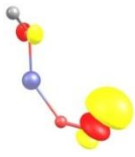
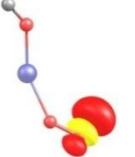
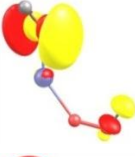
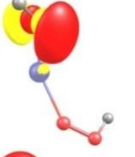
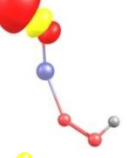
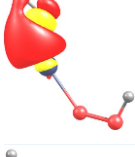
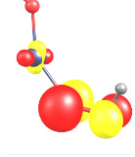
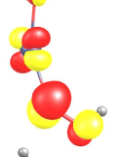
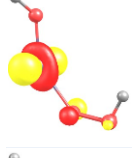
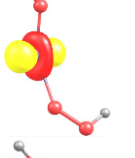
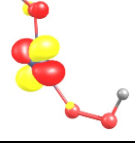
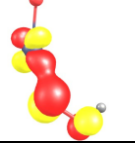
Şekil 1.4. ⁴TS ve ²TS yapılarının CAS orbitalleri ve orbital dolulukları

EK-1. (Devam) MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) Seviyesinde
Moleküllerin CAS Orbitalleri ve Orbital Dolulukları

No.	⁴ TS	NOON	² TS	NOON
26		1,00		1,01
25		1,65		1,64
24		1,95		1,95
23		1,97		1,97
22		1,98		1,98

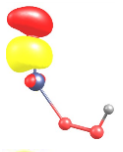
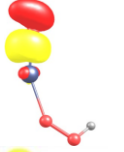
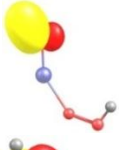
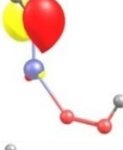
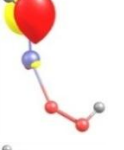
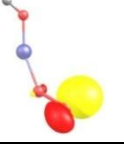
Şekil 1.4. (Devam) ⁴TS ve ²TS yapılarının CAS orbitalleri ve orbital dolulukları

EK-1. (Devam) MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) Seviyesinde
Moleküllerin CAS Orbitalleri ve Orbital Dolulukları

No.	$4i_2$	NOON	$2i_2$	NOON
33		0,00		0,00
32		0,02		0,02
31		0,02		0,02
30		0,03		0,03
29		0,03		0,03
28		1,00		0,85
27		1,00		1,00
26		1,00		1,15

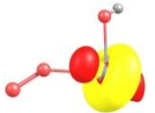
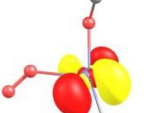
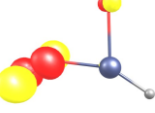
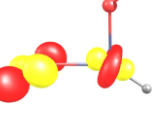
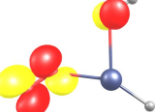
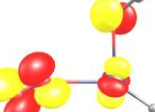
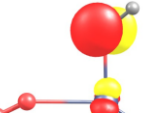
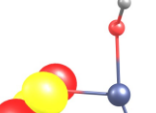
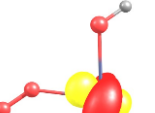
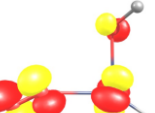
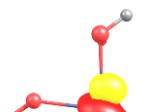
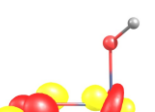
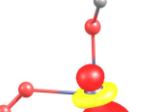
Şekil 1.5. $4i_2$ ve $2i_2$ yapılarının CAS orbitalleri ve orbital dolulukları

EK-1. (Devam) MCQDPT2(11,12)/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) Seviyesinde
Moleküllerin CAS Orbitalleri ve Orbital Dolulukları

No.	4i_2	NOON	2i_2	NOON
25		1,97		1,97
24		1,97		1,97
23		1,98		1,97
22		1,98		1,98

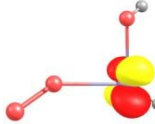
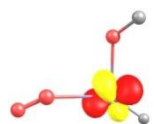
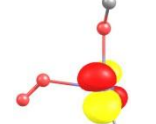
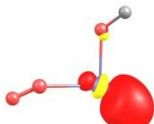
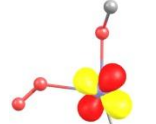
Şekil 1.5. (Devam) 4i_2 ve 2i_2 yapılarının doğal orbitalleri ve orbital dolulukları

EK-2. CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) Seviyesinde Moleküllerin CAS Orbitalleri ve Orbital Dolulukları

No.	6c_1	NOON	4c_1	NOON	2c_1	NOON
33		0,01		0,01		0,02
32		0,01		0,01		0,02
31		0,01		0,01		0,02
30		0,01		0,01		0,02
29		1,00		0,96		0,20
28		1,00		0,99		1,00
27		1,00		1,00		1,00
26		1,00		1,01		1,00
25		1,00		1,05		1,81

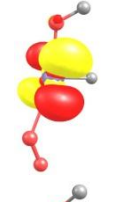
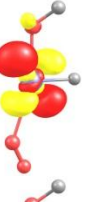
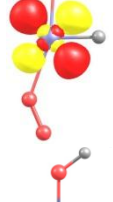
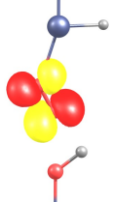
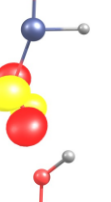
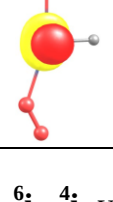
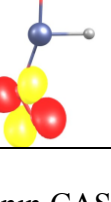
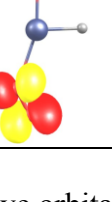
Şekil 2.1. 6c_1 , 4c_1 ve 2c_1 yapılarının CAS orbitalleri ve orbital dolulukları

EK-2. (Devam) CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) Seviyesinde
Moleküllerin CAS Orbitalleri ve Orbital Dolulukları

No.	6c_1	NOON	4c_1	NOON	2c_1	NOON
24		1,99		1,98		1,98
23		1,99		1,99		1,98
22		1,99		1,99		1,98
21		1,99		1,99		1,98

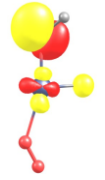
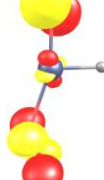
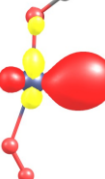
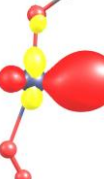
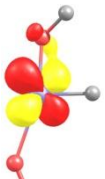
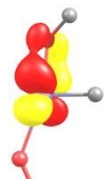
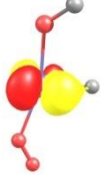
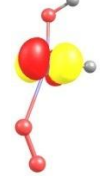
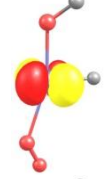
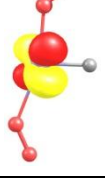
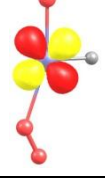
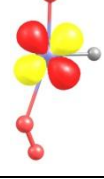
Şekil 2.1. (Devam) 6c_1 , 4c_1 ve 2c_1 yapılarının CAS orbitalleri ve orbital dolulukları

EK-2. (Devam) CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) Seviyesinde
Moleküllerin CAS Orbitalleri ve Orbital Dolulukları

No.	$6i_1$	NOON	$4i_1$	NOON	$2i_1$	NOON
33		0,01		0,02		0,02
32		0,01		0,02		0,02
31		0,01		0,02		0,02
30		0,01		0,02		0,02
29		1,00		0,15		0,15
28		1,00		1,00		0,95
27		1,00		1,00		1,00

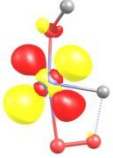
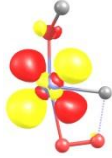
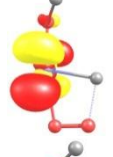
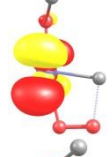
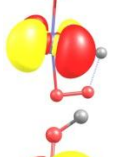
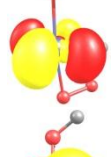
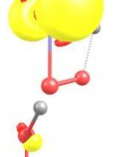
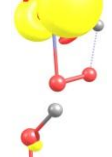
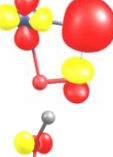
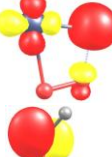
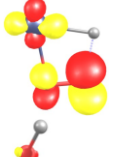
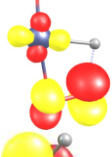
Şekil 2.2. $6i_1$, $4i_1$ ve $2i_1$ yapılarının CAS orbitalleri ve orbital dolulukları

EK-2. (Devam) CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) Seviyesinde
Moleküllerin CAS Orbitalleri ve Orbital Dolulukları

No.	6i_1	NOON	4i_1	NOON	2i_1	NOON
26		1,01		1,01		1,06
25		1,01		1,86		1,86
24		1,98		1,97		1,97
23		1,98		1,98		1,98
22		1,99		1,98		1,98
21		1,99		1,98		1,98

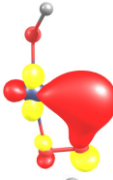
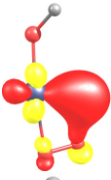
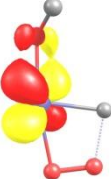
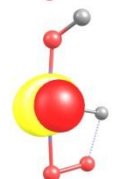
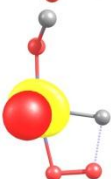
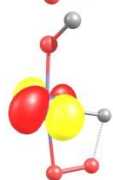
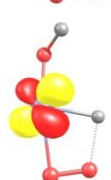
Şekil 2.2. (Devam) 6i_1 , 4i_1 ve 2i_1 yapılarının CAS orbitalleri ve orbital dolulukları

EK-2. (Devam) CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) Seviyesinde
Moleküllerin CAS Orbitalleri ve Orbital Dolulukları

No.	⁴ TS	NOON	² TS	NOON
33		0,02		0,02
32		0,02		0,02
31		0,02		0,02
30		0,02		0,02
29		0,30		0,28
28		0,99		0,96
27		1,00		0,99
26		1,01		1,05

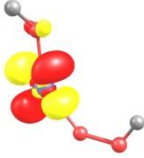
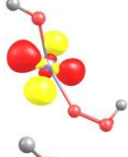
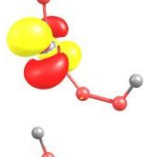
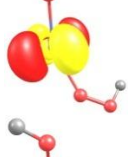
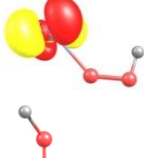
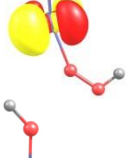
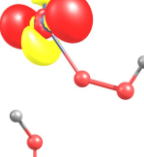
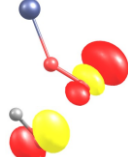
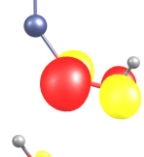
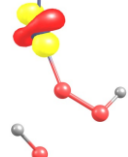
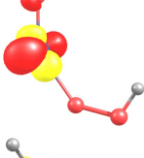
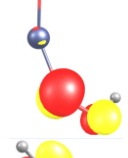
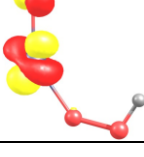
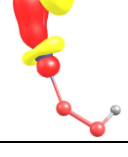
Şekil 2.3. ⁴TS ve ²TS yapılarının CAS orbitalleri ve orbital dolulukları

EK-2. (Devam) CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) Seviyesinde
Moleküllerin CAS Orbitalleri ve Orbital Dolulukları

No.	⁴ TS	NOON	² TS	NOON
25		1,72		1,74
24		1,97		1,97
23		1,98		1,98
22		1,98		1,98
21		1,98		1,98

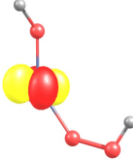
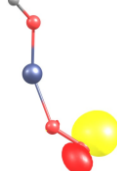
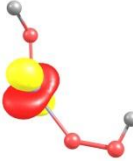
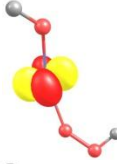
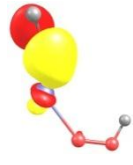
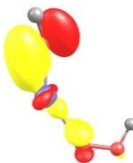
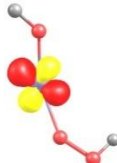
Şekil 2.3. (Devam) ⁴TS ve ²TS yapılarının CAS orbitalleri ve orbital dolulukları

EK-2. (Devam) CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) Seviyesinde
Moleküllerin CAS Orbitalleri ve Orbital Dolulukları

No.	4i_2	NOON	2i_2	NOON
33		0,01		0,01
32		0,01		0,02
31		0,01		0,02
30		0,01		0,02
29		1,01		0,02
28		1,00		0,24
27		1,04		1,00
26		1,04		1,77

Şekil 2.4. 4i_2 ve 2i_2 yapılarının CAS orbitalleri ve orbital dolulukları

EK-2. (Devam) CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) Seviyesinde
Moleküllerin CAS Orbitaleri ve Orbital Dolulukları

No.	4i_2	NOON	2i_2	NOON
25		1,95		1,98
24		1,95		1,98
23		1,95		1,98
22		1,99		1,98
21		2,00		1,98

Şekil 2.4. 4i_2 ve 2i_2 yapılarının CAS orbitaleri ve orbital dolulukları

EK-3. Moleküllerin Kartezyen Koordinatları

Çizelge 3.1. CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde reaktantların kartezyen koordinatları

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Ni	-3.068199221	0.472467201	0.000000000
O	-3.027336941	-1.650066637	0.000000000
O	6.892782550	-0.408233777	0.000000000
O	7.739721802	0.382605659	0.000000000
H	-4.025844158	1.720363500	0.000000000
H	-3.779643824	-2.285880565	0.000000000

Çizelge 3.2. CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde optimize ${}^6\text{c}_1$ 'in kartezyen koordinatları

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Ni	-0.334107734	1.125528969	0.136540320
O	-1.830231001	-0.384465234	0.203879696
O	1.121079039	-0.586691956	-0.094698721
O	2.260006933	-0.818179622	0.001523057
H	-0.587477556	2.698025471	-0.072669602
H	-2.738176885	-0.263866801	-0.174574747

Çizelge 3.3. CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde optimize ${}^4\text{c}_1$ 'in kartezyen koordinatları

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Ni	-0.324586341	1.142879765	-0.148682867
O	-1.802620352	-0.381032436	-0.217623312
O	1.112129233	-0.544577151	0.229642918
O	2.194493581	-0.868248454	-0.060825031
H	-0.598317786	2.724063189	-0.018956159
H	-2.690005540	-0.302734088	0.216444449

Çizelge 3.4. CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde optimize ${}^2\text{c}_1$ 'in kartezyen koordinatları

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Ni	-0.644502452	0.615511116	-0.044834104
O	-1.514799581	-1.283122446	-0.307457105
O	1.257849942	-0.533370826	0.044506906
O	2.371557493	-0.188150811	0.056298924
H	-0.440097051	2.200074614	-0.016942193
H	-2.051142804	-1.828589590	0.322019411

EK-3. (Devam) Moleküllerin Kartezyen Koordinatları

Çizelge 3.5. CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde optimize ${}^4\mathbf{i}_1$ 'in kartezyen koordinatları

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Ni	-0.477033590	-0.031178232	-0.008129600
O	-2.209026068	0.140070294	0.166902000
O	1.569216621	0.386048019	-0.074122471
O	2.575453658	-0.200935742	0.021574184
H	-0.700596320	-1.548341531	0.059932314
H	-2.826347580	-0.541784829	-0.166298528

Çizelge 3.6. CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde optimize ${}^2\mathbf{i}_1$ 'in kartezyen koordinatları

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Ni	0.466533547	0.045092447	-0.032035612
O	2.202844004	-0.124021362	0.119993056
O	-1.571686094	-0.365786811	-0.108382840
O	-2.561874798	0.203937901	0.138824147
H	0.698807495	1.563103838	-0.043634935
H	2.818181536	0.541632641	-0.247929796

Çizelge 3.7. CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde optimize ${}^4\mathbf{TS}$ 'nin kartezyen koordinatları

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Ni	0.395562848	-0.140479048	0.046349134
O	2.027066546	0.459088892	0.309506502
O	-1.677186404	-0.502403197	0.025114998
O	-1.948944705	0.679325761	-0.083472167
H	-0.443563899	1.474673074	-0.125755539
H	2.456389609	1.058542022	-0.329174296

Çizelge 3.8. CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde optimize ${}^4\mathbf{i}_2$ 'nin kartezyen koordinatları

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Ni	-0.511048144	0.397157290	-0.111243776
O	-1.973883323	-0.578926674	0.054150648
O	1.515906863	0.373315424	-0.029508549
O	2.433086268	-0.496346824	0.156322269
H	2.015071081	-1.378834523	0.271223439
H	-2.548905871	-0.831136208	-0.687349237

EK-3. (Devam) Moleküllerin Kartezyen Koordinatları

Çizelge 3.9. CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde optimize $^4\mathbf{i}_2$ 'nin kartezyen koordinatları

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Ni	-0.543445181	0.152020550	0.069849559
O	-2.084416347	-0.691251168	-0.059447629
O	1.456991218	0.238086867	-0.132672500
O	2.512762697	-0.470918759	-0.038273919
H	2.333325778	-1.226971915	0.564203416
H	-2.744991291	-0.515737090	-0.750064133

EK-4 Farklı Teorik Seviyelerde Moleküllerin Elektronik Enerjileri

Çizelge 4.1. CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde moleküllerin optimizasyon CAS enerjileri, ZPVE ve entropi (S) değerleri

	2S+1	E CASSCF (AU)	CAS ZPVE (kcal/mol)	CAS S (cal/mol K)
<u>Q₁+O₂</u>		-1732,005572 ^a	11,7	78,7
<u>c₁</u>		-1732,020634	13,1	93,6
	6			
	4	-1732,020698	13,2	90,9
	2	-1732,023233	13,5	87,9
<u>i₁</u>				
	6	-1731,985993 ^b	13,2	92,1
	4	-1732,043737	14,8	85,1
	2	-1732,044115	14,9	82,5
<u>TS</u>				
	4	-1732,002782	12,9	81,0
	2	-1731,994003 ^c	12,9	81,0
<u>i₂</u>				
	4	-1732,116741	18,7	83,9
	2	-1732,116267	18,5	82,3

^aCAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde single point enerjisi^b⁴i₁ ve ²i₁ geometrileri üzerinde single point enerjilerinin ortalaması^c⁴TS geometrisi üzerinde single point enerjisi

Çizelge 4.2. MCQDPT2/6-31G(d)//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde moleküllerin elektronik enerjileri

	2S+1	E MCQDPT2 (AU)
<u>Q₁+O₂</u>		-1732,663155
<u>c₁</u>		
	6	-1732,678625
	4	-1732,678367
	2	-1732,684260
<u>i₁</u>		
	6	-1732,671371
	4	-1732,741013
	2	-1732,741658
<u>TS</u>		
	4	-1732,672286
	2	-1732,654956
<u>i₂</u>		
	4	-1732,735380
	2	-1732,736774

EK-4 (Devam) Farklı Teorik Seviyelerde Moleküllerin Elektronik Enerjileri

Çizelge 4.3. CAS(13,13)/cc-pVTZ//CAS(11,12)/6-31G(d) seviyesinde moleküllerin elektronik enerjileri

Q_1+O_2	$2S+1$	E CASSCF (AU)
<u>c_1</u>		
	6	-1732,397355
	4	-1732,396875
	2	-1732,397918
<u>i_1</u>		
	6	-1732,366011
	4	-1732,408055
	2	-1732,408489
<u>TS</u>		
	4	-1732,360991
	2	-1732,359176
<u>i_2</u>		
	4	-1732,485115
	2	-1732,467245

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : ALICI Gökçe
 Uyruğu : T.C.
 Doğum Tarihi/Yeri : 24.04.1988/ANKARA
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (542) 202 48 14
 e-mail : gokce.alici@saglik.gov.tr

Eğitim Derece

Eğitim Birimi

Mezuniyet tarihi

Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	2012
Lisans	KTÜ/Kimya Bölümü	2009
Lise	Etlik Lisesi	2005

İş Deneyimi

Yıl

Yer

Görev

2012-	Sağlık Bakanlığı	VHKİ
-------	------------------	------

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Fotoğrafçılık, sinema, kitap