

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**4-METOKSİ-PİRİDİN-2-KARBOKSİLİK ASİT LİGANDI İÇEREN GEÇİŞ
METAL KOMPLEKSLERİNİN YAPISAL, SPEKTROSKOPİK VE
STATİK/FREKANS BAĞLI NLO ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS

Esratur DERİN

Fizik Anabilim Dalı

ŞUBAT 2025

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**4-METOKSİ-PİRİDİN-2-KARBOKSİLİK ASİT LİGANDI İÇEREN GEÇİŞ
METAL KOMPLEKSLERİNİN YAPISAL, SPEKTROSKOPİK VE
STATİK/FREKANS BAĞLI NLO ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS

Esratur DERİN

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ömer TAMER

ŞUBAT 2025

Esranur DERİN tarafından hazırlanan “4-Metoksi-piridin-2-karboksilik asit ligandı içeren geçiş metal komplekslerinin yapısal , spektroskopik ve statik/frekansa bağlı NLO özelliklerinin incelenmesi” adlı tez çalışması 24.02.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof. Dr. Erdoğan TARCAN Kocaeli Üniversitesi
Jüri Üyesi :	Prof.Dr.Ömer TAMER (Danışman) Sakarya Üniversitesi
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Yusuf ATALAY Sakarya Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “4-METOKSİ-PİRİDİN-2-KARBOKSİLİK ASİT LİGANDI İÇEREN GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN YAPISAL, SPEKTROSKOPİK VE STATİK/FREKANSA BAĞLI NLO ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(24/02/2025).

Esranur DERİN





Eşime ve kızıma



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca yaptığım çalışmalarda bilgi, birikimi ve destekleri ile her konuda bana yardım edip yol gösteren, insani değerlerini ve çalışma prensiplerini örnek aldığım çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Ömer TAMER'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışması boyunca desteklerini esirgemeyen çok kıymetli hocalarım Prof. Dr. Yusuf ATALAY, Prof. Dr. Davut AVCI ve Prof. Dr. Adil BAŞOĞLU'na teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca bu tezin deneysel analizler ve teorik hesaplamalar aşamasında büyük bir özveriyle yardımlarını esirgemeyen doktora öğrencisi Merve ŞİMŞEK 'e teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatım boyunca desteklerini hiçbir zaman esirgemeyerek maddi ve manevi karşılıksız olarak yanımda olup beni sevgiyle büyüten kıymetli annem Necla CEYLAN'a , kıymetli babam Rüştü CEYLAN' a minnetlerimi sunuyorum. Ayrıca abim Yunus SARIBAŞ, ablam Kübra SARIBAŞ, kardeşim Ebru CEYLAN, manevi evlatlarım Elifnur ve Ali SARIBAŞ' a desteklerinden dolayı çok teşekkür ediyorum.

Yüksek lisans eğitimime başlamam için maddi ve manevi olarak beni destekleyerek bu süreçte sabır ve özveriyle her koşulda yanımda olan sevgili can eşim Dr. Yavuz DERİN'e ve biricik kızım Zeynep Ceyda DERİN' e yürekten teşekkür ediyorum.

Esranur DERİN



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
1.1. Karboksilik Asitler	5
1.2. Pridinkarboksilik Asit	5
1.3. 4-Metoksipridin-2-karboksilik Asit	6
1.4. Literatür Araştırması	6
2. GENEL BİLGİLER	11
2.1. X Işını Kırınımı (XRD)	11
2.2. Kızıl ötesi (IR) Spektroskopisi	13
2.2.1. İki atomlu moleküllerin titreşimleri (harmonik ve harmonik olmayan titreştirici)	13
2.2.2. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri	14
2.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi	17
2.3. Mor ötesi -Görünür Bölge(UV-Vis) Spektroskopisi	17
2.3.1. Ligant içi yük geçişleri	19
2.3.2. Metal-metal yük geçişleri (d ve f elektronları içeren kompleksler)	20
2.3.3. Ligant-metal yük geçişleri	20
2.4. Hirshfield Yüzey Analizi (HS)	20
2.5. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizi	22
2.6. Doğal Bağlanım Orbitaleri Analizi (NBO)	22
2.7. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Analiz	23
2.8. Schrödinger Denklemleri	25
2.9. Moleküler Modelleme	26
2.9.1. Yarı deneysel yöntemler	27
2.9.2. Ab initio yöntemleri	28
2.9.3. Yoğunluk fonksiyon teorisi	29
2.10. Temel Setler	29
2.10.1. Minimal temel setler	30
2.10.2. Split valans (bölünmüş değerlik) temel seti	30
2.10.3. Kutuplanmış temel setler	30
2.10.4. Difüze temel setler	31
2.10.5. Yüksek düzey temel setler	31

2.11. Kutuplu Süreklilik Modeli (PCM).....	32
3. MATERYAL VE METOT	33
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	33
3.2. Co(II) ve Cd(II) Komplekslerinin Sentezi.....	33
3.3. Deneysel Analizler	34
3.3.1. Tek kristal x ışınımı kırınımı.....	34
3.3.2. FT-IR spektroskopisi.....	34
3.3.3. Uv-vis spektroskopisi.....	35
3.4. Teorik Hesaplamalar	35
3.4.1. Gaussion 16 ve Gaussview 6.1 programları.....	35
3.4.2. Gaussview 6.1. Programı	35
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	39
4.1. [Co(4MeOpca) ₂ ·(H ₂ O) ₂] ve [Cd(4MeOpca) ₂ ·(H ₂ O) ₂] Komplekslerinin Geometrik Yapı Analizi	39
4.2. Co(4MeOPic) ₂ ·(H ₂ O) ₂ ve Cd(4MeOPic) ₂ ·(H ₂ O) ₂ komplekslerinin FT-IR Analizleri	45
4.3. Hirshfeld Yüzey Analizleri.....	48
4.4. UV-Vis Spektrumları ve FMO Analizi	50
4.5. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizi.....	54
4.5. NBO Analizleri.....	55
4.6. NLO Analizi	58
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	63
KAYNAKÇA	65
ÖZGEÇMİŞ.....	75

KISALTMALAR

6-BrpicH	: 6-bromopikolinik asit
6-mpa	: 6-metilpikolinik asit
a.u.	: Atomik birim
B3LYP	: Becke'nin üç parametrelili değiş-tokuş fonksiyoneli (B3) ile Lee–Yang–Parr (LYP)'ın gradient-düzeltilmeli korelasyon fonksiyoneli
bpy	: 2,2'-bipiridil
CAM-B3LYP	: Coulomb zayıflatma yöntemi-B3LYP
CPCM	: İletken benzeri kutuplanabilirlik süreklilik modeli
DFT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi
FMO	: Sınır moleküler orbital
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
GGA	: Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı
HF	: Hartree-Fock
HS	: Hirshfeld Yüzeyi
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
KS	: Kohn ve Sham
LDA	: Yerel yoğunluk yaklaşımı
LSDA	: Yerel spin yoğunluğu
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital
MAD	: Ortalama mutlak sapma
NBO	: Doğal bağ orbitali
NLO	: Doğrusal olmayan optik
PBE	: Perdew-Burke-Ernzerhof değiştokuş-korelasyon fonksiyoneli
PED	: Potansiyel enerji dağılımı
pNA	: Para nitro anilin
TD-DFT	: Zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi
UEG	: Düzgün elektron gazı
UV-Vis	: Mor ötesi-görünür bölge

XRD : X-ışını kırınımı
%MPD : Ortalama sapma yüzdesi
4MeOpc : 4-metoksipiridin-2-karboksilik asit



SİMGELER

$\text{\AA}$	: Angstrom
ρ	: Yük yoğunluğu
$\rho(\mathbf{r})$	: Elektron olasılık yoğunluğu
$E[\rho]$	: Taban durumu elektronik enerjisi
E_{xc}	: Değiş-tokuş korelasyon enerjisi
V_{xc}	: Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli
$V_{ext}(\mathbf{t})$	: Zamana bağlı dış potansiyel
ϵ_i	: Kohn-Sham orbital enerjisi
$\mathbf{x}_\sigma$	: İndirgenmiş spin yoğunluğu gradyanı
τ_σ	: Spin kinetik enerji yoğunluğu
$E_c^{\alpha\beta}$	: Zıt spin korelasyon enerjisi
$E_c^{\sigma\sigma}$	: Paralel spin korelasyon enerjisi
D_σ	: Öz etkileşim düzeltme faktörü
d_{norm}	: Normalleştirilmiş temas mesafesi
d_e	: Yüzeyin dışındaki en yakın çekirdeğe olan mesafe
d_i	: Yüzeyin içindeki en yakın çekirdeğe olan mesafe
λ_{abs}	: Soğurma dalgaboyu
λ_{uyarma}	: Uyarma dalgaboyu
μ	: Toplam elektrik dipol momenti
n	: Kırılma indisi
$\langle\alpha\rangle$	: Ortalama izotropik kutuplanabilirlik
$\Delta\alpha$	: Anizotropik kutuplanabilirlik
V	: Molar hacim
$\chi^{(1)}$	: Birinci dereceden doğrusal optik alınganlık
$\chi^{(3)}$	: Üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik alınganlık
β	: Birinci mertebe hiperpolarizabilite
γ	: İkinci mertebe hiperpolarizabilite
η	: Kimyasal sertlik
S	: Kimyasal yumuşaklık

χ	: Elektronegatiflik
ω	: Elektrofiliklik indeksi
φ	: Nükleofiliklik indeksi
R^2	: Doğrusal korelasyon katsayısı
λ	: Optimum ölçeklendirme faktörü
$E^{(2)}$	: Hiperkonjugatif etkileşim enerjisi



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1. Co(II) kompleksi için kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri	42
Tablo 4.2. Cd(II) kompleksi için kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri	42
Tablo 4.3. Co(II) kompleksi için elde edilen deneysel ve teorik bağ uzunlukları.....	43
Tablo 4.4. Cd(II) kompleksi için elde edilen deneysel ve teorik bağ uzunlukları.....	43
Tablo 4.5. Co(II) kompleksi için elde edilen deneysel ve teorik bağ açıları.....	44
Tablo 4.6. Cd(II) kompleksi için elde edilen deneysel ve teorik bağ açıları.....	44
Tablo 4.7. Co(II) kompleksi için seçilmiş deneysel ve teorik titreşim modları ve karşılık gelen dalga sayıları (cm^{-1}).....	47
Tablo 4.8. Cd(II) kompleksi için seçilmiş deneysel ve teorik titreşim modları ve karşılık gelen dalga sayıları (cm^{-1}).....	47
Tablo 4.9. Co(II) kompleksi için deneysel ve B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen teorik UV-Vis dalga boyları, osilatör şiddetleri ve seçilmiş önemli katkılar	52
Tablo 4.10. Cd(II) kompleksi için deneysel ve B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen teorik UV-Vis dalga boyları, osilatör şiddetleri ve seçilmiş önemli katkılar	53
Tablo 4.11. B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen Co(II) ve Cd(II) kompleksi ve 4MeOpca ligandı için sertlik parametresi (η), Elektronegatiflik parametreleri (χ), Elektrofilitite indeksi (W), Kimyasal yumuşaklık (S) ve FMO enerjileri.	53
Tablo 4.13. B3LYP yöntemiyle elde edilen Co(II) kompleksine ait yüksek enerjili bağ ve antibağ orbital etkileşimleri.....	57
Tablo 4.14. B3LYP yöntemiyle elde edilen 4MeOpcaCd(II) kompleksine ait yüksek enerjili bağ ve antibağ orbital etkileşimleri.....	57
Tablo 4.15. Co(II) kompleksinin B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi kullanılarak elde edilen dipol momenti (Debye), statik polarize edilebilirlik ($\times 10^{-23}$ esu), polarize edilebilirliğin statik anizotropisi ($\times 10^{-23}$ esu), birinci mertebeden statik hiperpolarize edilebilirlik ($\times 10^{-30}$ esu) ikinci mertebeden statik hiperpolarize edilebilirlik ($\times 10^{-36}$ esu).	59
Tablo 4.17. Co(II) Cd(II) kompleksi ve 4MeOpca ligandı için B3LYP/LanL2DZ seviyesi için dinamik polarize edilebilirlik($\times 10^{-23}$ esu). polarize edilebilirliğin dinamik anizotropisi($\times 10^{-23}$ esu). birinci dereceden dinamik hiperpolarize edilebilirlik($\times 10^{-30}$ esu), ikinci dereceden dinamik hiperpolarize edilebilirlik($\times 10^{-36}$ esu).	60
Tablo 4.18. Cd(II) kompleksi ve 4MeOpca ligandı için B3LYP/LanL2DZ seviyesi için dinamik polarize edilebilirlik($\times 10^{-23}$ esu). polarize edilebilirliğin dinamik anizotropisi($\times 10^{-23}$ esu). birinci dereceden dinamik hiperpolarize edilebilirlik($\times 10^{-30}$ esu), ikinci dereceden dinamik hiperpolarize edilebilirlik($\times 10^{-36}$ esu).	61



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Bragg saçılması.....	12
Şekil 2.3. Moleküler titreşim tipleri.....	16
Şekil 2.4. Ligand-ligand elektronik geçiş türleri [56].....	19
Şekil 3.1. Co(II) ve Cd(II) komplekslerine ait genel sentez şeması	34
Şekil 4.1. Co(II) tek kristalinin %50 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş ORTEP III diyagramı ve B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen taban durumu enerjili geometrik yapı	41
Şekil 4.2. Cd(II) tek kristalinin %50 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş ORTEP III diyagramı ve B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen taban durumu enerjili geometrik yapı	41
Şekil 4.3. Cd(II) ve Co(II) kompleksleri için FT-IR ve B3LYP/6- 311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen teorik IR spektrumları... 45	45
Şekil 4.4. (a) Cd(II) ve (b) Co(II) kompleksi için dnorm üzerine çizilen Hirshfeld yüzeyi (HS)	48
Şekil 4.5. Genel ve atom-atom etkileşimleri için Cd(II) kompleksi için 2D parmak izi çizimi.....	49
Şekil 4.6. Genel ve atom-atom etkileşimleri için Co(II) kompleksi için 2D parmak izi çizimi.....	50
Şekil 4.7. Co(II) ve Cd(II) kompleksleri için deneysel ve B3LYP/6- 311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen teorik UV-Vis spektrumları	51
Şekil 4.8. Cd(II) ve Co(II) kompleksleri için B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen sınır moleküler orbitalleri (FMOs).	54
Şekil 4.9. Co(II) kompleksi için B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen 3D moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi.....	55
Şekil 4.10. Cd(II) kompleksi için B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen 3D moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi.....	55



4-METOKSİ-İRİDİN-2-KARBOKSİLİK ASİT LİGANDI İÇEREN GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN YAPISAL SPEKTROSKOPİK VE STATİK/FREKANS BAĞLI NLO ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu tez, metal-organik komplekslerin doğrusal olmayan optik (NLO) özelliklerinin incelenmesine odaklanmaktadır. Çalışma, özellikle 4-Metoksipiridin-2-karboksilik asit (4MeOpca) ligandı ile Co(II) ve Cd(II) metallerinden türetilen yeni komplekslerin sentezlenmesi, karakterize edilmesi ve yapısal, elektronik ve optik özelliklerinin analiz edilmesini amaçlamaktadır. Bu komplekslerin optoelektronik cihazlar, lazer teknolojileri, veri depolama ve biyomedikal görüntüleme gibi potansiyel uygulamaları vurgulanmıştır. Metal-organik kompleksler, organik ligandlar ve metal iyonlarının birleşiminden oluşan hibrit yapılardır. Bu yapılar, kimyasal ve fiziksel özelliklerdeki uyumlulukları nedeniyle hem temel bilim hem de uygulamalı araştırmalarda önemli bir rol oynamaktadır. Geçiş metallerinin, geniş elektronik konfigürasyonları ve çok yönlü koordinasyon geometrileri nedeniyle NLO malzeme tasarımında öne çıktığı bilinmektedir.

Bu çalışmada, Co(II) ve Cd(II) kompleksleri, ligandlarla yüksek koordinasyon kapasiteleri ve stabil kompleks yapıları nedeniyle seçilmiştir. 4-Metoksipiridin-2-karboksilik asit (4MeOpca), elektron çekici ve bağlayıcı bölgeleri sayesinde güçlü ve stabil kompleksler oluşturabilen bir ligandır. Bu ligandın metal iyonları ile oluşturduğu bağların simetrisi ve geometrik düzenlemeleri, doğrusal olmayan optik özelliklerin optimize edilmesinde kritik öneme sahiptir.

Sentezlenen komplekslerin yapısal ve elektronik özelliklerini analiz etmek için bir dizi deneysel ve teorik yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemler, moleküler yapı ve spektral analiz için X-ışını kırınımı (XRD), kızılötesi (IR) spektroskopisi ve ultraviyole-görünür (UV-Vis) spektroskopisini içermektedir. Ayrıca, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), optimize edilmiş geometrik yapıların, IR ve UV-Vis spektrumlarının, sınır moleküler orbital enerjilerinin, MEP yüzeylerinin ve komplekslerin statik/frekans bağımlı doğrusal olmayan optik özelliklerinin hesaplanmasında uygulanmıştır. Ayrıca, Hirshfeld yüzeyi analizi, moleküllerarası etkileşimleri detaylandırmak için kullanılmıştır. Co(II) ve Cd(II) komplekslerinin XRD analizleri, bu yapılarda nispeten yüksek simetri olduğunu ve düşük birinci dereceden hiperpolarize edilebilirlik (β) değerleri olduğunu göstermiştir.

Metal-organik koordinasyon komplekslerinde, koordinasyon geometri, kompleksin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirleyen kritik bir faktördür. Bu çalışmada incelenen Co(II) ve Cd(II) kompleksleri, küçük bağ uzunlukları ve aç farkları ile aynı koordinasyon geometrilerini sergilemektedir. Co(II) ve Cd(II) kompleksleri tipik olarak altı koordinasyonlu bir geometri sergileyerek oktahedral bir düzenleme ile karakterize edilmektedir. Co(II) ve Cd(II) iyonlarının d^7 ve d^{10} elektronik konfigürasyonları, oktahedral simetrisini bozarak komplekslerin doğrusal olmayan optik özelliklerini artırmıştır. Ligandın karboksilik asit ve piridin grupları, Co(II) ve

Cd(II) merkezlerine çok dişli koordinasyon ile bağlanarak güçlü bir bağ oluşturmuştur. Bu düzenleme, ligand-metal yük transferini güçlendirmiş ve ikinci dereceden hiperpolarize edilebilirlik (γ) değerlerini önemli ölçüde artırmıştır.

4MeOpca ligandı, karboksilik asit ve piridin gruplarındaki çok dişli bağlama bölgeleri aracılığıyla metallerle güçlü etkileşimler sergilemiştir. IR spektroskopisi, metal-ligand bağlarının doğasını ve komplekslerin bağlanma modlarını açıklığa kavuşturmuştur. UV-Vis spektroskopisi, ligandan metale ve metalden liganda yük transferi geçişlerinin varlığını doğrulamış ve kompleksler için geniş bir optik emilim spektrumu göstermiştir. Co(II) kompleksinin HOMO enerjisi -6.2478 eV, LUMO enerjisi -1.7714 eV ve enerji aralığı 4.4764 eV olarak hesaplanmıştır. Cd(II) kompleksinin HOMO enerjisi -7.0438 eV, LUMO enerjisi -1.8324 eV ve enerji aralığı 5.2114 eV olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, Co(II) kompleksinin daha yüksek reaktiviteye sahip olduğunu, Cd(II) kompleksinin ise daha kimyasal olarak stabil bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Hirshfeld yüzeyi analizi, komplekslerin kristal yapılarına ait moleküllerarası etkileşimleri görselleştirmiştir. O...H etkileşimlerinin, her iki kompleksin de genel etkileşimlerine %39.5 ve %38.6 katkı sağladığı bulunmuştur. Co(II) kompleksinin statik birinci dereceden hiperpolarize edilebilirliği (β) 0.0002×10^{-30} esu olarak hesaplanmış, ikinci dereceden hiperpolarize edilebilirliği (γ) ise 47.364×10^{-36} esu olarak bulunmuştur. Cd(II) kompleksinin birinci dereceden hiperpolarize edilebilirliği (β) 0.0002×10^{-30} esu, ikinci dereceden hiperpolarize edilebilirliği (γ) ise 20.829×10^{-36} esu olarak hesaplanmıştır. 4MeOpca ligandı için statik birinci dereceden hiperpolarize edilebilirlik (β) 2.7062×10^{-30} esu, ikinci dereceden hiperpolarize edilebilirlik (γ) ise 11.492×10^{-36} esu olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, kompleks oluşumu sonrasında γ parametrelerinde bir artış olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, Co(II) ve Cd(II) kompleksleri, etkili üçüncü dereceden NLO malzemeleri için potansiyel uygun malzemelerdir.

Co(II) ve Cd(II) komplekslerinin ikinci dereceden hiperpolarize edilebilirlik (γ) parametreleri karşılaştırıldığında, Co(II) kompleksinin belirgin bir üstünlüğe sahip olduğu görülmektedir. Co(II) kompleksinin (-2w;w,w,0) değerindeki γ değeri 1521.4×10^{-36} esu olarak hesaplanmışken, Cd(II) kompleksinde bu değer 413.94×10^{-36} esu olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, Co(II) kompleksinin doğrusal olmayan optik (NLO) özelliklerde daha üstün bir performans sergilediğini ve özellikle ikinci harmonik üretim (SHG) gibi uygulamalarda daha etkili olduğunu göstermektedir. Co(II) kompleksinin yüksek γ değeri, metal-ligand yük transfer etkileşimlerinin güçlü etkisine bağlanmaktadır. Ayrıca, Co(II) kompleksinin SHG değerlerinin, moleküldeki metal merkezi çevresindeki yük yoğunluğunun daha eşit dağılımından kaynaklandığı belirtilmiştir.

Sonuç olarak, Co(II) kompleksi, yüksek γ değerleri nedeniyle elektro-optik modülatörler ve frekans dönüştürücüler gibi uygulamalarda tercih edilirken, Cd(II) kompleksi birinci dereceden NLO özellikleri sayesinde çeşitli optik uygulamalarda avantaj sağlamaktadır. Bu bulgular, her iki kompleksin de NLO malzeme tasarımında spesifik uygulamalara yönelik potansiyel taşıdığını ortaya koymaktadır.

Bu çalışma, 4MeOpca ligandı ile sentezlenen Co(II) ve Cd(II) komplekslerinin doğrusal olmayan optik (NLO) özelliklerini kapsamlı bir şekilde incelemiştir. Sonuçlar, bu komplekslerin NLO malzeme tasarımında umut verici bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Özellikle, ligand-metal etkileşimleri ve komplekslerin geometrik düzenlemeleri, NLO aktivitesinin optimize edilmesinde kritik öneme

sahiptir. Co(II) kompleksleri, d^7 elektronik konfigürasyonunun yüksek spin çokluluğu nedeniyle daha yüksek doğrusal olmayan optik aktivite sergilemiştir. Bu farklılıklar, malzeme tasarımında spesifik uygulamaların seçilmesine olanak tanımaktadır. Metal-organik komplekslerin yapısal ve elektronik özelliklerini incelemede teorik ve deneysel yaklaşımların entegrasyonu, gelecekteki optoelektronik cihazların geliştirilmesine önemli katkılar sağlamaktadır. Bulgular, yeni nesil NLO malzemelerinin tasarlanması ve sentezlenmesi için bir temel sunmaktadır. Ayrıca, bu komplekslerin biyomedikal görüntüleme, lazer teknolojileri ve veri depolama gibi potansiyel uygulamaları, gelecekteki araştırmalar için güçlü bir motivasyon sağlamaktadır.





INVESTIGATION OF STRUCTURAL, SPECTROSCOPIC AND STATIC/FREQUENCY-DEPENDENT NLO PROPERTIES OF TRANSITION METAL COMPLEXES CONTAINING 4-METHOXY-PYRIDINE-2- CARBOXYLIC ACID LIGAND

SUMMARY

This thesis focuses on the investigation of nonlinear optical (NLO) properties of metal-organic complexes. The study specifically aims to synthesize, characterize, and analyze the structural, electronic, and optical properties of new complexes derived from 4-Methoxypyridine-2-carboxylic acid (4MeOpca) ligand with Co(II) and Cd(II) metals. The potential applications of these complexes in optoelectronic devices, laser technologies, data storage, and biomedical imaging have been emphasized. Metal-organic complexes are hybrid structures formed by the combination of organic ligands and metal ions. These structures play a significant role in both fundamental science and applied research due to their adaptability in chemical and physical properties. Transition metals are prominent in NLO material design because of their broad electronic configurations and versatile coordination geometries.

In this study, Co(II) and Cd(II) complexes were selected due to their high coordination capacities with ligands and stable complex structures. 4-Methoxypyridine-2-carboxylic acid (4MeOpca) is a ligand capable of forming strong and stable complexes due to its electron-withdrawing and binding regions. The symmetry and geometric arrangements of the bonds formed by this ligand with metal ions are critically important for optimizing nonlinear optical properties.

A series of experimental and theoretical methods were employed to analyze the structural and electronic properties of the synthesized complexes. These methods include X-ray diffraction (XRD), infrared (IR) spectroscopy, and ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy for molecular structure and spectral analysis. Additionally, density functional theory (DFT) was applied to calculate the optimized geometric structures, IR, and UV-Vis spectra, frontier molecular orbital energies, MEP surfaces, and static/frequency-dependent nonlinear optical properties of the complexes. Additionally, Hirshfeld surface analysis was used to detail intermolecular interactions. The XRD analyses of Co(II) and Cd(II) complexes revealed relatively high symmetry in these structures, indicating low first-order hyperpolarizability (β) values.

In metal-organic coordination complexes, coordination geometry is a critical factor that determines the chemical and physical properties of the complex. The Co(II) and Cd(II) complexes examined in this study exhibit the same coordination geometries, with a small bond lengths and angles differences. The Co(II) and Cd(II) complexes typically displays a six-coordination geometry, characterized by an octahedral arrangement. The d^7 and d^{10} electronic configurations of the Co(II) and Cd(II) ions, disturbs the octahedral symmetry, enhancing the nonlinear optical properties of the complexes. The carboxylic acid and pyridine groups of the ligand bind to the Co(II)

and Cd(II) center through multidentate coordination, forming a strong bond. This arrangement strengthens the ligand-metal charge transfer and significantly increases the second-order hyperpolarizability (γ) values.

The 4MeOpca ligand exhibited strong interactions with metals through its multidentate binding sites in the carboxylic acid and pyridine groups. IR spectroscopy elucidated the nature of metal-ligand bonds and the binding modes of the complexes. UV-Vis spectroscopy confirmed the presence of ligand-to-metal and metal-to-ligand charge transfer transitions, demonstrating a broad optical absorption spectrum for the complexes. The HOMO energy of the Co(II) complex was calculated as -6.2478 eV, the LUMO energy as -1.7714 eV, and the energy gap as 4.4764 eV. For the Cd(II) complex, the HOMO energy was -7.0438 eV, the LUMO energy was -1.8324 eV, and the energy gap was 5.2114 eV. These results indicate that the Co(II) complex has higher reactivity, whereas the Cd(II) complex exhibits a chemically more stable structure. Hirshfeld surface analysis visualized intermolecular interactions in the crystal structures of the complexes. The O...H interactions were found to play significant roles in both Co(II) and Cd(II) complexes by the contributions of 39.5% and 38.6% to the overall interactions. The static first-order hyperpolarizability (β) of the Co(II) complex was calculated as 0.0002×10^{-30} esu, and its second-order hyperpolarizability (γ) was 47.364×10^{-36} esu. For the Cd(II) complex, the first-order hyperpolarizability (β) was 0.0002×10^{-30} esu, and the second-order hyperpolarizability (γ) was 20.829×10^{-36} esu. The static first-order hyperpolarizability (β) of the 4MeOpca ligand was calculated as 2.7062×10^{-30} esu, and its second-order hyperpolarizability (γ) was 11.492×10^{-36} esu. These results suggest that an increase in the γ parameters after the complex formation. So, the Co(II) and Cd(II) complexes are potentially suitable materials for the effective third order NLO materials.

When the second-order hyperpolarizability (γ) parameters of the Co(II) and Cd(II) complexes are compared, it is observed that the Co(II) complex has a significant advantage. The γ value of the Co(II) complex at (-2w;w,w,0) is calculated to be 1521.4×10^{-36} esu, while the value for the Cd(II) complex is found to be 413.94×10^{-36} esu. These results indicate that the Co(II) complex exhibits superior performance in nonlinear optical (NLO) properties and is particularly more effective in applications such as second harmonic generation (SHG). The high γ value of the Co(II) complex is attributed to the strong effect of metal-ligand charge transfer interactions. Additionally, the SHG values of the Co(II) complex are said to result from a more uniform distribution of charge density around the metal center in the molecule.

In conclusion, the Co(II) complex is preferred for applications such as electro-optic modulators and frequency converters due to its high γ values, while the Cd(II) complex provides an advantage in various optical applications due to its first-order NLO properties. These findings reveal that both complexes have potential for specific applications in NLO material design.

This study comprehensively investigated the nonlinear optical (NLO) properties of Co(II) and Cd(II) complexes synthesized with the 4MeOpca ligand. The results demonstrate that these complexes have promising potential in NLO material design. In particular, the ligand-metal interactions and geometric arrangements of the complexes were found to be critical in optimizing NLO activity. Co(II) complexes exhibited higher nonlinear optical activity due to the high spin multiplicity of d^7 electronic configuration. These differences allow for the selection of specific

applications in material design. The integration of theoretical and experimental approaches in examining the structural and electronic properties of metal-organic complexes highlights their significant contributions to the development of future optoelectronic devices. The findings provide a foundation for designing and synthesizing next-generation NLO materials. Furthermore, the potential applications of these complexes in biomedical imaging, laser technologies, and data storage present a strong motivation for future research.





1. GİRİŞ

Metal-organik kompleksler, organik ligandlar ile metal iyonlarının bir araya gelerek oluşturduğu, yüksek düzeyde uyarlanabilir kimyasal ve fiziksel özellikler sergileyen hibrit yapılardır. Bu kompleksler, moleküler mühendislikteki esneklikleri sayesinde hem temel bilim hem de uygulamalı araştırmalarda önmeli bir role sahiptir. Özellikle geçiş metali bazlı kompleksler, geniş elektronik konfigürasyonları, farklı oksidasyon durumlarına sahip olabilme özellikleri ve çok yönlü koordinasyon geometrileriyle literatürde önemli bir yer tutmaktadır. Bu yapıların doğrusal olmayan optik (NLO) malzeme tasarımıındaki kullanımı, optoelektronik cihazlar, lazer teknolojileri, optik anahtarlama, veri depolama ve biyomedikal görüntüleme gibi alanlarda hızla büyüyen bir araştırma alanı olarak karşımıza çıkmaktadır.

NLO malzemelerin moleküler tasarımında, polarize edilebilirlik, hiperpolarize edilebilirlik, moleküler simetri ve metal-ligand etkileşimleri gibi faktörler kritik öneme sahiptir. Metal-ligand etkileşimlerinin doğası, metal iyonunun d-orbital yapısı ve ligandın elektronik özellikleri tarafından belirlenir. Co(II) ve Cd(II) gibi geçiş metalleri, yüksek koordinasyon sayıları, kararlı kompleks yapıları ve geniş spektral özellikleri nedeniyle NLO malzeme tasarımında öne çıkmaktadır [1].

Pyridine-2-carboxylic acid (picolinic acid, pca), piridin halkasının 2. pozisyonunda karboksil (COOH) grubu bulunduran ve geçiş metali iyonları ile çeşitli koordinasyon kompleksleri oluşturabilen bidentat bir ligandır. Pca'nın metal iyonlarına bağlanma mekanizması, hem piridin azotu (N) hem de karboksilat oksijenleri (COO⁻) üzerinden gerçekleşebilir. Bu ligandın oluşturduğu kompleksler, biyomedikal, katalitik ve malzeme bilimleri açısından büyük önem taşımaktadır. Pikolinik asit, demir (Fe), bakır (Cu), çinko (Zn), kobalt (Co) ve nikel (Ni) gibi geçiş metalleri ile koordinasyon sağlayarak stabil kompleksler oluşturur.

Genel olarak, pikolinik asit geçiş metalleriyle oluşturduğu kompleksler sayesinde biyomedikal tedavilerden katalizör sistemlerine, çevre mühendisliğinden malzeme bilimine kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu komplekslerin oluşumu, metal iyonunun koordinasyon sayısı ve ligasyon moduna bağlı olarak farklı yapısal ve

elektronik özellikler sergileyebilir. Pikolinik asit bazlı komplekslerin incelenmesi, hem biyolojik sistemlerdeki metal iyonu taşınımını anlamak hem de yeni nesil katalizör ve malzemeler geliştirmek açısından büyük bir bilimsel öneme sahiptir.

Pikolinik asit ve metal iyonlarıyla oluşturduğu kompleksler, doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri nedeniyle lazer teknolojileri, optoelektronik cihazlar ve fotonik sistemler gibi alanlarda büyük bir potansiyele sahiptir. Pikolinik asit, piridin halkasında bulunan azot ve karboksilat grubundaki oksijen atomu aracılığıyla metal iyonlarıyla koordinasyon sağlayarak farklı geometrik kompleksler oluşturur. Bu komplekslerin elektronik yapısı, ligand-metal yük transferi (LMCT), d-d geçişleri ve moleküler polarizasyon gibi faktörlerden etkilenerek optik doğrusal olmayan yanıtlar sergiler.

Çinko (Zn^{2+}) ile oluşturulan pikolinik asit kompleksleri, geniş bant aralığı ve düşük soğurma katsayısı nedeniyle ikinci dereceden doğrusal olmayan optik (χ^2) yanıt açısından büyük bir avantaja sahiptir. Bu özellikleri sayesinde frekans çarpılma (second harmonic generation, SHG) ve elektro-optik modülasyon gibi uygulamalarda kullanılabilir. Bakır (Cu^{2+}) içeren kompleksler ise yüksek üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik (χ^3) yanıt sergileyerek optik anahtarlama ve optik bellek uygulamaları için ideal adaylar arasında yer almaktadır. Demir (Fe^{3+}) kompleksleri, geniş spektral absorpsiyon özellikleriyle fotonik malzemelerde değerlendirilebilirken, kobalt (Co^{2+}) içeren sistemler manyetik-optik uygulamalarda önem taşımaktadır.

Pikolinik asit-metal komplekslerinin NLO özellikleri, teorik ve deneysel çalışmalarla detaylı şekilde incelenmektedir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ve Zaman Bağımlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (TD-DFT) kullanılarak moleküler polarizasyon, dipol moment değişiklikleri ve hiperpolarizabilite değerleri hesaplanarak bu komplekslerin optik performansı tahmin edilmektedir. Deneysel olarak Z-scan tekniği, femtosaniye lazer spektroskopisi ve elektro-optik karakterizasyon gibi yöntemler kullanılarak, komplekslerin optik doğrusal olmayan tepkileri ölçülmektedir.

Bu komplekslerin geniş kullanım alanları bulunmaktadır. Yüksek NLO yanıtları sayesinde lazer darbe sıkıştırma ve optik bellek sistemlerinde önemli bir rol oynayabilirler. Telekomünikasyon ve fotonik devrelerde, özellikle üçüncü dereceden optik doğrusal olmayan malzemeler, yüksek hızlı optik işlemciler için umut

vadetmektedir. Ayrıca, Zn(II) komplekslerinin biyouyumlu ve şeffaf olması, biyomedikal optik sensörlerde kullanımını mümkün kılmaktadır. Co(II) ve Fe(III) kompleksleri manyetik-optik etkileşimleri nedeniyle spintronik ve manyetik veri depolama alanlarında değerlendirilmektedir.

Sonuç olarak, pikolinik asit-metal kompleksleri, doğrusal olmayan optik özellikleriyle çeşitli ileri teknoloji uygulamalarında büyük bir potansiyele sahiptir. Metal iyonunun türü, kompleksin geometrik yapısı ve elektronik özellikleri, NLO yanıtları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu komplekslerin yapısal optimizasyonu ve ileri hesaplamalarla desteklenen deneysel çalışmalar, gelecekte daha verimli optik malzemelerin geliştirilmesine katkı sağlayabilir.

4-metokspiridin-2-karboksilik asit (4MeOpca), piridin türevleri arasında yer alan ve özellikle organik elektronik ve optik uygulamalarda potansiyeli bulunan bir bileşiktir. Bu bileşiğin geçiş metali kompleksleri ile oluşturulması, nonlinear optik (NLO) özelliklerini güçlendirebilir. Geçiş metali komplekslerinin NLO özellikleri, özellikle optik sinyal işleme, lazer teknolojileri, ışık modülasyonu ve optoelektronik cihazlar gibi alanlarda büyük öneme sahiptir. Geçiş metali iyonlarının, özellikle d-orbitallerine sahip olmaları nedeniyle, moleküler yapıyı ve elektron dağılımını etkileyerek bileşiğin optik özelliklerini değiştirebilir. 4MeOpca'nın metal iyonlarıyla oluşturduğu komplekslerde, metalin koordinasyon durumu, oksidasyon durumu ve ligand etkileşimleri, molekülün elektronik yapısını önemli ölçüde değiştirebilir. Bu değişiklikler, foton emilimi, foton yayılımı ve optik özelliklerin iyileştirilmesine olanak sağlar. Özellikle 4MeOpca'nın karboksil grubu ve piridin halkası, metal iyonlarıyla etkileşerek kompleksin NLO yanıtını geliştirebilir. Metalin d-orbitallerinin bu etkileşimlere katılması, moleküler polarizasyonu artırarak daha yüksek doğrusal olmayan optik tepkiler oluşturur.

Geçiş metali komplekslerinin NLO özellikleri, genellikle iki ana kategoride incelenir. Birincisi, ikinci dereceden NLO özellikleri olup, ışığın frekansını değiştirme, optik kırılma ve ikinci harmonik üretimi (SHG) gibi fenomenleri içerir. İkinci dereceden NLO yanıtları, genellikle optik iletişim ve lazer sistemlerinde kullanılır. Diğer bir kategori ise üçüncü dereceden NLO özellikleridir ve bu, optik anahtarlama, otofokuslama, optik limitleme ve benzeri daha karmaşık etkileşimleri kapsar. Bu tür üçüncü dereceden yanıtlar, yüksek hızda veri iletimi ve optik hesaplamalar gibi

alanlarda kullanılabilir. Geçiş metalinin türü, koordinasyon yapısı ve ligandı gibi faktörler, NLO özelliklerin güçlenmesinde belirleyici rol oynar. Örneğin, bakır, nikel veya platin gibi farklı metaller, 4MeOpca ile farklı kompleksler oluşturarak her bir bileşiğin NLO tepkisini etkileyebilir. Bir bakır kompleksi, farklı optik özellikler gösterebilirken, nikel veya platin içeren kompleksler farklı NLO performanslarına sahip olabilir.

Ayrıca, 4MeOpca'nın geçiş metali kompleksleri, optik cihazlar ve lazer teknolojilerinde kullanılmak üzere geliştirilebilir. NLO özelliklerinin artırılması, optik anahtarlama, ışık yoğunluğu kontrolü ve quantum hesaplama gibi uygulamalar için büyük bir fırsat sunar. Örneğin, 4MeOpca'nın bir metal ile kompleksleşmesi sonucu, molekülün polarizasyon tepkisi önemli ölçüde güçlenebilir, bu da onu optik modülasyon uygulamaları için ideal kılabilir. Sonuç olarak, 4MeOpca ve geçiş metali komplekslerinin NLO özellikleri, sadece temel bilim açısından değil, aynı zamanda teknolojik yenilikler ve yeni optoelektronik cihazların tasarımı için de büyük potansiyele sahiptir. Gelecekte bu tür bileşiklerin daha derinlemesine incelenmesi, optik ve elektronik malzeme bilimlerinde devrim yaratabilir.

4-metokspiridin-2-karboksilik asit (4MeOpca) ligandı, hem elektron çekici hem de bağlanma bölgeleri sunan yapısı sayesinde geçiş metalleri ile güçlü ve kararlı kompleksler oluşturma potansiyeline sahiptir. Bu ligandın karboksilik asit ve piridin gruplarındaki koordinasyon bölgeleri, metal iyonlarıyla çok dişli bağlar oluşturarak güçlü bir etkileşim sağlar.[2-5]

NLO aktifliği artırmak için, komplekslerin simetrisi, bağ uzunlukları ve bağ açıları gibi geometrik faktörler de dikkate alınmaktadır. Örneğin, düşük simetrik moleküler yapılar genellikle daha yüksek ikinci derece hiperpolarize edilebilirlik (β) değerlerine sahipken, yüksek simetrik yapılar daha düşük β değerleri sergileyebilir. Literatürde, 4MeOpca ligandının Co(II) ve Cd(II) komplekslerinin geometrik düzenlemeleri, bağlanma modları ve spektroskopik özellikleri üzerine yapılan çalışmalar, bu tür yapıların optik ve elektronik özelliklerini optimize etmek için bir temel oluşturmaktadır [6]. Bu bağlamda, 4MeOpca ligandı ile sentezlenen Co(II) ve Cd(II) komplekslerinin doğrusal olmayan optik (NLO) özelliklerinin incelenmesi, metal-organik komplekslerin tasarımında ve ileri optoelektronik cihazların geliştirilmesinde önemli bir adım olarak değerlendirilmektedir. Literatürdeki çalışmalar, bu

komplekslerin doğrusal olmayan optik özellikler açısından umut verici sonuçlar sunduğunu ve gelecekteki uygulamalara yönelik olarak optimize edilebileceğini göstermektedir [6;7]. Bu tez çalışmasında, literatürdeki bu bilgileri temel alarak, 4MeOpca ligandı ile Co(II) ve Cd(II) metallerini içeren yeni komplekslerin detaylı yapısal, elektronik ve doğrusal olmayan optik özelliklerinin araştırılması hedeflenmektedir.

1.1. Karboksilik Asitler

Karboksilik asitler, bir karbonil (C=O) grubu ile bir hidroksil (R-O-H) grubu içeren fonksiyonel bir yapıya sahiptir ve genel formülleri $-C(=O)OH$ olup, genellikle $-COOH$ veya CO_2H olarak gösterilir. Proton verici özellikleri nedeniyle karboksilik asitler Brønsted-Lowry asitleri olarak bilinir. Karbonil ve hidroksil gruplarının varlığı, karboksilik asitlerin sıkça hidrojen bağları oluşturarak moleküller arasında güçlü etkileşimler kurmasına neden olur. Bu hidrojen bağları sonucunda, karboksilik asitler çoğunlukla dimer çiftleri şeklinde bulunur. Dimerler, iki monomer birimden oluşan ve moleküller arası ya da molekül içi zayıf kuvvetlerle bir arada tutulan yapılardır. Karboksilik asit molekülleri, hidrojen bağları ile birbirine bağlanarak dimerleşir; bu nedenle, aynı karbon sayısına sahip eter ve alkollerden daha yüksek kaynama noktalarına sahiptirler [8].

Polar yapılarından ötürü karboksilik asitler suda çözünür, ancak alkil zinciri uzadıkça karbon zincirinin artan hidrofobik etkisi çözünürlüğü azaltır. Karboksilik asitler, yalnızca H^+ katyonu ve $RCOO^-$ anyonuna ayrıştıkları için zayıf asit olarak kabul edilirler. Ayrıca, eter ve alkol gibi daha az polar çözücülerde de çözünme eğilimi gösterirler [9].

1.2. Pridinkarboksilik Asit

Piridinkarboksilik asitler, piridin halkasına bağlı bir karboksilik asit grubu ($-COOH$) içeren bileşiklerdir ve üç farklı izomerik formda bulunabilirler: 4-piridinkarboksilik asit (izonikotinik asit), 3-piridinkarboksilik asit (nikotinik asit) ve 2-piridinkarboksilik asit (pikolinik asit). Bu izomerlerin her biri, karboksilik asit grubunun piridin halkasındaki konumuna göre farklı özellikler ve uygulama alanları gösterir. Piridinkarboksilik asit türevleri, ligand olarak da önemli bir rol oynar. Ligand olarak kullanıldıklarında, organometalik komplekslerin sentezinde çeşitli koordinasyon

modları sergileyebilirler. Piridin halkasındaki azot atomu ve karboksilik asit grubundaki oksijen atomları, metal iyonları ile bağlanarak koordinasyon kompleksleri oluşturur. Bu tür komplekslerde, piridinkarboksilik asitler farklı koordinasyon modlarına sahip olabilir ve bu özellikleri sayesinde malzeme kimyasında, kataliz çalışmalarında ve biyoinorganik kimyada dikkat çekerler [10].

1.3. 4-Metoksipiridin-2-karboksilik Asit

4-Metoksipiridin-2-karboksilik asit, piridin halkasına bağlı hem bir metoksi ($-\text{OCH}_3$) hem de bir karboksilik asit ($-\text{COOH}$) grubu içeren bir kimyasal bileşiktir. Bu bileşikte, metoksi grubu halkada 4. pozisyonda, karboksilik asit grubu ise 2. pozisyonda yer alır. Bu düzenleme, bileşiğin davranışlarını ve hangi kimyasal reaksiyonlara girebileceğini etkiler [11].

Metoksi grubu elektron verici özellik göstererek piridin halkasında elektron yoğunluğunu artırır. Bu durum, bileşiğin asidik özelliklerini ve diğer moleküllerle nasıl etkileşime gireceğini etkileyebilir. 4-Metoksipiridin-2-karboksilik asit, özellikle fizikte, organik kimyada, heterosiklik bileşiklerin yapımında veya modifikasyonunda kullanılabilecek faydalı bir bileşiktir. Ayrıca, metal iyonlarıyla bağ yapabilme özelliği sayesinde bazı metal komplekslerinin sentezinde de kullanılabilir.

Farmasötik kimyada, bu bileşik potansiyel biyolojik aktiviteleri nedeniyle de ilgi çeker ve ilaç araştırmalarında yeni yapılar geliştirmek için araştırılmaktadır.

1.4. Literatür Araştırması

Pikolinik asit, yaygın şekilde araştırılan bir liganttır ve metal tuzları ile reaksiyonları sonucu oluşan kompleksler genellikle $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_n]c$ genel formülüne sahiptir [12]. Bu kompleksler üzerine yapılan çalışmalar, kristal yapılarını ve fiziksel özelliklerini anlamaya yöneliktir. Pikolinik asitin fiziksel özellikleri arasında yüksek viskozitesi dikkat çekicidir. Robinson ve Green'in çalışmasında, %48'lik pikolinik asit çözeltisinin %38'lik sukroz çözeltisiyle benzer viskoziteye sahip olduğu belirtilmiştir. Bu durum, pikolinik asitin oldukça yüksek viskoziteye sahip olduğunu göstermektedir [13]. Pikolinik asitin en dikkat çeken özelliği ise güçlü bir şelat yapıcı olmasıdır. İlk kez 1879 yılında Weidel, pikolinik asitin bakır ve demir iyonlarıyla etkili bir şekilde şelat oluşturabildiğini rapor etmiştir [14]. Daha sonra Suzuki ve arkadaşları, pikolinik asitin nikel (Ni), çinko (Zn), kadmiyum (Cd), kurşun (Pb) ve bakır (Cu) gibi metal

iyonlarıyla da şelat oluşturabildiğini ortaya koymuştur. İnsan vücudunda pikolinik asit, krom, çinko, mangan, bakır, demir ve molibden gibi elementlerin şelatlanmasında rol oynar [15]. Özellikle, pikolinik asitin çinko ile kompleks oluşturarak bu elementin gastrointestinal duvardan dolaşım sistemine geçişini kolaylaştırdığı ifade edilmiştir [16]. Bu özellik, pikolinik asitin biyolojik sistemlere biyoaktif metallerin taşınmasında etkili bir araç olarak kullanılmasını sağlamaktadır [17].

Wang ve arkadaşları, $\text{Cu(pca)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksini sentezlemiş ve X-ışınları kırınım yöntemi ile kristal yapısını incelemişlerdir. Bu kompleks, Cu(II) metal iyonuna iki adet pikolinat ligandı ile tetragonal bir yapı oluşturmuştur [18]. Zhang ve arkadaşları, $[\text{Cu(pca)}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksini sentezleyerek, iki adet pikolinat ve iki H_2O ligandının merkez metal iyonuna koordine olduğu bir oktahedral yapı tanımlamıştır [19]. Li ve Zhong, $[\text{Co(pic)}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksini sentezlemiş, X-ışınları kırınım analizlerini yaparak kristal yapı ve titreşim spektrumlarını rapor etmiştir. Bu çalışmada kobalt (Co) metal iyonu, pikolinat ligandları ile bozulmuş oktahedral bir yapı oluşturmuştur [20].

Huang ve arkadaşları, Mn(II) komplekslerini incelemiş, bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon yapılarının oluşumunu tanımlamıştır. Örneğin, $[\text{MnCl(pic)}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinde mangan (Mn) metal iyonu, bir pikolinat ligandı ile dişli bir koordinasyon gerçekleştirmiştir [21]. Ghadermazi ve arkadaşları, Zn(II) içeren kompleksler üzerine çalışmış ve $[\text{Zn(pyc)}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ yapısının bozulmuş oktahedral geometrili olduğunu rapor etmiştir. Bu çalışmada çinko (Zn) iyonu, iki adet pikolinat ligandı ve su molekülleri ile koordinasyon yapmıştır [22].

Enthaler ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, çinko (Zn) kompleksleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. $[\text{Zn(2-H)}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kristalinde pikolinat ligandları Zn(II) iyonuna iki dişli olarak koordine olmuş, ligand düzlemine dik eksenlerde yerleşen iki su molekülü ile bozulmuş oktahedral bir yapı oluşturulmuştur [23]. Shestopalov ve arkadaşları, pikolinat ligandlarının germanyum (Ge) ile oluşturduğu cis- $[\text{Ge(pyca)}_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksini rapor etmişlerdir. Bu kompleks, iki pikolinat ligandının azot ve oksijen atomları üzerinden iki dişli koordinasyonuyla birlikte iki hidroksil grubunun germanyuma bağlanmasıyla bozulmuş oktahedral bir yapı göstermiştir [24].

Nie ve Dong tarafından sentezlenen $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{pic})]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ kristali, pikolinat ligandlarının N ve O atomları üzerinden nikel (Ni) metal merkezine altı dişli olarak bağlanması sonucu bozulmuş oktahedral bir yapıya sahip olmuştur. Bu kompleksin hem titreşim spektrumları hem de elektronik spektrumları detaylı bir şekilde incelenmiştir[25]. Tamer ve ark., pikolinik asit içeren farklı geçiş metal kompleksini sentezlemiş ve kristal yapılarını X-ışınları kırınım yöntemi ile belirlemiştir. Çalışmalarda bakır (Cu), kobalt (Co), çinko (Zn), mangan (Mn), nikel (Ni) gibi metal iyonlarıyla elde edilen kompleksler detaylı bir şekilde incelenmiştir. Kullanılan pikolinik asit türevleri arasında pikolinik asit ($\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH}$), metil pikolinat ($\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2$) ve hidrokipikolinat ($\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}_3$) gibi farklı türevlerde bulunmaktadır. Bu türevlerin her biri, metal iyonlarına azot ve oksijen atomları üzerinden iki dişli olarak bağlanmış ve komplekslerin geometrik yapısını etkilemiştir. Örneğin, Cu(II) kompleksinde pikolinat ligandlarının oluşturduğu yapı tetragonal geometri sergilerken, hidrokipikolinat ligandlarının Mn(II) komplekslerinde bozulmuş oktahedral yapılar oluşturduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, Ni(II) ve Fe(III) komplekslerinde, metil pikolinat ligandlarının koordinasyon davranışlarıyla birlikte komplekslerin hem elektronik spektrumları hem de titreşim özellikleri analiz edilmiştir. Bu detaylı analizler, pikolinik asit türevlerinin geçiş metal komplekslerindeki bağlanma davranışlarını ve yapısal özelliklerini ortaya koymuştur [3;26-38].

Şimşek ve ark. tarafından yapılan çalışmalarda, pikolinik asit türevleri kullanılarak yeni karışıklıgandlı metal kompleksleri sentezlemiş ve bu komplekslerin yapısal, spektroskopik ve elektronik özellikleri detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir [1;33;39;40]. Avcı ve ark., pikolinik asit ve türevleri ile sentezlenen çok sayıda metal kompleksinin deneyel ve teorik yöntemlerle geometrik yapı, spektroskopik analiz, elektronik özellikler ve doğrusal olmayan optik özelliklerin araştırılması üzerine çalışmalar yürütmüştür. Ayrıca sentezlenen bazı komplekslerin tip-2 diyabet üzerine tedavi edici özelliğinin olduğunda göstermişlerdir [29;41-47].

Son dönemlerde yapılan çalışmalar, pikolinik asit ve türevleri ile elde edilen metal-organik komplekslerin sentezi, karakterizasyonu ve potansiyel uygulamaları konusunda önemli katkılar sağlamaktadır. Ancak, 4-metoksi-piridin-2-karboksilik asit ligandı ile sentezlenen Co ve Cd metal organik komplekslerinin spektroskopik ve doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri, hakkında bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu

nedenle, bu çalışmada 4-metoksi-piridin-2-karboksilik asit ligandıyla oluşturulan Co(II) ve Cd(II) komplekslerin yapısal, elektronik ve optik özelliklerinin kapsamlı bir şekilde incelenmesini hedeflemiştir. Bu araştırmalar, yeni katalizörlerin geliştirilmesi, biyolojik aktivitelerin incelenmesi ve polimerik malzemelerin tasarımı gibi alanlarda ilerlemelere ışık tutmaktadır





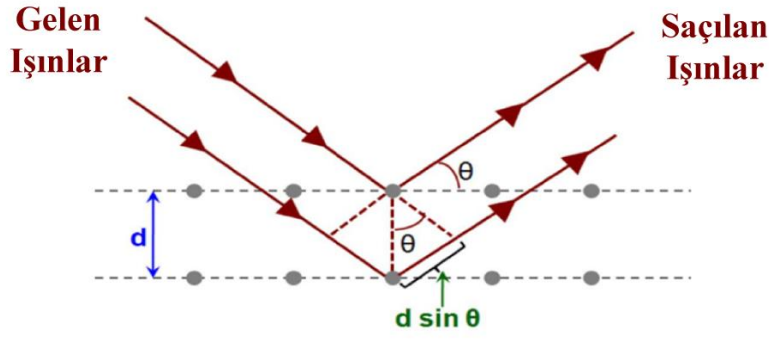
2. GENEL BİLGİLER

2.1. X Işını Kırınımı (XRD)

X-ışınları, ilk olarak 1895 yılında Alman bilim insanı Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Röntgen, yüksek enerjili elektronların bir yüzeye çarpması ve yavaşlaması sonucunda yüksek penetrasyon yeteneğine sahip bir ışınım oluştuğunu gözlemlemiştir. Bu ışınların doğası başlangıçta tam olarak anlaşılamadığı için "X-ışınları" olarak adlandırılmıştır. X-ışınları, 0.1-100 Å aralığında dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalardır ve elektromanyetik spektrumda ultraviyole ve gama ışınları arasında yer alır. 1912 yılında yapılan çalışmalar, X-ışınlarının elektromanyetik dalgaların bir türü olduğunu kanıtlamıştır.

Kristal yapılı katı malzemelerin geometrik yapılarının incelenmesinde kullanılan X-ışınları, yüksek enerjili elektronların bir hedef metal yüzeyine düşürülmesiyle üretilir. X-ışınları üretimi, düşük basınçlı (10^{-6} - 10^{-8} mmHg) bir tüp içerisinde gerçekleştirilir. Bu tüp içinde yer alan katot, ısıtılarak elektronların atomlardan ayrılması sağlanır. Katottan koparılan elektronlar, anot ve katot arasına uygulanan 10-100 kV aralığındaki doğru akım (DC) voltajı ile hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılır ve hedef metal yüzeyine yönlendirilir. Yüksek enerjili elektronlar hedef metal yüzeye ulaştığında, metali oluşturan atomların elektronları ile çarpışabilir veya atomların elektrik alan etkisi altında sürekli kinetik enerji kaybına uğrayarak hızları azalır. Elektronların yavaşlaması veya sapması sonucunda kaybettikleri enerji elektromanyetik radyasyon şeklinde yayılır ve X-ışınları üretilir.

Elektronlar, hedef atomların çekirdeğinin oluşturduğu elektrik alanın etkisiyle ivme kazanarak hareket ederler. Elektromanyetik teoriye göre, ivmeli hareket eden yüklü parçacıklar elektromanyetik dalgalar yayar. Bu süreç sonucunda ortaya çıkan elektromanyetik dalgalar, sürekli X-ışınlarını oluşturur. Bu fenomen Bremsstrahlung ya da frenleme radyasyonu olarak adlandırılır. Frenleme radyasyonu sonucu üretilen sürekli X-ışınlarının özellikleri, yani frekansı, dalga boyu ve enerjisi; hedef malzemenin yoğunluğuna, elektronların başlangıçtaki hızına ve hedef atomun çekirdeği ile elektronlar arasındaki mesafeye bağlı olarak değişir.



Şekil 2.1. Bragg saçılması

Bragg kırınımı, X-ışınlarının düzenli atomik dizilişlere sahip kristaller tarafından belirli açılarda yansıtılması sonucu meydana gelen yapıcı girişim olgusudur. Kristal içindeki paralel atomik düzlemler arasındaki mesafe d ile gösterilirken, X-ışınlarının bu düzlemlerle yaptığı açı θ olarak tanımlanır. Gelen ışınların bir kısmı kristal düzlemlerinden yansıtıldığında, yansıyan ışınlar arasındaki yol farkının belirli koşulları sağlaması durumunda girişim gerçekleşir ve kırınım gözlemlenir.

Bu olgu, Bragg Yasası ile matematiksel olarak ifade edilir:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Burada:

- **n:** Kırınım mertebesini temsil eden bir tam sayı,
- **λ :** X-ışınlarının dalga boyu,
- **d:** Kristaldeki paralel düzlemler arasındaki mesafe,
- **θ :** Gelen X-ışınının düzlemlerle yaptığı açı.

X-ışını kırınımı, kristal yapılar üzerinde X-ışınlarının etkileşime girmesi sonucu ortaya çıkan bir olgudur. Kristaller, düzenli bir atomik yapıya sahip olduğu için, bir ışın bu yapıya çarptığında belirli açılarla yansır ve saçılır. Bu saçılma olayı, kırınım olarak adlandırılır [48]. Kristallerde atomlar düzenli aralıklarla sıralanmıştır ve bu düzenli yapılar, X-ışınlarını belirli bir şekilde yansıtarak karakteristik bir kırınım deseni oluşturur. Bu desen, kristalin içyapısı hakkında bilgi verir.

2.2. Kızıl ötesi (IR) Spektroskopisi

Bu spektroskopik yöntem organik ve inorganik yapıların tanımlanması amacıyla yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemin temelleri elektromagnetik dalgaların absorblanması ve yansması temeline dayanır. Moleküllerin titreşim ve dönme düzeyleri arasındaki meydana gelen geçişler, elektromagnetik spektrumun kızılötesi bölgesine karşılık gelir. Temel olarak bu spektroskopik yöntem ile moleküllerde ki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi edinilir [49].

Kızılötesi spektroskopisinde, numune üzerine elektromanyetik spektrumunda ki kızıl ötesi ışınlar yollanılır. Eğer numunede ki moleküller, gaz fazında bulunuyorsa bir enerji kuantumu absorblanarak temel titreşim enerji düzeyinden birinci titreşim enerji düzeyine uyarılır. Bu sırada molekülün dönme enerji düzeylerinde değişim gerçekleşebilir. Molekül sürekli bir elektrik dipol momentine sahipse, molekülün dönmesi ile birlikte, seçilen üçlü bir eksen sistemine göre titreşen bir elektrik dipol momenti meydana gelir. Oluşan bu dipolün titreşim frekansı ile etkileşimde olduğu elektromanyetik dalganın frekansı ikisi arasında enerji alışverişi meydana gelir. Eğer molekül titreşim sırasında dipol momenti farklılık gösterirse dipolün titreşim frekansı, molekülün titreşim frekansı ile aynı olduğunda kızıl ötesi bölgedeki elektromagnetik dalganın elektrik alanı ile etkileşebilir. Bu sebeple elektromanyetik dalga ile molekül arasında enerji transferi meydana gelir. Dolayısıyla kızıl ötesi spektroskopide (IR) temel olarak molekül titreşim anında farklılaşan elektriksel bir dipol momente sahipse bir titreşim frekansı aktif olarak gözlenir [50].

2.2.1. İki atomlu moleküllerin titreşimleri (harmonik ve harmonik olmayan titreştirici)

Kuantum mekaniksel yaklaşımda, iki atomdan oluşan bir molekül basit harmonik titreşici gibi davrandığı varsayıldığında, m ve n olan alt ve üst titreşim seviyelerine ait dalga fonksiyonları cinsinden bu seviyeler arasındaki geçiş dipol momenti,

$$\mu_{mn} = \int \psi_n^* \mu \psi_m d\tau$$

şeklindedir. [Bu denklemde, hacim elemanı $d\tau$, elektrik dipol momenti μ olarak gösterilmektedir. Titreşim hareketinde μ elektrik dipol moment, bağ uzunluğunun fonksiyonu olarak değiştiğinden dolayı bu denge noktasında seri açılırsa,

$$(\mu) = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_0 q + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\mu}{dr^2}\right)_0 q^2$$

olur. Bu ifadede, r_d denge civarındaki bağ uzunluğunu ifade etmektedir. r bağ uzunluğu ile aralarındaki $q = r - r_d$ bağıntısı, denge konumundan ayrılma miktarı olup, μ_0 sürekli elektrik dipol momentidir. Anharmoniklik şartından dolayı ilk iki terimden yüksek dereceli terimler ihmal edildiğinde () (2.16) ifadesi,

$$\mu_{mn} = \int \psi_n^* \left[\mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr} \right)_0 q \right] \psi_m d\tau$$

olur ve μ_0 sabit olduğundan integral dışına alınabilir. ψ_n ve ψ_m normalize ve dik dalga fonksiyonları olmak üzere,

$$\mu_{mn} = \int \psi_n^* \left(\frac{d\mu}{dr} \right)_0 q \psi_m d\tau$$

şeklindedir. Geçişin sağlanabilmesi için bu eşitliğin sıfırdan farklı olması gerekir, yani molekülün titreşimi esnasında değişen elektrik dipol momentini olmalıdır. Bu da kırmızı-altı aktiflik şartı olarak bilinir. Eşit iki atomlu moleküller bir dipole sahip olmadıklarından bu tür moleküllerin titreşimleri kırmızı-altı inaktiftir [51].

2.2.2. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri

Çok atomlu moleküllerin titreşimleri, molekülün atomlarının bağ uzunlukları ve bağ açıları meydana gelen periyodik hareketlerden oluşur. Bu hareketler, molekülün enerjisini etkiler ve genellikle kızılötesi (IR) ve Raman spektroskopisi gibi yöntemlerle analiz edilir. Moleküldeki N atomu, toplamda $3N$ esneklik derecesine sahiptir. Bunlardan 3'ü belirli bir ekseninde öteleme, 3'ü doğrusal olmayan moleküller için bir eksen etrafında dönme ve kalanları titreşim hareketlerini oluşturur. Doğrusal moleküller için titreşim modlarının sayısı $3N-5$, doğrusal olmayan moleküller için ise $3N-6$ olarak belirlenir. Titreşimler gerilme (stretching) ve bükülme (bending) modları olarak ikiye ayrılır. Gerilme modları bağların uzayıp kısılmasını, bükülme modları ise bağ açılarındaki değişiklikleri ifade eder.

Eğilme titreşimleri, atomlar arasındaki bağ açıları değişmelerinden ibarettir ve Makaslama, Sallanma (düzlem dışında), Sallanma (düzlem içinde) ve Burulma (düzlem dışında) olmak üzere dört tiptir.

Titreşim hareketleri genellikle harmonik osilatör modeli ile incelenir. Kuantum mekaniksel bir yaklaşımla bir sistemin Schrödinger denklemi çözülerek enerji seviyeleri belirlenir. Titreşim enerjisi seviyeleri,

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

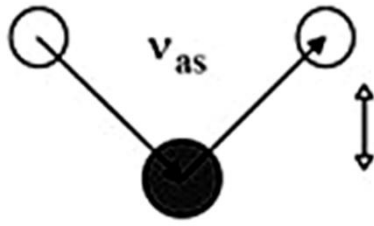
şeklinde hesaplanır. Burada v , titreşim kuantum sayısı ($v=0,1,2,3\dots$), h , Planck sabiti ve ν , titreşim frekansıdır. Titreşim frekansı

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

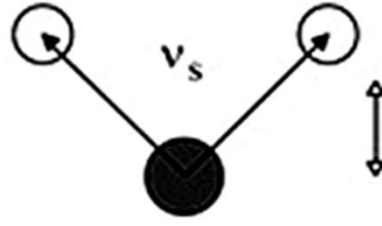
ile belirlenir. Burada μ , bağdaki atomların kütlelerine bağlı olarak tanımlanan indirgenmiş kütle olup

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

formülüyle hesaplanır [52].

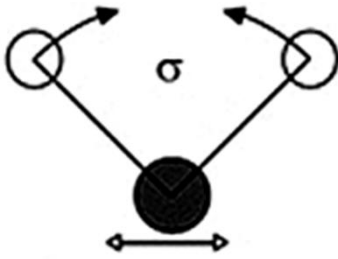


Asimetrik gerilme

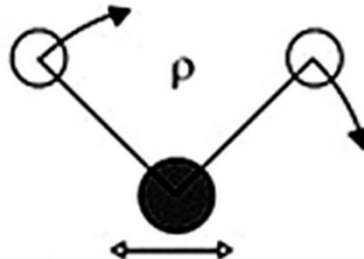


Simetrik gerilme

(a) düzlem içi gerilme hareketleri

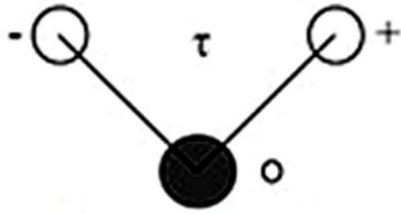


Düzlem içi eğilme

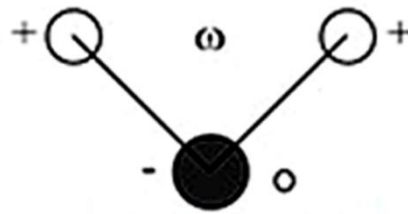


Düzlem içi bükülme

(b) düzlem içi eğilme hareketleri



Düzlem dışı burulma



Düzlem dışı sallanma

(c) düzlem dışı eğilme hareketleri

Şekil 2.2. Moleküler titreşim tipleri

Titreşim modları, bir molekülün simetri özelliklerine ve grup teorisine göre sınıflandırılır. Simetri elementleri kullanılarak titreşimlerin IR aktif ya da Raman aktif olup olmadığı belirlenebilir. IR aktif modlar, molekülün dipol momentinde bir değişikliğe yol açarken, Raman aktif modlar kutuplanabilirliğinde değişikliği ile ilişkilidir.

Çok atomlu moleküllerin titreşim analizleri, spektroskopik yöntemlerle moleküler yapıların ve dinamiklerin incelenmesinde kritik bir rol oynar. Bu titreşimler, moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini, reaktivitelerini ve moleküller arası etkileşimlerini anlamak için temel bir bilgi sağlar [48].

2.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi

Moleküllerin yapısını analiz etmek için kullanılan önemli bir teknik olup, özellikle kimyasal bağların ve fonksiyonel grupların belirlenmesinde yaygın olarak kullanılır. FT-IR spektroskopisi, kızılötesi ışıınımı (IR ışıınımı) kullanarak, bir molekülün kimyasal yapısındaki titreşimsel hareketleri inceler. Fourier dönüşümü, bu teknik için anahtar bir bileşendir, çünkü geleneksel yöntemlerden çok daha hızlı ve hassas ölçümler sağlar.

FT-IR spektroskopisi, kızılötesi ışıının bir molekül ile etkileşime girmesi sonucu meydana gelen absorpsiyon olaylarını ölçer. Moleküldeki atomlar arasındaki bağların titreşim frekansları, belirli bir dalga boyunda ışığı absorbe eder. Bu, her fonksiyonel grubun veya bağın kendine özgü bir dalga boyu ve absorpsiyon pikleri ile ilişkilidir. IR ışıınımı, moleküldeki kimyasal bağların titreşimsel hareketlerine karşılık gelir. Bu titreşimler bağın esnekliğine (bağ sabiti) ve atomların kütlelerine bağlıdır. Molekül bir IR ışıınımını absorbe ederken, bağların esnemesi, uzaması veya sıkışmasıyla enerji kazanır ve bu hareketler spektrumda belirli dalga boylarında gözlemlenir.

FT-IR spektroskopisinde geçiş şartı formülü aşağıdaki gibidir.

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \left(\frac{d\mu}{dr} \right)_0 q \psi_m dt$$

Geçişin meydana gelmesi için titreşim sırasında molekülün dipol momenti değişmelidir. Bu da şart olarak verilen eşitliğin sıfırdan farklı olması demektir. Eşit iki atomlu moleküller bir dipole sahip olmadıklarından bu tür moleküllerin titreşimleri kırmızı-altı spektroskopisinde inaktiftir [53]

2.3. Mor ötesi -Görünür Bölge(UV-Vis) Spektroskopisi

2.8.2.3. Mor ötesi-Görünür Bölge spektroskopisi, 200-800 nm dalga boylarındaki ışığın kullanımıyla, ışın yolu (b) belli olan bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T)

veya soğurmasının (A) ölçülmesine dayanır. Bu soğurma, genellikle moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılması sonucunda gerçekleşir. Bu nedenle, moleküler soğurma spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve bu grupları içeren bileşiklerin nicel analizinde etkili bir yöntem olarak kullanılır [54;55]

I_0 şiddetindeki monokromatik bir ışık demeti, kalınlığı b olan bir tüpte bulunan çözelti tarafından soğurulduğunda, ışığın şiddeti azalır ve tüpten I şiddetinde çıkar. Işık şiddetindeki bu azalma, bir kısmı örnek kabının çeperlerinde meydana gelen yansımalar veya çözeltide bulunan asılı taneciklerin neden olduğu saçılmalar sonucu oluşur. Ancak, yalnızca moleküllerin o dalga boyundaki ışığı soğurmasından kaynaklanan azalma Beer-Lambert yasası ile ifade edilir. Bu yasaya göre, örnek kabına giren ışık şiddeti ile çıkan ışık şiddetlerinin logaritmik farkı, ışıkla etkileşen moleküllerin birim hacimdeki sayısına, yani çözelti derişimine orantılıdır.

$$\log\left(\frac{l_0}{l}\right) = \epsilon bc = A$$

Burada ϵ , molar soğurma katsayısı veya molar soğurmadır ve birimi $L/mol \cdot cm$ 'dir. Çözelti derişimi c , mol/L cinsinden ifade edilirken, örnek kabının kalınlığı b , santimetre (cm) birimi ile ölçülür. A ise molar soğurma olarak adlandırılır ve birimsizdir. Örnek kabına giren ve çıkan ışık şiddetleri arasındaki oran ise, "geçirgenlik" (T) olarak tanımlanır.

$$\log\left(\frac{l}{l_0}\right) = T = 10^{-\epsilon bc}$$

Bu denklemden A ile T arasındaki ilişki çıkarılabilir.

$$A = -\log T = 2 \log \% T$$

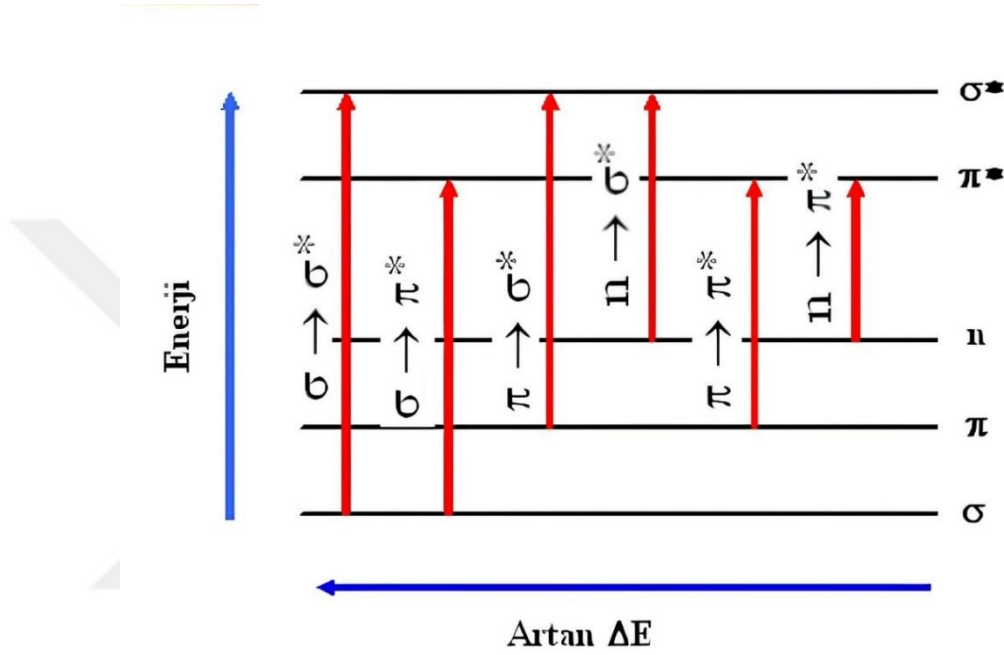
Mor-ötesi ve görünür bölge (UV-Vis) spektrometresi ile kolayca elde edilebilen bir soğurma spektrumunda, dikey ekseninde A veya ϵ değerleri, yatay ekseninde ise ışığın dalga boyu (λ), dalga sayısı ($1/\lambda$) veya frekansı (ν) gösterilir. Bu spektrumlarda, moleküllerdeki yapısal gruplara karşılık gelen çeşitli soğurma pikleri gözlemlenir. UV-Vis spektroskopisi, çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılan bir yöntemdir. UV-Vis bölgesindeki ışığın soğurulması sonucunda, farklı elektronik geçiş türleri gözlemlenebilir.

1. Ligand-ligand yük geçişleri

2. Ligant-metal yük geçişleri
3. Metal-metal yük geçişleri (d ve f orbitallerini içeren komplekslerde)

2.3.1. Ligant içi yük geçişleri

Şekil 2.1 de gösterildiği gibi, organik moleküllerde dört ana elektronik geçiş türü gözlenir: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$. Bu geçişler, UV-Vis bölgesinde gözlemlenen yüksek enerjili geçişler olarak bilinir.



Şekil 2.3. Ligand-ligand elektronik geçiş türleri [56]

σ bağ orbitalinde bulunan bir elektron, UV bölgesindeki bir ışığı soğurarak bağ yapmayan σ^* orbitaline uyarılır ve bu durumda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi gerçekleşir. Diğer elektronik geçişlerle karşılaştırıldığında, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için gerekli olan enerji oldukça yüksektir. Bağ yapmayan orbitallerde ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde $n \rightarrow \sigma^*$ gözlemlenir. Genellikle $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine göre daha az enerji gerektirir ve soğurma pikleri çoğunlukla 150-250 nm aralığında yer alır. $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri, 200-700 nm aralığında soğurma yaptıkları için UV-Vis spektroskopisinde en yaygın karşılaşılan geçişlerdir. Her iki geçiş de π^* orbitallerini içerdiğinden, doymamış fonksiyonel gruplar içeren organik bileşiklerde gözlemlenir.

2.3.2. Metal-metal yük geçişleri (d ve f elektronları içeren kompleksler)

Çoğu geçiş metali iyonu, elektromanyetik spektrumun mor-ötesi veya görünür bölgesinde soğurma gösterir. Bu soğurma, geçiş metallerindeki 3d ve 4d orbitallerinin farklı enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişlerden kaynaklanır. Lantanit ve aktinit serilerinde ise soğurma bantları, 4f ve 5f elektronlarının yaptığı elektronik geçişlerden meydana gelir.

Oktahedral geometrili geçiş metal komplekslerinde, metalin t_{2g} orbitallerinden e_g orbitallerine elektron geçişleri meydana gelir. Benzer şekilde, tetrahedral geometrili komplekslerde, metalin e orbitallerinden t_2 orbitallerine elektron geçişi gerçekleşir. Bu $d - d$ geçişleri, elektromanyetik spektrumun yakın IR, görünür bölge ve UV bölgesinde gözlenebilir [56]. Orbital yasaklı geçişler olduklarından, bu geçişler spektrumda zayıf ve yayvan bir şekilde görünür. Genellikle ligand içi geçişler ve metal-ligant yük aktarım geçişlerinden daha düşük enerjili olan bu geçişler, geçiş metal iyonlarının renklerini ve kimyasal çevrenin bu renklere etkisini anlamak için geliştirilmiş iki kuramla açıklanır. Bu kuramlardan daha basit olan "kristal alan kuramı," kalitatif olarak yeterlidir. Kompleks oluşumu sırasında, d orbitalleri farklı enerji seviyelerine ayrılır ve bu orbitaller arası geçişler, görünür bölgede soğurma bandı oluşturur, bu da komplekslerin farklı renklerde görünmesini açıklar.

2.3.3. Ligant-metal yük geçişleri

Elektronik geçişlerin bir diğer türü olan yük aktarım geçişleri, iki şekilde gerçekleşir. İlkinde, metal ağırlıklı bir orbitalden ligand ağırlıklı bir orbitale ($M \rightarrow L$) elektron geçişi olur. Diğerinde ise ligand ağırlıklı bir orbitalden metal ağırlıklı bir orbitale ($L \rightarrow M$) elektron geçişi gerçekleşir. Yük aktarım geçişlerinde, atomların başlangıç ve son hallerindeki yüklerinde belirgin bir değişim olur. Bir komplekste yük aktarım soğurmasının meydana gelebilmesi için, bileşenlerden birinin elektron verici, diğerinin ise elektron alıcı olması gerekir. Bu durumda, ışık soğurulması, elektron vericiden elektron alıcı orbitale olan geçiş ile ilişkilidir [12].

2.4. Hirshfield Yüzey Analizi (HS)

Hirshfeld yüzey (HS) analizi, kristal yapıdaki moleküller arasındaki etkileşimlerin görselleştirilmesi ve nicel olarak incelenmesi amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Bu

analiz, kristal yapıların atomik ve moleküler düzeyde anlaşılmasına katkı sağlayarak, kristalografik incelemelerde önemli bir araç olarak öne çıkmaktadır.

Hirshfeld yüzeyinin temel prensibi, bir molekülün çevresindeki elektronik alanın diğer moleküllerle olan etkileşimlerinin sınırlı bir bölgede toplanabileceği varsayımına dayanır. Bu yüzeyler, kristal yapıdaki molekülleri, pürüzsüz, birbiriyle örtüşmeyen ve kenetlenen hacimlere ayırır. HS analizi, moleküller arası etkileşimlerin hem üç boyutlu bir temsiline olanak tanır hem de bu etkileşimlerin nitel ve nicel değerlendirilmesine imkân verir.

Hirshfeld yüzeyi üzerinden elde edilen iki boyutlu (2D) parmak izi grafikleri, kristal yapının moleküler arası etkileşimlerinin dağılımını nicel olarak sunar. Bu grafikler, d_i ve d_e çiftlerinin bir fonksiyonu olarak oluşturulur. Grafikteki her bir nokta, yüzeyin belirli bir bölgesindeki bir temasın doğasını ve yoğunluğunu temsil eder. Renk kodlamaları, temasların frekansını ve kuvvetini görsel olarak ifade eder ve böylece kristal paketlemesindeki etkileşimler detaylı bir şekilde incelenebilir.

Hirshfeld yüzey analizinin hassasiyetini artırmak için normalleştirilmiş temas mesafesi (d_{norm}) kavramı geliştirilmiştir. d_{norm} , Van der Waals yarıçaplarına göre ayarlanmış bir temas mesafesidir ve bu sayede büyük atomlar arasındaki etkileşimlerin daha doğru bir şekilde analiz edilmesine olanak tanır. d_{norm} hesabı aşağıdaki denklemle elde edilir.

$$d_{\text{norm}} = \frac{d_i - r_i^{\text{vdW}}}{r_i^{\text{vdW}}} + \frac{d_e - r_e^{\text{vdW}}}{r_e^{\text{vdW}}}$$

HS tabanlı analiz araçları, kristal yapıların tahmini, moleküller arası etkileşimlerin nitel ve nicel değerlendirilmesi, kristal paketleme eğilimlerinin analizi ve çok boyutlu moleküler yapılar oluşturma gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bu yöntem, kristalografide moleküler düzeydeki etkileşimlerin anlaşılmasına önemli katkılar sağlamaktadır.

Hirshfeld yüzey analizi, moleküller arası etkileşimlerin görselleştirilmesi ve anlaşılması açısından güçlü bir yöntemdir. Kristalografik incelemelerde sağladığı nicel ve nitel bilgiler, bilimsel çalışmaların kapsamını genişletmekte ve moleküler düzeydeki etkileşimlerin detaylı bir şekilde analiz edilmesine olanak tanımaktadır [12;57].

2.5. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizi

Moleküler elektrostatik potansiyel, bir molekülün çevresindeki elektrostatik kuvvetlerin uzaydaki dağılımını tanımlayan bir kavramdır. MEP, genellikle bir molekülün yüzeyindeki yük yoğunluğunu ve potansiyel enerji dağılımını görselleştirmek için kullanılır. Bu, özellikle kimyasal reaksiyon mekanizmalarının, moleküler etkileşimlerin ve reaktivitenin anlaşılmasında kritik bir rol oynar[58].

Elektrostatik potansiyel ($V(r)$), molekülün belirli bir noktadaki (r) toplam elektrostatik etkisini ifade eder. Bu potansiyel, molekülün çekirdeklerindeki pozitif yükler ve elektronların negatif yükleri tarafından oluşturulur.

$$\sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} d r'$$

Molekülün en elektrofilik ($+V(r)$) ve en nükleofilik ($-V(r)$) bölgeleri belirlenebilir.

MEP haritaları, moleküller arası hidrojen bağları, van der Waals etkileşimleri gibi non-kovalent etkileşimlerin incelenmesinde, aktif bölgelerin ve bağlanma bölgelerinin tanımlanmasında, ilaç tasarımı, polarizabilite, dipol moment ve yük dağılımı gibi fizikokimyasal özelliklerin değerlendirilmesinde kullanılır[59].

MEP genellikle bir molekülün van der Waals yüzeyinde renk haritalarıyla temsil edilir. Renkler, potansiyelin pozitif ve negatif değerlerini ifade eder. Negatif potansiyel ($-V$), elektronca zengin bölgeler (ör. nükleofilik bölgeler) kırmızı renkle, Pozitif potansiyel ($+V$), elektronca fakir bölgeler (ör. elektrofilik bölgeler) mavi renkle ve Nötr bölgeler yeşil renkle temsil edilir. Bu görselleştirme, kimyasal reaktivite ve etkileşim bölgelerinin hızlıca anlaşılmasını sağlar. MEP, kuantum kimyası yöntemleri kullanılarak hesaplanabilir. Bu yöntemler, molekülün dalga fonksiyonunu ve elektron yoğunluğunu kullanarak elektrostatik potansiyeli belirler[59-61].

2.6. Doğal Bağlanım Orbitaleri Analizi (NBO)

Doğal Bağ Orbital (NBO) analizi, bir molekülün elektronik yapısını, kimyasal bağlanmayı açıklamaya yönelik en anlamlı terimlerle ifade etmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, bağ orbitali, antibağ orbitali ve moleküler etkileşimlerin temel mekanizmalarını anlamak için güçlü bir araçtır. NBO analizi, bir molekülün toplam dalga fonksiyonunu kullanarak doğal atomik orbitaller (NAOs) üzerinden doğal bağ orbitallerini (NBOs) oluşturur. Bu orbitaller, klasik Lewis yapısına uygun bir

elektronik yapı sunar ve kimyasal bağları şu şekilde sınıflandırır: bağ orbitalleri (σ ve π bağları), antibağ orbitalleri (σ^* ve π^* orbitalleri) ve eşlenmemiş orbitaller [62].

NBO'lar, atomların hibritleşme durumlarını yansıtan lokalize orbitallerdir. Bu orbitaller, Hartree-Fock veya Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) gibi kuantum kimyası yöntemlerinden elde edilen dalga fonksiyonlarının lokalizasyonu ile elde edilir. Bu orbitaller, bir molekülün kimyasal bağ yapısının Lewis yapısı ile tutarlı bir şekilde ifade edilmesine olanak tanır. NBO analizi, donör (bağ orbitalleri veya eşlenmemiş orbitaller) ve akseptör (antibağ) orbitalleri arasındaki etkileşimleri incelemek için ikinci dereceden pertürbasyon teorisini kullanır. Bu yöntem, bağların stabilize edici enerjilerini hesaplar ve moleküler yapıdaki non-Lewis katkılarını (delokalizasyon) değerlendirmede kritik bir rol oynar. Pertürbasyon enerjisi aşağıdaki denklemlerle hesaplanır:

$$E^{(2)} = -\frac{q_i(F_{ij})^2}{\epsilon_j - \epsilon_i}$$

Burada $E^{(2)}$, stabilizasyon enerjisi; q_i , donör orbitalinin elektron popülasyonu; F_{ij} , Fock matrisi elemanı (donör-akseptör orbitali arasındaki etkileşim); ϵ_i, ϵ_j , donör ve akseptör orbital enerjileridir [63]. Donör-akseptör etkileşimleri, molekülde delokalize elektronların varlığını ve bunların sistem üzerindeki stabilizasyon etkisini anlamak için incelenir. NBO analizi, bağ kuvvetlerini, polarizabiliteyi ve molekül içi yük transferlerini inceleyerek bir molekülün reaktivite ve stabilite özelliklerini tahmin etmeye yardımcı olur. Ayrıca ligand-reseptör etkileşimlerini ve bağlanma enerjilerini inceleyerek farmasötik tasarımda önemli bir rol oynar.

2.7. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Analiz

Doğrusal olmayan optik, ışığın malzemelerle doğrusal olmayan davranışlarını araştıran bir optik dalıdır. Bu tür etkileşimler, malzemenin optik tepkisinin (örneğin, yansıma, kırılma veya soğurma) gelen ışığın şiddetine bağlı olarak doğrusal olmayan bir şekilde değişmesiyle ortaya çıkar. Yüksek yoğunluklu ışığın etkisiyle malzemelerde meydana gelen bu değişimler, doğrusal olmayan optik özellikler olarak tanımlanır. Ayrıca, doğrusal olmayan etkileşimler, malzemenin gelen ışığın dalga boyu veya frekansını değiştirmesini mümkün kılan karakteristik özellikler sunar ve genellikle yüksek ışık yoğunluklarında gözlemlenir [8].

Yüksek güçlü bir lazer ışığıyla etkileşim sırasında, bir molekül veya malzemenin elektron yoğunluklarının polarizasyonu indüklenir ve bu durum, doğrusal olmayan optik fenomenlerle ilişkili sıradışı ve ilgi çekici özelliklerin ortaya çıkmasına sebep olur; bu etkiler, elektronların düzensiz hareketine dayanmaktadır. İndüklenen elektron polarizasyonda simetrik olmayan bir dalgalanmaya (fluctuation) neden olur. Bu durumda dipol moment ve polarizasyon;

$$\mu = \mu_0 + \alpha_{ij}E + \beta_{ijk}E^2 + \gamma_{ijkl}E^3 + \dots$$

$$P = P_0 + \chi_{ij}^{(1)}E + \chi_{ijk}^{(1)}E^2 + \chi_{ijkl}^{(1)}E^3 + \dots$$

denklemleriyle hesaplanır. Burada μ_0 , ortamın dipol momenti, α_{ij} lineer polarizebilite, P_0 ortamın polarizasyonudur. α , β ve γ , sırasıyla, moleküler polarizebilite, birinci hiperpolarizebilite ve ikinci hiperpolarizebilite; $\chi^{(n)}$, n. derece ($n=1, 2, 3, \dots$) elektriksel duyarlılıktır. Doğrusal olmayan optik katsayılar, yalnızca yüksek elektrik alanlarında etkili olur ve derece arttıkça azalır; bu özellikler, ikinci ve üçüncü harmonik üretimi gibi optik olayların temelini oluşturur. Bu bağlamda dipol moment, aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir.

Doğrusal olmayan optik (NLO) malzemeler, son yıllarda sağlık, floresan malzemeler, lazer teknolojisi, spektroskopi, elektrokimyasal sensörler, veri depolama, mikrofabrikasyon, görüntüleme, optik sinyal modülasyonu ve telekomünikasyon gibi birçok alandaki uygulamalarıyla dikkat çekerek büyük bir önem kazanmıştır. Organik malzemeler, düşük maliyet, düşük toksisite, kolay erişilebilirlik ve yüksek çözünürlük gibi avantajları nedeniyle inorganik malzemelere kıyasla daha çok tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra, organik malzemeler cihaz üretiminde daha esnek olup, moleküler yapılarının optik, elektronik ve kimyasal özelliklerini modüle etme yeteneği sunmaktadır[64].

Metal-organik koordinasyon kompleksleri ise metal merkezlerinin d-orbitalleri ve ligand-metal yük transferleri (LMCT veya MLCT) sayesinde yüksek doğrusal olmayan optik (NLO) tepkiler sunarken, organik kompleksler, molekül içi yük transferi, π -konjugasyon ve elektron verici-çekici grupların uyumu ile bu özellikleri sergiler. Organik kompleksler, düşük maliyet, kimyasal modifikasyona açık yapıları ve kolay işlenebilirlikleriyle dikkat çekerken, metal-organik koordinasyon kompleksleri metal merkezinin katkısıyla daha geniş elektronik delokalizasyon ve

yüksek hiperpolarizabilite (β ve γ) değerleri sağlayarak optik uygulamalarda daha geniş bir spektral yanıt yelpazesi sunabilir. Her iki sınıf da ikinci harmonik üretimi (SHG) ve elektro-optik modülasyon gibi uygulamalarda kullanılabilirken, metal-organik koordinasyon kompleksler genellikle optik stabilite ve yapısal esneklik avantajı ile öne çıkmaktadır [40].

2.8. Schrödinger Denklemleri

Schrödinger denklemi, kuantum mekaniğinde bir sistemin enerji seviyelerini ve buna bağlı fiziksel özelliklerini belirlemek için kullanılan temel bir denklem olup, sistemin dalga fonksiyonunu ψ tanımlar. Bu denklem, enerji operatörü olan Hamiltonyen $\hat{\mathcal{H}}$ ile sistemin dalga fonksiyonu arasındaki ilişkiyi ifade eder.

Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi, bir sistemin enerji özdeğerlerini bulmak için şu şekilde ifade edilir:

$$\hat{\mathcal{H}}\psi = E\psi$$

Denklemde sembolize edilen ifadelerden $\hat{\mathcal{H}}$: Hamiltonyen işlemcisi, toplam enerji operatörüdür (kinetik ve potansiyel enerji terimlerini içerir). ψ : Dalga fonksiyonu, sistemin kuantum durumunu temsil eder. E : Enerji özdeğeri, sistemin toplam enerjisidir.

Hamiltonyen işlemcisi, kinetik enerji ($\hat{T}$) ve potansiyel enerji ($\hat{V}$) terimlerinden oluşur:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V}$$

Hidrojen ve benzeri bir atomun Hamiltonyen ifadesi şu şekilde yazılır;

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Bu ifadenin ilk terim: elektronun kinetik enerjisini temsil eder ($-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$). İkinci terimi ise elektron ile çekirdek arasındaki etkileşim potansiyel enerjisini ifade eder ($-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$).

Çok elektronlu sistemlerin Hamiltonyen işlemcisi, daha karmaşık bir yapıya sahiptir ve şu şekilde ifade edilir:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_\zeta + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-\zeta} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{\zeta-\zeta}$$

Burada: $\hat{T}_\zeta$: Çekirdeklerin kinetik enerjisi, $\hat{T}_e$: Elektronların kinetik enerjisi, $\hat{V}_{e-\zeta}$: Elektron-çekirdek etkileşimi, $\hat{V}_{e-e}$: Elektron-elektron etkileşimi, $\hat{V}_{\zeta-\zeta}$: Çekirdek-çekirdek etkileşimidir.

Atomik birimlerde, moleküllerin Hamiltonyen ifadesi şu şekilde genelleştirilebilir:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{I=1}^K \frac{\nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{I=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^K \sum_{J>I}^K \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}$$

Burada K : Çekirdek sayısı, N : Elektron sayısı, Z : Çekirdek yükü, r_{ij} : İki elektron arasındaki mesafe, r_{iI} : Elektron ile çekirdek arasındaki mesafe, R_{IJ} : İki çekirdek arasındaki mesafedir.

Bir kuantum sisteminin zamanla nasıl evrildiğini ifade eden zamana bağlı Schrödinger denklemi şu şekilde yazılır:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right\} \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

Zamandan bağımsız potansiyel durumunda, dalga fonksiyonu zaman ve konum bileşenlerine ayrılarak zamandan bağımsız Schrödinger denklemi türetilir:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right\} \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

Schrödinger denklemi, kuantum sistemlerin temel fiziksel özelliklerini ve enerji seviyelerini analiz etmek için vazgeçilmez bir araçtır. Bu, atomlar ve moleküller üzerindeki teorik çalışmalarda kritik bir rol oynar.[65;66]

2.9. Moleküler Modelleme

Moleküler modelleme, moleküler özelliklerin kuantum fiziği yasalarına dayalı olarak teorik hesaplamalarla incelenmesi sürecidir; bu nedenle, "hesaplamalı kimya" olarak da adlandırılmaktadır. Moleküler modelleme, analitik olarak çözümü güç ve zaman alan kimyasal problemlerin bilgisayar yardımıyla çözülmesine olanak tanır. Böylece, teorik olarak elde edilen bulgular ile deneysel sonuçlar arasında bir köprü kurularak, gözlem yoluyla elde edilmesi güç olan moleküller ve reaksiyonlar hakkında bilgi edinilmesi sağlanır. Organik, inorganik ve organometalik bileşiklerin yanı sıra, yarı iletkenler, süper iletkenler, plastikler ve seramikler gibi geniş bir madde sınıfının

özellikleri de hesaplamalı kimya yöntemleriyle araştırılabilir [67]. Moleküler modelleme sürecinde gereken hesaplamaların yapılabilmesi için ilk aşama, sistemin enerji ifadesinin oluşturulmasıdır. Bir molekülün enerji ifadesi belirlendikten sonra, bu ifadenin türevleri kullanılarak molekülün diğer özellikleri hesaplanabilir.

Deneysel çalışmaları desteklemek yada deneysel çalışma yapmadan teorik olarak elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla hesaplamalı yöntemleri kullanacak araştırmacılar için üç farklı yöntem bulunmaktadır.

Bu yöntemler;

1. Yarı-deneysel Yöntemler
 2. Ab Initio Yöntemler
 3. Yoğunluk Fonksiyonel Teori
- şeklinde sıralanabilir.

2.9.1. Yarı deneysel yöntemler

Yarı-deneysel yöntemler, kuantum mekaniği ilkelerine dayansa da, bu yöntemlerin hesaplamalarında belirli varsayımlar ve deneysel veriler kullanılarak işlemler daha hızlı ve daha düşük maliyetli hale getirilir. Bu yöntemlerde, Schrödinger denklemlerinin tam çözümünü sağlamak yerine, bazı parametreler (örneğin, elektron çekim sabitleri veya orbitaller arasındaki bağlanma enerjileri) deneysel verilerden alınarak denklemler basitleştirilir. Bu, hesaplamalı maliyeti büyük ölçüde azaltır ve sonuçların nispeten kısa sürede elde edilmesini sağlar[68]. Yarı-deneysel yöntemler, özellikle moleküler boyutu büyük, ancak ab initio yöntemleri ile hesaplamak için fazla maliyetli olan sistemler için idealdir. Orta büyüklükteki organik moleküller, biyomoleküller ve bazı organometalik bileşiklerin modellemelerinde sıklıkla kullanılır. Yarı-deneysel yöntemler ayrıca, moleküler geometrilerin optimizasyonunda, geçiş durumlarının belirlenmesinde ve enerji hesaplamalarında hızlı sonuçlar sağladığı için kimyasal reaksiyonların mekanizmalarını anlamada da yardımcı olabilir [69]. Moleküler Orbital (MO) teorisine dayalı olan CNDO, INDO, ve MNDO gibi yöntemler yarı-deneysel tekniklerdendir. Bu teknikler, moleküllerin elektronik yapıları hakkında bilgi sağlamak amacıyla çekirdek ve elektron etkileşimlerini basitleştirerek hesaplama sürecini hızlandırır. Böylelikle, araştırmacılar

hem moleküler özelliklerin tahmininde zaman tasarrufu sağlar hem de nispeten hassas sonuçlara ulaşabilir [70].

2.9.2. Ab initio yöntemleri

Ab initio yöntemler, bir molekül veya atomik sistemin elektronik yapı ve enerjisini yalnızca kuantum mekanik yasaları ve temel fiziksel prensiplere dayanarak, herhangi bir deneysel veri veya parametre kullanmadan hesaplamaya yönelik yöntemlerdir. Bu yaklaşımlar, tamamen teorik bir temele dayandığından, doğruluğu yüksek ancak hesaplama açısından yoğun bir işleme sahiptir.

Ab initio yöntemlerin en temel yaklaşımlarından biri, Hartree-Fock (HF) yöntemidir. Bu yöntemde, her elektronun diğer elektronlar tarafından oluşturulan ortalama bir elektrostatik alanda hareket ettiği varsayılır. Hartree-Fock yönteminde elektronlar arasındaki korelasyon tamamen göz önüne alınmaz, ancak belirli bir doğruluk seviyesi sunar. Hesaplama elektronların kendi aralarındaki itici etkileri tam olarak hesaba katılmadığı için, elektron korelasyonunun eksik olduğu durumlarda enerji değerleri tam olarak gerçeği yansıtmayabilir.

Hartree-Fock yönteminin ötesine geçmek için post-Hartree-Fock yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler, elektronlar arasındaki korelasyon etkilerini de hesaba katarak daha yüksek doğruluk sağlar. Başlıca post-Hartree-Fock yöntemleri arasında Konfigürasyon Etkileşimi (CI), Møller-Plesset Pertürbasyon Teorisi (MP2, MP3, MP4) ve Coupled Cluster (CC) gibi gelişmiş teknikler bulunur. Bu yöntemler, Hartree-Fock yaklaşımını temel alarak elektron korelasyonunu dikkate alan düzeltmeler ekler ve böylece moleküllerin enerji düzeylerini, bağ yapısını, ve diğer elektronik özelliklerini daha hassas bir şekilde hesaplar.

Bu yöntemler özellikle küçük moleküller ve daha az atom sayısına sahip sistemler için uygundur, çünkü büyük sistemler için ab initio hesaplamaların maliyeti hızla artar. Bununla birlikte, ab initio yöntemler yüksek doğrulukları nedeniyle kimyasal reaksiyon mekanizmalarının ayrıntılı analizi, moleküler enerji yüzeylerinin incelenmesi ve yeni bileşiklerin yapısal ve elektronik özelliklerinin tahmin edilmesi gibi birçok alanda değerlidir. Araştırmacılar, bu yöntemler sayesinde deneysel sonuçlarla uyumlu, güvenilir teorik veriler elde edebilir ve bu verileri kullanarak yeni malzemelerin, farmasötiklerin veya katalizörlerin tasarımına katkı sağlayabilir[71].

2.9.3. Yoğunluk fonksiyon teorisi

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), bir sistemin toplam enerjisini ve elektronik yapı özelliklerini, sistemdeki elektron yoğunluğuna dayalı olarak hesaplayan bir kuantum mekanik yöntemdir. DFT, çok elektronlu sistemlerin Schrödinger denklemini çözmek yerine, bir sistemin tüm elektronlarının toplam yoğunluğunu kullanarak önemli ölçüde hesaplama kolaylığı sağlar. Bu yöntem, özellikle çok atomlu sistemlerde etkin sonuçlar verir ve geleneksel ab initio yöntemlere kıyasla daha düşük hesaplama maliyeti sunar.

DFT, elektronların konumları ve hareketleri ile ilgili verileri elektron yoğunluğu üzerinden çözümleyerek, moleküler yapıların, kimyasal reaktivitenin ve enerji seviyelerinin hesaplanmasında geniş bir uygulama alanı bulur. Bu teorinin temel prensibi, Hohenberg-Kohn teoremleri ile belirlenmiştir ve bu teoremler, bir sistemin tüm özelliklerinin, yalnızca elektron yoğunluğuna bağlı fonksiyoneller kullanılarak belirlenebileceğini ifade eder.

DFT, özellikle büyük organik ve inorganik moleküllerin yanı sıra, malzeme biliminde katı hal sistemlerinin elektronik yapı analizinde ve kimya alanında katalizör tasarımı, reaksiyon mekanizmaları ve yüzey kimyası çalışmalarında yaygın olarak kullanılır. DFT'nin tercih edilmesinin temel nedenlerinden biri, diğer yöntemlere göre büyük sistemlerde daha hızlı ve daha az maliyetli sonuçlar sağlamasıdır.

DFT sayesinde araştırmacılar, deneysel çalışmaları teorik olarak destekleyebilir ve deney öncesinde güvenilir öngörülerde bulunarak, malzeme özelliklerini inceleyebilir, moleküllerin reaktivitesini tahmin edebilir ve yeni bileşiklerin yapısal özelliklerini değerlendirebilirler. DFT'nin bu özellikleri, kimya, fizik, biyokimya ve mühendislik gibi alanlarda yapılan çalışmalarda önemli katkılar sağlamaktadır[72].

2.10. Temel Setler

Moleküler modellemede kullanılan temel setler (basis sets), bir atomun elektronik dalga fonksiyonlarını yaklaşık olarak ifade etmek için kullanılan matematiksel fonksiyonların bir koleksiyonudur. Temel setler, kuantum kimyası hesaplamalarında bir molekülün enerji seviyelerinin, geometrisinin, reaktivitesinin ve diğer özelliklerinin tahmin edilmesinde kritik bir rol oynar. Bu fonksiyonlar genellikle atomik orbitalleri temsil eder ve Gaussian tipi fonksiyonlar (GTFs) veya daha az

sıklıkla Slater tipi fonksiyonlar (STFs) kullanılarak ifade edilir. Temel set seçimi, yapılan hesaplamanın amacı, molekülün büyüklüğü ve sistemin kimyasal doğası göz önüne alınarak yapılmalıdır. Doğru temel set seçimi, sonuçların güvenilirliği açısından kritik öneme sahiptir[73].

2.10.1. Minimal temel setler

Minimal temel setler, her atom için gereken minimum sayıda fonksiyonu içerir. Bu setler, her orbital için yalnızca bir fonksiyon sağlar ve genellikle küçük sistemlerde veya ilk tahminler için kullanılır. En yaygın kullanılan minimal temel seti STO-3G dir. STO-3G, slater tipi orbitalleri (STO) 3 Gaussian fonksiyonuyla yaklaşıklar. Basit moleküller veya ilk optimizasyonlar için uygundur [73].

2.10.2. Split valans (bölünmüş değerlik) temel seti

Bu temel setler, valans orbitalleri için daha fazla esneklik sağlar. Atom çekirdeğine yakın çekirdek orbitalleri için bir fonksiyon kullanılırken, valans orbitalleri için birden fazla fonksiyon ayrılır[73]. 3-21G bir split valans temel setidir. İç kabuk orbitalleri için 3 Gaussian fonksiyon kullanır. Valans orbitalleri, 2 ve 1 Gaussian fonksiyona bölünerek modellenir. Orta düzeyde hassasiyet ve hızlı hesaplama sunar[73]. Diğer bir split valans temel seti 6-311G temel setidir. Çekirdek orbitalleri için 6 Gaussian fonksiyon kullanılır. Valans orbitalleri, 3 alt gruba ayrılarak 3, 1 ve 1 Gaussian fonksiyon içerir. Daha yüksek doğruluk gerektiren durumlarda tercih edilir[73].

2.10.3. Kutuplanmış temel setler

Kutuplanmış temel setler, atomların dış çevresel etkiler altında orbital şekillerinde meydana gelen değişiklikleri daha doğru bir şekilde modellemek için geliştirilmiş temel setlerdir. Bu setler, atomik orbitallere ek fonksiyonlar ekleyerek kimyasal bağların polarizasyonunu, bağ kırılmalarını ve moleküller arası zayıf etkileşimleri daha hassas bir şekilde temsil eder. Özellikle polarizasyon fonksiyonları olarak adlandırılan bu eklemeler, ağır atomlar için d orbitalleri ve hafif atomlar (örneğin, hidrojen) için p orbitalleri gibi açısal momentum fonksiyonlarının sisteme dahil edilmesini içerir. Polarizasyon fonksiyonları, molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin analizinde, hidrojen bağları ve van der Waals kuvvetleri gibi zayıf etkileşimlerin incelenmesinde ve kimyasal reaksiyon mekanizmalarının daha hassas bir şekilde modellenmesinde önemli bir rol oynar. Bu fonksiyonların eklenmesi,

molekölün bağlanma davranışlarını, reaksiyon mekanizmalarını ve optik özelliklerini daha doğru bir şekilde modellemeye olanak tanırken, artan hesaplama süresi ve karmaşıklığı da beraberinde getirir [73].

2.10.4. Difüze temel setler

Difüze temel setler, elektron yoğunluğunun geniş bir alana yayıldığı sistemlerde doğru sonuçlar elde etmek için temel setlere eklenen fonksiyonlardır. Bu setler, özellikle elektronların atom çekirdeğinden uzaklaştığı durumları modellemek için geliştirilmiştir ve genişleyen elektron dağılımlarını daha hassas bir şekilde temsil eder. Difüze fonksiyonlar, genellikle anyonlar, zayıf etkileşimlere sahip moleküller, polarize moleküller, geçiş durumları ve uyarılmış hallerin incelenmesinde önemlidir.

Bu temel setler, atom orbitallerine düşük enerji seviyeli, geniş bir alana yayılan ek fonksiyonlar eklenerek oluşturulur. Örneğin, temel set isimlerinde “+” sembolü bu fonksiyonların varlığını belirtir; 6-31+G, atomik orbitallere difüze fonksiyonların eklendiğini ifade ederken, 6-31++G(d,p) hem ağır atomlar hem de hidrojene difüze fonksiyonların eklendiği bir seti ifade eder. Difüze fonksiyonların dahil edilmesi, negatif iyonlar gibi genişleyen elektron yoğunluklarına sahip sistemlerde veya moleküller arası zayıf bağlanma etkileşimlerinin (örneğin, van der Waals kuvvetleri) modellenmesinde kritik bir rol oynar [74].

2.10.5. Yüksek düzey temel setler

Yüksek düzey temel setler, moleköl ve atom sistemlerinin elektronik yapısını son derece hassas bir şekilde modellemek için geliştirilmiş ileri seviye temel setlerdir. Bu setler, elektron-elektron korelasyonları ve sistemdeki karmaşık etkileşimlerin daha doğru bir şekilde temsil edilmesini sağlar. Hesaplamalı kimyada, özellikle enerji yüzeylerinin yüksek doğrulukla incelenmesi, spektral özelliklerin belirlenmesi ve reaksiyon mekanizmalarının detaylı analizi gibi durumlarda tercih edilir.

Yüksek düzey temel setler, genellikle çift-zeta, üçlü-zeta veya daha yüksek seviyelerde genişletilmiş fonksiyonlar içerir. Bu fonksiyonlar, her orbital için birden fazla matematiksel terim ekleyerek daha hassas sonuçlar elde edilmesine olanak tanır. Örneğin, cc-pVDZ (korelasyon-konsisten çift-zeta), cc-pVTZ (korelasyon-konsisten üçlü-zeta), cc-pVQZ (korelasyon-konsisten dördü-zeta) gibi temel setler, elektron korelasyonlarının modellenmesinde yaygın olarak kullanılır. "aug-" ön eki ise difüze

fonksiyonların eklenmiş olduğunu gösterir; örneğin, aug-cc-pVTZ, genişletilmiş difüze fonksiyonlarla donatılmıştır.

Bu temel setler, özellikle kuantum kimyası yöntemlerinden CCSD(T) (Coupled-Cluster Singles and Doubles with Perturbative Triples) veya MP2 (Second-Order Møller-Plesset Perturbation Theory) gibi korelasyonlu yöntemlerle birlikte kullanıldığında, enerji ve geometrik parametrelerin çok hassas bir şekilde belirlenmesini sağlar. Özellikle geçiş durumları, iyonlaşma enerjileri, bağ kopmaları ve uyarılmış haller gibi karmaşık kimyasal süreçlerin incelenmesinde yüksek düzey temel setler tercih edilir [75].

2.11. Kutuplu Süreklilik Modeli (PCM)

Kutuplu Süreklilik Modeli (PCM), çözeltilerdeki moleküllerin davranışlarını modellemek için kullanılan teorik bir yaklaşımdır. Bu model, çözeltilerde bulunan molekülün çevresini homojen bir süreklilik ortamı olarak ele alır ve çözücünün molekül üzerindeki etkisini elektrostatik etkileşimlerle ifade eder. PCM, çözünen molekülü fiziksel bir boşluk (cavity) içinde yerleştirir; bu boşluk genellikle molekülün van der Waals yüzeyine dayanarak tanımlanır. Çözücü ortamı ise bu boşluğun dışında homojen ve polarize edilebilir bir dielektrik süreklilik olarak kabul edilir.

Molekül ile çözücü arasındaki etkileşim, molekülün elektron yoğunluğundan kaynaklanan bir polarizasyon etkisiyle modellenir. Çözücünün polarizasyonu, molekülün çevresinde yük birikimine yol açar ve bu polarizasyon yükleri molekülün enerji seviyelerini etkiler. Çözücü ortam, dielektrik sabiti (ϵ) ile tanımlanır ve bu değer, çözücünün polaritesine bağlıdır. Örneğin, su gibi yüksek polariteye sahip çözücüler için ϵ değeri yüksektir, ancak non-polar çözücülerde bu değer düşüktür.

PCM, çözeltilerdeki sistemin enerji seviyelerini ve yapılarını belirlemek için kuantum kimyası yöntemleriyle entegre bir şekilde çalışır. Hesaplama sürecinde önce molekül için bir boşluk oluşturulur ve molekülün yük dağılımı bu boşluk çevresinde polarizasyon şarjlarına yol açar. Daha sonra bu etkileşimler, molekülün toplam enerjisine ve yapılarına dahil edilir. Bu model, kimyasal reaksiyonların serbest enerji değişimlerinin hesaplanmasında, spektral özelliklerin çözeltilerde incelenmesinde ve redoks reaksiyonlarının enerji seviyelerinin analizinde kullanılır[76].

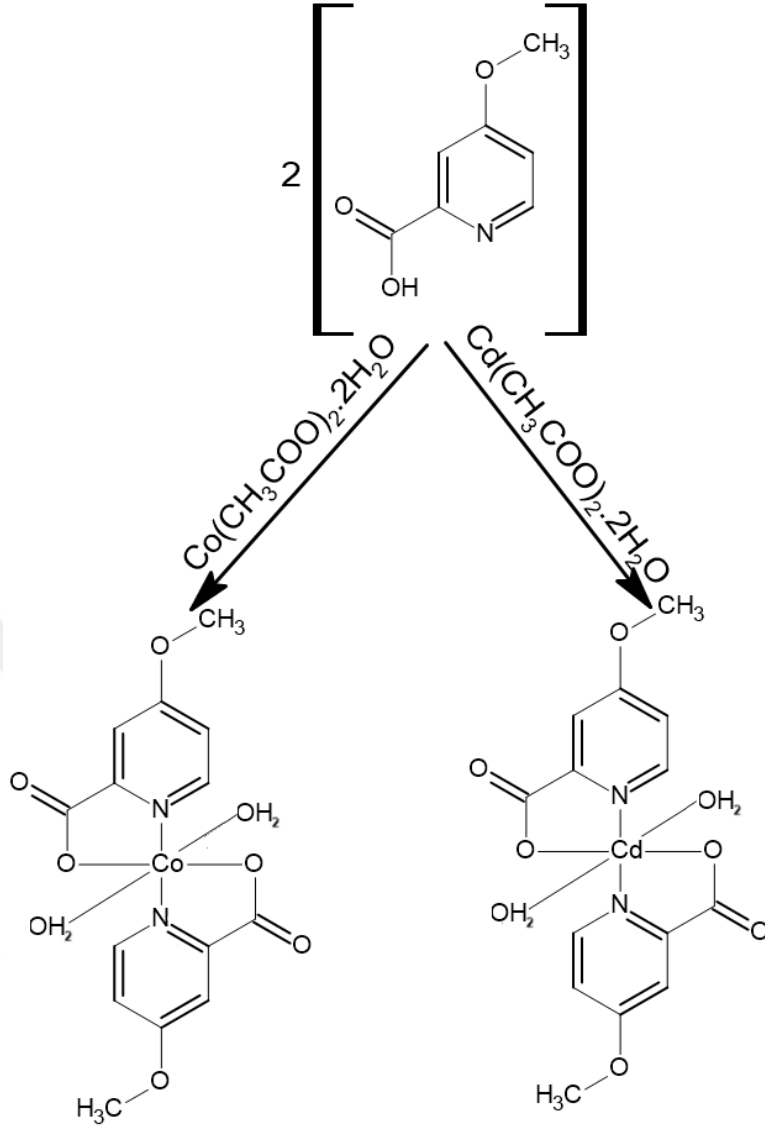
3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasallar

4-Metokspiridin-2-karboksilik asit (4MeOpca) ligandı ile elde edilen metal organik komplekslerin sentezinde SIGMA-ALDRICH markalı $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ metal tuzları kullanılmıştır. Tez çalışmasının konusu olan 4-Metokspiridin-2-karboksilik asit SIGMA-ALDRICH marka olup %99 saflıktadır. Komplekslerin sentezi esnasında çözücü olarak, deiyonize edilmiş su ve %99 saflıkta SIGMA-ALDRICH marka etanol kullanılmıştır.

3.2. Co(II) ve Cd(II) Komplekslerinin Sentezi

Co(II) ve Cd(II) kristalleri, Sigma Aldrich firmasından temin edilen reaktifler saflaştırılmadan kullanılarak sentezlenmiştir. Co(II) ve Cd(II) komplekslerinin sentezine ait prosedür Şekil 3.1’de verilmiştir. İlk olarak $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mmol) ve $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mmol) reaktifleri 1:1 oranda hazırlanan 20 ml etanol ve su karışımında çözülmüştür. Daha sonra, 4-metokspiridin-2-karboksilik asit (4MeOpca) (2 mmol), Co(II) and Cd(II) çözeltilerine eklenerek sürekli karıştırma altında 50 °C’de 2 saat çözdürülmüştür. Elde edilen nihai çözeltiler turuncu ve beyaz renklidir. Çözeltiler süzülerek oda sıcaklığında 2 hafta buharlaşmaya bırakılmıştır. Daha sonra elde edilen kristaller X-ışını kırınımı deneylerinde kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Co(II) ve Cd(II) komplekslerine ait genel sentez şeması

3.3. Deneysel Analizler

3.3.1. Tek kristal x ışınımı kırınımı

Kristolografik veriler, Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılan Stoe IPDS II difraktometresinde 296 K’de ölçülmüştür [77]. Kristal yapılar SHELXT ve SHELXL kullanılarak belirlenmiştir [78]. Ayrıca kristolografik analizlerinde Mercury [79], PLATON [80], WinGX [81], ve PubCIF [82] yazılımlarıda kullanılmıştır.

3.3.2. FT-IR spektroskopisi

Sentezlenen 4-metoksipiridin-2-karboksilik asit ligandlarıyla elde edilen komplekslerinin IR çalışmalarında, Sakarya Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü bünyesinde bulunan Perkin-Elmer FT-IR spektrometresi kullanıldı. Co(II) ve

Cd(II) komplekslerinin FT-IR spektrumları, Perkin Elmer Spectrum-Two FT-IR spektrofotometresi kullanılarak 4000- 400 cm^{-1} aralığında kaydedildi.

3.3.3. Uv-vis spektroskopisi

Sentezlenen komplekslerin elektronik soğurma spektrumları, Sakarya Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü bünyesinde bulunan HITACHI U-2900 UV/Vis spektrofotometresi kullanılarak 800-200 nm arasında etanol içerisinde elde edildi..

3.4. Teorik Hesaplamalar

3.4.1. Gaussian 16 ve Gaussview 6.1 programları

Sentezlenen komplekslerin yapısal, spektroskopik, elektronik ve doğrusal olmayan optik özelliklerinin teorik olarak hesaplanması kısmında Gaussian 16 [83] programı kullanılmıştır. Gaussian 16 [84], moleküler mekanik, yarıdeneyssel ve ab initio yöntemlerini içeren kapsamlı bir programdır. Ayrıca, Gaussian 16, her üç yöntem içinde çok sayıda teori ve baz seti seçeneği sunmaktadır. Gaussian 16 programı atomların, moleküllerin ve kompleks yapıların geometrik optimizasyonu ile kararlı durum enerjilerinin yanı sıra titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentler gibi enerjiye bağlı terimleri hesaplayabilmektedir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime güzergâhını tarayabilir. Ayrıca IR, Raman, UV-Vis ve NMR spektrumları, moleküler orbital enerjileri, atomik yükleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve yüksek mertebe kutuplanabilirlik parametrelerini, elektrostatik potansiyel, spin yoğunluğu ve elektron yoğunluğu haritaları gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına olanak sağlar. Gaussian 16 program kullanılarak bu hesapların tümü hem gaz fazında hem de çözücü içerisinde hesaplanabilmektedir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir [70].

3.4.2. Gaussview 6.1. Programı

Bu tez çalışmasında Gaussian 09 Revision D.01 paket programı kullanılarak ilk olarak sentezlenen pikolinat komplekslerinin en düşük enerjili kararlı hal yapıları hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda, B3LYP [85;86] hibrit yoğunluk fonksiyonu, C, H, N ve O atomları için 6-311++G(d,p) [87] temel seti ve metal iyonları için ise LanL2DZ [88] temel seti kullanılmıştır. İlk aşamada elde edilen kararlı hal geometrileri üzerinden aynı yoğunluk fonksiyonu ve temel setler kullanılarak komplekslerin

titreşim frekansları hesaplanacaktır. DFT yöntemleri, anharmoniklik, elektron korelasyonu ve temel set eksikliği nedeniyle titreşim frekanslarını deneysel değerlere göre biraz daha büyük hesapladığı bilinmektedir. Bu yüzden elde edilen teorik titreşim frekansları 0,9614 [70] ile çarpılarak deneysel karşılıklarına yakınlaştırılmıştır. Sentezlenen pikolinat komplekslerinin elektronik soğurma spektrumları zamana bağlı B3LYP (TD-B3LYP) yöntemi kullanılarak hem gaz fazında hemde etanol çözücüsü içerisinde hesaplanmıştır. Çözücü ortamında yapılan hesap için CPCM (conductorlike polarizable continuum model) [89;90] modeli kullanılarak çözücü (ethanol) etkisi dikkate alınmıştır. Bu hesaplamalardan, kompleksler için en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital enerjileri elde edilmiştir. Bu enerjiler kullanılarak, moleküler sertlik (η) [60;91]

$$\eta = \frac{(E_{LUMO} - E_{HOMO})}{2}$$

ifadesi kullanılarak hesaplanacaktır. Bunun yanı sıra orbital enerji diyagramları için sıklıkla kullanılan elektronegatiflik parametresi (χ) [92],

$$\chi = -\frac{(E_{HOMO} + E_{LUMO})}{2}$$

şeklinde hesaplanacaktır.

Benzer şekilde kimyasal potansiyel (φ),

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta}$$

ve kimyasal yumuşaklık (s),

$$S = \frac{1}{\eta}$$

eşitlikleri kullanılarak hesaplanacaktır. Burada IE iyonlaşma enerjisi ve EA elektron ilgisi olmak üzere $IE \sim -E_{HOMO}$ ve $EA \sim -E_{LUMO}$ eşitlikleri ile tanımlanırlar [5]. Komplekslerin kararlı hal geometrileri üzerinden doğal bağ orbital (NBO) analizi yapılarak, kompleks içindeki bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki yüksek enerjili etkileşimler, hidrojen bağı oluşumları ve metal iyonunun koordinasyon geometrisi hakkında bilgi sahibi olunacaktır. Hidrojen bağı oluşumlarını daha iyi açıklayabilmek ve komplekslerin elektrofilik ve nükleofilik bölgelerini göstermek amacıyla moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyler aynı yöntem ve baz setleri kullanılarak

hesaplanmıştır. Bunlara ek olarak, Mulliken, NBO ve atomik polar tensör (APT) yükleri hesaplanarak birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Son olarak sentezlenen komplekslerin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri hesaplanmıştır. Bunun için, kutuplanabilirlik ve yüksek mertebeli kutuplanabilirlik değerlerinin kartezyen bileşenleri (a.u) elde edildi. Bu kartezyen bileşen değerlerinden ortalama kutuplanabilirlik;

$$\alpha(0;0) = \frac{(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})}{3}$$

$$\Delta\alpha(0;0) = \left\{ \frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2] \right\}^{1/2}$$

$$\Delta\alpha(w;0) = \left\{ \frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2] \right\}^{1/2}$$

$$\beta(0;0,0) = \left\{ \left((\beta_{xxx} + \beta_{yxy} + \beta_{zzx}) \right)^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{zyz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{yyz} + \beta_{xxz})^2 \right\}^{1/2}$$

$$\beta(-w;w,0) = \left\{ \left((\beta_{xxx} + \beta_{yyx} + \beta_{zzx}) \right)^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{zzy} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zyy} + \beta_{zxx})^2 \right\}^{1/2}$$

$$\beta(-2w;w,w) = \left\{ \left((\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}) \right)^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{xyx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{xzx} + \beta_{yzz})^2 \right\}^{1/2}$$

$$\gamma(0;0,0,0) = \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})]$$

$$\begin{aligned} \gamma(-w;w,0,0) = & \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz}] \\ & + \frac{1}{15} [\gamma_{xxyy} + 4\gamma_{xyxy} + \gamma_{yyxx}] \\ & + \frac{1}{15} [\gamma_{xxzz} + 4\gamma_{zxzx} + \gamma_{zzxx}] + \frac{1}{15} [\gamma_{yyzz} + 4\gamma_{zyzy} \\ & + \gamma_{zzyy}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \gamma(-2w; w, w, 0) \\
&= \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz}] \\
&+ \frac{1}{15} [2\gamma_{xyxy} + \gamma_{xyyx} + 2\gamma_{yyxx} + \gamma_{yyxy}] \\
&+ \frac{1}{15} [2\gamma_{xzxz} + \gamma_{xzzx} + 2\gamma_{zzxx} + \gamma_{zzxz}] + \frac{1}{15} [\gamma_{yzyy} + 2\gamma_{zyzy} \\
&+ 2\gamma_{zzyy} + \gamma_{zyyz}]
\end{aligned}$$

olarak verilir[93]. Bu hesaplamalarda kutuplanabilirlik değerleri 0.1482×10^{-24} esu ve yüksek mertebeli kutuplanabilirlik değerleri 8.6393×10^{-33} esu birim çevirme çarpanları ile çarpılarak elde edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. [Co(4MeOpca)₂·(H₂O)₂] ve [Cd(4MeOpca)₂·(H₂O)₂] Komplekslerinin Geometrik Yapı Analizi

Co(II) ve Cd(II) komplekslerine ait kristal yapılar ve teorik olarak optimize edilmiş geometrik yapılar birlikte Şekil 4.1’de ve verilmiştir. Her iki kristalin merkezinde Co(II) ve Cd(II) metal iyonları bulunmaktadır ve bu yapılar oktahedral koordinasyon geometrisine sahiptir. Birer tane H atomu koparılan iki 4-metoksipiridin-2-karboksilik asit, pridin halkasında bulunan azot atomu ve karboksilat grubunda bulunan oksijen atomu aracılığıyla metal iyonuna koordine olmaktadır. Bu yüzden 4-metoksipiridin-2-karboksilik asit her iki kompleks için iki dişli ligand olarak davranmaktadır. Co(II) ve Cd(II) metal merkezlerine 2 adet H₂O ligandlarının koordinasyonu ile bozulmuş oktahedral koordinasyon geometrili koordinasyon kompleksleri elde edilmiştir. 4MeOpca ligandlarının merkez metal iyonlarının etrafında beş üyeli şelat halkaları oluşturmaya dair şematik görsel Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilmiştir. İki H₂O molekülü oktahedronun eksenel düzlemini işgal ederken, 4MeOpca ligandlarının ekvatorial düzlemini işgal ettiği görülmektedir. Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de sırasıyla Co(II) ve Cd(II) kompleksleri için kristal yapı parametreleri sunulmuştur. Tablo 4.3-4.6’da ise Co(II) ve Cd(II) kompleksleri için deneysel ve teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları ve bağ açıları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

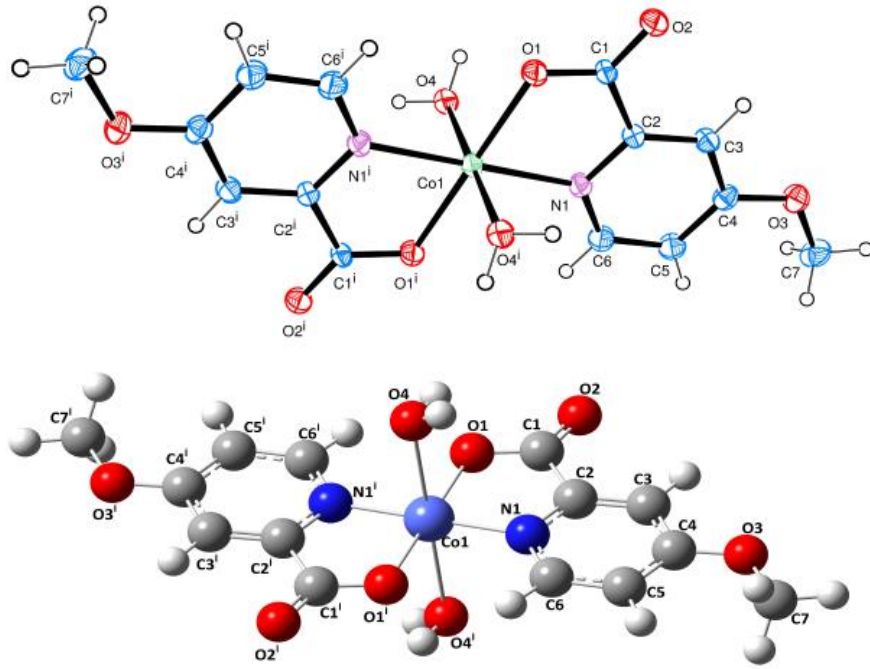
Co (II) metal kompleksinde, ekvatorial düzlem bağ uzunluğu (O1-Co1 ve N1-Co1) sırasıyla 2.0746 (11) ve 2.1090 (13) Å olarak elde edilmiştir. Bu bağlara karşılık gelen teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları ise 1.9309 ve 1.9567 Å aralığında bulunmuştur. Eksenel düzlemde, O4-Co1 deneysel olarak bağ uzunluğu 2.1475 Å olarak elde edilmiş, karşılık gelen teorik değerler ise 2.3368 ve 2.4812 Å olarak elde edilmiştir. Bu bağ uzunluklarının literatürde bulunan benzer yapılarla uyumlu olduğu görülmüştür [94]. Cd(II) kompleksi için, O3-Cd1 ve O3^I-Cd1 bağ uzunlukları deneysel olarak 2.2465 Å olarak ölçülmüştür. N1-Cd1 ve N1^I-Cd1 bağları ise deneysel olarak 2.3019 Å değerinde elde edilmiştir. Eksenel düzlemde, O4-Cd1 and O4^I-Cd1 deneysel bağ uzunlukları 2.373 (2) Å olarak elde edilmiştir.. Teorik bağ uzunlukları O4-Cd1 ve O4^I-Cd1 ise 2.3888 Å olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bağ uzunluk

sonuçları literatürde çalışılan benzer komplekslerle uyumludur. [29;94]. Elektron Sağlayıcı N ve O atomları ile metal iyonlarının yaptığı bağlar incelendiğinde, Co(II) ve Cd(II) kompleksinde eksensel bağ uzunluklarının ekvatorial bağ uzunluklarından daha uzun gözlemlendiği sonucuna ulaşılmıştır. Eksensel bağ uzunluklarında gözlenen bu uzamanın Jahn-Teller etkisinden kaynaklandığı bilinmektedir.

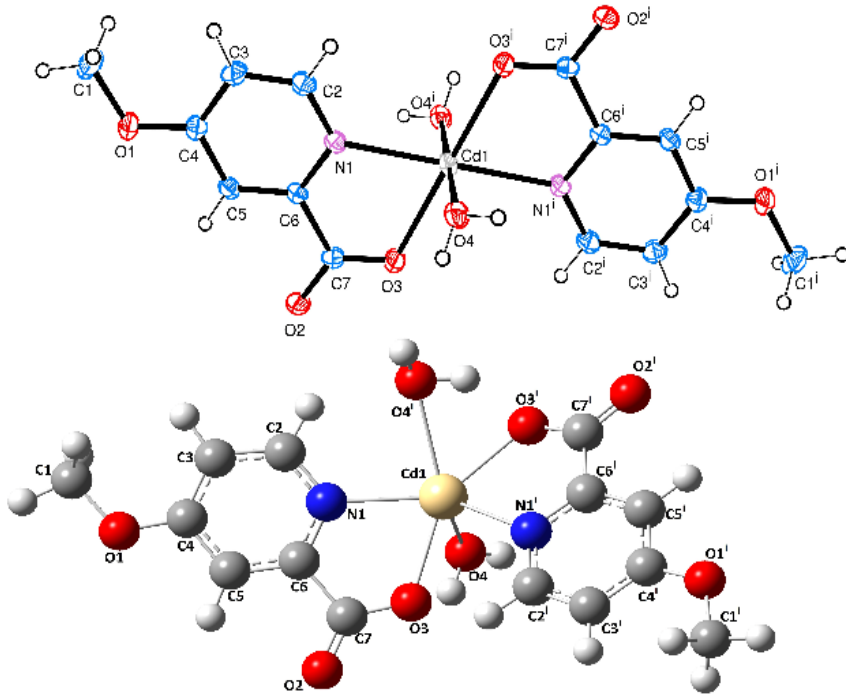
Co(II) kompleksinde karbosil grubu bağ uzunlukları (O1-C1 ve O2-C1) deneysel olarak 1.255 (2) ve 1.246 (2) Å, teorik olarak ise 1.3376 ve 1.2520 Å olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar O1-C1 bağının tek bağ, O2-C1 bağının ise çift bağ karakterinde olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde, Cd(II) kompleksinde O3-C7 ve O2-C7 bağ uzunlukları sırasıyla deneysel olarak 1.250 (3) ve 1.241 (3) Å, teorik olarak ise 1.3256 ve 1.2569 Å değerinde elde edilmiştir. Aromatik halkalarda teorik ortalama bağ uzunlukları Co(II) ve Cd(II) için sırasıyla 1.3657 Å ve 1.3796 Å, deneysel bağ uzunluğu 1.35975 Å ve 1.3485 olarak hesaplanmıştır[3;27;35;95-97].

Tablo 2'de gösterildiği gibi Co(II) kompleksi, Co metal iyonu etrafında bozulmuş bir oktahedral geometri sergilemektedir r[38;96;98]. Öte yandan, Cd(II) kompleksi de bozulmuş bir oktahedral geometri sergilemektedir. O3-Cd1-O3İ, O3-Cd1-N1, N1-Cd1-O3İ, O3İ-Cd1-N1İ ve O4İ-Cd1-N1İ bağ açıları deneysel olarak 180.0, 73.55 (7), 106.45(7), 73.55 (7), 90.62(7)° ve teorik olarak ise 179.98, 73.27, 106.74, 73.27 ve 92.30° elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar literatürde rapor edilen sonuçlar ile uyumludur [38;96;98]. Ancak, Co(II) ve Cd(II) kompleksleri aynı simetriye sahip olmasına rağmen, iki kompleksin bağ uzunluk ve açıları bakımından farklılıklar gözlemlenmiştir. Bu durum, Cd(II) ve Co(II) metal merkezlerinin farklı elektronik yapıları ve atomik yarıçaplarından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.1. Co(II) tek kristalinin %50 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş ORTEP III diyagramı ve B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen taban durumu enerjili geometrik yapı



Şekil 4.2. Cd(II) tek kristalinin %50 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş ORTEP III diyagramı ve B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen taban durumu enerjili geometrik yapı

Tablo 4.1. Co(II) kompleksi için kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

Kimyasal Formül	C ₁₄ H ₁₆ CoN ₂ O ₈
Formül Ağırlığı (g)	399.22
Sıcaklık (K)	296
Dalga Boyu (Å)	0.71073
Kristal Yapı	Orthorhombic
Uzay Grubu	Pbca
a (Å)	7.4983(3)
b (Å)	17.7300(11)
c (Å)	12.0174(5)
α . β . γ (°)	90. 90. 90
Hacim (Å ³)	1597.65(14)
Radyasyon Tipi	Mo K α
Z	4
Yoğunluk (g/cm ³)	1.66
Kristal Boyut (mm ³)	0.59 × 0.51 × 0.39
h. k. l max	9. 21. 14
T _{min} . T _{max}	0.521. 0.646
R _{int}	0.06
R[F ² > 2 σ (F ²)] . wR(F ²)	0.031. 0.081. 1.04
$\Delta\rho_{\max}$. $\Delta\rho_{\min}$ (eÅ ⁻³)	0.32. -0.78
F000	820
Data toplanan teta ağırlığı (°)	2.3-25.996
S	1.038

Tablo 4.2. Cd(II) kompleksi için kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

Kimyasal Formül	C ₁₄ H ₁₆ CdN ₂ O ₈
Formül Ağırlığı (g)	452.69
Sıcaklık (K)	296
Dalga Boyu (Å)	0.71073
Kristal Yapı	Orthorhombic
Uzay Grubu	Pbca
a (Å)	7.7159(11)
b (Å)	17.530(3)
c (Å)	12.1751(17)
α . β . γ (°)	90. 90. 90
Volume (Å ³)	1646.8(4)
Radyasyon Tipi	Mo K α
Z	4
Yoğunluk(g/cm ³)	1.826
Kristal Boyut (mm ³)	0.69 × 0.51 × 0.38
h. k. l max	10. 22. 15
T _{min} . T _{max}	0.436. 0.594
R _{int}	0.051
R[F ² > 2 σ (F ²)] . wR(F ²)	0.032. 0.073. 1.04
$\Delta\rho_{\max}$. $\Delta\rho_{\min}$ (eÅ ⁻³)	1.00. -0.52
F000	904
Data toplanan teta ağırlığı (°)	2.6–29.8
S	1.038

Tablo 4.3. Co(II) kompleksi için elde edilen deneysel ve teorik bağ uzunlukları

Bağ Uzunluğu	Deneysel	B3LYP
O1-Co1	2.0746 (11)	1.9309
O1 ⁱ -Co1	2.0746 (11)	1.9567
N1-Co1	2.1090 (13)	1.9447
N1 ⁱ -Co1	2.1090 (13)	1.9447
O4-Co1	2.1475 (13)	2.3368
O4 ⁱ -Co1	2.1475 (13)	2.4812
O3-C7	1.439 (2)	1.4279
O3 ⁱ -C7 ⁱ	1.439 (2)	1.4279
O1-C1	1.255 (2)	1.3376
O1 ⁱ -C1 ⁱ	1.255 (2)	1.3376
O2-C1	1.246 (2)	1.2520
O2 ⁱ -C1 ⁱ	1.246 (2)	1.2520
N1-C2	1.3495 (19)	1.3528
N1 ⁱ -C2 ⁱ	1.3495 (19)	1.3528
C2-C3	1.370 (2)	1.3786
C2 ⁱ -C3 ⁱ	1.370 (2)	1.3786

Tablo 4.4. Cd(II) kompleksi için elde edilen deneysel ve teorik bağ uzunlukları

Bağ Uzunluğu	Deneysel	B3LYP
O3-Cd1	2.2465 (18)	2.2651
O3 ⁱ -Cd1	2.2465 (18)	2.2651
N1-Cd1	2.3019 (19)	2.3511
N1 ⁱ -Cd1	2.3019 (19)	2.3512
O4-Cd1	2.373 (2)	2.3888
O4 ⁱ -Cd1	2.373 (2)	2.3888
O1-C1	1.434 (3)	1.4623
O1 ⁱ -C1 ⁱ	1.434 (3)	1.4623
O3-C7	1.250 (3)	1.3256
O3 ⁱ -C7 ⁱ	1.250 (3)	1.3256
O2-C7	1.241 (3)	1.2569
O2 ⁱ -C7 ⁱ	1.257(4)	1.2569
N1-C2	1.330 (3)	1.3537
N1 ⁱ -C2 ⁱ	1.330 (3)	1.3537
C3-C2	1.367 (4)	1.4033
C2 ⁱ -C3 ⁱ	1.367 (4)	1.4033

Tablo 4.5. Co(II) kompleksi için elde edilen deneysel ve teorik bağ açıları

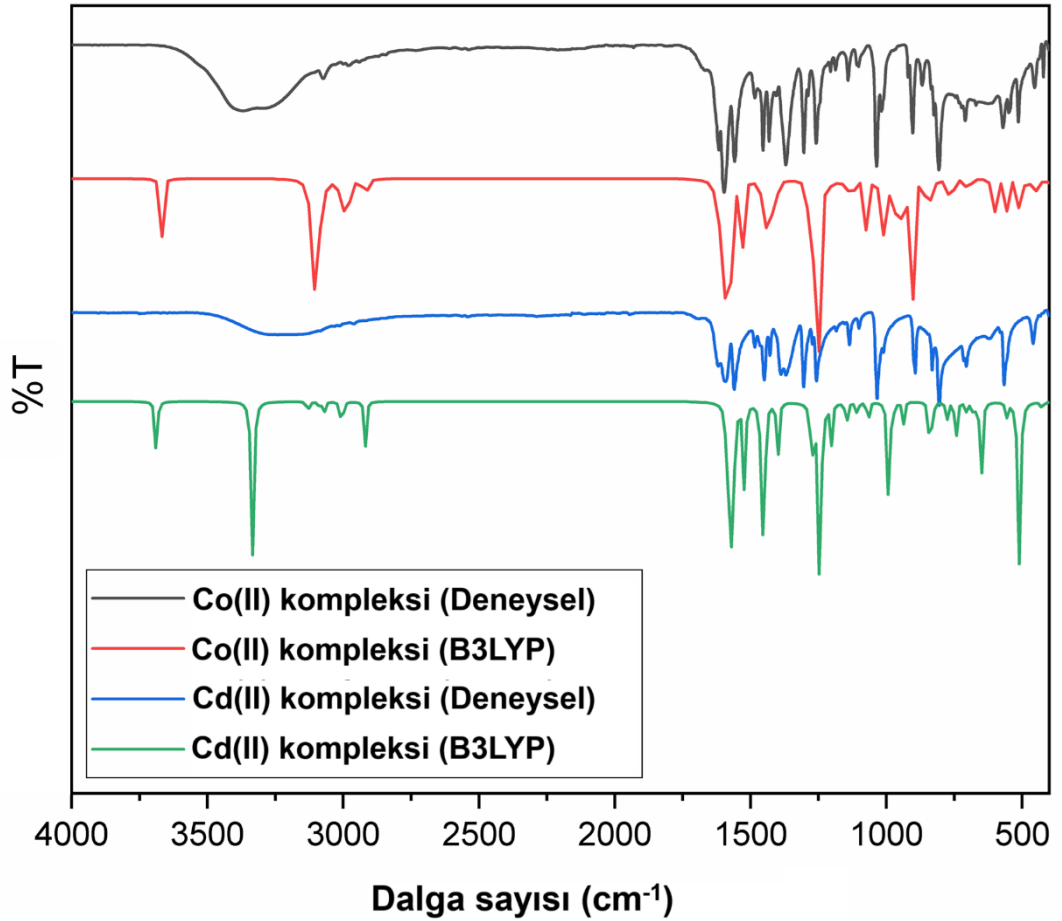
Bağ Açısı	Deneysel	B3LYP
O1-Co1-O1 ⁱ	180.0	179.99
O1-Co1-O4 ⁱ	88.92(5)	101.25
O1 ⁱ -Co1-O4 ⁱ	91.08(5)	78.75
O1-Co1-O4	91.08(5)	78.75
O1 ⁱ -Co1-O4	88.92(5)	101.25
O4 ⁱ -Co1-O4	180.0	180.0
O1-Co1-N1	78.30(5)	84.09
O1 ⁱ -Co1-N1	101.70(5)	95.91
O1-Co1-N1 ⁱ	101.70(5)	95.91
O1 ⁱ -Co1-N1 ⁱ	78.30(5)	84.09
N1-Co1-N1 ⁱ	180.0	180.0
N1-Co1-O4 ⁱ	90.46(5)	85.41
N1-Co1-O4	89.54(5)	94.59
N1 ⁱ -Co1-O4 ⁱ	89.54(5)	94.60

Tablo 4.6. Cd(II) kompleksi için elde edilen deneysel ve teorik bağ açıları

Bağ Açısı	Deneysel	B3LYP
O3-Cd1-O3 ⁱ	180.0	179.98
O3-Cd1-O4 ⁱ	91.31 (7)	112.45
O4 ⁱ -Cd1-O3 ⁱ	88.69(7)	67.55
O3-Cd1-O4	88.69(7)	67.55
O3 ⁱ -Cd1-O4	91.31(7)	112.44
O4 ⁱ -Cd1-O4	180	179.99
O3-Cd1-N1	73.55 (7)	73.27
N1-Cd1-O3 ⁱ	106.45(7)	106.74
O3- Cd1-N1 ⁱ	106.45 (7)	106.71
O3 ⁱ -Cd1-N1 ⁱ	73.55 (7)	73.27
N1-Cd1-N1 ⁱ	180.00	179.98
O4 ⁱ -Cd1-N1	89.38(7)	87.69
N1-Cd1-O4	90.62(7)	92.30
O4 ⁱ -Cd1-N1 ⁱ	90.62(7)	92.30

4.2. $\text{Co(4MeOPic)}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ ve $\text{Cd(4MeOPic)}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ komplekslerinin FT-IR Analizleri

Co(II) ve Cd(II) kompleksleri için FT-IR titreşim analizi deneysel olarak 400-4000 cm^{-1} aralığında gerçekleştirilmiş ve teorik hesaplamalar için 6-311++G(d,p)/LanL2DZ temel seti ve DFT/B3LYP fonksiyoneli kullanılmıştır. Deneysel ve teorik titreşim spektrumları Şekil 4.3'te sunulmuş ve seçilen titreşim modları da Tablo 4.7 ve Tablo 4.8'de verilmiştir. FT-IR spektrumu, 400-1700 nm ve 2900-3600 nm aralığında farklı yoğunluklarda absorpsiyon pikleri göstermektedir. Ancak benzer yapı ve oluşan moleküller açısından her iki kompleks için absorpsiyon pikleri benzerdir ve yoğunluklarda farklar göze çarpmaktadır.



Şekil 4.3. Cd(II) ve Co(II) kompleksleri için FT-IR ve B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen teorik IR spektrumları

Tablo 4.7 ve 4.8'e göre, her iki kompleks için Co(II) ve Cd(II) kompleksleri için deneysel ve teorik titreşim frekansları arasında küçük farklılıklar olduğu görülmektedir. Bu sapmalar, teorik hesaplamaların, komplekslerin moleküller arası etkileşimlerin çok

zayıf olduğu gaz fazında izole edilmiş tek bir kompleks olarak ele alınmasından kaynaklandığı bilinmektedir. Deneysel FT-IR spektrumları ilse moleküller arası etkileşimlerin en yoğun olduğu katı fazda kaydedilmiştir. Anharmoniklik, elektron kolrelasyonu ve temel set eksikliği gibi iyi bilinen nedenlerden kaynaklanan teorik ve deneysel olarak elde edilen sonuçlar arasındaki farkı azaltmak için, teorik sonuçlar 0.96 skala faktörü ile çarpılmıştır. Daha önce rapor edilen çalışmalarda, serbest haldeki O-H gerilme titreşiminin $3550\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenebileceği ifade edilmektedir [98;99]. H_2O ligandının metal merkezine koordinasyonu, O-H gerilmesi için dalga sayısında bir azalmaya yol açmıştır. Mevcut çalışmada, Co(II) kompleksi için 3353 cm^{-1} 'de ve Cd(II) kompleksi için 3253 cm^{-1} 'de zayıf absorpsiyon pikleri gözlemlenmiştir. B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile hesaplanan değerler ise 3688 ve 3334 cm^{-1} olarak elde edilmiştir. Ayrıca, H-bağ etkileşimlerinin varlığının da ilgili titreşimlerin dalga sayısını azalttığı bilinmektedir. Bu özel titreşim, su ligandlarının gerilmesiyle ilişkilidir, literatür çalışmaları bu titreşimi deneysel olarak 3362 cm^{-1} ve teorik olarak $3727\text{--}3421\text{ cm}^{-1}$ aralığında elde etmiştir [100]. Ek olarak, Co(II) kompleksi için 3080 cm^{-1} 'de ve Cd(II) kompleksi için 3049 cm^{-1} 'de bir C-H gerilme titreşimi gözlemlenmiştir. Teorik değerler sırasıyla 3138 cm^{-1} ve 3133 cm^{-1} 'de elde edilmiştir. Co(II) ve Cd(II) kompleksleri için sırasıyla 3064 ve 3063 cm^{-1} 'de elde edilen C-H gerilmesi, literatürle uyumlu olarak OCH_3 grubu C-H gerilmesi olarak isimlendirilmiştir [40;96;97;101].

Karboksil grubuyla ilişkili C=O gerilme titreşimi deneysel olarak Co(II) kompleksi için 1602 cm^{-1} 'de ve Cd(II) kompleksi için 1593 cm^{-1} 'de elde edilmiş, ve teorik olarak 1584 ve 1585 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların literatürde daha önce rapor edilen sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmüştür [40;96;97;101].

Dahası, Co(II) ve Cd(II) kompleksleri için C=C gerilme titreşimleri sırasıyla 1564 cm^{-1} ve 1557 cm^{-1} 'de gözlemlendi, karşılık gelen teorik değer sırasıyla 1578 ve 1567 cm^{-1} olarak elde edildi. C-N gerilme titreşimleri deneysel olarak Co(II) için 1489 cm^{-1} ve Cd(II) kompleksleri için 1485 cm^{-1} 'de gözlemlendi, teorik değerler ise sırasıyla 1442 cm^{-1} ve 1522 cm^{-1} 'de gözlemlendi ve bu da ligand ile metal iyonu arasında N atomu aracılığıyla koordinasyon oluşumundan kaynaklanan bir yukarı kaymayı gösteriyor. Her iki kompleks de metoksi grubunun C-O titreşimleri ve aromatik halkalardaki C-C titreşimleri için aynı deneysel frekansları gösterdi ve diğer çalışmalarda belirtildiği gibi Co(II) için 1260 cm^{-1} ve Cd(II) için 1259 cm^{-1} 'de kaydedildi [3;95;96]. Co(II) için

düzlem bükme titreşimlerindeki HOH, CNC ve HCH sırasıyla 1615 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} ve 1457 cm^{-1} değerleri gösterirken, Cd(II) için sırasıyla 1565 cm^{-1} , 1518 cm^{-1} ve 1452 cm^{-1} değerleri gösterdi. Co(II) kompleksinin deneysel IR spektrumunda 1148 cm^{-1} 'de HCOC ve 1004 cm^{-1} 'de HCCC düzlem dışı sallanmalar gözlemlenirken, Cd(II) kompleksinde 1104 cm^{-1} 'de HCOC ve 1003 cm^{-1} 'de HCCC titreşimleri kaydedilmiştir [49, 54].

Tablo 4.7. Co(II) kompleksi için seçilmiş deneysel ve teorik titreşim modları ve karşılık gelen dalga sayıları (cm^{-1})

Titreşimler ve PED analizi	Co(II)	
	Deneysel	B3LYP
$\nu\text{O-H}$ (100%)	3353	3688
$\nu\text{C-H}$ (98%)	3080	3138
$\nu\text{C-H(Metoksi)}$ (100%)	3064	3072
$\nu\text{O=C}$ (52%)	1602	1584
$\beta\text{ HOH}$ (38%)	1615	1621
$\beta\text{ CNC}$ (10%)	1590	1593
$\nu\text{ C=C}$ (34%)	1564	1578
$\nu\text{ N-C}$ (18%)	1489	1442
$\beta\text{ HCH}$ (100%)	1457	1456
$\nu\text{ C-C}$ (12%)	1260	1260
$\nu\text{ O-C}$ (33%)	1260	1260
$\gamma\text{ HCOC}$ (49%)	1148	1146
$\gamma\text{ HCCC}$ (72%)	1004	1001
$\tau\text{ CNCC}$ (28%)	818	807
$\tau\text{ OCOC}$ (45%)	706	701
$\beta\text{ CCC}$ (15%)	420	415

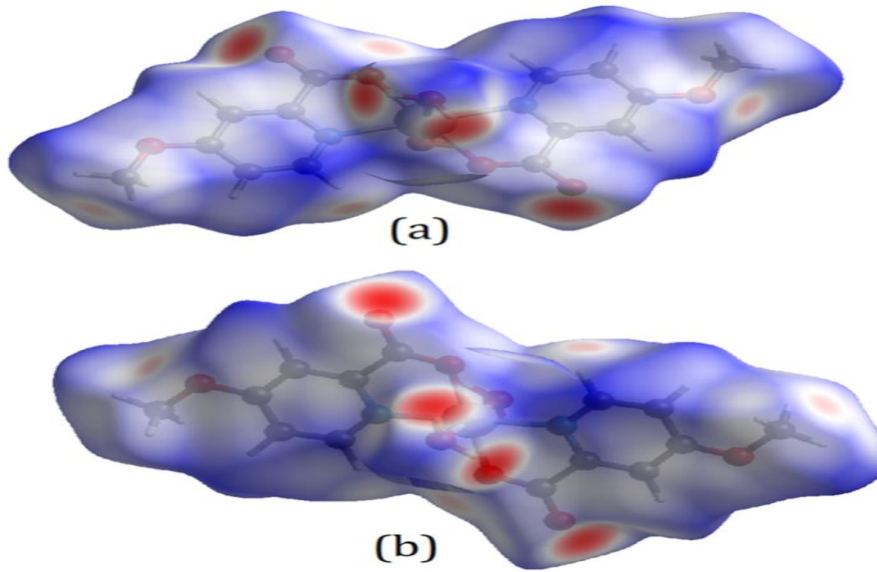
Tablo 4.8. Cd(II) kompleksi için seçilmiş deneysel ve teorik titreşim modları ve karşılık gelen dalga sayıları (cm^{-1})

Titreşimler ve PED analizi	Cd(II)	
	Deneysel (cm^{-1})	B3LYP (cm^{-1})
$\nu\text{O-H}$ (99%)	3253	3334
$\nu\text{C-H}$ (98%)	3049	3072
$\nu\text{C-H(Metoksi)}$ (100%)	3063	3072
$\nu\text{O=C}$ (75%)	1593	1585
$\beta\text{ HOH}$ (85%)	1565	1572
$\beta\text{ CNC}$ (17%)	1518	1523
$\nu\text{ C=C}$ (34%)	1557	1567
$\nu\text{ N-C}$ (32%)	1485	1522
$\beta\text{ HCH}$ (100%)	1452	1455
$\nu\text{ C-C}$ (27%)	1259	1249
$\nu\text{ O-C}$ (70%)	1259	1246
$\gamma\text{ HCOC}$ (49%)	1104	1146
$\gamma\text{ HCCC}$ (67%)	1003	994
$\tau\text{ CNCC}$ (28%)	820	844
$\tau\text{ OCOC}$ (45%)	706	743
$\beta\text{ CCC}$ (15%)	415	422

4.3. Hirshfeld Yüzey Analizleri

Co(II) ve Cd(II) komplekslerindeki moleküller arası etkileşimleri ve temas mesafesini görselleştirmek ve belirlemek için, Cd(II) kompleksi için -0.6714(kırmızı) – 1.2787 a.u (mavi) ve Co(II) için -0.6551(kırmızı) – 1.3056 a.u (mavi) aralığında dnorm Hirshfeld yüzey analizi Şekil 4.4a-b'de verilmiştir. Hirshfeld yüzey analizinde Crystal Explorer programı kullanılmıştır[102].

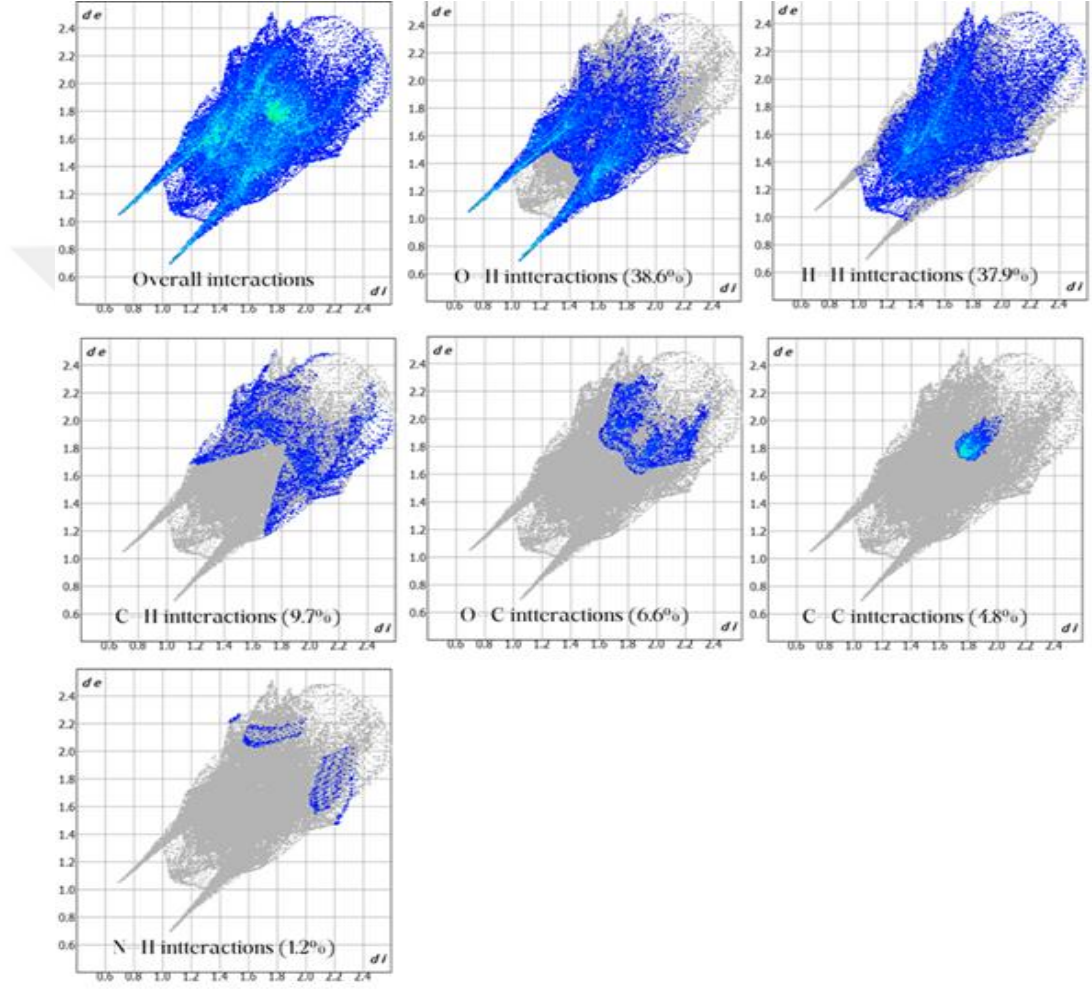
Şekil 4.4'deki kırmızı renk, Van der Waals yarıçaplarından daha kısa elde edilen etkileşimleri temsil ederken, mavi renk, Van der Waals yarıçaplarından daha uzun gerçekleşen etkileşimleri temsil etmektedir. Beyaz renk, Van der Waals yarıçaplarıyla yaklaşık olarak aynı uzunluğa sahip etkileşimleri temsil etmek için kullanılmıştır. Şekil 4.4'te gösterildiği gibi, H₂O ligandının ve karboksil grubunun oksijen atomlarının bulunduğu bölgelerde yoğun kırmızı noktalar, güçlü H-bağ etkileşiminin varlığını göstermektedir. Buna karşılık, metil grubundaki ve metoksi grubundaki hidrojen atomlarındaki daha az yoğun noktalar, zayıf H-bağ etkileşiminin varlığını göstermektedir[103].



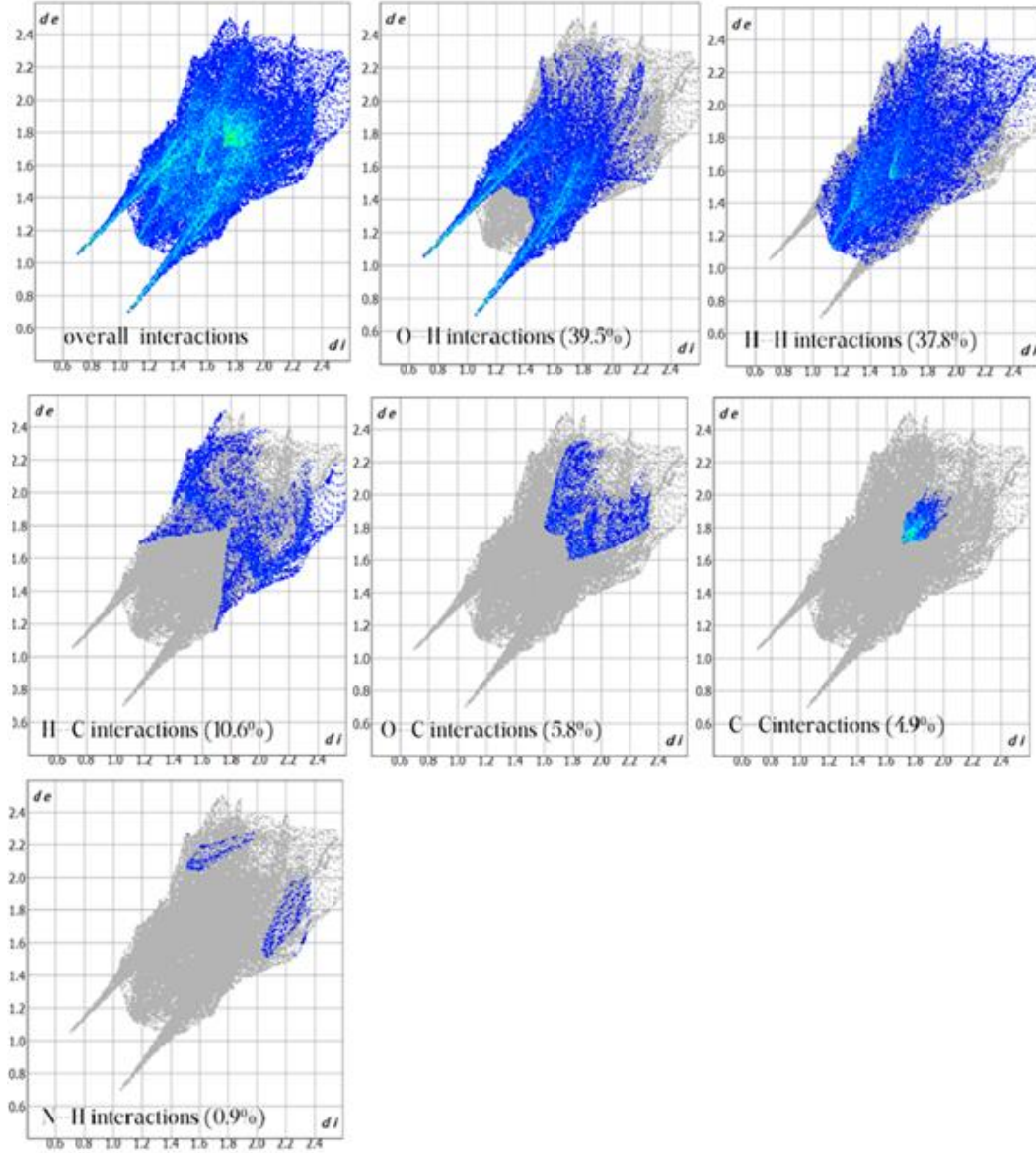
Şekil 4.4. (a) Cd(II) ve (b) Co(II) kompleksi için dnorm üzerine çizilen Hirshfeld yüzeyi (HS)

Co(II) ve Cd(II) komplekslerinde moleküller arası etkileşimlerin özellikleri ve çeşitliliği ile ilgili sayısal veriler sağlamak amacıyla, atomlar arası temas için 2 boyutlu (2D) parmak izi eğrileri hesaplanmış ve atomlar arasındaki etkileşimlerin yanı sıra genel etkileşimler Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.5'e göre, Co(II)

kompleksinde baskın etkileşimlerin çoğunlukla O—H ve H—H olduğunu ve tüm etkileşimlere sırasıyla %38,6 ve %37,9 katkıda bulunduğunu göstermektedir. Bu durumu, Cd(II) kompleksi için %39.5'lik O—H etkileşimleri, %37.8'lik C—H ve %10.6'lık C—H etkileşimleri tespit edilmiştir. Co(II) ve Cd(II) kompleksleri, sahip oldukları bu atomik etkileşimler vasıtasıyla kristal yapıda istiflenmişler ve kararlı bir yapı oluşturmuşlardır.



Şekil 4.5. Genel ve atom-atom etkileşimleri için Cd(II) kompleksi için 2D parmak izi çizimi

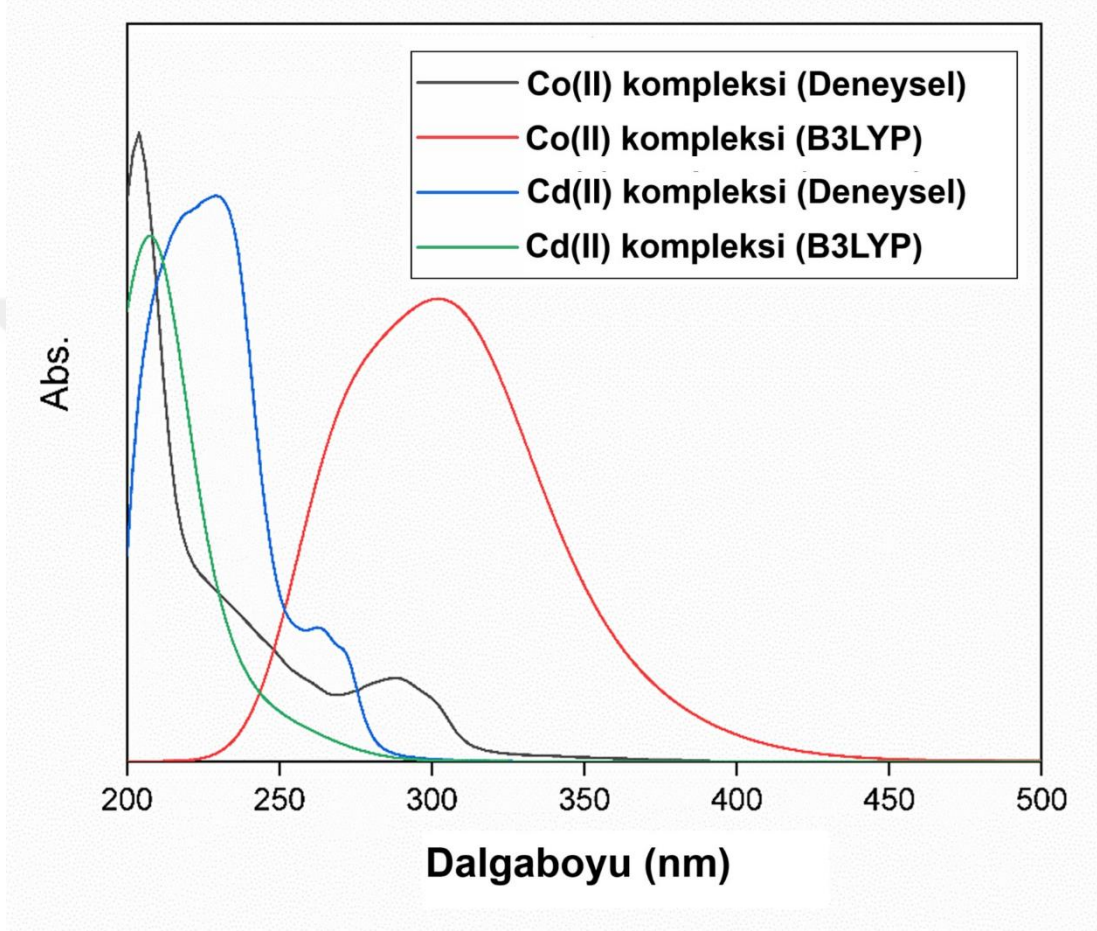


Şekil 4.6. Genel ve atom-atom etkileşimleri için Co(II) kompleksi için 2D parmak izi çizimi

4.4. UV-Vis Spektrumları ve FMO Analizi

Co(II) ve Cd(II) komplekslerinin UV-Vis elektronik absorpsiyon spektrumları 200-900 nm aralığında etanol çözücüsü içerisinde kaydedilmiştir. 500-900 nm aralığında absorbans bandının olmaması nedeniyle, bu aralık spektrumlardan çıkarılmış ve nihai spektrumlar Şekil 4.7'de verilmiştir. Ayrıca, teorik UV-Vis spektrumları etanol çözücü içerisinde, TD-B3LYP/CPCM/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen teorik spektrumlar da Şekil 4.7'de verilmiştir. Cd(II) kompleksi için, liganddan lidana oluşan yük transfer etkileşimi sonucunda $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin 228,7-263,3 nm aralığında meydana geldiği gözlemlenmektedir.

Ancak tamamen dolu olan Cd(II) elektronik konfigürasyonu ($4d^{10}$) nedeniyle ligand-metal yük aktarım geçişi (LMCT) veya d-d geçişi gözlemlenmemiştir [104]. Elde edilen sonuçlar, aynı absorbans aralığına ve absorbans yoğunluğuna sahip teorik spektrum ve 209-325 nm elektronik absorpsiyon aralığı bildiren Cd(II) kompleksinin diğer çalışmalarla uyumlu olduğu gözlemlenmektedir[105].



Şekil 4.7. Co(II) ve Cd(II) kompleksleri için deneysel ve B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen teorik UV-Vis spektrumları

Co(II) kompleksi için, 247,3 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişini gösteren önemli bir absorbans kaydedilmiştir. Ayrıca Co(II) kompleksi için, diğer çalışmalarla iyi bir uyum içinde olan bir metal-ligant ve ligand-metal yük transferi nedeniyle 295,3 nm'de zayıf bir absorpsiyon elde edilmiştir [97]. Ancak, teorik hesaplamalarda 300 nm'de büyük ve yoğun bir pik elde edilmektedir.

Sınır moleküler orbitalleri, UV-Vis spektrumları içindeki yük transferi etkileşimlerini açıklamak için güçlü bir teknik olarak kullanılmaktadır. Co(II) ve Cd(II) kompleksleri için HOMO ve LUMO'ya ek olarak UV-Vis spektrumunda gözlenen soğurma

bandlarında önemli rol alan diğer moleküler orbitallerin görselleri Şekil 4.8'de verilmiştir. Co(II) kompleksinin 295,3 nm'de esas olarak HOMO-2'den LUMO+1'e (%76) kaynaklanan bir absorpsiyon bandı gözlemlenmektedir. Co(II) kompleksi için, HOMO'daki metalik iyonun etrafında elektronların bulunma olasılığının en yüksek olduğu bulutların LUMO'daki liganda hareket ettiği fark edildi; bu da HOMO-LUMO yük transferi etkileşiminin metal-ligand yük transferinden kaynaklandığını göstermektedir.

Cd(II) kompleksi için, HOMO ve LUMO orbitallerinde bulutlar ' ligandların etrafındadır ve bu durum ligand-ligand elektronik yük transferini doğrulamaktadır. Özellikle HOMO ve LUMO, incelenen komplekslerin optik ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesinin yanında reaktivliğini tanımlamada da önemli bir öneme sahiptir.

Bu özellikler, kimyasal sertlik (η), elektronegatiflik (χ), elektrofilik indeksi (W) ve kimyasal yumuşaklık (S) gibi parametreler kullanılarak ölçülebilir. Co(II) ve Cd(II) kompleksleri için elde edilen η , χ , W ve S parametreleri Tablo 4.6'da verilmiştir. Co(II) ve Cd(II) kompleksleri için HOMO enerjileri sırasıyla -6,2478 eV ve -6,4571 eV olarak elde edilmiştir. Her iki kompleksin LUMO enerjileri ise sırasıyla -1,7714 eV ve -1,7216 eV olarak elde edilmiştir. HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark Co(II) kompleksi için 4,4764 eV ve Cd(II) kompleksi için 4,7355 eV'dir. Bu gözlemler, Co(II) kompleksinin daha iyi reaktivite gösterdiğini ve Cd(II) kompleksinden daha yumuşak bir kompleks olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Cd(II) kompleksi, Co(II) kompleksine kıyasla elektronik konfigürasyonu değiştirmeye karşı daha yüksek direnç ve kimyasal reaksiyonlara karşı daha az yatkınlığa sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.9. Co(II) kompleksi için deneysel ve B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen teorik UV-Vis dalga boyları, osilatör şiddetleri ve seçilmiş önemli katkılar

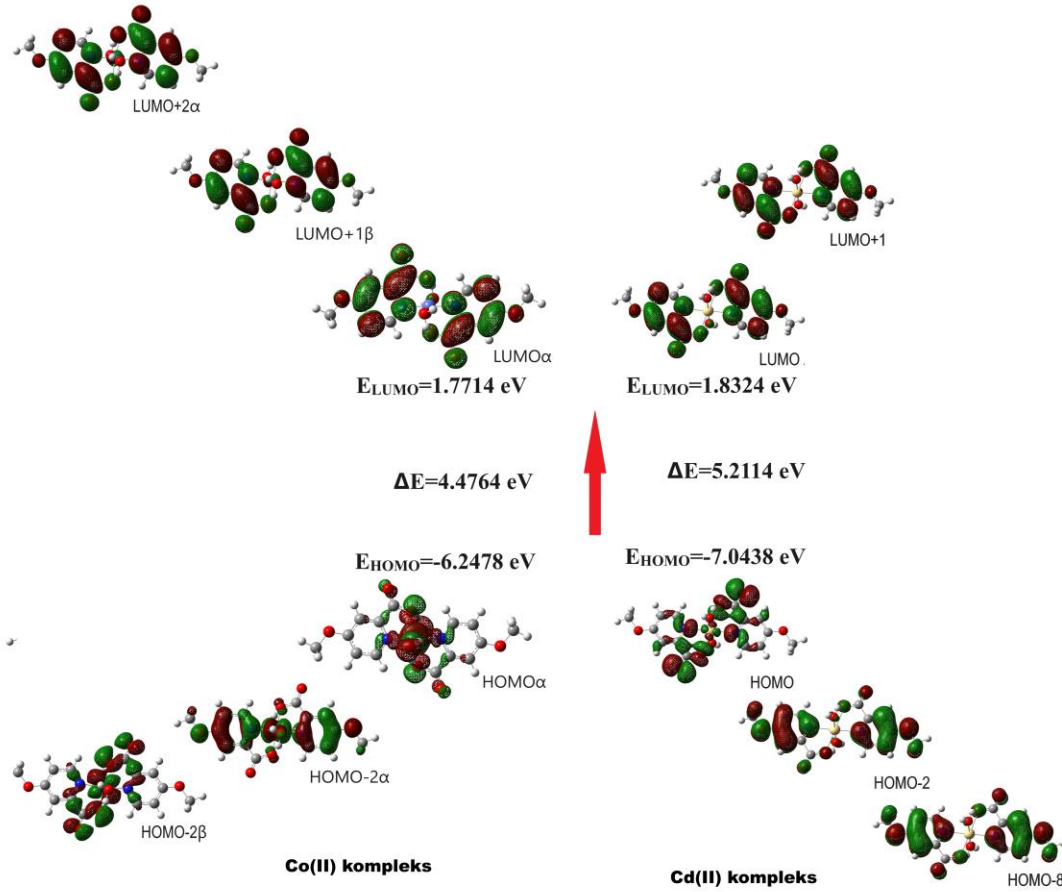
λ (nm) (Deneysel)	λ (nm) (Teorik)	Osilatör Gücü	Önemli Katkılar
247.3	246.9	0.0016	H-2 α →L+2 α (+25%) H-7 β →L+1 β (+14) H-4 β →L+2 β (+13%)
291.0	291.7	0.0268	H-2 β →L+1 β (+38%), H-9 β →L β (+9),
302	305	0.0893	H-2 α →L α (+51%) H-2 β →L+7 β (+11)

Tablo 4.10. Cd(II) kompleksi için deneysel ve B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen teorik UV-Vis dalga boyları, osilatör şiddetleri ve seçilmiş önemli katkılar

λ (nm) (Deneysel)	λ (nm) (Teorik)	Osilatör Gücü	Önemli Katkılar
228.7	228.7	0.0815	H-8→L(+25%) H-2→L+2(+22%) H-3→L+3(+17%) H-9→L+1(+14%) H-3→L+1(+11%) H-5→L (+11%)
263.3	255.1	0.0836	H-2→L(+52%) H-3→L+1(+48%),

Tablo 4.11. B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen Co(II) ve Cd(II) kompleksi ve 4MeOpca ligandı için sertlik parametresi (η), Elektronegatiflik parametreleri (χ), Elektrofilitite indeksi (W), Kimyasal yumuşaklık (S) ve FMO enerjileri.

Parametre	4MeOpca	Co(II)	Cd(II)
E_{HOMO} (eV)	-7.3218	-6.24785	-7.0438
E_{LUMO} (eV)	-1.8881	-1.77142	-1.8324
ΔE (eV)	5.4337	4.47643	5.2114
χ (eV)	4.6050	4.00963	4.4381
η (eV)	2.7168	2.23822	2.6057
W(eV)	3.9026	3.3713	3.5313
S(eV)	0.3681	0.4419	0.4223

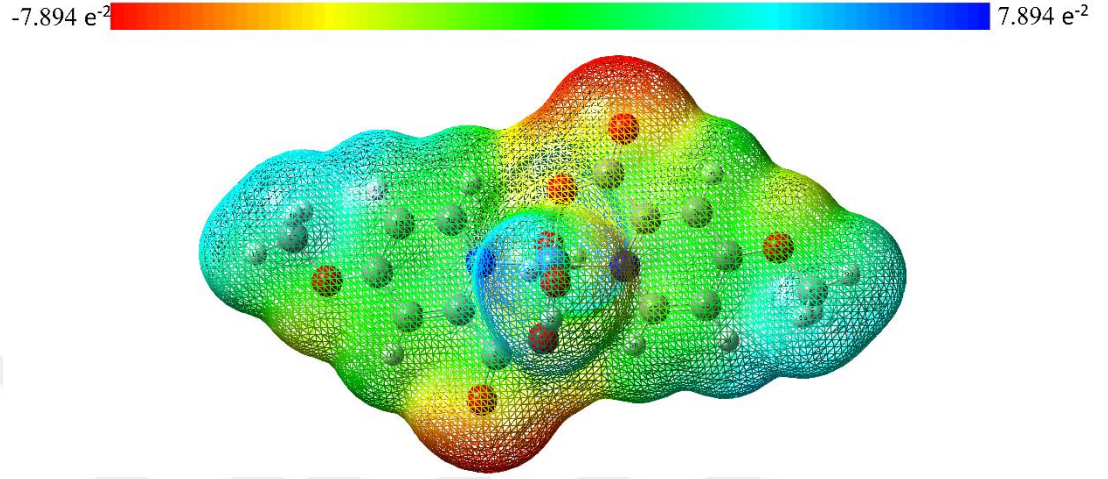


Şekil 4.8. Cd(II) ve Co(II) kompleksleri için B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen sınır moleküler orbitalleri (FMOs).

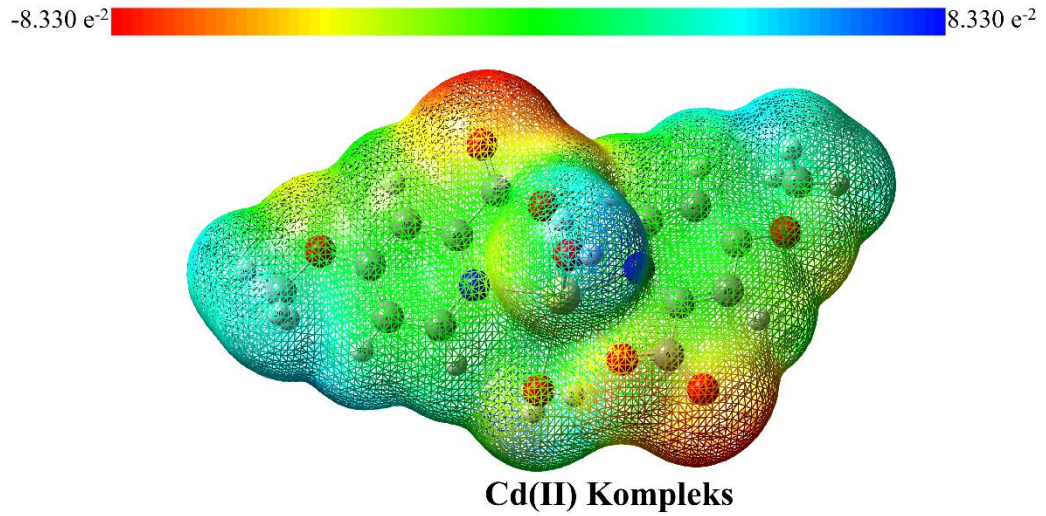
4.5. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizi

Kompleks yapıların elektronik yük dağılımını, komplekslerin elektrofilik ve nükleofilik bölgelerini incelemek amacıyla, MEP yüzeyleri B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi kullanılarak hesaplanmış ve 3D temsilleri Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 'da sunulmuştur [106]. Co(II) ve Cd(II) kompleksleri için elektrostatik potansiyel aralığı sırasıyla -7.894 - -7.894 e^{-2} a.u. ve -8.330 - 8.330 e^{-2} a.u. arasında değişmektedir. MEP yüzeyi üzerindeki kırmızı renk, yüksek elektron yoğunluğunu (elektronegatif potansiyel) ifade eder ve bu durum, esas olarak karboksilat gruplarındaki koordine olmayan O atomları üzerinde görülmektedir. Daha az yoğunlukta bir elektronegatif potansiyel ise sarı renk ile temsil edilmekte olup, metoksi grubu O atomları çevresinde gözlenmektedir. Öte yandan, mavi renk, ligandda su molekülü, metil grupları ve piridin halkalarındaki H atomları çevresinde düşük elektron yoğunluğunu göstermektedir. Yeşil renk ise her iki kompleks için de piridin

halkalarındaki C atomları çevresinde nötr bir bölgeyi temsil etmektedir. Bu sonuçlar, her iki kompleksin de karboksilat gruplarındaki O atomları üzerinden kovalent bağlar ve/veya H₂O ligandı vasıtasıyla H-bağı etkileşimleri aracılığıyla diğer moleküllerle etkileşim gösterebileceğini işaret etmektedir.



Şekil 4.9. Co(II) kompleksi için B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen 3D moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi



Şekil 4.10. Cd(II) kompleksi için B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen 3D moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi

4.5. NBO Analizleri

Doğal Bağ Orbitali (NBO) analizi, moleküler sistemlerdeki elektron yoğunluğunun dağılımını detaylı bir şekilde incelemek ve moleküller arası etkileşimlerin doğasını anlamak için kullanılan bir yöntemdir. Bu analiz, moleküler orbitalleri doğal orbitallere ayırarak kimyasal bağların, lone pair elektronların ve bağ-antibağ

etkileşimlerinin nicel olarak değerlendirilmesini sağlar. NBO analizi, bağ yapılarının doğasını açıklamak, bağ enerjilerini hesaplamak ve ligand-metal etkileşimlerini incelemek için yaygın olarak kullanılmaktadır [107].

Bu analiz kapsamında, molekül içindeki elektron transferi, özellikle bağ-antibağ etkileşimleri üzerinden takip edilir. Elektron yoğunluğunun bir donör orbitalden (örneğin bir lone pair veya π -bağ orbitali) bir alıcı orbitale (örneğin σ^* veya π^* antibağ orbitaline) geçişi, enerji transferine neden olur. Bu enerji transferleri, bağların gücünü ve molekülün kararlılığını etkileyen önemli faktörlerdir. NBO analizi aynı zamanda ligand-metal etkileşimleri gibi koordinatif bağların doğasını anlamak için de güçlü bir araçtır.

NBO analizi sonuçlarına dayanarak, Co(II) ve Cd(II) komplekslerinde hesaplanan yüksek enerjili konjugatif etkileşimler Tablo 4.13 ve Tablo 4.14’de sunulmuştur. 4MeOpca4MeOpca4MeOpcaCd(II) kompleksinde, oksijen atomlarından kaynaklanan lone pair (LP) etkileşimlerinin yüksek enerjili olduğu gözlemlenmiştir. En yüksek enerjiye sahip bağlanma, LP(3) O3 $\rightarrow$ $\sigma^*(\text{O2-C7})$ etkileşimi olup 80.74 kcal/mol değerindedir. Bunun yanı sıra, LP(3) O3 $\rightarrow$ $\pi^*(\text{O2-C7})$ etkileşimi 74.36 kcal/mol ile dikkat çekmiştir. Ayrıca, $\pi(\text{C3-C4}) \rightarrow \pi^*(\text{N1-C2})$ etkileşimi 36.03 kcal/mol enerjiyle önemli bir rol oynamaktadır. Cd atomu ile ligand arasındaki lone pair transferleri zayıf olsa da anlamlı enerji akışları sunmaktadır. LP(1) N1 $\rightarrow$ LP*(6) Cd1 etkileşimi 16.56 kcal/mol enerjiyle öne çıkmaktadır. Karbon-karbon ve karbon-nitrojen bağları arasındaki bağ-antibağ orbital etkileşimleri, kompleksin enerji transfer mekanizmasında önemli bir yer tutmaktadır. Co(II) kompleksinde ise metal-ligand lone pair bağlanmaları belirgin bir şekilde güçlüdür. LP(1) C5 $\rightarrow$ $\pi^*(\text{N1-C6})$ etkileşimi 82.75 kcal/mol enerji ile kompleksin en güçlü bağlanmasını temsil etmektedir. Co atomu ile ligand arasında gerçekleşen lone pair transferleri oldukça etkili olup, LP(2) O3 $\rightarrow$ LP*(5) Co1 etkileşimi 19.52 kcal/mol enerjiye sahiptir. Karbon atomları üzerinden gerçekleşen bağ-antibağ orbital etkileşimleri de kompleksin enerji dinamiklerinde önemli bir katkı sağlamaktadır.

Genel olarak, Cd(II) kompleksinde oksijen atomlarından kaynaklanan lone pair etkileşimlerinin enerji transferinde daha baskın olduğu, Co(II) kompleksinde ise metal merkezli lone pair bağlanmalarının ve karbon- π bağlarının enerji aktarımında daha

etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu farklılıklar, Co(II) kompleksinin daha dengeli ve yönlendirilmiş bir bağlanma ağına sahip olduğunu göstermektedir

Tablo 4.12. B3LYP yöntemiyle elde edilen Co(II) kompleksine ait yüksek enerjili bağ ve antibağ orbital etkileşimleri

Tip	Bağ	Tip	Antibağ	E^2 (kcal/mol)	$E(j) - E(i)^b$ (a.u.)	$F(i,j)^o$ (a.u.)
π	N1 ^I -C6 ^I	LP (1)	C5 ^I	11.88	0.20	0.078
π	N1 ^I -C6 ^I	LP*(1)	C2 ^I	25.22	0.19	0.107
π	C3 ^I -C4 ^I	LP(1)	C5 ^I	20.22	0.16	0.086
π	C3 ^I -C4 ^I	LP*(1)	C2 ^I	30.08	0.15	0.099
LP (3)	O3 ^I	π^*	O2 ^I -C7 ^I	30.07	0.28	0.117
LP(2)	O1 ^I	π^*	C3 ^I -C4 ^I	15.96	0.32	0.096
LP(1)	C5 ^I	π^*	N1 ^I -C6 ^I	82.75	0.09	0.127
LP(1)	C5 ^I	π^*	C3 ^I -C4 ^I	43.29	0.12	0.109
LP(2)	O3 ^I	LP*(5)	Co1	19.52	0.68	0.146
LP(1)	N1 ^I	LP*(4)	Co1	25.12	0.29	0.116
LP(2)	O1 ^I	LP*(7)	Co1	11.10	0.57	0.101
π	N1-C6	LP(1)	C5	11.88	0.20	0.078
π	N1-C6	LP*(1)	C2	25.22	0.19	0.107
π	C3-C4	LP(1)	C5	20.22	0.16	0.086
π	C3-C4	LP*(1)	C2	30.08	0.15	0.099
LP(3)	O3	π^*	O2 -C7	30.06	0.28	0.117
LP(2)	O1	π^*	C3 -C4	15.96	0.32	0.096
LP(1)	C5	π^*	N1 -C6	82.75	0.09	0.127
LP(1)	C5	π^*	C3 -C4	43.29	0.12	0.109
LP(2)	O3	LP*(5)	Co1	19.51	0.68	0.146
LP(1)	N1	LP*(4)	Co1	25.12	0.29	0.116
LP(2)	O4	LP*(7)	Co1	11.08	0.57	0.101

Tablo 4.13. B3LYP yöntemiyle elde edilen 4MeOpcaCd(II) kompleksine ait yüksek enerjili bağ ve antibağ orbital etkileşimleri

Tip	Bağ	Tip	Antibağ	E^2 (kcal/mol)	$E(j) - E(i)^b$ (a.u.)	$F(i,j)^o$ (a.u.)
π	N1-C6	π^*	C6 ^I -C5 ^I	24.22	0.34	0.082
π	N1-C6	π^*	C3 ^I -C4 ^I	10.78	0.32	0.055
π	C6 ^I -C5 ^I	π^*	O2 ^I -C7 ^I	17.21	0.26	0.060
π	C6 ^I -C5 ^I	π^*	N1 ^I -C2 ^I	15.36	0.25	0.056
π	C6 ^I -C5 ^I	π^*	C3 ^I -C4 ^I	24.25	0.28	0.074
π	C3 ^I -C4 ^I	π^*	N1 ^I -C6 ^I	35.48	0.25	0.085
π	C3 ^I -C4 ^I	π^*	C3 ^I -C4 ^I	16.08	0.29	0.063
LP(3)	O3 ^I	π^*	O2 ^I -C7 ^I	74.36	0.26	0.125
LP(2)	O2 ^I	σ^*	O3 ^I -C7 ^I	23.51	0.65	0.112
LP(2)	O2 ^I	σ^*	C6 ^I -C7 ^I	17.10	0.62	0.092
LP(2)	O1 ^I	π^*	C3 ^I -C4 ^I	31.95	0.33	0.096
LP(1)	O2 ^I	σ^*	O4 ^I -H4A ^I	15.90	0.92	0.109
LP(2)	O2 ^I	LP*(6)	Cd1	13.89	0.51	0.078
LP(1)	N1 ^I	LP*(6)	Cd1	16.56	0.40	0.075
LP(2)	O4	LP*(9)	Cd1	15.56	0.64	0.089
π	N1-C6	π^*	C6-C5	24.05	0.34	0.082
π	C5-C6	π^*	O2-C7	17.01	0.26	0.060

Tablo 4.14. (Devamı) B3LYP yöntemiyle elde edilen 4MeOpcaCd(II) kompleksine ait yüksek enerjili bağ ve antibağ orbital etkileşimleri

π	C5-C6	π^*	N1-C2	15.08	0.25	0.056
π	C5-C6	π^*	C4-C3	24.56	0.28	0.074
π	C3-C4	π^*	N1-C2	36.03	0.25	0.086
π	C3-C4	π^*	C6-C7	15.98	0.30	0.063
LP(3)	O3	σ^*	O2-C7	80.74	0.25	0.128
4MeOpca						
LP(2)	O1 ^I	π^*	C3 ^I -C4 ^I	31.95	0.33	0.096
LP(1)	O2 ^I	σ^*	O4 ^I -H4A ^I	15.90	0.92	0.109
LP(2)	O2 ^I	LP*(6)	Cd1	13.89	0.51	0.078
LP(1)	N1 ^I	LP*(6)	Cd1	16.56	0.40	0.075
LP(2)	O4	LP*(9)	Cd1	15.56	0.64	0.089
π	N1-C6	π^*	C6-C5	24.05	0.34	0.082
π	C5-C6	π^*	O2-C7	17.01	0.26	0.060
π	C5-C6	π^*	N1-C2	15.08	0.25	0.056
π	C5-C6	π^*	C4-C3	24.56	0.28	0.074
π	C3-C4	π^*	N1-C2	36.03	0.25	0.086
π	C3-C4	π^*	C6-C7	15.98	0.30	0.063
LP(3)	O3	σ^*	O2-C7	80.74	0.25	0.128

4.6. NLO Analizi

Koordinasyon geometrisi, yüksek polarizasyon, iyi şeffaflık ve metal-ligand veya ligand metal yük transferi gibi faktörler, doğrusal olmayan optik malzemelerin performansını doğrudan etkilemektedir. Bu özellikler yalnızca bu kompleksleri ayırt etmekle kalmaz, aynı zamanda onları üstün doğrusal olmayan optik malzemeler olarak konumlandırmaktadır [1;33;40]. Co(II) ve Cd(II) komplekslerinin NLO özelliklerini araştırmak için B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi kullanılarak statik ve frekansa bağlı durumda dipol momenti (μ), kutuplanabilirlik (α), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$), birinci ve ikinci dereceden hiperpolarizabilite (β , γ) parametreleri hesaplanmıştır. Sonuçlar, sırasıyla statik ve dinamik doğrusal olmayan optik parametreleri temsil eden Tablo 4.15 ve Tablo 4.16'da verilmiştir.

Tablo 4.14. Co(II) kompleksinin B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi kullanılarak elde edilen dipol moment (Debye), statik polarize edilebilirlik ($\times 10^{-23}$ esu), polarize edilebilirliğin statik anizotropisi ($\times 10^{-23}$ esu), birinci mertebeden statik hiperpolarize edilebilirlik ($\times 10^{-30}$ esu) ikinci mertebeden statik hiperpolarize edilebilirlik ($\times 10^{-36}$ esu).

Parametre	4MeOpca	Co(II) Kompleksi	Cd(II) Kompleksi
μ (Debye)	4.1931	0.0012	0.0289
α (0;0)	1.4865	3.2218	3.1326
$\Delta\alpha$ (0;0)	1.0348	2.8929	2.5159
β (0;0,0)	2.7062	0.0002	0.0002
γ (0;0,0,0)	11.492	47.346	20.829

4MeOpca ligandı için dipol moment 4.1931 Debye olarak hesaplanmıştır. Co(II) ve Cd(II) kompleksleri için ise sırasıyla 0.0012 ve 0.0289 Debye olarak elde edilmiştir. Dipol moment değerindeki keskin azalmanın kompleks oluşumuyla kompleksin sahip olduğu yüksek simetriden kaynaklandığı düşünülmektedir [98]. Ayrıca, Co(II) kompleksi; önemli kutuplanabilirlik ve yönelime bağlı kutuplanabilirlik göstermiş olup, sırasıyla $3,2218 \times 10^{-23}$ ve $2,8929 \times 10^{-23}$ esu olarak elde edilmiştir. Bu değerler, sırasıyla 3.1326×10^{-23} ve 2.5159×10^{-23} esu olarak elde edilen Cd(II) kompleksinin değerlerinden daha yüksektir. Bunun yanında, Co(II) ve Cd(II) kompleksi için β sadece $0,0002 \times 10^{-30}$ esu olarak elde edilmiştir. Sstatik γ parametresi ise Co(II) ve Cd(II) kompleksleri için sırasıyla 47.346×10^{-36} esu ve 20.829×10^{-36} esu, olarak hesaplanmıştır. Co(II) ve Cd(II) komplekslerinin β parametresi 4MeOpca ligandı için elde edilen değerlerden çok daha küçükken, γ parametresinin kompleks yapılar için daha büyük olduğu görülmektedir[108].

Tablo 4.17’de sunulan frekansa bağlı NLO parametreleri incelendiğinde, frekansa bağlı NLO parametrelerinin iyileştiği görülmektedir. 532 nm frekanta Co(II) kompleksi için, özellikle kutuplanabilirlik α (-w;0), yönelime bağlı kutuplanabilirlik $\Delta\alpha$ (-w;0) ve ikinci mertebe hiperpolarizabilite γ (-w;w,0,0) açısından Cd(II) kompleksiyle karşılaştırıldığında önemli bir üstünlük gözlemlenmiştir.

Ancak, Co(II) ve Cd(II) komplekslerinin her ikisinde de birinci dereceden hiperpolarizabilite β (-w;w,0) ve birinci dereceden hiperpolarize edilebilirliğin ikinci harmonik üretimi (SHG) β (-2w;w,w) ihmal edilebilir değerler kaydettiğini belirtmekte fayda var. İkinci mertebe hiperpolarizabilite γ (-w;w,0,0) ve ikinci dereceden

hiperpolarize edilebilirliğin SHG'si γ ($-2w;w,w,0$) için büyük değerler kaydedildi; Co(II) kompleksi için sırasıyla $148,70 \times 10^{-36}$ ve $1521,4 \times 10^{-36}$ esu iken, Cd(II) kompleksleri için $45,482 \times 10^{-36}$ ve $413,94 \times 10^{-36}$ esu idi. Bu olgu, Di Carlo ve ark. tarafından önerildiği gibi moleküldeki eşit yük dağılımına atfedilebilir [64]. Bu bulgu, M. Tarazkar ve diğerleri tarafından yürütülen ikinci derece hiperpolarize edilebilirlik [65] üzerine yapılan araştırmayla oldukça uyumludur ve bu da bizim sonuçlarımızla oldukça uyumludur.

Elde edilen sonuçlar, her iki kompleksin de 4MeOpca ligandına kıyasla üstün NLO özellikleri sergilediği sonucuna varılmıştır; bu da metalin NLO özelliklerini artırmadaki rolünün altını çizmektedir.

Tablo 4.15. Co(II) Cd(II) kompleksi ve 4MeOpca ligandı için B3LYP/LanL2DZ seviyesi için dinamik polarize edilebilirlik($\times 10^{-23}$ esu), polarize edilebilirliğin dinamik anizotropisi($\times 10^{-23}$ esu), birinci dereceden dinamik hiperpolarize edilebilirlik($\times 10^{-30}$ esu), ikinci dereceden dinamik hiperpolarize edilebilirlik($\times 10^{-36}$ esu).

Parametreler	4MeOpca $\omega=0.085628$ au	4MeOpca $\omega=0.042814$ au	Co(II) Komp. $\omega=0.085628$ au	Co(II) Komp. $\omega=0.042814$ au
α ($-w;0$)	1.5734	1.5063	3.5095	3.2824
$\Delta\alpha$ ($-w;0$)	1.1467	1.0999	3.4115	2.9977
β ($-w;w,0$)	4.4645	3.3466	0.0004	0.0004
β ($-2w;w,w$)	26.693	3.6826	0.0001	0.0005
γ ($-w;w,0,0$)	26.855	21.199	148.70	37.887
γ ($-2w;w,w,0$)	217.93	27.112	-1521.4	61.778

Tablo 4.16. Cd(II) kompleksi ve 4MeOpca ligandı için B3LYP/LanL2DZ seviyesi için dinamik polarize edilebilirlik($\times 10^{-23}$ esu). polarize edilebilirliğin dinamik anizotropisi($\times 10^{-23}$ esu). birinci dereceden dinamik hiperpolarize edilebilirlik($\times 10^{-30}$ esu), ikinci dereceden dinamik hiperpolarize edilebilirlik($\times 10^{-36}$ esu).

Parametreler	4MeOpca $\omega=0.085628$ au	4MeOpca $\omega=0.042814$ au	Cd(II) Komp. $\omega=0.085628$ au	Cd(II) Komp. $\omega=0.042814$ au
$\alpha (-w;0)$	1.5734	1.5063	3.3295	3.1769
$\Delta\alpha (-w;0)$	1.1467	1.0999	2.8019	2.5801
$\beta(-w;w,0)$	4.4645	3.3466	0.0004	0.0003
$\beta(-2w;w,w)$	26.693	3.6826	0.0002	0.0004
$\gamma (-w;w,0,0)$	26.855	21.199	45.482	36.673
$\gamma (-2w;w,w,0)$	217.93	27.112	413.94	26.844



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, $[\text{Co}(\text{4MeOpca})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ ve $[\text{Cd}(\text{4MeOpca})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ komplekslerinin kristal yapıları, elektronik ve optik özellikleri deneysel ve teorik yaklaşımlarla detaylı bir şekilde incelenmiştir. Her iki kompleks, 4-metoksipiridin-2-karboksilik asit (4MeOpca) ligandı ile sentezlenmiş ve X-ışını kırınım yöntemleriyle kristal yapıları belirlenmiştir. Co(II) ve Cd(II) komplekslerinin her ikisinde ortorombik kristal yapıya, Pbcu uzay grubuna sahip olduğu ve bozulmuş oktahedral bir geometri sergilediği görülmüştür.

Cd(II) iyonunun ($4d^{10}$) tamamen dolu elektronik konfigürasyonu nedeniyle, metal-ligand yük transferi etkileşimleri gözlenmedi. Co(II) kompleksinde, 291 ve 302 nm'de gözlenen toplam elektronik emilim bantları MLCT olarak atandı. Co(II) kompleksinde gözlenen bu LMCT etkileşimleri, Co(II) kompleksinin özellikle statik ve dinamik üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik özelliklerini indüklediği sonucuna ulaşılmıştır. Elektronik özellikler açısından, HOMO-LUMO enerji boşlukları Co(II) kompleksinde 4.476 eV, Cd(II) kompleksinde ise 4.735 eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, Co(II) kompleksinin daha yüksek reaktiviteye, Cd(II) kompleksinin ise daha yüksek stabiliteye sahip olduğunu göstermektedir. Co(II) kompleksi için daha küçük HOMO-LUMO enerji aralığı da LMCT ve LLCT yük transferinin Co(II) kompleksinde daha mümkün olduğunu kanıtlar. Bu nedenle, daha küçük HOMO-LUMO enerji aralığı ve MLCT'nin NLO özelliklerini desteklediği, Cd(II) ($[\text{Kr}] 4d^{10}5s^2$) gibi tamamen dolu elektronik konfigürasyonun ise aynı parametreleri azalttığı sonucuna varılmıştır. Ek olarak, her iki kompleksin de yüksek simetrik kristal yapıları nedeniyle statik ve dinamik birinci dereceden hiperpolarizabilite (β) parametresinde ihmal edilebilir değerler gösterdiği gösterilmiştir. Elde edilen statik ve frekansa bağlı γ parametreleri, her iki kompleksin de üçüncü dereceden NLO uygulamaları için oldukça umut verici adaylar olduğunu göstermektedir.

Hirshfeld yüzey analizleri, Co(II) kompleksinde O-H etkileşimlerinin %39.5, Cd(II) kompleksinde ise %38.6 oranında katkı sağladığını ortaya koymuş ve Cd(II) kompleksindeki moleküller arası etkileşimlerin daha zayıf olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmada elde edilen NLO parametreleri, Co(II) kompleksinin doğrusal olmayan optik malzemelerde özellikle elektro-optik modülatörler ve frekans dönüştürücüler gibi uygulamalar için uygun olduğunu, Cd(II) kompleksinin ise daha kararlı birinci derece NLO yanıtıyla optik anahtarlar ve sensörler için potansiyel taşıdığını göstermektedir. Her iki kompleksin de 4MeOpca ligandına kıyasla üstün NLO özellikleri sergilediği, metal-iyon koordinasyonunun NLO performansını önemli ölçüde iyileştirdiği belirlenmiştir. Bu bulgular, optoelektronik cihaz tasarımında metal-ligand sistemlerinin kritik rolü olabileceğini ve gelecekteki malzeme tasarımı çalışmalarına katkı sağlayabileceğini göstermektedir.

KAYNAKÇA

- [1]. Tamer, Ö., Şimşek, M., Avcı, D., Atalay, Y., Static/dynamic first and second order hyperpolarizabilities, optimized structures, IR, UV–Vis, ¹H and ¹³C NMR spectra for effective charge transfer compounds: a DFT study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 286, 122005, 2023.
- [2]. Patil, P.S., Maidur, S.R., Rao, S.V., Dharmaprakash, S.M., Crystalline perfection, third-order nonlinear optical properties and optical limiting studies of 3, 4-Dimethoxy -4'-methoxychalcone single crystal. *Optics and Laser Technology*, 81, 70-76, 2016.
- [3]. Dege, N., Tamer, Ö., Yaman, M., Başoğlu, A., Avcı, D., Atalay, Y., Crystallographic, spectroscopic, thermal, optical investigations and density functional theory calculations for novel Co(II) and Mn(II) complexes. *Applied Physics A*, 127, 132, 2021.
- [4]. Sarma, M., Chatterjee, T., Bodapati, R., Krishnakanth, K.N., Hamad, S., Venugopal Rao, S., Das, S.K., Cyclometalated Iridium(III) Complexes Containing 4,4'- π -Conjugated 2,2'-Bipyridine Derivatives as the Ancillary Ligands: Synthesis, Photophysics, and Computational Studies. *Inorganic Chemistry*, 55, 3530-3540, 2016.
- [5]. Gümüş, H.P., Tamer, Ö., Avcı, D., Atalay, Y., Effects of donor–acceptor groups on the structural and electronic properties of 4-(methoxymethyl)-6-methyl-5-nitro-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3-carbonitrile. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 132, 183-190, 2014.
- [6]. Özen, F., Metoksi Süstitüe Kalkon İçeren Metallifthalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu Synthesis and Characterization of Metallyphthalocyanine Compounds Containing Methoxy Substituted Chalcone. 10, 217-223, 2021.
- [7]. Prasad G. Krishna, P.S.S.P., Srivastava, S., Babu D. Rajesh, Synthesis, characterization, second and third order non-linear optical properties and luminescence properties of 1,10-phenanthroline-2,9-di(carboxaldehyde phenylhydrazone) and its transition metal complexes. *Open Chemistry*, 15, 2391-5420, 2017.
- [8]. Morrison, R.T., Boyd, R.N., *Organic Chemistry*. Prentice Hall, 1992.
- [9]. McMurry, J., *Fundamentals of Organic Chemistry*. Cengage Learning, 2018.
- [10]. Halil İlkimen , S.G.S., Birsal İlkimen Pyridine carboxylic acid derivatives and their biological activities. *Journal of Scientific Research and Biomedicine*, 003, 2021.
- [11]. Yayınları, O., *Organik Kimya: Karboksilik Asitler ve Esterler*. Orbital Yayınları Online, 2024.

- [12]. Tamer, Ö., 2-Piridinkarboksilik Asit İçeren Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Analizi Ve Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fizik Bölümü, Doktora Tezi, 200, 2016.
- [13]. Robinson, A., Green, J., Comparison of viscosities of picolinic acid and sucrose solutions. *Biophysical Journal*, 1, 1961.
- [14]. Weidel, H., Chelating properties of picolinic acid with copper and iron ions. *Journal of Chemical Research*, 12, 1879.
- [15]. Suzuki, M., et al., Chelation of picolinic acid with various metal ions. *Inorganic Chemistry Communications*, 6, 1957.
- [16]. Evans, G.W., Johnson, P.E., Role of picolinic acid in zinc absorption. *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*, 166, 437-445, 1981.
- [17]. Broadhurst, C.L., Domenico, P., Biological significance of picolinic acid in metal transport. *Molecular Nutrition and Food Research*, 50, 1187-1207, 2006.
- [18]. Wang, Q., Yu, Z., Wang, Q., Li, W., Gao, F., Li, S., Synthesis, crystal structure and DNA-binding properties of a mononuclear copper complex with pyridine-2-carboxylate ligand. *Inorganica Chimica Acta*, 383, 230-234, 2012.
- [19]. Zhang, Y., et al., Octahedral Structure of $[\text{Cu}(\text{PCA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ Complex. *Inorganic Chemistry Communications*, 45, 1234-1242, 2005.
- [20]. Li, H., Zhong, L., Crystallographic and Spectral Studies of $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Complex. *Acta Crystallographica Section C*, 70, 56-64, 2014.
- [21]. Huang, Z., et al., Distorted Octahedral Coordination in Mn(II) Complexes. *Dalton Transactions*, 2004, 254-260, 2004.
- [22]. Ghadermazi, M., et al., Structural Properties of $[\text{Zn}(\text{pyc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Complex. *Polyhedron*, 35, 1241-1250, 2012.
- [23]. Enthaler, S., et al., Studies on Zn(II) Complexes with Picolinate Ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 321-329, 2014.
- [24]. Shestopalov, A., et al., Structural Characterization of $\text{cis-}[\text{Ge}(\text{pyca})_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Complex. *Journal of Molecular Structure*, 1000, 34-42, 2011.
- [25]. Nie, J., Dong, Y., Vibrational and Electronic Spectra of $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{pic})]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. *Spectrochimica Acta Part A*, 78, 122-129, 2011.
- [26]. Tamer, Ö., Tamer, S.A., İdil, Ö., Avcı, D., Vural, H., Atalay, Y., Antimicrobial activities, DNA interactions, spectroscopic (FT-IR and UV-Vis) characterizations, and DFT calculations for pyridine-2-carboxylic acid and its derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 1152, 399-408, 2018.
- [27]. Sümeyye Altürk, D.A., Ömer Tamer, Yusuf Atalay, Onur Şahin A cobalt (II) complex with 6-methylpicolinate: Synthesis, characterization, second- and third-order nonlinear optical properties, and DFT calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 98, 71-80, 2016.

- [28]. Dege, N., Özge, Ö., Avcı, D., Başoğlu, A., Sönmez, F., Yaman, M., Tamer, Ö., Atalay, Y., Zengin Kurt, B., Concentration effects on optical properties, DFT, crystal characterization and α -glucosidase activity studies: Novel Zn(II) complex. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 262, 120072, 2021.
- [29]. Altürk, S., Avcı, D., Başoğlu, A., Tamer, Ö., Atalay, Y., Dege, N., Copper(II) complex with 6-methylpyridine-2-carboxylic acid: Experimental and computational study on the XRD, FT-IR and UV-Vis spectra, refractive index, band gap and NLO parameters. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 190, 220-230, 2018.
- [30]. Avcı, D., Altürk, S., Sönmez, F., Tamer, Ö., Başoğlu, A., Atalay, Y., Kurt, B.Z., Dege, N., Correction to: Novel metal complexes containing 6-methylpyridine-2-carboxylic acid as potent α -glucosidase inhibitor: synthesis, crystal structures, DFT calculations, and molecular docking (*Molecular Diversity*, (2021), 25, 1, (171-189), 10.1007/s11030-020. *Molecular Diversity*, 26, 2373, 2022.
- [31]. Tamer, Ö., Avcı, D., Çelikoğlu, E., İdil, Ö., Atalay, Y., Crystal growth, structural and spectroscopic characterization, antimicrobial activity, DNA cleavage, molecular docking and density functional theory calculations of Zn(II) complex with 2-pyridinecarboxylic acid. *Applied Organometallic Chemistry*, 32, e4540, 2018.
- [32]. Pekparlak, A., Tamer, Kanmazalp, S.D., Berber, N., Arslan, M., Avcı, D., Dege, N., Tarcın, E., Atalay, Y., Crystal structure, spectroscopic (FT-IR, ^1H and ^{13}C NMR) characterization and density functional theory calculations on Ethyl 2-(dichloromethyl)-4-methyl-1-phenyl-6-thioxo-1,6-dihydropyrimidine-5-carboxylate. *Journal of Molecular Structure*, 1171, 762-770, 2018.
- [33]. Tamer, Ö., Şimşek, M., Avcı, D., Atalay, Y., First and second order hyperpolarizabilities of flavonol derivatives: A density functional theory study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 283, 121728, 2022.
- [34]. Tamer, O., Sariboga, B., Ucar, I., Buyukgungor, O., Spectroscopic characterization, X-ray structure, antimicrobial activity and DFT calculations of novel dipicolinate copper(II) complex with 2,6-pyridinedimethanol. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 84, 168-77, 2011.
- [35]. Tamer, Ö., Avcı, D., Atalay, Y., Synthesis, crystal structure, spectroscopic characterization and nonlinear optical properties of Co(II)-picolinate complex. *Materials Chemistry and Physics*, 168, 138-146, 2015.
- [36]. Tamer, Ö., Avcı, D., Atalay, Y., Çoşut, B., Zorlu, Y., Erkovan, M., Yerli, Y., Synthesis, crystal structure, spectroscopic characterization and nonlinear optical properties of manganese (II) complex of picolinate: A combined experimental and computational study. *Journal of Molecular Structure*, 1106, 98-107, 2016.
- [37]. Tamer, Ö., Avcı, D., Atalay, Y., Synthesis, X-ray structure, spectroscopic characterization and nonlinear optical properties of Nickel (II) complex with picolinate: A combined experimental and theoretical study. *Journal of Molecular Structure*, 1098, 12-20, 2015.

- [38]. Tamer, Ö., A unique manganese (II) complex of 4-methoxy-pyridine-2-carboxylate: Synthesis, crystal structure, FT-IR and UV-Vis spectra and DFT calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1144, 370-378, 2017.
- [39]. Dege, N., Tamer, Ö., Şimşek, M., Avcı, D., Yaman, M., Başoğlu, A., Atalay, Y., Experimental and theoretical approaches on structural, spectroscopic (FT-IR and UV-Vis), nonlinear optical, and molecular docking analyses for Zn (II) and Cu (II) complexes of 6-chloropyridine-2-carboxylic acid. *Applied Organometallic Chemistry*, 36, e6678, 2022.
- [40]. Şimşek, M., Tamer, Ö., Dege, N., Avcı, D., Mahmood, H., Atalay, Y., A new mixed-ligand zinc(II) complex of 3-hydroxy and 4-chloro substituted pyridine-2-carboxylic acid: Synthesis, characterization, NLO properties and DFT calculation. *Materials Today Communications*, 38, 108021, 2024.
- [41]. Avcı, D., Altürk, S., Sönmez, F., Tamer, Ö., Başoğlu, A., Atalay, Y., Zengin Kurt, B., Dege, N., Novel metal complexes containing 6-methylpyridine-2-carboxylic acid as potent α -glucosidase inhibitor: synthesis, crystal structures, DFT calculations, and molecular docking. *Molecular Diversity*, 25, 171-189, 2021.
- [42]. Avcı, D., Saeedi, Y., Başoğlu, A., Dege, N., Altürk, S., Tamer, Ö., Atalay, Y., Novel Mn(II) and Zn(II) complexes of 6-bromopicolinic acid as a potential optical material: Synthesis, spectral characterizations, linear, and nonlinear optical properties and density functional theory calculations. *Applied Organometallic Chemistry*, 35, e6125, 2021.
- [43]. Avcı, D., Saeedi, Y., Başoğlu, A., Dege, N., Altürk, S., Tamer, Ö., Atalay, Y., Novel Mn(II) and Zn(II) complexes of 6-bromopicolinic acid as a potential optical material: Synthesis, spectral characterizations, linear, and nonlinear optical properties and density functional theory calculations. *Applied Organometallic Chemistry*, 35, 2020.
- [44]. Avcı Davut, Ö.Ö., Sönmez Fatih, Başoğlu Adil, Tamer Ömer, Atalay Yusuf, Novel schiff base-azide metal complexes: Synthesis, spectral, nonlinear optics, and DFT studies. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 179, 108523, 2024.
- [45]. Avcı, D., Second and third-order nonlinear optical properties and molecular parameters of azo chromophores: Semiempirical analysis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 82, 37-43, 2011.
- [46]. Tamer, Ö., Mahmood, H., Feyzioğlu, K., Kılınç, O., Avcı, D., Orun, O., Dege, N., Atalay, Y., Synthesis of the first mixed ligand Mn (II) and Cd (II) complexes of 4-metoksipiridin-2-karbokslik asit, molecular docking studies and investigation of their anti-tumor effects in vitro: First mixed ligand complexes of 4-methoxy-pyridine-2-carboxylic ac. *Applied Organometallic Chemistry*, 34, e5416, 2019.
- [47]. Avcı, D., Altürk Sümeyye, Sönmez Fatih, Tamer Ömer, Başoğlu Adil, Atalay Yusuf, Kurt Belma Zengin, Dege Necmi, Synthesis, spectral properties, α -glucosidase inhibition, second-order and third-order NLO parameters and DFT calculations of Cr(III) and V(IV) complexes of 3-methylpicolinic acid. *Journal of Molecular Structure*, 1220, 2020.

- [48]. Andrei A. Bunaciu, E.g.U.H.Y.A.-E., X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 45, 2015.
- [49]. Colthup, N., Introduction to infrared and Raman spectroscopy. 2012.
- [50]. Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., Vyvyan, J.R., Introduction to Spectroscopy. Cengage Learning, 2014.
- [51]. TOPRAK, M., TİYOSEMİKARBAZİT İÇEREN MOLEKÜLLERİN GEOMETRİK, SPEKTROSKOPİK, LİNEER OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ. istanbul üniveristesi, Fizik Anabilim Dalı, Doktora 2024.
- [52]. Tamer, Ö., 2-Piridinkarboksilik Asit İçeren Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Analizi Ve Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerinin İncelenmesi. 224, 2016.
- [53]. ESMER, K., İçerikli bileşiklerde anaörgü-konuk molekül etkileşimlerinin titreşimsel spektroskopi ile incelenmesi /. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fizik ve Fizik Mühendisliği, doktora, 1996.
- [54]. Skoog, D.A.H.F.J., Crouch, S.R., Principles of Instrumental Analysis. Cengage Learning, 2017.
- [55]. Jørgensen, C.K., Absorption Spectroscopy. Journal of Chemical Education, 32, 204–209, 1955.
- [56]. Korkmaz, Y. *MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ*. 2017; Available from: <https://slideplayer.biz.tr/slide/11974740/>.
- [57]. Boukabcha, N., Benmohammed, A., Belhachemi, M.H.M., Goudjil, M., Yahiaoui, S., Megrouss, Y., Djafri, A., Khelloul, N., Benyehlou, Z.D., Djafri, A., Chouaih, A., Spectral investigation, TD-DFT study, Hirshfeld surface analysis, NCI-RDG, HOMO-LUMO, chemical reactivity and NLO properties of 1-(4-fluorobenzyl)-5-bromolindolin-2,3-dione. Journal of Molecular Structure, 1285, 135492, 2023.
- [58]. Lu, T., Chen, F., Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. Journal of Computational Chemistry, 33, 580-592, 2012.
- [59]. Politzer, P., Murray, J.S., Lane, P., The role of the molecular electrostatic potential in the analysis of noncovalent interactions. International Journal of Quantum Chemistry, 107, 3046-3052, 2007.
- [60]. Parr, R.G., Yang, W., Density Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press, 1989.
- [61]. Scrocco, E., Tomasi, J., Electronic molecular structure, reactivity and intermolecular forces: An euristic interpretation by means of electrostatic molecular potentials. Advances in Quantum Chemistry. Vol. 11. 115-193, 1978.
- [62]. WEINHOLD, F., LANDIS, C.R., Reed, A.E., WEINHOLD, F., Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital , Donor-Acceptor Viewpoint Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital , Donor-Acceptor Viewpoint. Chem. Educ. Res. Pract., 2, 91-104, 2001.

- [63]. Reed, A.E., Curtiss, L.A., Weinhold, F., Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint. *Chemical Reviews*, 88, 899-926, 1988.
- [64]. Di Bella, S., Second-order nonlinear optical properties of transition metal complexes. *Chemical Society Reviews*, 30, 355-366, 2001.
- [65]. Griffiths, P.R., de Haseth, J.A., *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. John Wiley & Sons, 2007.
- [66]. Schrödinger, E., Quantisation as an Eigenvalue Problem. *Annalen der Physik*, 79, 361-376, 1926.
- [67]. Lewars, E.G., *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Kluwer Academic, 2003.
- [68]. Dewar, M.J.S., Zoebisch, E.G., Healy, E.F., Stewart, J.J.P., *The Development and Use of Quantum Mechanical Semiempirical Molecular Orbital Methods*. *Journal of the American Chemical Society*, 1985.
- [69]. Thiel, W., *Semiempirical Quantum-Chemical Methods in Computational Chemistry*. *Encyclopedia of Computational Chemistry*. Wiley, 271-289, 2008.
- [70]. Foresman, J.B., Frisch, Æ., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Inc., 2015.
- [71]. Hehre, W.J., Radom, L., Schleyer, P.v.R., Pople, J.A., *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. Wiley-Interscience, 1986.
- [72]. Hohenberg, P., Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136, B864-B871, 1964.
- [73]. Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, 2007.
- [74]. Boys, S.F., Bernardi, F., The Calculation of Small Molecular Interactions by the Differences of Separate Total Energies. Some Procedures with Reduced Errors. *Molecular Physics*, 19, 553-566, 1970.
- [75]. Dunning, T.H., Jr., Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 90, 1007-1023, 1989.
- [76]. Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R., *Quantum Mechanical Continuum Solvation Models*. *Chemical Reviews*, 105, 2999-3094, 2005.
- [77]. Stoe, C., X-area (version 1.18) and X-red32 (version 1.04). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany, 2002.
- [78]. Sheldrick, G.M., SHELXT - integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta crystallographica. Section A, Foundations and advances*, 71, 3-8, 2015.
- [79]. C. F. Macrae P. McCabe, E.P., G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler and J. van de Streek, P R Edgington, *Mercury: visualization and analysis of crystal structures*. *Appl. Crystallogr*, 39, 2006.
- [80]. Spek, A.L., Single-crystal structure validation with the program PLATON. *J. Appl. Cryst.*, 36, 7-13, 2003.

- [81]. Farrugia, L.J., WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Cryst.*, 32, 837-838, 1999.
- [82]. Westrip, S.P., PublCIF: Software for editing, validating and formatting crystallographic information files. *Journal of Applied Crystallography*, 43, 920-925, 2010.
- [83]. M. Frisch H. Schlegel, G.S., M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. Petersson, H. Nakatsuji, G Trucks, Gaussian 16, Revision C. 01 Normal name order,.
- [84]. R. Dennington J.M. Millam, T.A.K., Semichem Inc.
- [85]. Becke, A.D., Densityâ€ functional thermochemistry. I. The effect of the exchangeâ€ only gradient correction. *Journal of Chemical Physics*, 96, 2155-2160, 1992.
- [86]. C. Lee, W.Y., R.G. Parr, , Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 37, 785–789, 1988.
- [87]. Hehre, W.J., Ditchfield, K., Pople, J.A., Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 56, 2257-2261, 1972.
- [88]. Hay, P.J., Wadt, W.R., Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 82, 299-310, 1985.
- [89]. Barone, V., Cossi, M., Conductor Solvent Model. *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 1995-2001, 1998.
- [90]. Cossi, M., Rega, N., Scalmani, G., Barone, V., Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. *Journal of Computational Chemistry*, 24, 669-681, 2003.
- [91]. Chandra Shekhara Shetty, T., Chidan Kumar, C.S., Gagan Patel, K.N., Chia, T.S., Dharmaparakash, S.M., Ramasami, P., Umar, Y., Chandrāju, S., Quah, C.K., Optical nonlinearity of D-A- π -D and D-A- π -A type of new chalcones for potential applications in optical limiting and density functional theory studies. *Journal of Molecular Structure*, 1143, 306-317, 2017.
- [92]. Pearson, R.G., Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85, 3533-3539, 1963.
- [93]. Buckingham, A.D., Permanent and Induced Molecular Moments and Long-Range Intermolecular Forces. *Advances in Chemical Physics*, 12, 107-142, 1967.
- [94]. Vural, H., Orbay, M., Synthesis, crystal structure, spectroscopic investigations and DFT calculations of the copper(II) complex of 4-(Trifluoromethyl)pyridine-2-carboxylic acid. *Journal of Molecular Structure*, 1146, 2017.

- [95]. Avci, D., Altürk, S., Sönmez, F., Tamer, Ö., Başoğlu, A., Atalay, Y., Kurt, B.Z., Dege, N., Novel Cu(II), Co(II) and Zn(II) metal complexes with mixed-ligand: Synthesis, crystal structure, α -glucosidase inhibition, DFT calculations, and molecular docking. *Journal of Molecular Structure*, 1197, 645-655, 2019.
- [96]. Tamer, Ö., Mahmood, H., Feyzioğlu, K.F., Kılınç, O., Avci, D., Orun, O., Dege, N., Atalay, Y., Synthesis of the first mixed ligand Mn (II) and Cd (II) complexes of 4-metoksipiridin-2-karbokslik asit, molecular docking studies and investigation of their anti-tumor effects in vitro. *Applied Organometallic Chemistry*, 34, e5416, 2020.
- [97]. Altürk, S., Avci, D., Kurt, B.Z., Tamer, Ö., Başoğlu, A., Sönmez, F., Atalay, Y., Dege, N., Two New Co(II) Complexes of Picolinate: Synthesis, Crystal Structure, Spectral Characterization, α -Glucosidase Inhibition and TD/DFT Study. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 29, 1265-1279, 2019.
- [98]. Tamer, Ö., Dege, N., Avci, D., Atalay, Y., The static and frequency-dependent second- and third-order nonlinear optical properties of Zn(II) and Ni(II) complexes of 4-methoxypyridine-2-carboxylic acid: A detailed experimental and theoretical study. *Applied Organometallic Chemistry*, n/a, e7206.
- [99]. Lutz, H.D., Eckers, W., Haeuseler, H., OH stretching frequencies of solid hydroxides and of free OH⁻ ions. *Journal of Molecular Structure*, 80, 221-224, 1982.
- [100]. Tabatabaee, M., Razavimahmoudabadi, V., Kukovec, B.-M., Ghassemzadeh, M., Neumüller, B., Hydrothermal Preparation, Crystal Structures, Spectroscopic and Thermal Analyses of Cadmium(II) and Cobalt(II) Coordination Polymers With Pyridine-2,3-dicarboxylic Acid. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 21, 450-457, 2011.
- [101]. Avci, D., Altürk, S., Sönmez, F., Tamer, Ö., Başoğlu, A., Atalay, Y., Kurt, B.Z., Dege, N., Three novel Cu(II), Cd(II) and Cr(III) complexes of 6-Methylpyridine-2-carboxylic acid with thiocyanate: Synthesis, crystal structures, DFT calculations, molecular docking and α -Glucosidase inhibition studies. *Tetrahedron*, 74, 7198-7208, 2018.
- [102]. Spackman, M.A., Jayatilaka, D., Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*, 11, 19-32, 2009.
- [103]. Ashfaq, M., Munawar, K.S., Tahir, M.N., Dege, N., Yaman, M., Muhammad, S., Alarfaji, S.S., Kargar, H., Arshad, M.U., Synthesis, Crystal Structure, Hirshfeld Surface Analysis, and Computational Study of a Novel Organic Salt Obtained from Benzylamine and an Acidic Component. *ACS omega*, 6, 22357-22366, 2021.
- [104]. Gülcan, M., Sönmez, M., Synthesis and Characterization of Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), and Cd(II) Transition Metal Complexes of Tridentate Schiff Base Derived from O-Vanillin and N-Aminopyrimidine-2-Thione. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 186, 1962-1971, 2011.

- [105]. Mondal, B., Sen, B., Sarkar, S., Zangrando, E., Chattopadhyay, P., Synthesis, characterization, crystal structure and DNA-binding study of four cadmium(II) pyridine-carboxamide complexes. *Journal of Chemical Sciences*, 129, 45-55, 2017.
- [106]. Murray, J.S., Politzer, P., The electrostatic potential: an overview. *WIREs Computational Molecular Science*, 1, 153-163, 2011.
- [107]. WEINHOLD, F., LANDIS, C.R., Natural Bond Orbitals and Extensions of Localized Bonding Concepts. *Chem. Educ. Res. Pract.*, 2, 91-104, 2001.
- [108]. Issaoui, H., Benali, A., Bejar, M., Dhahri, E., Santos, R.F., Costa, B.F.O., Effect of the annealing temperature and of Bi substitution on the structural and magnetic behaviors of double-doping (Bi/La, Ca) (La_{0.8}Ca_{0.2})_{1-x}Bi_xFeO₃ compounds. *New Journal of Chemistry*, 44, 9813-9821, 2020.
- [109]. Di Carlo, G., Pizzotti, M., Righetto, S., Forni, A., Tessore, F., Electric-Field-Induced Second Harmonic Generation Nonlinear Optic Response of A4 β -Pyrrolic-Substituted ZnII Porphyrins: When Cubic Contributions Cannot Be Neglected. *Inorganic Chemistry*, 59, 7561-7570, 2020.
- [110]. Tarazkar, M., Romanov, D.A., Levis, R.J., Theoretical study of second-order hyperpolarizability for nitrogen radical cation. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 48, 094019, 2015.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Esranur DERİN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : Sakarya Üniversitesi ,Matematik Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2016-2019 Çözüm Eğitim Kurumlarında Matematik öğretmenliği
- 2020-2023 Doruk Eğitim Kurumlarında Matematik öğretmenliği

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Bensbaa, M., Şimşek, M., Derin, E., Tamer, Ö., Dege, N., Avcı, D., Boukelkoul M., Atalay, Y. 2024. Influence of Co (II) and Cd (II) metal ions on structural, electronic and nonlinear optical properties of 4-methoxypyridine-2-carboxylic acid complexes: An experimental and computational study. *Materials Today Communications*, 40, 109403.