

سنتر و شناسایی لیگاند و کمپلکس شیف باز قلع (IV) و بررسی اوربیتال های مولکولی و طیف فرابنفش- مرئی به روش نظریه تابع چگالی

زهرا اسدی*، هانا بریحی نژاد و مسلم صداقت

بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

(تاریخ دریافت: 1397/4/31 تاریخ پذیرش: 1397/8/25)

لیگاند شیف باز مشتق شده از آمینو اسید گلیسین و کمپلکس شیف باز با فلز مرکزی قلع (IV) سنتر و با استفاده از تکنیک های طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ($^1\text{H NMR}$)، طیف سنجی مادون قرمز (IR) و همچنین آنالیز عنصری (CHN) شناسایی شدند. محاسبات تابعی چگالی با استفاده از نرم افزار گوسین بر روی ساختار کمپلکس فلزی انجام گردید. در این محاسبات ابتدا ساختار ترکیب بهینه و سپس فرکانس های ارتعاشی محاسبه شدند که هیچ فرکانس موهومی (فرکانس منفی) مشاهده نشد. همچنین پارامترهای الکترونی شامل انرژی کل، انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO)، ممان دوقطبی و بار فلز مرکزی محاسبه شدند. محاسبه طیف فرابنفش-مرئی در حلال متانول با استفاده از روش TD-DFT انجام و جهت بررسی انتقالات الکترونی درون مولکولی ترکیب استفاده شد. همخوانی بسیار خوبی بین فرکانس های ارتعاشی و همچنین طیف فرابنفش-مرئی تجربی و محاسباتی وجود داشت که این نشان دهنده دقت روش و مجموعه پایه استفاده شده و صحیح بودن ساختار بهینه شده می باشد. نتایج حاصل از بررسی انتقالات الکترونی نشان داد که عمده انتقالات از نوع درون لیگاندی (شامل $\pi \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$) و در برخی طول موج ها همراه با سهم اندکی از نوع انتقال بار می باشد.

واژگان کلیدی: انتقالات الکترونی، شیف باز، گوسین، نظریه تابعی چگالی

مقدمه

شده است.

از جمله تحقیق هایی که بر روی ترکیبات شیف باز و کمپلکس های فلزی آنها میتواند انجام شود، محاسبات کوانتومی می باشد. نظریه ی تابعی چگالی (DFT) یک روش جدید در شیمی محاسباتی محسوب میشود و به عنوان ابزاری قدرتمند جهت پیش بینی و بررسی خواص مولکولی از جمله ساختار مولکولی، فرکانس های ارتعاشی، طیف های الکترونی و... شناخته میشود. در این پژوهش ابتدا لیگاند شیف باز بر پایه آمینو اسید و کمپلکس آن با ترکیب آلی فلزی قلع (IV) سنتر و شناسایی شده و همچنین با استفاده از محاسبات تئوری به بررسی طیف الکترونی و همچنین انتقالات الکترونی در طیف این کمپلکس پرداخته ایم.

روش کار

سنتر و شناسایی لیگاند و کمپلکس شیف باز

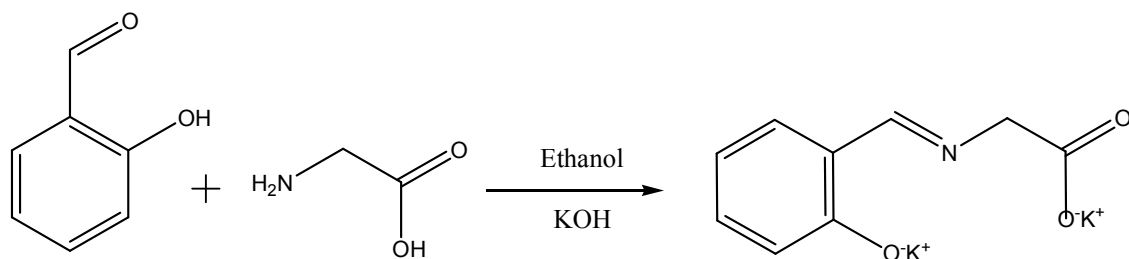
سنتر این لیگاند توسط تراکم آمینو اسید گلیسین (GLY) و سالیسیل آلدهید در حضور پتاسیم هیدروکسید در محلول اتانول انجام شد. مقدار 1 میلی مول از آمینو اسید گلیسین (0.075 گرم) را در 5 میلی لیتر مخلوط آب و اتانول حل کرده و در دمای 50 درجه رفلکس می شود. به منظور حل شدن کامل آمینو اسید گلیسین، پتاسیم هیدروکسید به محلول اضافه می گردد. مقدار 1 میلی مول سالیسیل آلدهید (0.11 میلی لیتر) در 5 میلی لیتر اتانول حل می شود و بصورت قطره قطره به محلول فوق اضافه می گردد. پس از مدت زمان 3 ساعت محلول را در دمای اتاق گذاشته تا رسوب زرد رنگ تشکیل شود. رسوب تشکیل شده را صاف شده و با n-هگزان و دی اتیل اتر شسته می شود و در دمای اتاق خشک می گردد [8] (شکل 1).

جهت سنتر کمپلکس ابتدا مقدار 1 میلی مول از لیگاند سنتر شده (0.255 گرم) را در اتانول حل کرده و بصورت رفلکس در دمای 50 درجه قرار می گیرد. مقدار 1 میلی مول از ترکیب دی متیل قلع (IV) کلرید (0.220 گرم) را در اتانول حل کرده و به محلول فوق اضافه و به

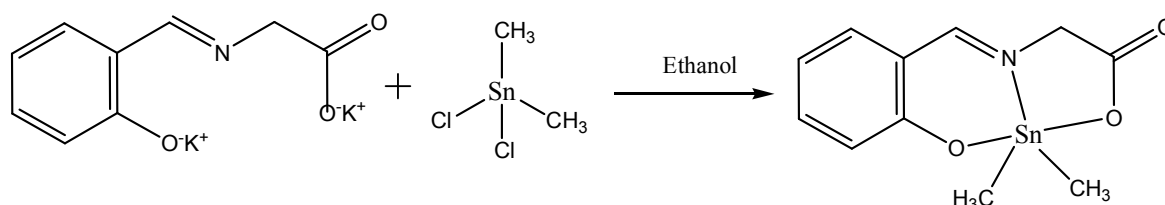
تحقیقات در رابطه با کمپلکس های فلزی با لیگاند های شیف باز با توجه به پتانسیل بالقوه آنها در زمینه های بین رشته ای از جمله شیمی معدنی زیستی، کاتالیست ها، شیمی مغناطیسی و شیمی محاسباتی بسیار گسترده است. ترکیبات شیف باز و کمپلکس های فلزی آنها همچنین دارای خواص اپتیکی هستند و میتوانند در پیشرفت های فتوولتائیک موثر واقع شوند، که این ترکیبات به دلیل تجزیه پذیری زیستی، غیر سمی بودن، هدایت الکتریکی خوب و تولید آسان و کم هزینه مورد توجه قرار گرفته اند [1].

پلیمرهای دارای اتصال گروه های (C=N) در زنجیره ی اصلی، ثبات حرارتی خوبی را از خود نشان میدهند، همچنین دارای خواص مطلوبی چون پارامغناطیسی، نیمه هادی بودن، مورد استفاده بودن در سل های الکتروشیمیایی و مقاومت در مقابل انرژی های بالا به دلیل استحکام واحد های شیف باز می باشند [2-3]. به علت این خواص برتر، آنها برای تهیه کامپوزیت، مواد گرافیتی، اپوکسی الیگومر و بلوک های کوپلیمری مورد استفاده قرار گرفته اند [4-5].

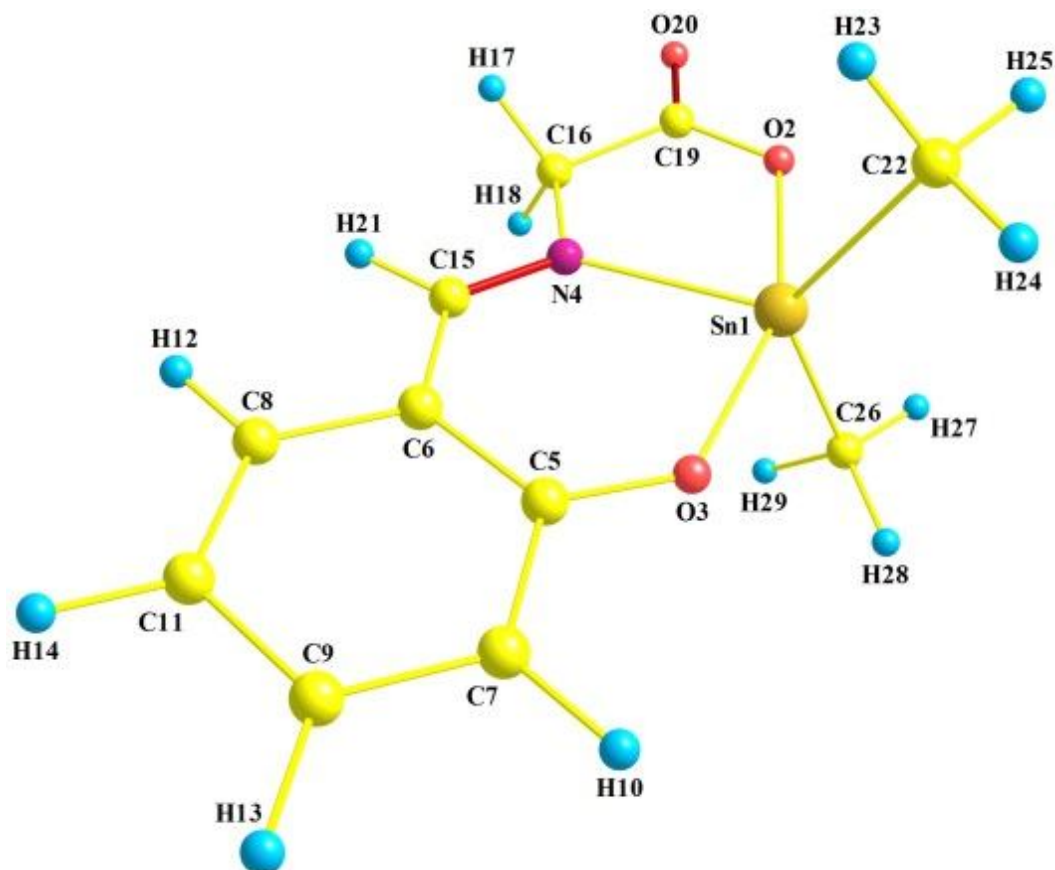
یکی از فلزاتی که استفاده از کمپلکس های آن در انواع زمینه ها از جمله زمینه های زیستی متداول شده است فلز قلع می باشد. در دهه های اخیر، مطالعات بر روی کمپلکس های آلی فلزی قلع (IV) با لیگاند های شیف باز، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. کمپلکس های آلی فلزی قلع (IV) نقش مهمی در پزشکی، کشاورزی و صنعت ایفا می کنند [6]. بسیاری از ترکیبات آلی فلزی قلع (IV) به دلیل فعالیت ضد توموری سنتر و آزمایش شده اند و اثبات شده است که در برخی موارد حتی بهتر از داروهای ضد سرطان عمل میکنند [7]. علاوه بر این، کمپلکس های شیف باز قلع انواع متنوعی از ساختارها را میتوانند داشته باشند. این جنبه توجه محققان زیادی را جلب کرده است و بسیاری از انواع ساختارها کشف



شکل 1. روش سننر لیگاند شیف باز بر پایه آمینو اسید.



شکل 2. روش سننر کمپلکس شیف باز قلع (IV).



شکل 3. ساختار بهینه شده کمپلکس شیف باز قلع (IV).

$v_{\text{Sn-O}} = 578$, $v_{\text{Sn-C}} = 532$, $v_{\text{Sn-N}} = 439$. UV-Vis. λ_{max} (nm) (5×10^{-5} M) in MeOH, (ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)) = 380(7600), 283 (21400), 239 (32400)

مدت 5 ساعت رفلکس شود. سپس محلول فوق سرد می شود تا رسوب تشکیل گردد. رسوب را صاف کرده و با n-هگزان و دی اتیل اتر شسته و سپس در دمای اتاق خشک می گردد [8] (شکل 2).

شیمی محاسباتی

مطالعات ساختاری. ابتدا تمامی ساختار ها با استفاده از نرم افزار گوسین 09 Gaussian در سطح محاسباتی ذکر شده بهینه و فرکانس های ارتعاشی محاسبه شدند. ساختار بهینه شده کمپلکس شیف باز قلع (IV) در شکل 3 و فرکانس های ارتعاشی مهم در زیر آورده شده است. FT-IR (calculated, cm^{-1}): $v_{\text{C-H}} = 3038-3199$, $v_{\text{C=O}} = 1772$, $v_{\text{C=N}} = 1657$, $v_{\text{Sn-O}} = 609$, $v_{\text{Sn-C}} = 506$, $v_{\text{Sn-N}} = 457$. تفاوت اندکی بین فرکانس های تجربی و محاسباتی دیده می شود که مربوط به ضریب تناسب فرکانس های ارتعاشی در سطح محاسباتی میباشد که در اینجا اعمال نگردیده است. طول پیوند و همچنین زاویه های پیوندی فلز قلع با اتم های متصل به فلز در جدول شماره 1 آورده شده که مطابق این نتایج همخوانی خوبی بین ساختار تجربی و محاسباتی مشاهده می شود. همچنین پارامتر های الکترونی هر دو ترکیب در جدول شماره 2 آورده شده است.

محاسبات اوربیتال مولکولی درگیر در انتقالات الکترونی. محاسبات اوربیتال های مولکولی می توانند در درک بهتر انتقالات الکترونی که منجر به پدید آمدن طیف UV-Vis میشوند بسیار مفید باشند. فاصله بین بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) در این بررسی ها بسیار دارای اهمیت است، چرا که تغییر در این فاصله باعث ایجاد تغییر در طول موج انتقالات الکترونی میشود. به همین دلیل محاسبات اوربیتال مولکولی برای کمپلکس شیف باز قلع (IV) انجام گردید. انرژی اوربیتال های درگیر در انتقالات الکترونی و همچنین سهم اجزاء مختلف ترکیب که میتوانند در این انتقالات نقش داشته باشند در جدول شماره 3 آورده شده است. همچنین دانسیته ی الکترونی این اوربیتال های مولکولی در شکل 4 نشان داده شده است.

حال با توجه به در جدول شماره 3 به بررسی اوربیتال های مولکولی می پردازیم. دانسیته ی الکترونی تراز HOMO شامل سیستم پای π حلقه آروماتیک (57%)، زوج الکترون های غیر پیوندی اتم های اکسیژن شامل اکسیژن های شماره 2 و 3 (25%) و همچنین مقدار (5%) پیوند پای کربن-نیتروژن (C=N) می باشد. تراز HOMO-1 سهم عمده ای (52%) از دانسیته ی الکترونی را پیوند پای π کربن-اکسیژن (C=O) در بر می گیرد و همچنین علاوه بر این شامل سیستم پای π حلقه آروماتیک (9%)، پیوند پای کربن-نیتروژن (C=N) و زوج الکترون های غیر پیوندی اتم های اکسیژن هر دو با سهم مساوی (8%) می باشد. اوربیتال های مولکولی دارای الکترون دیگر که در طیف الکترونی این ترکیب نقش دارند (HOMO-2-HOMO-6) نیز در جدول شماره 3 بصورت کامل توضیح داده شده است.

حال به بررسی اوربیتال های مولکولی خالی از الکترون می پردازیم. در این ترکیب دو تراز LUMO و LUMO+1 در انتقالات الکترونی ترکیب نقش دارند. تراز LUMO شامل اوربیتال های پای π ضد پیوندی حلقه آروماتیک (34%)، زوج الکترون های غیر پیوندی اتم های اکسیژن (5%) و اوربیتال های پای π ضد پیوندی پیوند کربن-نیتروژن (C=N) با سهم (51%) می باشد و تراز LUMO+1 تقریباً بر روی سیستم ضد

روش محاسباتی

ابتدا ساختار کمپلکس شیف باز قلع (IV) توسط نرم افزار گوس ویو GaussView 5.0 رسم گردید و فایل ورودی جهت محاسبات ساخته شد. ساختار این ترکیب با استفاده از روش محاسباتی B3LYP و مجموعه پایه LanL2DZ برای اتم قلع [9] و مجموعه پایه استاندارد 6-311g(d,p) برای بقیه اتم ها [10] بهینه گردیده و محاسبات فرکانسی جهت بررسی پایداری ساختار بهینه شده انجام شد که در هیچ فرکانسی منفی مشاهده نشد. همچنین پارامتر های الکترونیکی شامل انرژی کل، انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO)، ممان دوقطبی و بار فلز مرکزی محاسبه شدند. سپس ساختار ترکیب در حلال متانول با استفاده از مدل CPCM [11] بهینه گردید و از ساختار نهایی جهت محاسبه طیف الکترونی و اوربیتال های مولکولی استفاده شد. برای محاسبه طیف الکترونی در حلال متانول از روش TD-DFT استفاده شد [12]. تمامی محاسبات با نرم افزار گوسین 09 Gaussian انجام شد. جهت تایید صحت و دقت نتایج، طیف الکترونی محاسباتی و تجربی با هم مقایسه شده و انتقالات الکترونی انجام شده در طیف هر ترکیب بررسی گردید.

نتایج و بحث

شناسایی ترکیبات

شناسایی ترکیبات با استفاده از تکنیک های طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته (^1H NMR)، طیف سنجی مادون قرمز (IR) و همچنین آنالیز عنصری (CHN) انجام شد. نتایج مربوط به تکنیک های شناسایی لیگاند شیف باز و همچنین اطلاعات طیف ^1H NMR, ^{119}Sn NMR, UV-Vis و IR هر دو ترکیب در زیر آورده شده است. طیفهای مربوطه در قسمت اطلاعات تکمیلی آورده شده است.

Ligand (L). Yield: 78%, Color: yellow, m. p.: 210-218 °C, Anal. Found (Calcd.)%: $\text{C}_9\text{H}_7\text{K}_2\text{NO}_3$; C: 43.75 (44.00); H: 4.46 (4.66); N: 5.2 (5.4). ^1H NMR (250 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8.36 (s, 1H, N=CH), 7.09-6.61 (m, 4H, ArH), 3.89 (s, 2H, N-CH $_2$), FT-IR (KBr, cm^{-1}): $v_{\text{O-H}} = 3417$, $v_{\text{C-H}} = 2854-2931$, $v_{\text{C=O}} = 1643$, $v_{\text{C=N}} = 1604$, $v_{\text{C=C}} = 1519$.

SnMe $_2$ L. Yield: 53%, Color: yellow, m. p.: 229 °C, Anal. Found (Calcd.)%: $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NSn}$; C: 36.3(36.5); H: 4.51 (4.73); N: 4.07 (3.87). ^1H NMR (250MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8.36 (s, 1H, CH=N), 7.08-6.45 (m, 4H, Ar-H), 4.04 (s, 2H, N-CH $_2$), 0.38 (s, 6H, Sn-CH $_3$), ^2J (^{119}Sn -H) = 89.77 Hz, ^{119}Sn NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): -247.36. FT-IR (KBr, cm^{-1}): $v_{\text{C-H}} = 2947$, $v_{\text{C=O}} = 1635$, $v_{\text{C=N}} = 1604$,

جدول شماره 1. طول و زوایای پیوندی اطراف فلز مرکزی

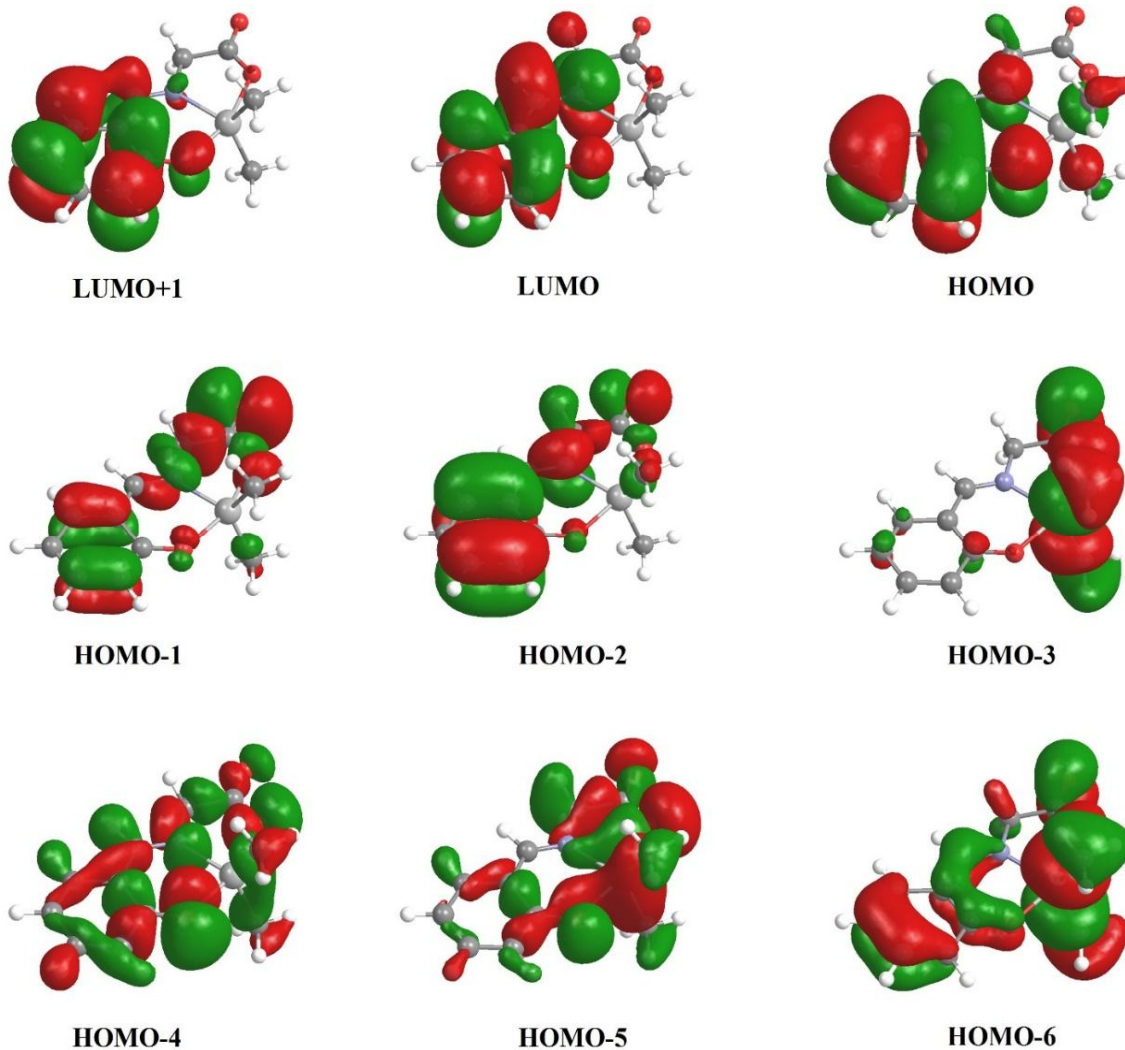
طول پیوندها				
Sn-N ₁	Sn-O ₂	Sn-O ₃	Sn-C ₂₂	Sn-C ₂₆
2.181	2.125	2.094	2.121	2.119
زوایای پیوندی				
O ₂ -Sn-O ₃	158.6	O ₃ -Sn-C ₂₂	95.6	
O ₂ -Sn-N ₄	75.4	O ₃ -Sn-C ₂₆	94.8	
O ₃ -Sn-N ₄	83.2	N ₄ -Sn-C ₂₂	116.3	
O ₂ -Sn-C ₂₂	93.8	N ₄ -Sn-C ₂₆	116.2	
O ₂ -Sn-C ₂₆	94.4	C ₂₂ -Sn-C ₂₆	127.1	

جدول شماره 2. پارامتر های الکترونی محاسبه شده ی کمپلکس شیف باز فلزی

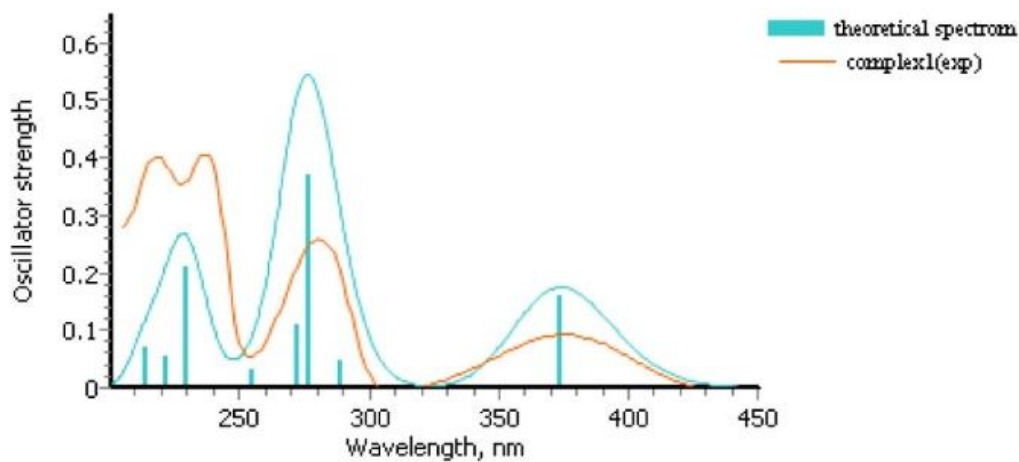
Properties	Complex
E _{B3LYP} (a.u.)	-711.063
μ (Debye)	6.738
E _{HOMO} (a.u.)	-0.228
E _{LUMO} (a.u.)	-0.084
Metal charge (mu)	+1.422

جدول شماره 3. انرژی اوربیتال های مولکولی درگیر در انتقالات و سهم اجزاء مختلف ترکیب (H = HOMO, L = LUMO)

Orbital	Energy (eV)	Contribution (%)
L+1	-0.234	88% (Aromatic ring) + 4% oxygen atoms + 5% C=N
L	-2.277	34% (Aromatic ring) + 5% oxygen atoms + 51% C=N
H	-6.211	57% (Aromatic ring) + 25% oxygen atoms + 7% C=N
H-1	-7.204	9% (Aromatic ring) + 8% oxygen atoms + 8% C=N + 52% C=O
H-2	-7.349	57% (Aromatic ring) + 16% C=N + 14% C=O
H-3	-7.784	35% Oxygen atoms + 6% Sn + 26% methyl + 28% C=O
H-4	-7.896	21% (Aromatic ring) + 53% oxygen atoms + 11% C=N
H-5	-8.407	12% (Aromatic ring) + 55% oxygen atoms + 6% Sn + 8% C=O
H-6	-8.508	13% (Aromatic ring) + 14% oxygen atoms + 22% C=O + 12% Sn + 31% methyl



شکل 4. اوربیتال های مولکولی درگیر در انتقالات الکترونی (میزان درجه کانتور الکترونی برای رسم اربیتالهای مولکولی = 0.020).



شکل 5. مقایسه طیف فرابنفش-مرئی تجربی و محاسباتی کمپلکس شیف باز قلع(IV).

جدول شماره 4. بررسی طیف فرابنفش-مرئی و انتقالات الکترونی برای کمپلکس فلزی (H = HOMO, L = LUMO)

Excitation	λ_{exp} (nm)	λ_{theo} (nm)	(f)	Composition (%)	Assignment
1	377	374.06	0.160	H \rightarrow L (99%)	$\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$
		289.31	0.045	H-1 \rightarrow L (94%)	
2	280	276.80	0.370	H-4 \rightarrow L (21%), H-2 \rightarrow L (71%)	$\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$
		272.06	0.111	H-4 \rightarrow L (73%), H-2 \rightarrow L (22%)	
3	238	229.79	0.210	H \rightarrow L+1 (86%)	$\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$,
		221.26	0.054	H-6 \rightarrow L (93%)	CT

همچنین زوج های غیر پیوندی اتم های اکسیژن و تراز حالت پایه انتقال دوم (HOMO-2) شامل سیستم پای آروماتیک، پیوند کربن-نیتروژن و همچنین پیوند کربن-اکسیژن می باشد، که بر اساس این داده ها این انتقالات نیز از نوع انتقالات درون لیگاندی (شامل $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$) می باشد. پیک سوم منطبق بر دو برانگیختگی در طول موج های 229.79 و 221.26 است که برانگیختگی طول موج 229.79 شامل انتقال HOMO \rightarrow LUMO+1 است که بر اساس بررسی های انجام شده انتقال از نوع درون لیگاندی است و در نهایت برانگیختگی آخر شامل انتقال از HOMO-6 به LUMO می باشد که تراز HOMO-6 علاوه بر سیستم پای و زوج های غیر پیوندی شامل الکترون های فلز قلع نیز می باشد که این انتقال علاوه بر انتقالات درون لیگاندی شامل انتقال بار از فلز به لیگاند نیز می باشد.

نتیجه گیری

پس از سنتز و شناسایی لیگاند و کمپلکس فلزی قلع(IV)، محاسبات TD-DFT و DFT بر روی ساختار کمپلکس فلزی انجام شد. نتایج مقایسه ی داده های فرکانسی و همچنین طیف فرابنفش-مرئی محاسباتی و تجربی ترکیب نشان داد که همخوانی خوبی بین این داده ها وجود دارد که تایید کننده دقت روش و مجموعه پایه استفاده شده برای این ترکیب و همچنین صحیح بودن ساختار بهینه شده و داده های محاسباتی می باشد. بررسی اوربیتال مولکولی ترکیب و انتقالات الکترونی ترکیب نیز انجام شد که از این بررسی نتیجه گرفتیم انتقالات الکترونی این ترکیب عمدتاً از نوع درون لیگاندی ($n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$) می باشند و همچنین در طول موج های پایین انتقال بار بین فلز و لیگاند مشاهده گردید که به دلیل اینکه فلز قلع جزء فلزات اصلی می باشد سهم انتقال بار در انتقالات الکترونی ترکیب بسیار کمتر از انتقالات درون لیگاندی بود.

منابع و مراجع

- 1) A.W. Jeevadasan, K.K. Murugavel, M. Neelakantan, Ren. Sustain. En. Rev. 36 (2014) 220.

پیوندی حلقه آروماتیک (88%) تمرکز یافته و سهم های اندکی از زوج الکترون های غیر پیوندی اتم های اکسیژن و اوربیتال های پای π ضد پیوندی پیوند کربن-نیتروژن (C=N) به ترتیب 4% و 5% را شامل می شود.

طیف الکترونی. همانطور که قبلاً توضیح داده شد برای محاسبه طیف الکترونی از روش TD-DFT استفاده گردید. پس از محاسبه طیف الکترونی جهت بررسی صحت و دقت نتایج محاسبه شده، طیف محاسباتی با طیف تجربی ترکیب مقایسه گردید و همخوانی بسیار خوبی بین این دو طیف مشاهده شد که مقایسه طیف ها در شکل 5 نشان داده شده است. همچنین نتایج حاصل از محاسبات TD-DFT این ترکیب در جدول شماره 4 آورده شده است.

حال به بررسی انتقالات الکترونی ترکیب مورد نظر می پردازیم. اولین پیک در طیف تجربی در طول موج 377 نانومتر مشاهده می شود که منطبق بر اولین برانگیختگی در طیف محاسباتی در طول موج 374.06 نانومتر می باشد که شامل یک انتقال از تراز HOMO به تراز LUMO می باشد. با توجه به داده های جدول شماره 3 تراز HOMO یعنی تراز حالت پایه این انتقال شامل الکترون های سیستم پای π و همچنین زوج الکترون غیر پیوندی است و از طرفی تراز LUMO (حالت برانگیخته انتقال) شامل اوربیتال های ضد پیوندی پای π^* است که بر این اساس انتقال اول از نوع انتقالات درون لیگاندی (شامل $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$) می باشد. پیک دوم در طیف تجربی در طول موج 280 نانومتر منطبق بر سه برانگیختگی در طیف محاسباتی در طول موج های 289.31 و 276.80 و 272.06 نانومتر می باشد. برانگیختگی در طول موج 289.31 نانومتر شامل انتقال از تراز HOMO-1 به تراز LUMO است که با توجه به نوع اوربیتال های گزارش شده در جدول شماره 3 برای این تراز ها انتقال از نوع انتقالات درون لیگاندی می باشد. هر دو برانگیختگی طول موج های 276.80 و 272.06 نانومتر شامل انتقال از تراز HOMO-4 به تراز LUMO و همچنین انتقال از HOMO-2 به LUMO می باشد، که بر اساس داده های جدول شماره 3 تراز حالت برانگیخته این انتقالات (LUMO) شامل سیستم پای ضد پیوندی (π^*) است و تراز حالت پایه انتقال اول (HOMO-4) شامل سیستم پای π مستقر بر روی حلقه آروماتیک و پیوند کربن-نیتروژن و



- 8) L.-J. Li, B. Fu, Y. Qiao, C. Wang, Y.-Y. Huang, C.-C. Liu, C. Tian, J.-L. Du, *Inorg. Chim. Acta* 419 (2014) 135.
- 9) P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299.
- 10) G. Petersson, M.A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 6081.
- 11) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 1995.
- 12) M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 4439.
- 2) İ. Kaya, M. Yıldırım, *J. App. Pol. Sci.* 110 (2008) 539.
- 3) C.J. Yang, S.A. Jenekhe, *Chem. Mat.* 6 (1994) 196.
- 4) İ. Kaya, D. Şenol, *J. App. Polym. Sci.* 90 (2003) 442.
- 5) İ. Kaya, S. Çulhaoğlu, M. Gül, *Synthetic. Met.* 156 (2006) 1123.
- 6) S.R. Banerjee, K.P. Maresca, L. Francesconi, J. Valliant, J.W. Babich, J. Zubieta, *Nuc. Med. Biol.* 32 (2005) 1.
- 7) P.J. Smith, *Chemistry of Tin*, Springer. Sci. Busin. Med., 2012.