

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

**SENTEZLENEN TEK KRİSTAL Cu(II) KOMPLEKSİNİN YAPI-
ÖZELLİK İLİŞKİLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS

Hatice Esra CÖMERT

Fizik Anabilim Dalı

MAYIS 2024

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SENTEZLENEN TEK KRİSTAL Cu(II) KOMPLEKSİNİN YAPI-
ÖZELLİK İLİŞKİLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS

Hatice Esra CÖMERT

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Davut AVCI

MAYIS 2024

Hatice Esra Cömert tarafından hazırlanan “Sentezlenen Tek Kristal Cu(II) Kompleksinin Yapı-Özellik İlişkilerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 28.05.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof. Dr. Yusuf ATALAY Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Davut AVCI (Danışman) Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Fatih SÖNMEZ Sakarya Uygulamalı Bilimler 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 “Sentezlenen Tek Kristal Cu(II) Kompleksinin Yapı-Özellik İlişkilerinin İncelenmesi” 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.

(.../.../2024)

Hatice Esra CÖMERT



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. Davut AVCI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışması boyunca desteklerini esirgemeyen çok kıymetli hocalarım Prof. Dr. Yusuf ATALAY, Doç. Dr. Ömer TAMER, Prof. Dr. Fatih SÖNMEZ ve Prof. Dr. Adil BAŞOĞLU'na teşekkürlerimi sunuyorum.

Eğitimim boyunca maddi ve manevi verdikleri emekler için sevgili aileme teşekkür ediyorum.

Bu çalışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2023-19-43-64).

Hatice Esra Cömert



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SİMGELER	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER	7
2.1. Hibrit (Karma) Yoğunluk Fonksiyonelleri	9
2.2. X-Işınımı Kırınımı (XRD)	12
2.3. Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi	13
2.4. Mor Ötesi-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopisi	13
2.5. Floresans (Emisyon) Spektroskopisi	14
2.6. Hirshfeld Yüzeyi (HS)	14
3. MATERYAL VE YÖNTEM	17
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Fiziksel Ekipmanlar	17
3.2. 6-Bromopikolinik Asit (6-BrpicH) ve 2,2'-Bipiridil (bpy) ile Cu(II) Kompleksinin Sentezi	17
3.3. Hesaplama Yöntemi	18
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	23
4.1. [Cu(6-Brpic) ₂ (bpy)] Kompleksinin Yapısal Analizi	23
4.2. Cu(II) Kompleksinin Hirshfeld Yüzey ve NBO Analizleri	28
4.3. Cu(II) Kompleksinin Titreşim Spektrumları	31
4.4. Cu(II) Kompleksinin UV-Vis Absorpsiyon ve Floresans Emisyon Spektrumları Üzerine Konsantrasyon Etkisi	41
4.5. Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik Parametreler	48
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	55

KAYNAKÇA	59
ÖZGEÇMİŞ.....	67



KISALTMALAR

6-BrpicH	: 6-bromopikolinik asit
6-mpa	: 6-metilpikolinik asit
a.u.	: Atomik birim
B3LYP	: Becke'nin üç parametrelili (B3) değiş-tokuş fonksiyoneli ile gradyent düzeltmeli Lee-Yang-Parr
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
HCTH	: Hamprecht-Cohen-Tozer-Handy
HF	: Hartree-Fock
HS	: Hirshfeld yüzeyi
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
KS	: Kohn ve Sham
LDA	: Yerel yoğunluk yaklaşımı
LSDA	: Yerel spin yoğunluk yaklaşımı
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital
MAD	: Ortalama mutlak sapma
NBO	: Doğal bağ orbitali
NLO	: Doğrusal olmayan optik
OAc	: Asetat
PBE	: Perdew-Burke-Ernzerhof
PED	: Potansiyel enerji dağılımı
pNA	: Para nitro anilin
RMS	: Kök ortalama kare
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



SİMGELER

$\text{\AA}$	: Ångström
ρ	: Yük yoğunluğu
$\rho(r)$	: Elektron olasılık yoğunluğu
$E[\rho]$	: Taban durumu elektronik enerjisi
E_{XC}	: Değiş-tokuş korelasyon enerjisi
V_{XC}	: Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli
$V_{ext}(t)$	: Zamana bağlı dış potansiyel
ε_i	: Kohn-Sham orbital enerjisi
x_σ	: 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 dereceden yüksek kutuplanabilirlik
γ	: İkinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik
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. Cu(II) kompleksi için kristal veri ve yapı düzeltme parametreleri.....	24
Tablo 4.2. Cu(II) kompleksi için deneysel ve teorik geometrik parametrelerin ve R^2 değerlerinin karşılaştırılması.....	27
Tablo 4.3. Cu(II) kompleksinde gözlenen Hidrojen bağı etkileşimleri ($\text{\AA}$, °).	28
Tablo 4.4. Cu(II) kompleksi için Fock matrisinin NBO bazında ikinci dereceden pertürbasyon teorisi analizi.	31
Tablo 4.5. Sentezlenen Cu(II) kompleksinin deneysel ve teorik seçilmiş karakteristik titreşim frekanslarının karşılaştırılması.	34
Tablo 4.6. Sentezlenen Cu (II) kompleksinin deneysel ve teorik olarak seçilen karakteristik titreşim frekanslarının karşılaştırılması.	37
Tablo 4.7. Deneysel absorpsiyon ve emisyon dalga boyları, teorik absorpsiyon dalga boyları, osilatör şiddetleri ve Cu (II) kompleksi için dikkate değer katkılar. .	45
Tablo 4.8. Etanolde elde edilen Cu (II) kompleksi için teorik global kimyasal reaktivite tanımlayıcıları.	47
Tablo 4.9 Cu(II) kompleksi için toplam elektrik dipol momenti (μ , Debye), statik/dinamik izotropik ($\langle\alpha(0;0)\rangle$ ve $\langle\alpha(-\omega;\omega)\rangle$, $\times 10^{-24}$ esu) ve anizotropik kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha(0;0)$ ve $\Delta\alpha(-\omega;\omega)$, $\times 10^{-24}$ esu), statik/dinamik kırılma indisi ($n(0;0)$ ve $n(-\omega;\omega)$), birinci dereceden doğrusal ve üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik duyarlılık ($\chi^{(1)}$ ve $\chi^{(3)}$, $\times 10^{-13}$ esu), statik/dinamik birinci ve ikinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta(0;0,0)\rangle$, $\langle\beta(-\omega;\omega,0)\rangle$, $\langle\beta(-2\omega;\omega,\omega)\rangle$, $\times 10^{-30}$ esu, $\langle\gamma(0;0,0,0)\rangle$, $\langle\gamma(-\omega;\omega,0,0)\rangle$ ve $\langle\gamma(-2\omega;\omega,\omega,0)\rangle$, $\times 10^{-36}$ esu).....	50



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Karboksilik asidin şematik gösterimi.	1
Şekil 1.2. Pikolinik asidin şematik gösterimi.	2
Şekil 1.3. $[\text{Cu}(6 - \text{Brpic})_2(\text{H}_2\text{O})]$ molekülün kristal yapısı [5].	3
Şekil 1.4. $[\text{Co}(6 - \text{Brpic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]3\text{H}_2\text{O}$ molekülünün kristal yapısı [6].	3
Şekil 1.5. $[\text{Zn}(6 - \text{Brpic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ molekülünün kristal yapısı [4].	4
Şekil 1.6. $[\text{Mn}(6 - \text{Brpic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ molekülünün kristal yapısı [4].	4
Şekil 1.7. $[\text{Ru}(6 - \text{bromopiridin} - 2 - \text{karboksilat})(\text{bpy})_2]^+$ molekülünün kristal yapısı [8].	5
Şekil 1.8. $[\text{Hg}(6 - \text{mpa})_2(\text{bpy})(\text{OAc})]2\text{H}_2\text{O}$ molekülünün kristal yapısı [9].	5
Şekil 1.9. $[\text{Co}(6 - \text{mpa})_2(\text{bpy})_2]$ molekülünün kristal yapısı [9].	6
Şekil 2.1. Singlet ve Triplet elektron çiftleri [30].	14
Şekil 3.1. Cu(II) kompleksinin sentezi [37].	18
Şekil 4.1. Termal elipsoidler, $[\text{Cu}(6 - \text{Brpic})_2(\text{bpy})]$ 'nin 296 K'de %50 olasılık seviyesinde çizilmiş tek kristal yapısı.	23
Şekil 4.2. Cu(II) kompleksinin kristal paketleme yapısının c eksenı boyunca perspektif görünümü, moleküller arası hidrojen bağı etkileşimlerini göstermektedir (C-H...O ve C-H...Br noktalı çizgilerle gösterilmiştir).	25
Şekil 4.3. Cu(II) kompleksinin c eksenı boyunca molekül içi hidrojen bağı etkileşimleri (C-H...O noktalı çizgilerle gösterilmiştir).	25
Şekil 4.4. Gaz fazında TPSSTPSS/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen optimize $[\text{Cu}(6 - \text{Brpic})_2(\text{bpy})]$ kompleks yapısı.	26
Şekil 4.5. Cu(II) kompleksi için şekil indeksi, eğrilik, d_e ve d_i üzerinden haritalanan Hirshfeld yüzeyinin temsilleri.	29
Şekil 4.6. Cu(II) kompleksi için 2D parmak izi grafikleri: d_{norm} yüzeyleri (sol), tüm Hirshfeld yüzeyleri yüzde katkılarını gösteren H...H, O...H/H...O, C...H/H...C, Br...H/H...Br, N...H/H...N (sağ) yüzeyleri etkileşimleri.	30
Şekil 4.7. Cu(II) kompleksi, 6-BrpicH ve 2,2'-bipiridil için deneysel IR spektrumları.	32
Şekil 4.8. Cu(II) kompleksinin etanol içindeki 10 ila 50 μM konsantrasyon aralığındaki UV-Vis spektrumları.	41
Şekil 4.9. Cu(II) kompleksinin etanol içinde 10 ila 50 μM konsantrasyon aralığındaki deneysel UV-Vis absorpsiyon ve floresan emisyon spektrumları.	42
Şekil 4.10. Etanol içinde M06-L/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen Cu(II) kompleksinin elektronik geçişindeki en aktif HOMOs/LUMOs seviyelerinin gösterimi.	44
Şekil 4.11. Gaz fazında farklı DFT yöntemleri ile elde edilen Cu(II) kompleksinin statik/dinamik izotropik ve anizotropik kutuplanabilirlik $\langle \alpha \rangle / \Delta \alpha$, $\times 10^{-24}$ değişim grafiğı.	51

Şekil 4.12. Gaz fazında farklı DFT yöntemleri ile elde edilen Cu(II) kompleksinin statik/dinamik birinci dereceden kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$, $\times 10^{-30}$) değişim grafiği.....	52
Şekil 4.13. Gaz fazında farklı DFT yöntemleri ile elde edilen Cu(II) kompleksinin statik/dinamik ikinci dereceden kutuplanabilirlik ($\langle\gamma\rangle$, $\times 10^{-36}$) değişim grafiği.....	53



SENTEZLENEN TEK KRİSTAL Cu(II) KOMPLEKSİNİN YAPI-ÖZELLİK İLİŞKİLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Donör N atomu düşük oksidasyon seviyesinde geçiş metali iyonlarına ve O atomu yüksek oksidasyon seviyesinde geçiş metali iyonları donörüne iki işlevli koordinasyon oluşturan piridin-2-karboksilik asit (pikolinik asit, pic) ve türevlerinin metal kompleksleri, malzeme bilimi ve tıbbi kimya gibi birçok uygulama alanında elektronik, optik ve floresans özelliklerinin araştırılması optoelektronik teknolojisi ve farmasötik uygulamalar açısından önemlidir. Çünkü bu bileşikler π sistemlerinin delokalize π elektronlarına daha kolay erişmesine olanak tanır ve bu da daha yüksek dereceli doğrusal olmayan optik özelliklerle sonuçlanır. Bu bağlamda büyük NLO parametre değerlerine sahip bileşikler, hızlı reaksiyon süreleri ve kolay işlenebilmeleri nedeniyle fotonik ve optoelektronik cihazlarda olası uygulamalara yönelik bir malzeme olması açısından önemlidir. Genel olarak bu alandaki çalışmalar, yüksek NLO özelliklerine sahip NLO motiflerinin sentezi ve tasarımı ile aktif reaktif malzemelerin karakterizasyonu ve üretimi için optiğin önemini gerektirmektedir. Yeni aktif NLO özellikli malzemelerin sentezi ve tasarımı, optik anahtarlama, bilgi depolama vb. olası uygulamaları nedeniyle optoelektronik teknolojisinde büyük önem kazanmaktadır. Ayrıca, yeni malzemelerin yapı-özellik ilişkilerinin deneysel ve kuramsal yöntemlerle belirlenmesinde kullanılan deneysel tekniğin yanı sıra teorik hesaplama yönteminin de önemli olduğu bilinmektedir. Teorik açıdan bakıldığında DFT yöntemlerinin geliştirilmesinde, özellikle yük aktarım etkileşimleri, van der Waals kuvvetleri ve geçiş durumları gibi moleküller arası etkileşimlerin doğru tanımlanmasında karşılaşılan önemli zorlukların olduğu bilinmektedir. Ancak yaygın olarak kullanılan fonksiyonellerin yanı sıra gelecekteki çalışmalarda teorik hesaplamalarda yeni fonksiyonellerin kullanılması yapı-özellik ilişkileri açısından güvenilir sonuçlar elde edilmesi açısından önemlidir. Bu çalışmada seçilen DFT yöntemleri, yeni Cu(II) kompleksi için yapı-özellik ilişkilerinin daha fazla araştırılmasına ve moleküler yapı ile özellik çalışmaları arasındaki ilişkiye ilişkin deneysel ve hesaplamalı sonuçların karşılaştırılmasıyla optimum moleküler analiz yapılmasına olanak tanır.

Yukarıda belirtilen önemine binaen pikolinik asidin bulunan farklı türevleri (6-metilpikolinik asit, 6-bromopikolinik asit gibi) hem yapısal hem de spektroskopik olarak araştırılmaktadır. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda, 6-bromopikolinik asidin Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II) ve Cu(II) komplekslerinin kristal yapıları ve termal özellikleri incelenmiştir. Ek olarak, 6-bromopikolinik asidin Ru(II) bipiridin kompleksi için kristal yapı, elektrokimyasal ve sitotoksikite çalışmaları yapılmıştır. Bu bağlamda literatürde eksikliği görülen 6-bromopikolinik asidin Cu(II) 2,2'-bipiridil kompleksi sentezlenmiştir. 2,2'-bipiridil, iki piridin halkasının bir metil köprüsü ile birbirine bağlanmasıyla oluşan bir organik bileşiktir. Bu bileşik, özellikle geçiş metalleri ile çok sayıda koordinasyon kompleksi oluşturabilir. Çeşitli uygulama alanları olan 2,2'-bipiridil, elektronik ve fotofiziksel malzemelerin sentezinde kullanılabilmektedir.

Bu tez çalışması, $[Cu(II)(6 - Brpic)_2(bpy)]$ kompleksinin detaylı bir yapı-özellik ilişkisini ortaya koyarak, deneysel ve teorik olarak kapsamlı bir bakış açısı sunmaktadır. Kompleksin sentezi 6-bromopikolinik asit ve 2,2'-bipiridil ligantları ile sağlanmış ve tek kristal yapısı X-ışını kırınım tekniği yardımıyla elde edilmiştir. Ek olarak, moleküllerin boyutlarını ölçmek ve moleküler arası etkileşimleri anlamak için Hirshfeld yüzey analizi tekniği kullanılmıştır. Yeni sentezlenen bu kompleksin titreşimsel, elektronik ve optik spektral özellikleri FT-IR, UV-Vis ve floresans spektrumları ile incelenmiştir. Ayrıca, absorpsiyon ve emisyon spektrumları 10 ile 50 μM aralığında değişen konsantrasyonlarda kaydedilmiştir. Deneysel parametrelerin karşılığı olan parametrelerde, yapı-özellik ilişkileri dört farklı işlevselliğe sahip (GGA/meta-GGA/hibrit-GGA/hibrit-meta-GGA) beş farklı DFT yöntemleri (HCTH, M06L, TPSSTPSS, B3LYP, CAM-B3LYP) ile araştırılmıştır. Ayrıca, bu yöntemler kullanılarak Cu(II) kompleksi için koordinasyon ortamını ve moleküller arası etkileşimlerin belirlenmesinde doğal bağ orbitali (NBO) analizi yapılmıştır. DFT yöntemleriyle Cu(II) kompleksinin HOMO ve LUMO enerji değerleri belirlenerek kompleks için kimyasal sertlik (η), kimyasal yumuşaklık (S), kimyasal potansiyelin (μ) negatifi olarak gösterilen elektronegatiflik (χ), elektrofiliklik indeksi (ω) ve nükleofiliklik indeksi (ϕ) hesaplanmıştır. Optoelektronik teknolojisinde uygulama potansiyeline sahip olan Cu(II) kompleksi için toplam elektrik dipol momenti (μ), kırılma indisi (n), statik/dinamik izotropik ve anizotropik doğrusal optik parametreler ($\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$), doğrusal olmayan optik özellikler (β ve γ), farklı DFT yöntemleri ile statik ve dinamik ($\lambda=532$ nm, $\omega=0,0856$ a.u.) olarak incelenmiştir. Ek olarak, doğrusal optik alınganlık ($\chi^{(1)}$) ve üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik alınganlık ($\chi^{(3)}$) değerleri hesaplanmıştır. Tüm kuramsal hesaplamalar için Gaussian 16 programı kullanılmıştır. Ayrıca, elektronik geçişlerde moleküler orbital katkılarını hesaplamak için SWizard programı kullanılarak ve atom/atom gruplarının yüzde katkıları Chemissian programı kullanılarak bulunmuştur.

Bu çalışmada, sentezlenen Cu(II) kompleksinde, kullanılan DFT yöntemlerinin bulguları ile deneysel veriler arasındaki yapı-özellik korelasyonunu açığa çıkarmak için, yapısal parametrelerde doğrusal korelasyon katsayısı (R^2), titreşim frekanslarında R^2 parametresi ile birlikte ortalama sapma yüzdesi (%MPD), ortalama mutlak sapma (MAD), optimum ölçeklendirme faktörü (λ), kök ortalama kare (RMS) ve elektronik soğurma dalga boyu parametrelerinde de %MPD ve MAD hesaplamaları yapılmıştır. DFT yöntemlerinden elde edilen R^2 parametresine göre, sentezlenen Cu(II) kompleksinde bağ uzunlukları için sıralama HCTH<B3LYP<CAM-B3LYP<M06L<TPSSTPSS ve bağ açıları için sıralama B3LYP<HCTH<CAM-B3LYP<M06L<TPSSTPSS olarak bulunmuştur. R^2 parametrelerinde büyük farkların olmadığı ancak bu sıralamalardan TPSSTPSS yöntemin deneysel sonuçlarla daha uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Titreşim frekansları için seçilen 41 titreşim modu için R^2 değerleri sıralaması HCTH<B3LYP<CAM-B3LYP=TPSSTPSS<M06L şeklindedir. Burada R^2 değerleri en yüksek M06L (0,9973) ve en düşük HCTH (0,9966) yönteminde bulunmuştur. Ayrıca, %MPD ve MAD değerleri için TPSSTPSS ve HCTH yöntemleri diğer yöntemlere göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Özetle, meta-GGA fonksiyonellerini içeren TPSSTPSS ve M06L seviyeleri sırasıyla titreşim frekansı, bağ açıları ve bağ uzunlukları sonuçlarında en güvenilir sonuçları vermektedir.

Elektronik geçişlerin belirlenmesine dikkat çekici bir şekilde genel bakış sağlamak için, dört farklı işlevselliğe sahip beş farklı TD-DFT yönteminin performansları UV-vis absorpsiyonu üzerindeki etkisi dalga boylarında (λ_{abs}) MAD ve %MPD sonuçları

sırasıyla şu sıralamada elde edilmiştir: TD-M06L>TD-B3LYP>TD-CAM-B3LYP>TD-HCTH>TDTPSSTPSS ve TD-M06L>TD-TPSSTPSS>TD-B3LYP>TD-CAM-B3LYP >TD-HCTH. Bu sonuçlar, TD-HCTH'nin λ_{abs} performansının diğer fonksiyonellere göre daha kötü olduğunu, en iyi performansın ise TD-M06L için elde edildiğini göstermektedir.

Son olarak, gaz fazında statik/dinamik izotropik ve anizotropik değerleri en yüksek HCTH yönteminde ve en düşük değerler CAM-B3LYP yönteminde bulunmuştur. Aynı şekilde, gaz fazında statik/dinamik birinci ve ikinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik değerleri, en yüksek HCTH ve en düşük CAM-B3LYP yönteminde elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, protip olarak kullanılan pNA ve üre değerlerinden oldukça büyük çıkmıştır. Özetle, bu sonuçlardan Cu(II) kompleksinin 2. ve 3. dereceden doğrusal olmayan optik (NLO) parametrelerine bağlı olarak optoelektronik teknolojisinde uygulama alanı potansiyeline sahip olduğu düşünülmektedir.





INVESTIGATION OF STRUCTURE-PROPERTY RELATIONS OF SYNTHESIZED SINGLE CRYSTAL Cu(II) COMPLEX

SUMMARY

Investigation of the electronic, optical and fluorescence properties of pyridine-2-carboxylic acid (picolinic acid, pic) and its derivatives, whose donor N atom forms bifunctional coordination to transition metal ions at low oxidation level and O atom forms bifunctional coordination to donor transition metal ions at high oxidation level, in many application areas such as metal complexes, materials science and medicinal chemistry is important for optoelectronic technology and pharmaceutical applications. This is because these compounds allow easier access to the delocalized π electrons of π systems, resulting in higher-order nonlinear optical properties. In this context, compounds with large NLO parameter values are significant as a material for potential applications in photonic and optoelectronic devices due to their fast reaction times and easy processability. In general, studies in this field require the synthesis and design of NLO motifs with high NLO properties and the importance of optics for the characterization and fabrication of active reactive materials. The synthesis and design of new active materials with NLO properties are gaining significant importance in optoelectronic technology due to possible applications in optical switching, information storage, etc. It is also known that the theoretical calculation method as well as the experimental technique used in the determination of structure-property relationships of new materials by experimental and theoretical methods is important. From a theoretical perspective, there are known challenges in the development of DFT methods, especially in accurately describing intermolecular interactions such as charge transfer interactions, van der Waals forces, and transition states. However, it is important for reliable results in structure-property relationships that new functionals be used in theoretical calculations in future studies, in addition to the widely used functionals. The DFT methods chosen in this study allow for further investigation of the structure-property relationships for a new Cu(II) complex and enable optimal molecular analysis through the comparison of experimental and computational results regarding the relationship between molecular structure and properties.

Given its importance as mentioned above, different derivatives of picolinic acid (such as 6-methylpicolinic acid, 6-bromopicolinic acid) are being studied both structurally and spectroscopically. To date, studies have investigated the crystal structures and thermal properties of 6-bromopicolinic acid complexes with Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II), and Cu(II). Additionally, crystal structure, electrochemical, and cytotoxicity studies have been conducted for the Ru(II) bipyridine complex of 6-bromopicolinic acid. In this context, due to a gap in the literature, the Cu(II) 2,2'-bipyridyl complex of 6-bromopicolinic acid has been synthesized. 2,2'-Bipyridyl is an organic compound formed by connecting two pyridine rings with a methyl bridge. This compound can form numerous coordination complexes, especially with transition metals. 2,2'-Bipyridyl, which has various application areas, can be used in the synthesis of electronic and photophysical materials.

This thesis presents a detailed structure-property relationship of the $[\text{Cu(II)}(6 - \text{Brpic})_2(\text{bpy})]$ complex, providing a comprehensive perspective both experimentally and theoretically. The complex was synthesized using 6-bromopicolinic acid and 2,2'-bipyridyl ligands, and its single crystal structure was obtained via X-ray diffraction technique. Additionally, the Hirshfeld surface analysis technique was utilized to measure the dimensions of the molecules and understand the intermolecular interactions. The vibrational, electronic, and optical spectral properties of this newly synthesized complex were examined through FT-IR, UV-Vis, and fluorescence spectra. Furthermore, absorption and emission spectra were recorded at concentrations ranging from 10 to 50 μM . Structure-property relationships corresponding to experimental parameters were investigated using five different DFT methods (HCTH, M06L, TPSSSTPSS, B3LYP, CAM-B3LYP) with four different functionalities (GGA/meta-GGA/hybrid-GGA/hybrid-meta-GGA). Moreover, natural bond orbital (NBO) analysis was conducted using these methods to determine the coordination environment for the Cu(II) complex and the intermolecular interactions. Using DFT methods, the HOMO and LUMO energy values of the Cu(II) complex were determined, and based on these values, the chemical hardness (η), chemical softness (S), electronegativity (χ) represented as the negative of the chemical potential (μ), electrophilicity index (ω), and nucleophilicity index (ϕ) were calculated for the complex. The total electric dipole moment (μ), refractive index (n), static/dynamic isotropic and anisotropic linear optical parameters ($\langle\alpha\rangle$ and $\Delta\alpha$), nonlinear optical properties (β and γ) of the Cu(II) complex, which has application potential in optoelectronic technology, were examined using different DFT methods both statically and dynamically ($\lambda=532\text{ nm}$, $\omega=0.0856\text{ a.u.}$). Additionally, the linear optical susceptibility ($\chi^{(1)}$) and third-order nonlinear optical susceptibility ($\chi^{(3)}$) values were calculated. For all theoretical calculations, the Gaussian 16 program was used. Furthermore, the SWizard program was utilized to calculate the contributions of molecular orbitals in electronic transitions, and the percentage contributions of atoms/atom groups were determined using the Chemissian program.

In this study, for the synthesized Cu(II) complex, calculations such as the linear correlation coefficient (R^2) for structural parameters, along with the R^2 parameter for vibration frequencies, the percentage of mean percentage deviation (%MPD), mean absolute deviation (MAD), optimal scaling factor (λ), root mean square (RMS), and also %MPD and MAD calculations for electronic absorption wavelength parameters, were performed to uncover the structure-property correlation between the findings of the DFT methods used and the experimental data. According to the R^2 parameter obtained from DFT methods, the order for bond lengths in the synthesized Cu(II) complex was found as $\text{HCTH} < \text{B3LYP} < \text{CAM-B3LYP} < \text{M06L} < \text{TPSSSTPSS}$ and for bond angles as $\text{B3LYP} < \text{HCTH} < \text{CAM-B3LYP} < \text{M06L} < \text{TPSSSTPSS}$. It was concluded that there were not significant differences in the R^2 parameters, however, from these rankings, the TPSSSTPSS method was found to be more consistent with the experimental results. For the selected 41 vibration modes for vibration frequencies, the order of R^2 values is $\text{HCTH} < \text{B3LYP} < \text{CAM-B3LYP} = \text{TPSSSTPSS} < \text{M06L}$. Here, the highest R^2 values were found in the M06L (0.9973) method and the lowest in the HCTH (0.9966) method. Additionally, for %MPD and MAD values, the TPSSSTPSS and HCTH methods gave better results compared to other methods. In summary, the TPSSSTPSS and M06L levels, which include meta-GGA functionals, respectively provide the most reliable results in vibration frequencies, bond angles, and bond lengths results.

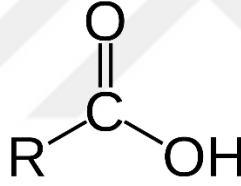
To provide a notable overview of the determination of electronic transitions, the performances of five different TD-DFT methods featuring four different functionals on the effects on UV-vis absorption wavelengths (λ_{abs}) have been ranked based on the results of MAD and %MPD respectively as follows: TD-M06L>TD-B3LYP>TD-CAM-B3LYP>TD-HCTH>TD-TPSSTPSS and TD-M06L>TD-TPSSTPSS>TD-B3LYP>TD-CAM-B3LYP>TD-HCTH. These results indicate that the λ_{abs} performance of TD-HCTH is inferior compared to other functionals, with the best performance being achieved for TD-M06L.

In conclusion, the static/dynamic isotropic and anisotropic values in the gas phase were found to be highest with the HCTH method and lowest with the CAM-B3LYP method. Similarly, the highest static/dynamic first and second-order polarizability values in the gas phase were obtained with HCTH, and the lowest with CAM-B3LYP. These results have turned out to be significantly larger than the prototype pNA and urea values used. In summary, based on these findings, it is considered that the Cu(II) complex has potential application possibilities in optoelectronic technology depending on its 2nd and 3rd order nonlinear optical (NLO) parameters.



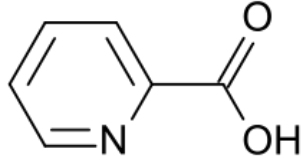
1. GİRİŞ

Karboksilik asitler, bir karbonil (C=O) ve bir hidroksil (R-O-H) yapısını bünyesinde bulunduran organik bileşiktir (Şekil 1.1). Karboksilik asitlerin yapısal formülü -C(=O)OH olarak gösterilirken genellikle -COOH ya da CO₂H olarak yazılır. Karboksilik asitler polar moleküllerdir ve yapısında bulunan karbonil ve hidroksil gruplar sayesinde kolaylıkla hidrojen bağları kurarlar. Oluşan hidrojen bağları ile karboksilik asitler, dimerleşirler (monomer adı verilen iki alt üniteden oluşan kimyasal bir yapı). Bu dimerleşme sayesinde ise karboksilik asitlerin kaynama noktası yüksektir. Az sayıda karbon atomuna sahip olan kısa karboksilik asitler suda kolayca çözünebilirken alkil zinciri uzadıkça artan hidrofobik özelliğinden dolayı daha az çözünürler [1].



Şekil 1.1. Karboksilik asidin şematik gösterimi.

Pikolinik asit (C₅H₄N(CO₂H)), piridin halkasındaki azot atomuna göre orto konumunda bulunan bir karboksilik grubu içeren, organik suda çözünen katı bir bileşiktir [1]. Piridin-2-karboksilik asit olarak da bilinen pikolinik asit, beş üyeli kararlı bir şelat halkası oluşturan donör N ve O atomlarının metal iyonlarına bağlaması ile bilinir (Şekil 1.2). Pikolinik asit, biri piridin azot ve diğeri karboksilat oksijen olan iki donör bölgenin farklı doğasından dolayı ilginç bir ligandır. Yumuşak bir donör olan piridin azot, geçiş metallerinin daha düşük oksidasyon durumlarının dengeleyicisi olarak bilinirken, sert bir donör olan karboksilat oksijenin, geçiş metallerini daha yüksek oksidasyon durumlarında stabilize ettiği kabul edilmektedir.

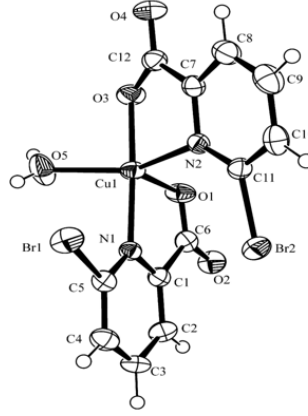


Şekil 1.2. Pikolinik asidin şematik gösterimi.

Vücutta doğal bir ara madde olarak bulunan piridin-2-karboksilik asit, çinko, demir, manganez, bakır, krom ve molibden gibi mineraller için en etkili şelatör olarak kullanılmıştır. Hücrelerimiz mineral pikolinatları tanıdığı için, bu minerallerin vücudumuzda taşınması ve emilimi pikolinik asit şelatlama tarafından sağlanmaktadır. Pikolinat asit ligandı, doğal ve sentetik asitler tarafından sergilenen geniş çeşitli etkilerinden dolayı tıbbi kimyagerler için özellikle ilgi çekicidir. Dahası, pikolinik asit, ilginç manyetik özellikleri açısından kapsamlı incelenmiştir. Yukarda belirtilen doğrular göz önün alındığında, pikolinik asit uzun yıllardır hem yapısal hem de spektroskopik olarak kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır [2, 3].

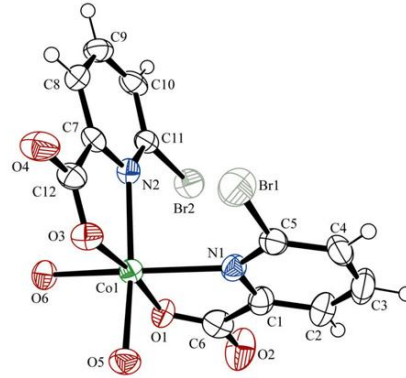
Merkezi metal iyonuna bağlanarak çeşitli modlarda çok boyutlu koordinasyon bileşiklerinin sentezinde kullanılan piridin karboksilik asit grupları, geçiş metal kompleksleri için oldukça önemlidir. Pikolinik asit için yapılmış olan çalışmalarda brom türevlerinin d-blok metalleri [Cu(II), Ru(II), Ni(II), Co(II)] koordinasyon bileşiklerinin spektroskopik, yapısal, termal, manyetik özellikleri incelenmiştir [4].

Kukovec ve arkadaşları tarafından 2008 yılında 6-bromopikolinik asidin bakır(II) $[Cu(6 - Brpic)_2(H_2O)]$ kompleksi sentezlenmiştir (Şekil 1.3). Kompleks spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir [5].



Şekil 1.3. $[\text{Cu}(6 - \text{Brpic})_2(\text{H}_2\text{O})]$ molekülün kristal yapısı [5].

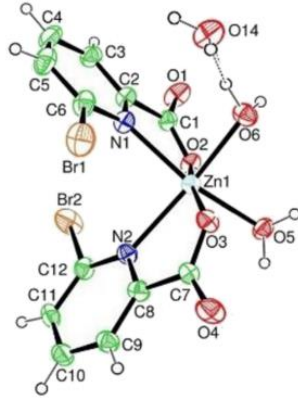
2009 yılında Kukovec ve arkadaşları tarafından 6-bromopikolinik asidin (6-BrpicH) kobalt(II) kompleksi sentezlenmiştir (Şekil 1.4). Sentezlenen kobalt(II) kompleksi belirli pH değerleri için polimorf oluşumu üzerindeki etkiye örnektir [6]. Bir kompleks yapının birden fazla kristallenme biçiminin var olması polimorfizm olarak tanımlanır. Maddenin değişen kristal yapısı farklı fiziksel özelliklere sahip olacağı için maddelerin erime ve kaynama noktaları, yoğunlukları, çözünme hızları veya iletkenlikleri değişebilir. Bu değişen kristal yapılar sayesinde var olan maddenin farklı bir madde gibi davranabileceği ön görülmektedir. Fakat moleküllerin yapısı aynı kaldığı için polimorfizm değişen kristal yapıları ve kristallerle moleküler arası etkileşimleri inceler [7].



Şekil 1.4. $[\text{Co}(6 - \text{Brpic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]3\text{H}_2\text{O}$ molekülünün kristal yapısı [6].

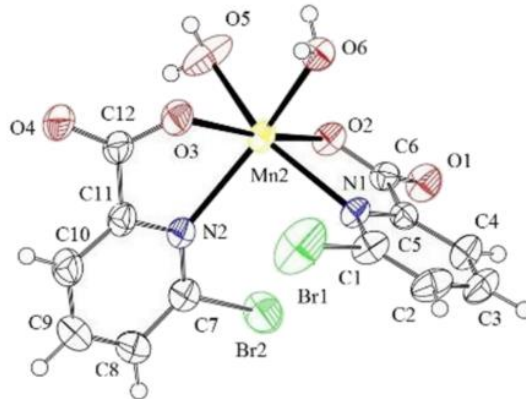
Başka bir çalışmada 6-BrpicH'nin Zn(II) ve Mn(II) komplekleri sentezlenmiştir [4]. Sentezlenen $[\text{Zn}(6 - \text{Brpic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Mn}(6 - \text{Brpic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ komplekslerin tek kristal yapıları elde edilmiştir. Şekil 1.5'de görüldüğü gibi bozulmuş oktahedral bir yapıda olan kompleks Zn(II) atomları etrafında bulunan koordinasyon geometrisine sahiptir. Merkezi Zn(II) iyonu, iki 6-Brpic ligandının N, O atomları ve

iki su ligandının O atomları ile bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyonu küresi oluşturmaktadır.



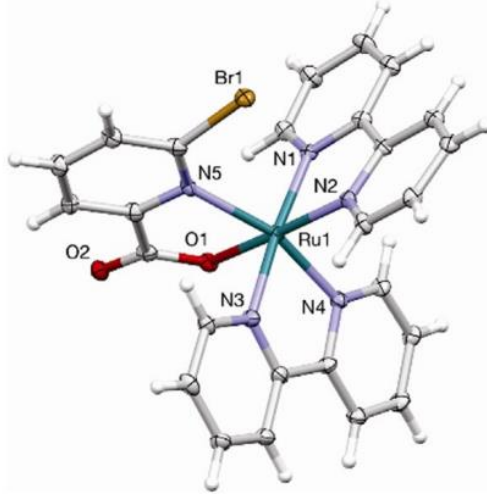
Şekil 1.5. $[\text{Zn}(6 - \text{Brpic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ molekülünün kristal yapısı [4].

Benzer şekilde, Şekil 1.6’da görülebileceği gibi Mn(II) merkez metal iyonunun iki 6-Brpic ligandının N, O atomları ve iki su ligandının O atomları ile bozuk oktahedral yapısı elde edilmiştir [4].



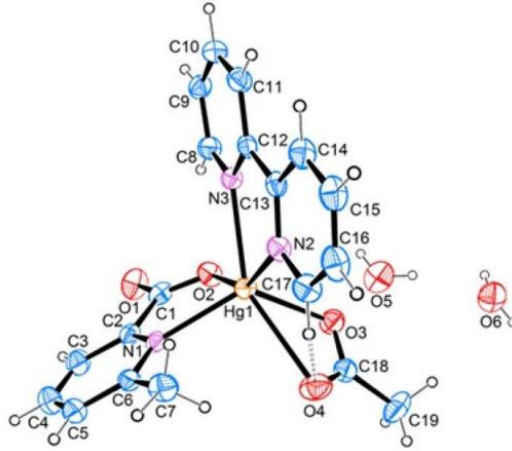
Şekil 1.6. $[\text{Mn}(6 - \text{Brpic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ molekülünün kristal yapısı [4].

Ek olarak, yapılan farklı bir çalışma $[\text{Ru}(6 - \text{bromopiridin} - 2 - \text{karboksilat})(\text{bpy})_2]^+$ kompleksi sentezlenmiştir (Şekil 1.7) [8]. Bu kompleks yapıda, rutenyum iyonu ile bir 6-Brpic ligandının N, O atomları üzerinden iki dişli ve iki 2,2'-bipiridil (bpy) ligandının N atomları üzerinden iki dişli olmak üzere bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon oluşmuştur. Ayrıca, PF_6^- karşı anyonu ve iki çözücü EtOH molekülü kristal yapıdan netlik için ihmal edilmiştir [8].



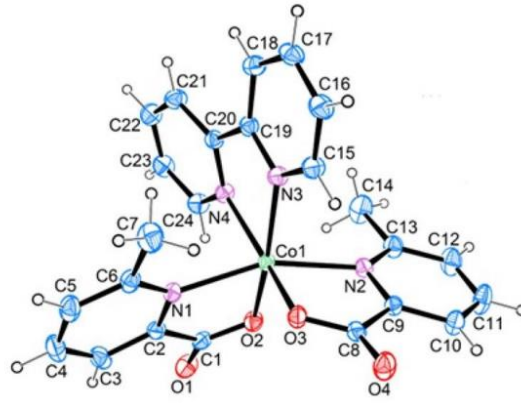
Şekil 1.7. $[\text{Ru}(\text{6-bromopiridin-2-karboksilat})(\text{bpy})_2]^+$ molekülünün kristal yapısı [8].

2019 yılında yapılan başka bir çalışmada, Hg(II) iyonu ile 6-metilpikolinik asit (6-mpa), bpy ve bir asetat (OAc) ligandlarının koordine olduğu kompleks yapı $[\text{Hg}(\text{6-mpa})_2(\text{bpy})(\text{OAc})]2\text{H}_2\text{O}$ verilmiştir (Şekil 1.8). Bu kompleksin kristal yapısı XRD spektroskopik yöntemi ile elde edilmiştir.



Şekil 1.8. $[\text{Hg}(\text{6-mpa})_2(\text{bpy})(\text{OAc})]2\text{H}_2\text{O}$ molekülünün kristal yapısı [9].

Benzer şekilde aynı çalışmada, merkezi Co(II) iyonu ile iki adet 6-mpa ve bpy ligandı ile koordine olan bir kompleksin kristal yapısı Şekil 1.9’da verilmiştir.



Şekil 1.9. $[\text{Co}(6 - \text{mpa})_2(\text{bpy})_2]$ molekülünün kristal yapısı [9].

Şekil 1.8 ve Şekil 1.9'dan görüldüğü gibi, 6-mpa ligandının karboksilat ve piridin kısımlarının oksijen ve azot atomları ile bpy ligandının azot atomları Hg(II) ve Co(II) merkez atomlarına bağlanarak beş üyeli şelat halkaları oluşturur. Aynı çalışmada Cu(II), Mn(II), Ni(II) ve Fe(II) metal iyonları ile 6-mpa ve bpy ligantlarının kompleksleri elde edilmiş ve yapıları kütle spektroskopisi ile belirlenmiştir [9].

Bu çalışmada, 6-bromopikolinik asit ile 2,2'-bipiridil ligantlarını içeren Cu(II) kompleksi $[\text{Cu}(\text{II})(6 - \text{Brpic})_2(\text{bpy})]$ sentezlendi ve tek kristal yapısı elde edildi. Spektral ve elektronik karakterizasyon çalışmaları deneysel ve farklı DFT (HCTH, M06L, TPSSPTSS, B3LYP ve CAM-B3LYP) yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Ek olarak, UV-Vis absorpsiyon ve floresans (emisyon) özellikleri farklı konsantrasyonlarda incelenmiştir. Doğrusal olmayan optik özellikler (β ve γ), farklı DFT yöntemleri ile statik ve dinamik ($\lambda=532$ nm, $\omega=0,0856$ a.u.) olarak incelenmiştir. Aynı zamanda bu çalışmada sentezlenen Cu(II) kompleksinde kullanılan DFT yöntemlerinin bulguları ile deneysel veriler arasındaki yapı-özellik korelasyonunu açığa çıkarmak için yapısal, titreşim ve elektronik soğurma dalga boyu parametreleri üzerine bazı hesaplamalar (ortalama sapma yüzdesi (%MPD), ortalama mutlak sapma (MAD), gibi) yapılmıştır.

2. TEMEL BİLGİLER

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), Hohenberg ve Kohn tarafından 1964 yılında ortaya atılmıştır. Bu teori temel haldeki elektronun enerjisi ile elektron olasılık yoğunluğu $\rho(r)$ arasındaki korelasyonu ortaya koyar. Hartree-Fock (HF) metodundaki gibi sistemin dalga fonksiyonları ile ilgilenmeyen DFT, diğer teorilere göre daha doğru sonuçlar verdiği için son zamanlarda oldukça popüler olmuştur [10].

n elektronlu bir sistemin elektron yoğunluğuna bağlı olarak E taban durumu elektronik enerjisi,

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \psi_i^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - j_0 \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} j_0 \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] \quad (2.1)$$

ile verilmektedir ($j_0 = 1/4\pi\epsilon_0$). ψ_i ile belirtilen terim tek-elektron uzaysal orbitalleri olarak adlandırılabilir ($i = 1, 2, 3, \dots, n$). Denklem 2.1'de verilen birinci terim elektronların kinetik enerjisi, ikinci terim elektron çekirdek arası çekici enerji, üçüncü terim Coulomb etkileşim enerjisi ve son terim ise değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisidir. DFT'nin son terimi olan değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşimi formülizasyonuna dahil etmesi diğer hesaplama yöntemleri ile arasındaki üstünlüğü göstermiştir [11]. Fakat bu terimlerin içerisinde E_{XC} 'nin hesabı büyük güçlükler içermektedir. E_{XC} için en basit yaklaşım, Kohn ve Sham tarafından 1965 yılında önerilen yerel yoğunluk yaklaşımıdır (LDA). Bu yaklaşımda E_{XC} ,

$$E_{XC} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.2)$$

denklemini ile verilir. Burada $\epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ yoğunluğu sabit homojen bir elektron gazı için parçacık başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisidir [12].

Birim hacimdeki elektronların sayısı sistemdeki elektron yoğunluğunu verir. Bu durumda uzayda belirli bir $\vec{r}$ noktasında toplam elektron yoğunluğu denklem 2.3’de verilmektedir [13].

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.3)$$

n elektronlu Kohn ve Sham denklemi,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \quad (2.4)$$

şeklindedir. Burada ϵ_i terimi, KS orbital enerjisidir. Bu durumda E_{XC} niceliği değiş-tokuş korelasyon enerjisi olarak adlandırıldığında, V_{XC} ise denklem 2.5’te formülize edildiği gibi değiş-tokuş korelasyon potansiyelidir.

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.5)$$

V_{XC} ’nin hesaplanabilmesi için E_{XC} değerinin bilinmesi ön koşuldur. Denklem 2.4’te verilen ifade öz uyumlu alan yaklaşımı altında çözülür. Bunun için tahmini bir ρ yük yoğunluğu kullanılır. Ele alınan bu tahmini değer sayesinde V_{XC} oluşturulur. Bu sayede denklem 2.4’deki ψ_i değeri bulunur. Daha sonrasında yeni bir ρ yük yoğunluğu elde edilir ve bu döngü tutarlılık sağlanıncaya kadar devam ettirilir [14].

Zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT), çok moleküllü sistemlerin elektrik ve manyetik alanlar gibi zamana bağlı potansiyellerin incelenmesi için kullanışlıdır. Uyarılma enerjileri veya elektronik soğurma spektrumlarını belirlemek için TD-DFT kullanılabilir. TD-DFT’deki zamana bağlı Kohn-Sham denklemi 2.6’da ve toplam elektron yoğunluğu denklem 2.7’de gösterilmiştir.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2, t)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{ext}(t) + V_{XC}(\vec{r}_1, t) \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \psi_i(\vec{r}_1, t) \quad (2.6)$$

$$= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\vec{r}_1, t)$$

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r}, t)|^2 \quad (2.7)$$

Burada $V_{\text{ext}}(t)$, zamana bağılı dış potansiyeldir [15].

2.1. Hibrit (Karma) Yoğunluk Fonksiyonelleri

Hibrit modeller, HF ve DFT modellerinin ikisinin de enerji eşitliklerinden toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmasıyla üretilmiştir.

Becke, E_{XC} enerjisi için,

$$E_{\text{XC}}^{\text{karma}} = c_{\text{HF}}E_{\text{X}}^{\text{HF}} + c_{\text{DFT}}E_{\text{XC}}^{\text{DFT}} \quad (2.8)$$

Şeklinde bir hibrit model önermiştir. Burada c terimleri sabitlerdir [16]. DFT metodlarının içerisinde en yaygın olarak kullanılan Becke'nin üç parametrelili (B3) değiş-tokuş fonksiyoneli ile gradyent düzeltmeli Lee-Yang-Parr (LYP) fonksiyonellerinin birleşimi sonucu oluşan yerel olmayan yoğunluk fonksiyoneli B3LYP'dir. B3LYP'nin değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi,

$$E_{\text{XC}}^{\text{B3LYP}} = 0,2E_{\text{X}}^{\text{HF}} + 0,81E_{\text{X}}^{\text{LSDA}} + 0,72\Delta E_{\text{X}}^{\text{B88}} + 0,81E_{\text{C}}^{\text{LYP}} + 0,19E_{\text{C}}^{\text{VWN}} \quad (2.9)$$

Şeklinde verilmiştir [17].

Yoğunluk fonksiyonelleri literatürde yerel veya yerel olmayan olarak sınıflandırılmıştır. Hibrit fonksiyoneller yerel olmayan fonksiyonelleri içerir. Karmaşık sistemler üzerine yapılan çalışmalarda yerel olan yoğunluk fonksiyonelleri yerine yerel olmayan yoğunluk fonksiyonelleri kullanılır. Böylece hesaplamalar hem daha hızlı bir şekilde hem de daha pratik yapılmış olur [18].

Diğer bir yerel olmayan fonksiyonel ise CAM-B3LYP, Coulomb Zayıflatma Yöntemi-B3LYP fonksiyonu olarak bilinir. Bazı hibrit fonksiyonellerin çok zayıf performans sergilediği aromatik moleküllerdeki yük transferi geçişlerini CAM-B3LYP, daha doğru bir şekilde tanımlayabilmiştir [19]. Aynı zamanda uzun zincirlerin polarize edilebilirliği ve zamana bağılı yoğunluk fonksiyonel teorisini (TD-DFT) kullanarak uyarılmış seviye hesaplamalarında B3LYP metoduna göre daha iyi sonuçlar ortaya koymuştur.

CAM-B3LYP yönteminin temel adımı r_{12}^{-1} 'in değiş-tokuş etkileşiminde denklem 2.10'da gösterildiği gibi iki kısma ayrılmasıdır.

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})}{r} \quad (2.10)$$

Burada $\alpha = 0,19$, $\alpha + \beta = 0,65$ ve $\mu = 0,33$ 'dür. Denklemdaki ilk terim kısa menzil etkileşimini açıklarken ikinci terim ise uzun menzil etkileşimini açıklar. Kısa menzilli bölgedeki HF değişimini belirleyen α parametresidir. Buradaki değiş-tokuş fonksiyonelinin kısa menzil için olan kısmı $E_x = -\left(\frac{1}{2}\right) \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\sigma} d^3\vec{r}$ şeklinde yazılarak dahil edilir. K_{σ} , GGA fonksiyonellerinin dahil edilmesine imkan sağlar.

$$E_x^{sr} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\sigma} \times \left\{ 1 - \frac{8}{3} a_{\sigma} \left[\sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2a_{\sigma}}\right) + 2a_{\sigma}(b_{\sigma} - c_{\sigma}) \right] \right\} d^3\vec{r} \quad (2.11)$$

Burada $a_{\sigma} = \frac{\mu K_{\sigma}^{1/2}}{6\sqrt{\pi}\rho_{\sigma}^{1/3}}$, $b_{\sigma} = \exp\left(-\frac{1}{4a_{\sigma}^2}\right) - 1$ ve $c_{\sigma} = 2a_{\sigma}^2 b_{\sigma} + \frac{1}{2}$ değerindedir. Bu formülün oluşturulması için $\operatorname{erfc} \mu r_{12}$, düzgün elektron gazı için tek parçacık yoğunluk matrisinin karesi ile çarpılmış ve birleştirilmiştir.

İkinci terim olan uzun menzil kısmı ise değiş-tokuş etkileşimini HF değiş-tokuş integrali ile tanımlar.

$$E_x^{1r} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{occ}} \int \int \psi_{i\sigma}^*(\vec{r}_1) \psi_{j\sigma}(\vec{r}_1) \times \frac{\operatorname{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \psi_{i\sigma}(\vec{r}_2) \psi_{j\sigma}(\vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \quad (2.12)$$

Burada $\psi_{i\sigma}$ birinci σ -spin moleküler orbitalidir. μ , parametresi r_{12} aralığında DFT ile HF arasındaki dengeyi belirlemektedir [19, 20].

Hamprecht-Cohen-Tozer ve Handy olarak bilinen HCTH, genelleştirilmiş gradyent yaklaşımından (GGA) geliştirilmiş yerel bir fonksiyoneldir. En küçük kareler prosedürü kullanılarak geliştirilen bu fonksiyon sayısal değiş-tokuş ve korelasyon potansiyelleri, deneysel enerji ve çekirdek gradyentlerini içerir. HCTH fonksiyoneli kullanarak yapılan bazı çalışmalarda, nükleofilik süstitüsyon (yer değiştirme) bariyer yüksekliği hesaplamaları ile tek molekül ve birleşme bariyer yüksekliği hesaplamaları için en iyi performans elde edilmiştir [18, 21]. Aynı zamanda HCTH, hidrojen bağlı kompleksler, çok atomlu moleküllerin titreşim durumları, termodinamik gibi çalışmaların arasında diğer yöntemlere kıyasla daha iyi performans göstermiştir.

HCTH fonksiyoneli için değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{XC}^{\text{HCTH}} = \sum \int e_{X\sigma}^{\text{LSDA}}(\rho_{\sigma}) g_{X\sigma}(S_{\sigma}^2) dr + \sum E_{C\sigma\sigma} + E_{C\alpha\beta} \quad (2.13)$$

denklemleri ile verilir. Burada $g_{x\sigma}(s_\sigma^2)$, boyutsuz indirgenmiş dönüş yoğunluğu gradyanına $s_\sigma = |\nabla\rho_\sigma|/\rho_\sigma^{4/3}$ bağlı bir düzeltme faktörüdür [21, 22].

M06L fonksiyoneli, popüler olan B3LYP'den daha iyi performanslar sergilediği için dikkatleri üzerine çekmiştir. Yerel olan bu fonksiyonel Meta-GGA'dan geliştirilmiştir. Ana grup ve geçiş elementi termokimyası, organometalik, inorganometalik ve kovalent olmayan etkileşimler için M06L, iyi sonuçlar vermiştir. Aynı zamanda moleküllerin titreşim frekanslarını ve geometrilerini tahmin etmede başarılı olmuştur. M06-L için değiş-tokuş enerji fonksiyoneli denklem 2.14'deki gibi yazılır.

$$E_X^{M06-L} = \sum_{\sigma} \int dr [F_{X\sigma}^{PBE}(\rho_\sigma, \nabla\rho_\sigma) f(w_\sigma) + \epsilon_{X\sigma}^{LSDA} h_X(x_\sigma z_\sigma)] \quad (2.14)$$

Burada $F_{X\sigma}^{PBE}(\rho_\sigma, \nabla\rho_\sigma)$, Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) değişim modelinin enerji yoğunluğudur. $\epsilon_{X\sigma}^{LSDA}$, yerel spin yoğunluğu (LSDA) yaklaşımıdır ve $f(w_\sigma)$, spin kinetik enerji yoğunluğu artırma çarpanıdır. İndirgenmiş spin yoğunluğu gradyanı x_σ , denklem 2.15'de verilmektedir.

$$x_\sigma = \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad (\sigma = \alpha, \beta) \quad (2.15)$$

Bir çalışma değişkeni olan z_σ , denklem 2.16'da verilmektedir.

$$z_\sigma = \frac{\tau_\sigma}{\rho_\sigma^{5/3}} - C_F \quad \left(C_F = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} \right) \quad (2.16)$$

Burada τ_σ , spin kinetik enerji yoğunluğudur. h_X fonksiyonu denklem 2.17'de gösterilmektedir.

$$h_X(x_\sigma z_\sigma) = \left(\frac{d_0}{\gamma(x_\sigma, z_\sigma)} + \frac{d_1 x_\sigma^2 + d_2 z_\sigma}{\gamma_\sigma^2(x_\sigma, z_\sigma)} + \frac{d_3 x_\sigma^4 + d_4 x_\sigma^2 z_\sigma + d_5 z_\sigma^2}{\gamma_\sigma^3(x_\sigma, z_\sigma)} \right) \quad (2.17)$$

Burada $\gamma(x_\sigma, z_\sigma) = 1 + \alpha(x_\sigma^2 + z_\sigma)$ değerindedir. σ , elektron spin açısal momentumun bileşeni olarak $\alpha\left(+\frac{1}{2}\right)$ ve $\beta\left(-\frac{1}{2}\right)$ iki değer almaktadır.

M06-L için korelasyon fonksiyoneli ise, karşıt spin ve paralel spin olarak iki farklı şekilde gösterilir. Zıt spin korelasyon enerjisi denklem 2.18'da verilmektedir.

$$E_C^{\alpha\beta} = \int e_{\alpha\beta}^{UEG} [g_{\alpha\beta}(x_\alpha x_\beta) + h_{\alpha\beta}(x_\alpha z_{\alpha\beta})] dr \quad (2.18)$$

Paralel spin korelasyon enerjisi,

$$E_C^{\sigma\sigma} = \int e_{\sigma\sigma}^{UEG} [g_{\sigma\sigma}(x_\sigma) + h_{\sigma\sigma}(x_\sigma z_\sigma)] D_\sigma dr \quad (2.19)$$

ile verilmektedir. Burada D_σ , öz etkileşim düzeltme faktörüdür. Denklem 2.18 ve 2.19'da bulunan $e_{\alpha\beta}^{UEG}$ ve $e_{\sigma\sigma}^{UEG}$ çarpanları düzgün elektron gazı (UEG) korelasyon enerji yoğunluğudur [18].

Yerel olmayan fonksiyoneller arasında bulunan TPSSTPSS yöntemi ise, değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli Perdew-Kurth-Zupon-Blaha (PKZB) meta-GGA'dan geliştirilmiştir. Bu yöntem moleküler yapı hesaplamaları için yeni bir fonksiyoneldir. Yapılan çalışmalarda polarize olmamış spin yoğunlukları için öz korelasyon hatasını gidererek, doğru korelasyon enerjilerini vermiştir. TPSS meta-GGA'nın moleküllerde, katılarda ve hidrojen bağlı yapılarda tahmin edilen bağ uzunluklarını düzelterek de iyi sonuçlar verildiği görülmüştür. TPSS'nin gelişmesindeki meta-GGA değişim potansiyelinin, temel durum bir veya iki elektron yoğunluğu için çekirdekte sonlu olarak ayarlanmasıdır ve bu yerel spin yoğunluğu yaklaşımı (LSDA) tarafından karşılanan fakat GGA'da kaybedilen bir kısıtlamadır.

TPSS değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi aşağıdaki denklem 2.20'de gösterilmektedir.

$$E_{XC}^{TPSS} = \int dr^3 n \epsilon_x^{unif}(n) F_x(p, z) + \int dr^3 n \epsilon_C^{revPKZB} \left[1 + d \epsilon_C^{revPKZB} \left(\frac{\tau^W}{\tau} \right)^3 \right] \quad (2.20)$$

Denklemde verilen $\epsilon_x^{unif}(n)$ ifade, düzgün bir elektron gazının parçacık başına düşen değişim enerjisidir ve değeri $-\frac{3}{4\pi} = (3\pi^2 n)^{1/3}$ 'tür. F_x , güçlendirme faktörüdür ve LSD'de 1'e eşittir. Burada $\epsilon_C^{revPKZB}$, parçacık başına revize edilmiş PKZB korelasyon enerjisidir ve d ise ampirik olmayan bir sabittir [23, 24].

2.2. X-Işınımı Kırınımı (XRD)

Bilinmeyen kristal yapıların tespit edilebilmesi için kırınım tekniklerini kullanmak gereklidir. X-ışını kırınımı yöntemi oldukça yaygın kullanılmaktadır. X-ışınları kristal yapılara düşürüldüğünde ışınlar yansıma yaparlar ve saçılırlar. Bu saçılma olayı kırınım olarak adlandırılır. Denklem 2.21'de verilen Bragg Kanunu ile kırınım olayı basitçe formülize edilmiş olur.

$$n\lambda = 2d \sin\phi \quad (2.21)$$

Burada n yansıma katsayısıdır ($n = 1, 2, 3, \dots$).

Kristal yapılar, birim hücre ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) parametreleri ile belirlenirler. Aynı zamanda, atomların konumları, bağ uzunlukları, kristal yüzlerinin indisi ve kristalin mükemmelliği de saptanabilir [1, 25, 26].

2.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi

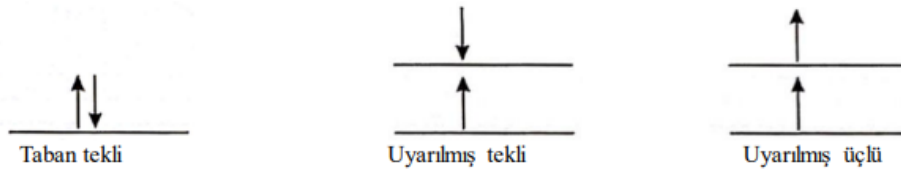
Kızılötesi spektroskopisi, IR bölgesindeki tüm dalga boyundaki elektromanyetik ışınları bir molekül üzerine göndererek soğurulan veya molekülden geçen ışığı inceler. IR spektroskopisinde atomlar arasında oluşan bağların titreşim frekanslarının karşılık geldiği absorpsiyon pikleri oluşturulur. Temel amaç, fonksiyonel grupların belirlenerek analiz edilmesini sağlamaktır. IR spektroskopisinde Fourier dönüşümü (FT) bazı algoritmalar kullanarak bir spektrum elde etmektedir. Bu spektrum her dalga boyuna tek tek bakmadan oldukça kısa bir zamanda oluşturulur. Çünkü prizma veya yarık kullanılmayan bu sistemde duyarlılık değişmeden ayrıntılı bir spektrum elde edilebilir. Her şey göz önüne alındığında ise FT-IR, zamandan tasarruf ve duyarlılık açısından oldukça kullanışlıdır [27, 28].

2.4. Mor Ötesi-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopisi

Organik ve inorganik bileşiklerin analizi için kullanılan UV-Vis spektroskopisi, kantitatif analiz tekniğine dayanmaktadır. Işığın absorpsiyon edilmesi bileşikte elektronik bir geçişe sebep olduğu için UV spektroskopisine elektronik spektroskopi de denir [7]. UV-Vis bölgesinde üç farklı geçiş türü mevcuttur. Bunlardan ilki π , σ ve n orbitalleri arasında olan elektronik geçişlerdir. Organik bir molekülde absorpsiyona sebep olan bağ elektronları (π ve σ orbitallerinde bulunan elektronlar) ve ortaklanmamış elektron çiftleridir (n). Geçiş türünün ikincisi, d ve f orbitalleri arasındaki geçişlerdir. Bu geçişlerde çoğu geçiş metali iyonları, spektrumun mor ötesi ya da görünür bölgesinde absorpsiyon gösterirler. Geçiş metallerinin spektral özellikleri, $3d$ ve $4d$ orbitallerinin farklı enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişlerden kaynaklanır. Son geçiş türü olan yük aktarım geçişleri ise ligand ağırlıklı olan bir yörüngeden metal ağırlıklı yörüngeye elektron geçmesi olayıdır. Bu olayın tam tersi de mümkündür. Geçişler neticesinde atomların ilk ve son durumlardaki yüklerinde değişiklikler meydana gelmektedir [1].

2.5. Floresans (Emisyon) Spektroskopisi

Atomlar ışın demeti yardımıyla uyarıldıklarında temel halden bir üst enerji düzeyine geçerler. Fakat bulundukları üst enerji seviyesinde kalmak istemezler ve geri temel hale dönerler. Üst enerji seviyesinden temel hale dönerken başta absorbe ettikleri ışının tamamını veya bir kısmını yayımlarlar. Elektronun bu geçişine karşılık floresans gözlenir. Floresansı daha iyi anlamak için ise singlet ve triplet enerji seviyelerini bilmek gereklidir. Singlet enerji durumu, moleküldeki tüm elektronların spinlerinin çiftlenmesi ile oluşur. Elektron çiftlerinden birinin uyarılması halinde ise uyarılmış tekli ve uyarılmış üçlü enerji durumları oluşur. Şekil 2.1’de singlet ve triplet elektron çiftleri gösterilmektedir. Uyarılmış singlet durumunda spinlerden biri diğeriyle zıt konumdayken uyarılmış triplet durumunda spinler paraleldir [29, 30].



Şekil 2.1. Singlet ve Triplet elektron çiftleri [30].

Antrasen gibi renksiz moleküller için yayımlanan çeşitli floresans bandlar floresans spektrumunu oluştururlar ve ışımanın frekansı değişse bile aynı spektrumu gözlemleriz. Floresans spektrumu görünür ışığın mavi bölgesini yayımlamaktadır yani antrasen mavi floresans bir madde olacaktır. Farklı bir durum olarak da UV-Vis bölgesi yerine X-ışınları için de ışıma yapılarak floresans olayı gözlemlenebilir. Bu durumda floresans spektrumu X-ışınları bölgesinde gözlenir [31].

2.6. Hirshfeld Yüzeyi (HS)

Bir kristaldeki molekülleri tanımlamak, moleküllerin boyutlarını ölçmek ve şekillerini görselleştirmek için moleküler yüzeyler kullanılmaktadır. Hirshfeld yüzeyi ve bu yüzey etrafında tanımlanan özellikler, moleküler arası etkileşimleri anlamak için molekülün tamamına yönelik bir yaklaşımı sergiler. Hirshfeld yüzey analizi, kristal alanının pürüzsüz, üst üste binmeyen ve birbirine kenetlenen moleküler hacimlere bölmenin yeni bir yolu olarak tesadüfen keşfedilmesiyle başlamıştır. Kristal yapıdaki tüm hidrojen atomlarının, çözücü moleküllerin yerleri ve kimlikleri veya mevcut herhangi bir düzensizliğin belirlenerek düzensiz grupların bilgilerinin dahil edilmesi, iyi analiz yapabilme açısından oldukça önemlidir. Çünkü moleküllerin konumlarından kaynaklı

hatalar veya ihmal etmeler sonuçlarda yanlışlıklara sebep olmaktadır. Ek olarak moleküler arası etkileşime ve atomun yapısına göre Hirshfeld yüzeyindeki özellikler de değişebilmektedir.

HS tabanlı araçlar, kristal yapının tahmininde, moleküler arası etkileşimin analizinde ve çok boyutlu moleküler yapılar oluşturmak için kullanılırlar. Bu yöntem, kristal paketlemedeki eğilimler hakkında bilgi edinmenin bir yoludur. Hirshfeld yüzeyleri, bir kristal yapıyı bütünüyle görselleştirmek için kullanılır. Özellikle insan zihninin renkleri kullanarak görsel örüntüyü algılama kapasitelerinin yüksek olması bu yöntemin gelişmesine katkı sağlamıştır. HS, bir kristaldeki moleküler arası yakın temasların üç boyutlu bir görselini sunar. Aynı zamanda HS, kristallerdeki moleküler arası etkileşimlerin iki boyutlu olarak bir parmak izi grafiğini oluşturmak için kullanılır. Bu iki boyutlu (2D) parmak izi grafikleri Hirshfeld yüzeyinden, yüzeyde bulunan d_e ve d_i çiftinin bir fonksiyonu olarak bulunur. Yani 2D grafiklerinde bulunan her bir nokta d_e ve d_i 'nin aralarında bulunan mesafeden oluşan bir işlemi ifade eder ve bu noktalar oransal olarak maviden yeşile ve kırmızıya doğru bir renk geçişine sahip olur. Büyük atomlar arasında bulunan yakın temasların (kontaklar) üstünde çok durulmaz. Bu durumu giderebilmek için normalleştirilmiş bir temas mesafesi (d_{norm}) denklem 2.22'de tanımlanabilir.

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}} \quad (2.22)$$

Burada d_e , yüzeyin dışındaki en yakın çekirdeğe olan mesafedir ve d_i ise, yüzeyin içindeki en yakın çekirdeğe olan mesafedir. r^{vdW} ile belirtilen yüzeyin içindeki veya dışındaki atomun van der Waals (vdW) yarıçapıdır [32-36].



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Fiziksel Ekipmanlar

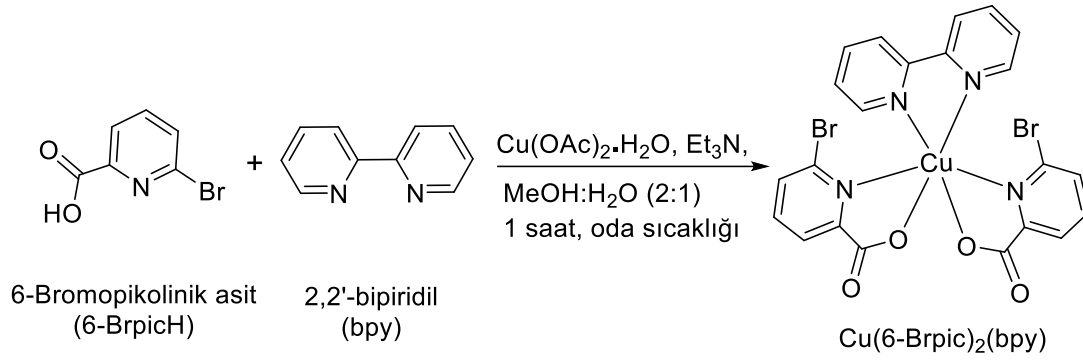
Cu(II) kompleksinin sentezinde kullanılan malzemeler, Sigma-Aldrich markalı 6-Bromopikolinik asit (6-BrpicH), 2,2'-bipiridil (bpy) ve bakır(II) asetat hidrat ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)'tır.

Cu(II) kompleksi için FT-IR spektrumu Perkin Elmer UATR-TWO FT-IR spektrofotometresi ile yapılmış ve $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında spektrumlar kaydedilmiştir. UV-Vis elektronik absorpsiyon spektrumları, 1 cm^2 bir kuartz hücreye sahip etanol çözücündeki HITACHI U-2900 UV-Vis spektrofotometresi ile $200\text{-}800\text{ nm}$ aralığında kaydedilmiştir. Floresans emisyon spektrumları ($\lambda_{\text{uyarma}} = 225\text{ nm}$) için etanol çözücünde Hitachi F-7000 Floresans spektrofotometresi kullanılmıştır. Kırılma indisinin hesaplanabilmesi için SOIF optik refraktometresi kullanılmıştır.

Cu(II) kompleksinin tek kristallerinin belirlenebilmesi için X-ışınımı kırınım cihazı olan Stoe IPDS II difaktrometresi kullanılarak kompleksin kristal yapısı bulunmuştur.

3.2. 6-Bromopikolinik Asit (6-BrpicH) ve 2,2'-Bipiridil (bpy) ile Cu(II) Kompleksinin Sentezi

15 mL metanol/su karışımında ($2:1$ oranında) 1 mmol ligand (6-BrpicH ve bpy) ve metal tuzu ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) alınarak çözüldü. Bu kompleks çözeltiye 1 mmol trietilamin (Et_3N) ilave edilerek oda sıcaklığında 1 saat boyunca karıştırıldı. Yaklaşık 10 gün sonra yeterli büyüklükte prizma şeklinde mavi kristal yapılar elde edildi. Kompleksin sentez şeması Şekil 3.1'de gösterilmektedir [37].



Şekil 3.1. Cu(II) kompleksinin sentezi [37].

3.3. Hesaplama Yöntemi

Cu(II) kompleksinin yapı-özellik ilişkisini belirlemek için GAUSSIAN 16 Revision C.01 ve GaussView 6 programları kullanılmıştır. Gaussian programı yarı-deneysel, moleküler mekanik ve DFT gibi yöntemlerin yanı sıra fazlaca teori ve temel set seçeneğini içinde barındıran bir moleküler modelleme programıdır [38, 39]. DFT yöntemleri olan HCTH, M06L, B3LYP, TPSSSTPSS ve CAM-B3LYP metotları [18, 20-22, 40, 41] ile 6-311++G(d,p) [42] ve LanL2DZ temel setleri [43], sentezlenen kompleksin kararlı yapılarını ve titreşim frekanslarını belirlemek için kullanılmıştır. Cu(II) kompleksinin elektronik (UV-Vis) soğurma dalga boyu (λ_{abs}) veya osilatör şiddet değerlerinin (f) hesaplanabilmesi için TD-DFT ile etanol çözücünde CPCM (iletken benzeri kutuplanabilirlik süreklilik modeli) kullanılmıştır [44]. Elektronik geçişlerden sorumlu olan sınır moleküler orbitaller (FMO) SWizard programı [45] kullanılarak ve atom gruplarının bu orbitallerdeki yüzde katkıları Chemissian programı [46] kullanılarak tanımlanmıştır. Kompleksin doğal bağ orbitali (NBO) [47] ve Hirshfeld yüzey analizleri [34, 36] yapılarak moleküller arası etkileşimleri, olası hidrojen bağları ve koordinasyon çevresi belirlenmiştir. Ek olarak sentezlenen metal kompleksin doğrusal ve doğrusal olmayan optik parametreleri gaz fazında ve etanol çözücünde DFT/HCTH, M06L, B3LYP, TPSSSTPSS ve CAM-B3LYP seviyeleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Cu (II) kompleksinin, toplam elektrik dipol momenti (μ), kırılma indisi (n), statik/dinamik izotropik ve anizotropik doğrusal optik parametreler ($\langle \alpha(0;0) \rangle / \langle \alpha(-\omega; \omega) \rangle$ ve $\Delta \alpha(0;0) / \Delta \alpha(-\omega; \omega)$), statik/dinamik birinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik ($\langle \beta(0;0,0) \rangle$), elektro-optik Pockels etkisi için $\langle \beta(-\omega; \omega, 0) \rangle$ ve ikinci harmonik üretimi için $\langle \beta(-2\omega; \omega, \omega) \rangle$, statik/dinamik ikinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik ($\langle \gamma(0;0,0) \rangle$), kuadratik elektro-optik Kerr etkisi için $\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$

ve DC elektrik-alan kaynaklı ikinci harmonik üretim için $\langle \gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0) \rangle$ denklemleri yardımıyla hesaplanmıştır.

Ortalama izotropik ve anizotropik kutuplanabilirlik ($\bar{\alpha}$ ve $\Delta\alpha$) parametreleri, denklem 3.1 ve denklem 3.2 ile elde edilmiştir.

$$\bar{\alpha} = \frac{(a_{xx} + a_{yy} + a_{zz})}{3} \quad (3.1)$$

$$\Delta\alpha = \left\{ \frac{1}{2} \left[(a_{xx} - a_{yy})^2 + (a_{yy} - a_{zz})^2 + (a_{zz} - a_{xx})^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3.2)$$

Burada a_{xx} , a_{yy} , a_{zz} , $\bar{\alpha}$ ve $\Delta\alpha$ 'nın kartezyen bileşenleridir [48-53].

1 atomik birim (a. u.) = $0,1482 \times 10^{-24}$ esu olarak alınır.

Gaz fazında ve etanol çözücündeki ortalama kutuplanabilirlik ($\bar{\alpha}$) değerleri Lorentz-Lorenz eşitliğine dayanan denklem 3.3 ile elde edilmiştir [54].

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} = \frac{D\bar{\alpha}}{V} \quad (3.3)$$

Burada kırılma indisi (n), molar hacim (V) ve D ise Avagadro sayısına bağlı bir çarpandır. Kırılma indisinin değeri, D çarpanı $2,523564179 \times 10^{24}$, V'yi cm^3 cinsinden ve $\bar{\alpha}$ ($\times 10^{-24}$) cm^3 cinsinde alınarak boyutsuz olarak hesaplanabilir.

Cu (II) kompleksi için Lorentz yaklaşımına dayalı doğrusal optik alınganlık ($\chi^{(1)}$), denklem 3.4'te verilmiştir.

$$\chi^{(1)} = Nf\bar{\alpha} \quad (3.4)$$

Burada düzeltme faktörü (f) $f = (n^2 + 2)/3$ olarak hesaplanır. N, birim cm^3 başına molekül sayısıdır.

Üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik alınganlık ($\chi^{(3)}$), γ parametresi ile ilişkilendirilerek denklem 3.5'te verilmektedir [54].

$$\chi^{(3)} = Nf^4\gamma \quad (3.5)$$

Birinci ve ikinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik (β ve γ) parametrelerinin elde edilmesi için denklem 3.6 ve denklem 3.7 kullanılmıştır [48-53].

$$\beta = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{\frac{1}{2}} \quad (3.6)$$

Burada β 'nın kartezyen bileşenleri $\beta(0;0,0)$ için; $\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{yxy} + \beta_{zxx}$, $\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{zyz} + \beta_{xxy}$, $\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{yyz} + \beta_{xxz}$, $\beta(-\omega;\omega,0)$ için; $\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{yyx} + \beta_{zzx}$, $\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{zzy} + \beta_{yxx}$, $\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zyy} + \beta_{zxx}$, $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$ için; $\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}$, $\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{xyx}$, $\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xzx} + \beta_{yzy}$. β 'nın 1 a.u. değeri $8,6393 \times 10^{-33}$ esu ile çarpılarak bulunur.

$$\langle \gamma \geq \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})] \quad (3.7)$$

Denklem 3.7'de simetri ilişkileri $\gamma_{xxyy} = \gamma_{yyxx} = \gamma_{xyyx} = \gamma_{yxyx}$ şeklindedir.

$\gamma_{xyyx} = \gamma_{yxyx} = \gamma_{yxyx} \neq \gamma_{xxyy} \neq \gamma_{yyxx}$ simetri ilişkileri dikkate alınarak elektro-optik Kerr etkisi için frekansa bağlı ikinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik ($\langle \gamma(-\omega; \omega; 0; 0) \rangle$) denklem 3.8 kullanılarak elde edilmiştir.

$$\begin{aligned} \langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle = & \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz}] + \frac{1}{15} [\gamma_{xxyy} + 4\gamma_{yxyx} + \gamma_{yyxx}] \\ & + \frac{1}{15} [\gamma_{xxzz} + 4\gamma_{zxxz} + \gamma_{zzxx}] + \frac{1}{15} [\gamma_{yyzz} + 4\gamma_{zyzy} + \gamma_{zzyy}] \end{aligned} \quad (3.8)$$

Aynı şekilde $\gamma_{xxyy} = \gamma_{xyyx} \neq \gamma_{xyyx}$ simetri ilişkileri dikkate alınarak DC elektrik-alan kaynaklı frekansa bağlı ikinci dereceden kutuplanabilirlik ($\langle \gamma(-2\omega; \omega; 0; 0) \rangle$) denklem 3.9 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\begin{aligned} \langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle = & \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz}] + \frac{1}{15} [2\gamma_{xyxy} + \gamma_{xyyx} + 2\gamma_{yyxx} + \gamma_{yxyx}] \\ & + \frac{1}{15} [2\gamma_{xzzz} + \gamma_{xzzx} + 2\gamma_{zzxx} + \gamma_{zzxz}] \\ & + \frac{1}{15} [2\gamma_{yzyz} + \gamma_{yzyy} + 2\gamma_{zzyy} + \gamma_{zyyz}] \end{aligned} \quad (3.9)$$

Cu (II) kompleksinin HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital) ve LUMO (en düşük boş moleküler orbital) enerji değerleri, denklem 3.10'da verilen kimyasal sertlik (η), denklem 3.11'de verilen kimyasal yumuşaklık (S), denklem 3.12'de verilen kimyasal potansiyelin (μ) negatifi olarak gösterilen elektronegatiflik (χ), denklem 3.13'te verilen elektrofiliklik indeksi (ω) ve denklem 3.14'te verilen nükleofiliklik indeksi (φ) kullanılarak hesaplanmıştır [54-56].

$$\eta = \frac{(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})}{2} \quad (3.10)$$

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (3.11)$$

$$\chi = -\frac{(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})}{2} \quad (3.12)$$

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (3.13)$$

$$\varphi = \frac{1}{\omega} \quad (3.14)$$

Kompleks üzerinden elde edilen DFT ve deneysel verilerin karşılaştırılması için doğrusal korelasyon katsayıları (R^2), genel ortalama yüzde sapması (%MPD), yapısal ve titreşimsel parametreler için ortalama mutlak sapma (MAD), optimum ölçeklendirme faktörü (λ) ve titreşim frekansları için kök ortalama kare (RMS) sapması denklemleri ile hesaplanmıştır [57-63].

$$\text{MAD} = \frac{\sum_{i=1}^n |\delta_i^{\text{teorik}} - \delta_i^{\text{deneysel}}|}{n} \quad (3.15)$$

Burada δ^{teorik} ve δ^{deneysel} , belirli bir parametre için teorik ve deneysel verilerdir. Toplam deneysel ve teorik veriler n ile gösterilmektedir. Genel ortalama yüzde sapması (%MPD), denklem 3.16'da verilmektedir.

$$\% \text{MPD} = \frac{\sum_{i=1}^n (|\delta_i^{\text{teorik}} - \delta_i^{\text{deneysel}}| / \delta_i^{\text{deneysel}})}{n} \times 100 \quad (3.16)$$

Optimum ölçeklendirme faktörü (λ), denklem 3.17'de gösterilmektedir.

$$\lambda = \frac{\sum_{i=1}^n (v_i^{\text{teorik}} \times v_i^{\text{deneysel}})}{\sum_{i=1}^n (v_i^{\text{teorik}})^2} \quad (3.17)$$

burada v^{teorik} ve v^{deneysel} , belirli bir parametre için teorik ve deneysel verilerdir. Kök ortalama kare (RMS) sapması denklem 3.18'de verilmektedir.

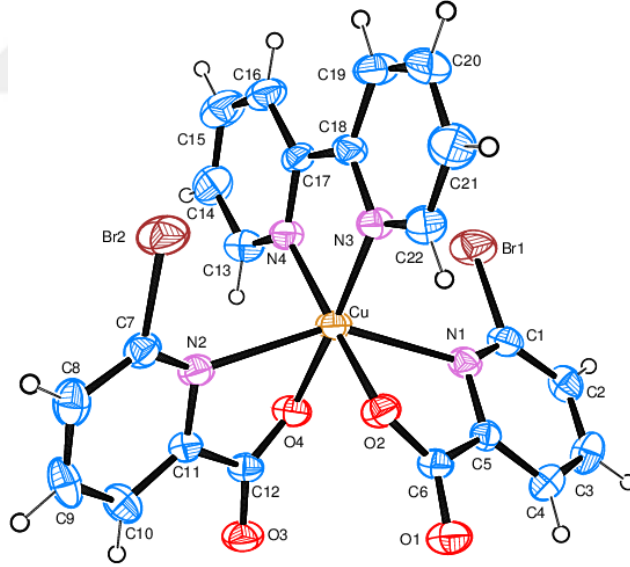
$$\text{RMS} = \left(\sum_{i=1}^n (\lambda v_i^{\text{teorik}} - v_i^{\text{deneysel}})^2 / n \right)^{1/2} \quad (3.18)$$



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. [Cu(6-Brpic)₂(bpy)] Kompleksinin Yapısal Analizi

[Cu(6-Brpic)₂(bpy)] kompleksi için kristal veri ve yapı parametreleri Tablo 4.1’de verilmektedir. Kompleksin Pca₂₁ uzay grubunda olduğu ve ortorombik kristal (kristalin yükseklik, genişlik ve uzunluk gibi boyutlarının birbirinden farklı değerlerde olup aralarındaki açıların 90° olduğu kristal kafes türüdür.) yapısına sahip olduğu görülmektedir. Cu(II) kompleksi iki bidentat (iki dişli ligand) 6-Brpic ve bir bidentat bpy ligandı tarafından koordine edilen merkezi Cu(II) iyonundan oluşmaktadır. Cu(II) kompleksinin %50 olasılıklı termal elipsoidlerle çizilmiş tek kristal yapısı Şekil 4.1’de gösterilmektedir. Şekil 4.1’den görülebileceği üzere, Cu(II) merkez metal iyonunun bpy’nin iki N atomu ve 6-Brpic ligandının N, O atomları ile üç adet beş üyeli şelat halkası oluşmuştur.

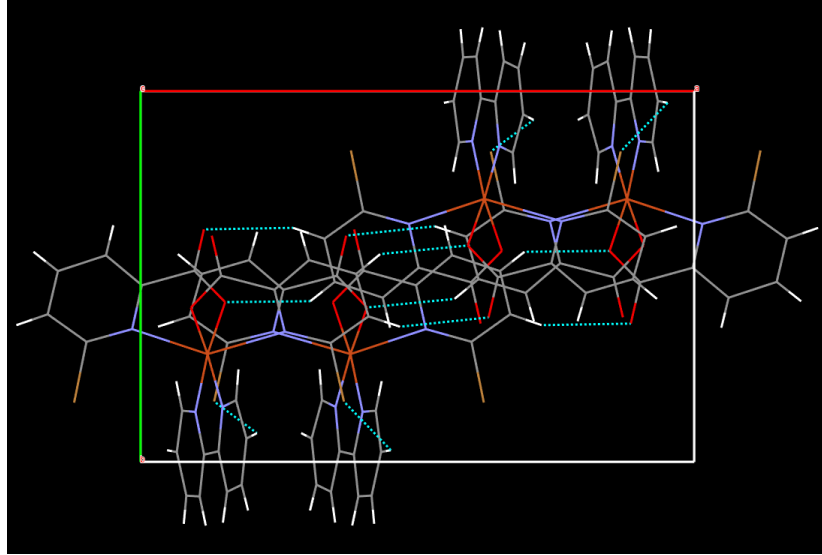


Şekil 4.1. Termal elipsoidler, [Cu(6-Brpic)₂(bpy)]'nin 296 K'de %50 olasılık seviyesinde çizilmiş tek kristal yapısı.

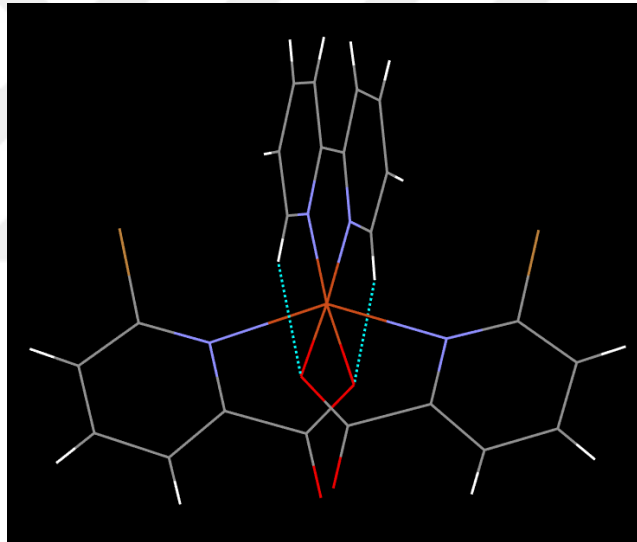
Tablo 4.1. Cu(II) kompleksi için kristal veri ve yapı düzeltme parametreleri.

CCDC	2256808
Kimyasal Formül	C ₂₂ H ₁₄ Br ₂ CuN ₄ O ₄
Formül Ağırlığı	621,73
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	Pca2 ₁
Sıcaklık	296
Radyasyon Tipi	Mo K α
Dalgaboyu (Å)	0,71073
Kristal Boyutları (mm)	0,46x0,35x0,25
a (Å)	15,4456 (7)
b (Å)	10,3567 (6)
c (Å)	14,0939 (6)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å ³)	2254,54 (19)
Z	4
F(000)	1220
Yoğunluk (g cm ⁻³)	1,832
μ (mm ⁻¹)	4,55
θ Aralığı (°)	2,6–33,7
Ölçülen Yansımalar	53574
Bağımsız Yansımalar	8494
R _{int}	0,107
S	1,11
R[F ² > 2 σ (F ²)], wR(F ²)	0,070, 0,135
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ ⁻³)	0,68 –0,78

Şekil 4.2’de Cu(II) kompleksinin kristal paketlemesinde etkili olan moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri gösterilmektedir. Aynı şekilde kompleksin molekül içi hidrojen bağı etkileşimleri ise Şekil 4.3’de verilmektedir.

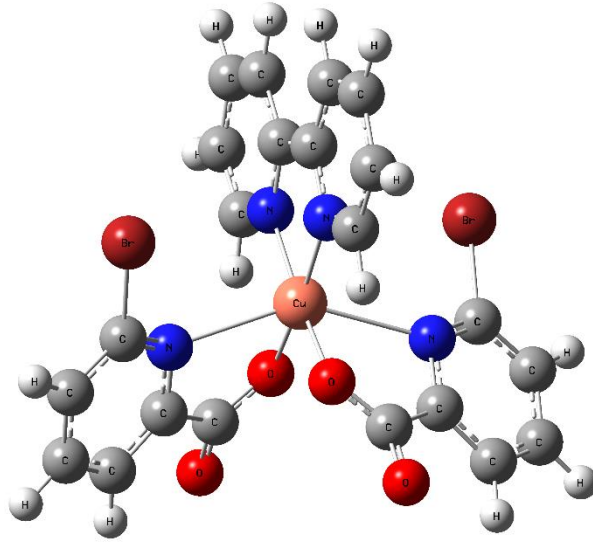


Şekil 4.2. Cu(II) kompleksinin kristal paketleme yapısının c eksenı boyunca perspektif görünümü, moleküller arası hidrojen bağı etkileşimlerini göstermektedir (C-H...O ve C-H...Br noktalı çizgilerle gösterilmiştir).



Şekil 4.3. Cu(II) kompleksinin c eksenı boyunca molekül içi hidrojen bağı etkileşimleri (C-H...O noktalı çizgilerle gösterilmiştir).

Yapılan bu çalışmanın içerisinde farklı özelliklere sahip DFT metotlarının bağ açısı, bağ uzunlukları gibi yönlerden karşılaştırılması sunulmaktadır. Cu(II) kompleksinin gaz fazında DFT/TPSSTPSS/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen yapısı Şekil 4.4’de gösterilmektedir.



Şekil 4.4. Gaz fazında TPSSTPSS/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen optimize $[Cu(6-Brpic)_2(bpy)]$ kompleks yapısı.

Kompleksin bağ uzunluklarının ve açılarının XRD yöntemi ve farklı DFT metotları için karşılaştırıldığı değerler Tablo 4.2’de verilmektedir. Cu(II) merkezi metal iyonunun ve ligandların N atomları ile arasındaki Cu-N4/Cu-N3 bağ uzunlukları sırasıyla 2,023(7)/2,027(7), Cu-N1/Cu-N2 bağ uzunlukları ise sırasıyla 2,436(6)/2,482(6) Å olarak ölçülmüştür. Bu bağ uzunlukları farklı DFT metotları için sırasıyla 2,0368-2,0854 ve 2,4253-2,7094 Å aralığında elde edilmiştir. Bu çalışmada sunulan altı koordinatlı ve karışık ligandlı Cu(II) kompleksinin Cu-N1 ve Cu-N2 bağ uzunluklarının, Kukovec ve ark. tarafından elde edilen beş koordinatlı bakır(II) kompleksindeki bağ uzunluğundan daha yüksek olduğu görülmüştür [5]. Bir başka çalışmada, aynı koordinasyon geometrisine sahip $\{[Ru(L_3)(bpy)_2](PF_6)\}$ için Cu-N4 ve Cu-N3 (bpy N atomları) bağ uzunlukları 2,058(3)/2,070(3) Å olarak bulunmuş ve bu çalışma ile arasında çok küçük bir fark olduğu gözlenmiştir [8]. 6-Brpic ve bpy’ye ait O4-Cu-N1/O4-Cu-N2/N4-Cu-N3 için bağ açıları sırasıyla 84,4(2)/74,4(2)/80,3(3)° olarak ölçülmüştür. Bu bağ açıları için DFT değerleri ise 83,2-70,9/85,8-75,7/77,9-79,5° aralığında elde edilmiştir. Kukovec ve ark tarafından sentezlenen bakır(II) ve diğer bir çalışma olan $\{[Ru(L_3)(bpy)_2](PF_6)\}$ kompleksi için N1-Cu1-O1 ve N5-Ru1-O1 (6-Brpic için) bağ açıları 81,4(1) ve 79,83(10)° olarak ölçülmüştür. Özetle, farklı koordinasyon geometrisine sahip Cu(II) ve benzer koordinasyon geometrisine sahip Ru(II) kompleksleri için benzer açılarda oldukça yakın değerler elde edilmiştir [5, 8].

Tablo 4.2. Cu(II) kompleksi için deneysel ve teorik geometrik parametrelerin ve R^2 değerlerinin karşılaştırılması.

Parametreler	XRD	HCTH	M06L	TPSSTPSS	B3LYP	CAM-B3LYP
Bağ uzunluğu (Å)						
Cu–O4	1,972 (6)	1,980	1,977	1,965	1,950	1,936
Cu–O2	1,974 (6)	1,980	1,976	1,965	1,950	1,935
Cu–N4	2,023 (7)	2,085	2,051	2,037	2,063	2,042
Cu–N3	2,027 (7)	2,085	2,051	2,037	2,063	2,042
Cu–N1	2,436 (6)	2,708	2,425	2,499	2,573	2,512
Cu–N2	2,482 (6)	2,709	2,425	2,497	2,574	2,512
Br1–C1	1,901 (8)	1,929	1,920	1,940	1,937	1,917
Br2–C7	1,922 (8)	1,929	1,920	1,940	1,937	1,917
O1–C6	1,242 (10)	1,229	1,225	1,235	1,224	1,218
O2–C6	1,273 (10)	1,289	1,289	1,301	1,291	1,284
C12–O3	1,220 (9)	1,229	1,225	1,235	1,224	1,218
O4–C12	1,272 (10)	1,289	1,289	1,301	1,291	1,284
N1–C1	1,324 (10)	1,312	1,315	1,321	1,314	1,311
C5–N1	1,358 (9)	1,344	1,345	1,355	1,346	1,338
N2–C7	1,323 (10)	1,312	1,315	1,321	1,314	1,311
N2–C11	1,348 (9)	1,344	1,345	1,355	1,346	1,338
N3–C22	1,338 (12)	1,334	1,333	1,343	1,335	1,329
N3–C18	1,341 (12)	1,347	1,347	1,356	1,347	1,339
N4–C13	1,333 (13)	1,334	1,333	1,343	1,335	1,330
C17–N4	1,347 (12)	1,347	1,347	1,356	1,347	1,339
R²		0,9894	0,9980	0,9984	0,9958	0,9973
Bağ açıları (°)						
O4–Cu–O2	91,3 (2)	96,1	96,4	96,2	98,0	97,8
O4–Cu–N4	94,3 (3)	93,1	92,4	92,2	91,7	91,6
O4–Cu–N3	174,5 (3)	170,6	171,1	171,6	170,2	170,5
O4–Cu–N2	74,4 (2)	70,9	75,7	75,1	73,6	74,6
O4–Cu–N1	84,4 (2)	85,8	83,6	83,2	85,1	84,9
O2–Cu–N1	75,1 (2)	70,9	75,7	75,0	73,7	74,6
N4–Cu–N3	80,3 (3)	77,9	78,8	79,5	78,6	79,1
R²		0,9896	0,9940	0,9946	0,9892	0,9907
Düzlem açıları (°)						
Cu–O4–C12–O3	–148,4 (9)	–174,8	–172,3	–171,8	–171,4	–171,0
Cu–O2–C6–O1	–154,0 (8)	–174,8	–172,1	–171,8	–171,4	–170,9
Cu–O4–C12–C11	31,4 (10)	6,9	9,4	10,2	10,6	11,0
Cu–O2–C6–C5	25,8 (10)	6,9	9,5	10,2	10,6	11,1
Cu–N1–C1–Br1	15,9 (11)	36,1	33,6	32,6	30,9	29,9
Cu–N2–C7–Br2	17,4 (11)	35,9	33,4	32,6	31,0	29,9

Cu(II) kompleksinin koordinasyon geometrisi Şekil 4.1 ve Tablo 4.2’ye göre bozuk oktahedral yapıdadır.

Teorik ve deneysel olarak elde edilen parametrelerin arasındaki uyum düzeyini ve başarısını ölçmede doğrusal korelasyon katsayısı (R^2) kullanılmıştır. Bağ uzunlukları ve bağ açıları için R^2 değerleri, Tablo 4.2’de gösterilmektedir. Bağ uzunlukları için R^2 değeri, 0,9894 ile 0,9984 arasında değişirken bağ açıları için R^2 değeri, 0,9896 ile 0,9946 arasında değişmektedir. Bağ uzunlukları için deneysel verilerle en uyumlu sonuç M06L ve TPSSTPSS yöntemlerinden elde edilirken daha düşük sonuç HCTH

metodundan elde edilmiştir. Bağ açıları için ise aynı şekilde en iyi sonuçlar TPSTPSS ile elde edilirken daha düşük sonuç B3LYP yönteminde hesaplanmıştır. Seçilen DFT metotlarında bağ uzunlukları ve bağ açıları için R^2 değerleri HCTH<B3LYP<CAM-B3LYP<M06L<TPSSTPSS ve B3LYP<HCTH<CAM-B3LYP<M06L<TPSSTPSS olarak sıralanabilir. Böylelikle R^2 değerleri için en iyi sonuçlar M06L ve TPSSTPSS tarafından elde edilmiştir.

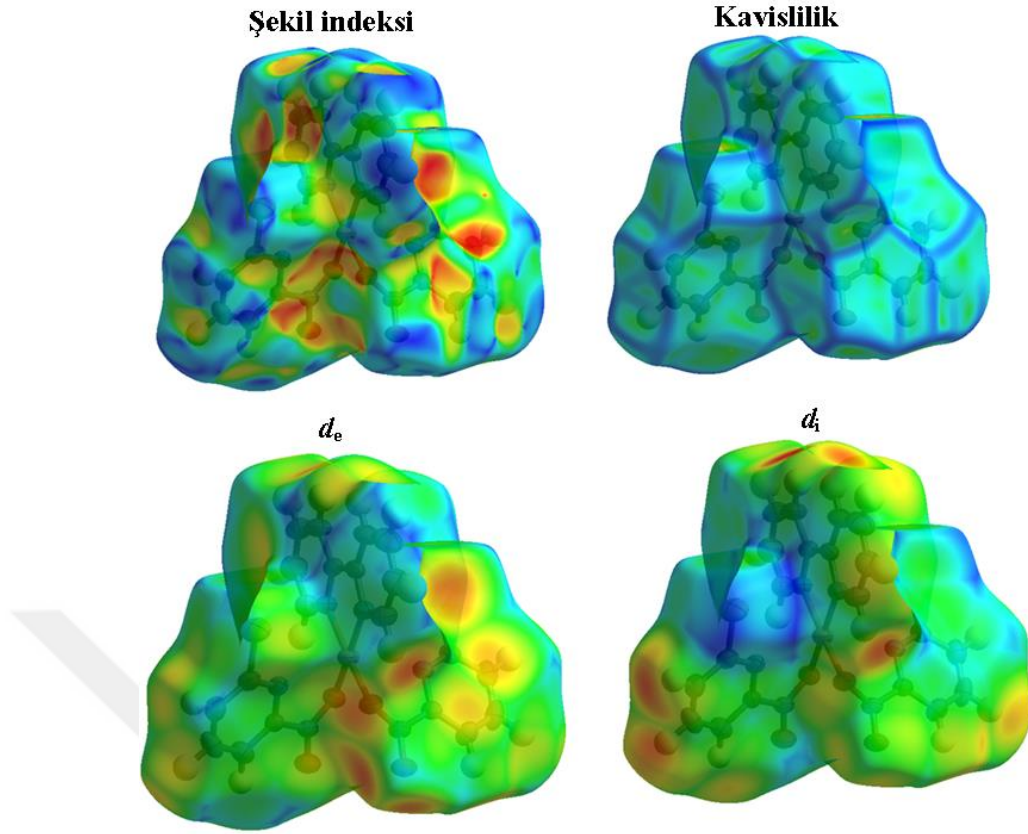
Cu(II) kompleksinde moleküller arası hidrojen bağlarına ait (C-H...O ve C-H...Br) bağ uzunlukları ve simetri kodları Tablo 4.3'te verilmiştir. Ek olarak, sentezlenen Cu(II) kompleksi için molekül içi hidrojen bağı etkileşimleri (C13-H13...O4 ve C22-H22...O2) 6-Brpic ligandının O atomları ve bpy ligandının C-H bağı arasında ortaya çıkmıştır (bkz. Şekil 4.3 ve Tablo 4.3). Molekül içi hidrojen bağı etkileşimlerinin bağ uzunluğu ve açıları sırasıyla H13...O4 için 2,54 Å ve C13-H13...O4 için 117° ve H22...O2 için 2,55 Å ve C22-H22...O2 için 116° olarak verilmektedir.

Tablo 4.3. Cu(II) kompleksinde gözlenen Hidrojen bağı etkileşimleri (Å, °).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Simetri kodları
C2-H2...O1 ⁱ	0,93	2,58	3,426(10)	152	(i) $x-1/2, -y+1, z$
C21-H21...Br2 ⁱⁱ	0,93	3,12	3,863(12)	139	(ii) $-x+3/2, y, z+1/2$
C8-H8...O3 ⁱⁱⁱ	0,93	2,59	3,420(11)	149	(iii) $x+1/2, -y+1$
C13-H13...O4	0,93	2,54	3,075(11)	117	
C16-H16...O3 ^{iv}	0,93	2,59	3,201(11)	124	(iv) $x, y-1, z$
C22-H22...O2	0,93	2,55	3,072(11)	116	
C19-H19...O1 ^{iv}	0,93	2,31	3,107(12)	143	(iv) $x, y-1, z$

4.2. Cu(II) Kompleksinin Hirshfeld Yüzey ve NBO Analizleri

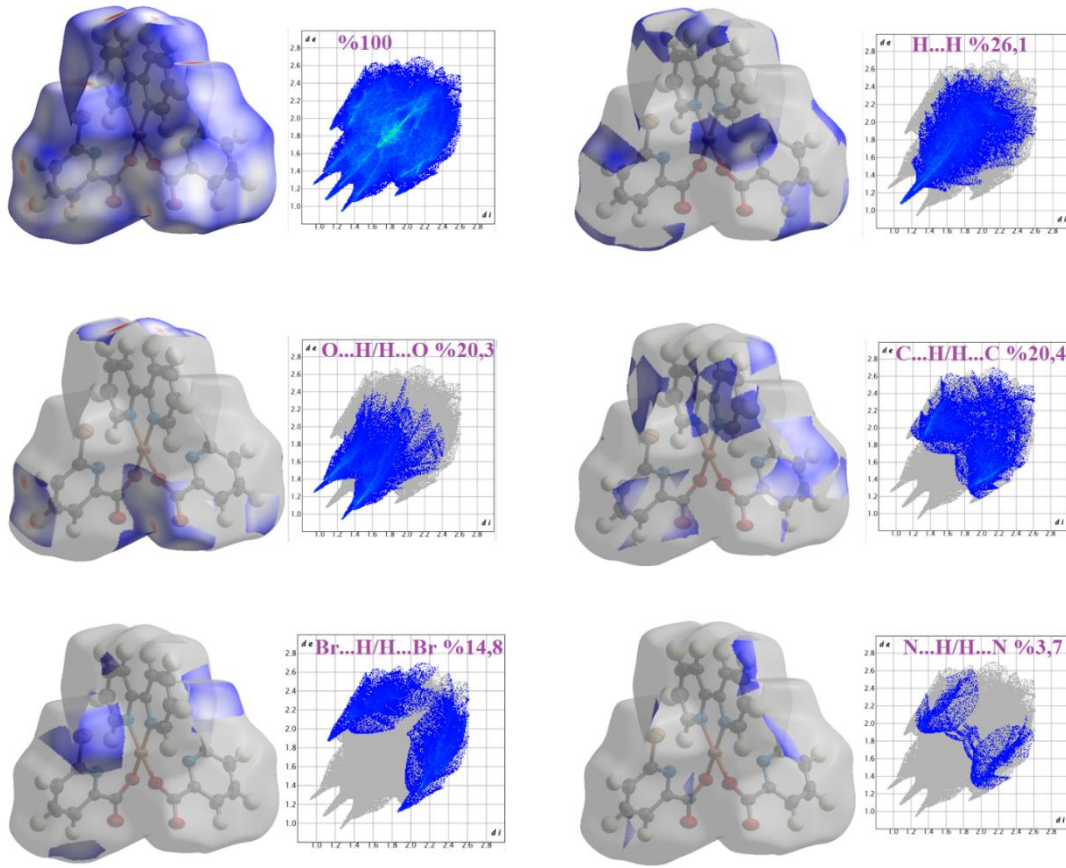
Şekil 4.5'te Cu(II) kompleksinin Hirshfeld yüzey haritalandırılması verilmektedir. Şekilden de görülebileceği üzere, kırmızı renkli içbükey eğrilik bölgeleri oyuk olarak görülürken mavi renkli C-H donör bölgeleri eşit büyüklükte ve zıt işaretli şekil indekslerine sahiptir. Şekil indeksi haritaları, moleküler yüzeyin birbiriyle temas ettiği yerlerde kırmızı ile tamamlayıcı oyukları ve mavi ile de tümsekleri tanımlar. Koyu mavi çizgilerle ayrılmış bölgelerde bulunan yeşil renkler ise daha düz bölgeleri ifade eder [33, 34, 36, 64].



Şekil 4.5. Cu(II) kompleksi için şekil indeksi, eğrilik, d_e ve d_i üzerinden haritalanan Hirshfeld yüzeyinin temsilleri.

Kompleks yüzeyindeki d_e ve d_i kombinasyonu sıklığı hakkında bilgi veren 2D parmak izi grafikleri Şekil 4.6’da verilmiştir. Bu grafikler komplekste hangi etkileşimlerin var olduğunu gösterirken etkileşimlere karşılık gelen yüzeylerin alanını da vermektedir. Şekil 4.6’ya göre, Cu(II) kompleks kristalin %26,1’lik $H \cdots H$ temaslarının parmak izi grafiğinde ($d_e = d_i \cong 1,15 \text{ Å}$) karakteristik bir sivri uç gözlenmiştir. $C - H \cdots O$ hidrojen bağı etkileşimlerine ait %20,3’lük $O \cdots H/H \cdots O$ temasları iki keskin simetrik sivri uç olarak ölçülmüştür. Kompleksteki bu etkileşimler 6-Brpic ligandının O atomları ile bpy’nin $C - H$ bağı arasında ortaya çıkmıştır. Benzer şekilde %14,8’lik katkısıyla $C - H \cdots Br$ hidrojen bağı etkileşimi olarak $Br \cdots H/H \cdots Br$ temasları iki simetrik sivri uç olarak gözlenmiştir. $C - H \cdots \pi$ etkileşimleri olarak $C \cdots H/H \cdots C$ temasları %20,4’lük katkısı ile Şekil 4.6’da eklenmiştir.

Parmak izi grafiklerinde, her grafiğin sol alt tarafındaki bir çift keskin sivri uç hidrojen bağı etkileşimlerini göstermektedir. Burada $d_e > d_i$ olan durumlarda üst sivri uç hidrojen bağı donörüne karşılık gelir. Tam tersi $d_e < d_i$ olan durumlarda ise alt sivri uç hidrojen bağı alıcısına karşılık gelmektedir.



Şekil 4.6. Cu(II) kompleksi için 2D parmak izi grafikleri: d_{norm} yüzeyleri (sol), tüm Hirshfeld yüzeyleri yüzde katkılarını gösteren $\text{H} \cdots \text{H}$, $\text{O} \cdots \text{H}/\text{H} \cdots \text{O}$, $\text{C} \cdots \text{H}/\text{H} \cdots \text{C}$, $\text{Br} \cdots \text{H}/\text{H} \cdots \text{Br}$, $\text{N} \cdots \text{H}/\text{H} \cdots \text{N}$ (sağ) yüzeyleri etkileşimleri.

Cu(II) kompleksi için koordinasyon ortamını ve moleküller arası etkileşimlerin belirlenmesinde farklı DFT seviyeleri kullanılarak doğal bağ orbitali (NBO) analizi kullanılmıştır. NBO analizi yardımıyla dolu ve boş orbitaller arasında varsa dengeleyici etkileşimler hakkında çıkarım yapılabilir [47]. Yük transferleri veya konjuge etkileşimleri incelemek için kullanılan hiperkonjugatif etkileşim enerjisi ($E^{(2)}$), ikinci dereceden pertürbasyon yaklaşımı kullanılarak hesaplanmıştır [65, 66]. Burada $E^{(2)}$ değeri ne kadar artarsa, elektron verici-alıcı arasındaki etkileşimi de o derece etkileyecektir. Yani elektron vericilerinden alıcılara elektron verme eğilimi daha çok olmaktadır. Tablo 4.4’de, N,O atomlarının n orbitalleri ile Cu(II) iyonunun n^* orbitalleri arasında olan $n \rightarrow n^*$ etkileşimlerinin farklı DFT seviyelerindeki $E^{(2)}$ değerleri gösterilmektedir. Bu enerji değerleri, HCTH seviyesinde 3,03-16,39 kcal/mol, M06L seviyesinde 0,05-16,56 kcal/mol, TPSS/TPSS seviyesinde 0,04-17,70 kcal/mol, B3LYP seviyesinde 0,05-17,46 kcal/mol ve CAM-B3LYP seviyesinde 0,06-20,41 kcal/mol aralığında bulunmuştur. Elde edilen sonuçların, daha önce farklı DFT

seviyelerinde rapor edilen pikolat ve türevlerinin benzer etkileşimleriyle uyumlu olduğu görülmektedir [4, 9, 67, 68]. CAM-B3LYP yönteminde 0,84798e doğal yükünde hesaplanan Cu(II) iyonu için elektronik konfigürasyon sırasıyla çekirdek elektronu (8,99860), valans elektronu (4,63713) ve Rydberg elektronu (0,01629) ile [ekirdek]4s^(0.14)3d^(4.28)4p^(0.21)4d^(0.01) olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlardan, doğal yükün serbest yük iyonundan (+2) daha az olması nedeniyle Cu(II) iyonundan 6-Brpic ve bpy ligandlarına bir yük geçişi olacağı sylenabilir.

Tablo 4.4. Cu(II) kompleksi için Fock matrisinin NBO bazında ikinci dereceden pertürbasyon teorisi analizi.

Donör (i)	Akseptör (j)	E ⁽²⁾ (kcal/mol)	E ⁽²⁾ (kcal/mol)	E ⁽²⁾ (kcal/mol)	E ⁽²⁾ (kcal/mol)	E ⁽²⁾ (kcal/mol)
		HCTH	M06L	TPSSTPSS	B3LYP	CAM-B3LYP
LP(1)O4	LP*(5)Cu1	7,05	1,38	1,49	1,21	0,67
LP(1)O4	LP*(6)Cu1	5,74	6,83	7,05	6,23	5,57
LP(1)O8	LP*(5)Cu1	8,72	1,38	1,49	1,20	0,67
LP(1)N6	LP*(5)Cu1	3,03	0,05	0,04	0,05	0,06
LP(1)N6	LP*(6)Cu1	-	5,27	4,73	4,34	5,61
LP(1)N16	LP*(8)Cu1	4,22	5,15	3,30	1,63	1,16
LP(1)N7	LP*(6)Cu1	10,35	16,56	17,70	17,46	20,41
LP(1)N11	LP*(5)Cu1	16,39	10,00	11,00	12,94	18,68
LP(2)O4	σ*(C10-O15)	3,74	2,18	1,40	3,02	4,03
LP(2)O5	σ*(O8-C40)	10,75	11,59	11,01	12,11	14,28
LP(2)O8	σ*(O5-C40)	4,09	2,17	1,40	3,02	4,03

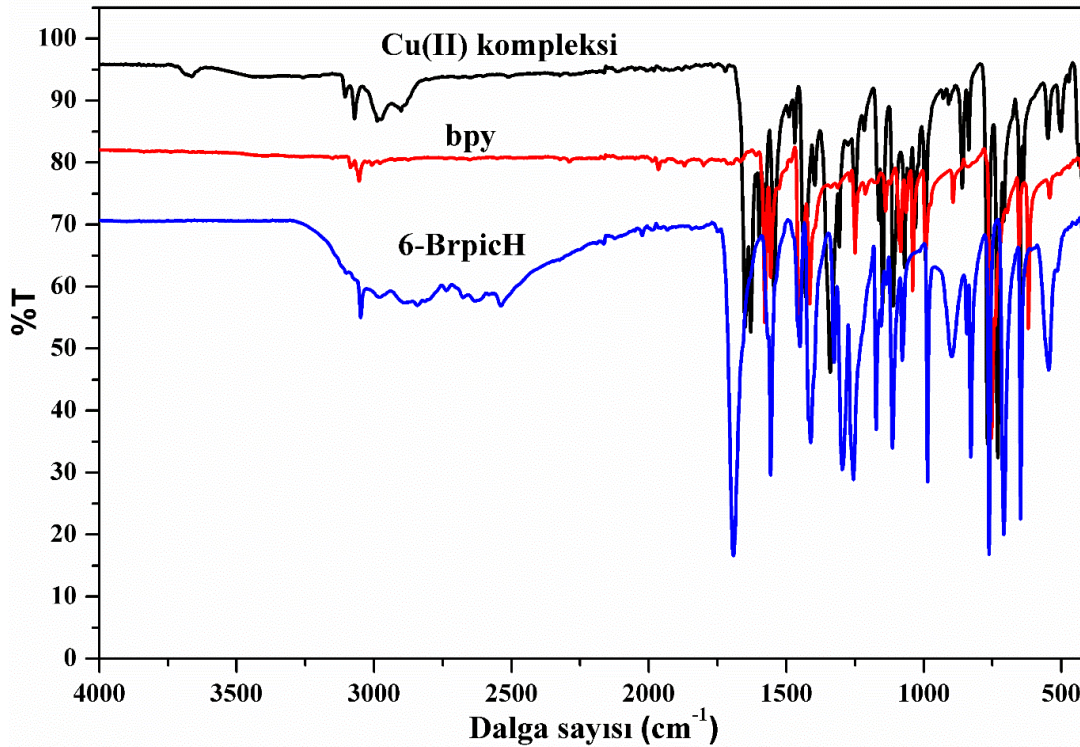
4.3. Cu(II) Kompleksinin Titreşim Spektrumları

Sentezlenen Cu(II) kompleksinin titreşim zellikleri, FTIR spektrumları ve farklı DFT yöntemleri ile incelenmiştir. Komplekse ve ligandlara ait FTIR spektrumları şekil 4.7’de verilmektedir. Cu(II) kompleksi için işaretlenen 41 titreşim modu Tablo 4.5’te verilmektedir. Ek olarak, Tablo 4.5’te λ, RMS, R², MAD, %MPD değerleri sunulmuştur. λ için 0,9574, RMS için 36,749 cm⁻¹, R² için 0,9971, MAD için 55,293 ve %MPD için %4,806 değerleri ile elde edilen titreşim frekanslarıyla en uyumlu sonucu TPSSTPSS yönteminin verdiği grlmştir. Ancak diğer yöntemlerle de bulunan sonuçlar birbirine yakın değerlerdedir.

R² parametresine göre, farklı DFT metotları için alınan 41 titreşim modundaki performans sıralaması HCTH<B3LYP<CAM-B3LYP=TPSSTPSS<M06L şeklinde elde edilmiştir.

RMS değerlerinin sıralaması TPSSTPSS<M06L<HCTH<B3LYP<CAM-B3LYP şeklinde verilmektedir. Ortalama mutlak sapma (MAD) değerleri ise TPSSTPSS<HCTH<M06L<B3LYP<CAM-B3LYP olarak elde edilmiştir. Böylelikle, Tablo 4.5'e göre yapılan titreşim modları karşılaştırmasında CAM-B3LYP yönteminin en kötü sonuçları verdiği gözlenirken M06L, TPSSTPSS ve HCTH metotlarının en iyi sonuçları verdiği gözlenmiştir.

Şekil 4.7 ve Tablo 4.5'e göre, 6-BrpicH'in karboksil grubunun $\nu(\text{C}=\text{O})$ titreşimi 1695 cm^{-1} seviyesinde gözlenmiştir. Fakat kompleks bileşikteki deprotonlaşmış karboksilat anyonunda (karboksil grubundan hidroksil hidrojeninin çıkması ile kalan kısım) bu titreşim seviyesi daha düşük bir değerde kaydedilmiştir. Bu durum, bağ karakterini zayıflatan hidrojen bağından kaynaklandığı şeklinde belirtilebilir. Cu(II) kompleksi için FTIR'de ν_{as} ve ν_{s} COO^- gerilme modları sırasıyla $1650/1630$ ve $1251/1217\text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Aynı gerilme moduna karşılık gelen teorik modlar ise $1613/1598$ ve $1268/1262$ olarak CAM-B3LYP ile hesaplanmıştır. Bu modlar 6-BrpicH'nin deprotonlandığını da desteklemektedir. Deneysel/teorik simetrik ve asimetrik modlar arasındaki $413\text{-}309\text{ cm}^{-1}$ farkları, COO^- grubunun Cu(II) iyonuna monodentat (tek dişli ligand) koordinasyonunu göstermektedir [4-6, 8, 9, 67, 69-71].



Şekil 4.7. Cu(II) kompleksi, 6-BrpicH ve 2,2'-bipiridil için deneysel IR spektrumları.

Literatürde rapor edilen {[Ru(L₃)(bpy)₂](PF₆)} kompleksi için ν_{as} COO⁻ gerilme modu 1647,5 cm⁻¹, [Cu(6 – Brpic)₂(H₂O)] kompleksi için 1631,1683 cm⁻¹ ve [Cu (6 – mpa)(bpy)(NO₃)]3H₂O kompleksi için 1627 cm⁻¹ değerlerinde bulunmuştur. Görüldüğü gibi aynı modlar daha önce rapor edilenlerle tutarlıdır [5, 8, 9].



Tablo 4.5. Sentezlenen Cu(II) kompleksinin deneysel ve teorik seçilmiş karakteristik titreşim frekanslarının karşılaştırılması.

FT-IR (cm ⁻¹)	HCTH ^a	I _{IR} ^b	M06L ^a	I _{IR} ^b	TPSSTPSS ^a	I _{IR} ^b	B3LYP ^a	I _{IR} ^b	CAM- B3LYP ^a	I _{IR} ^b	Titreşim modlarının işaretlenmesi
6-311++G(d,p)/LanL2DZ											
3107 (w)	3052	1,3981	3006	3,3078	3048	2,9761	3003	2,4528	2959	2,9829	VCH (6-Brpic halkası)
3071 (w)	3052	1,4056	3006	3,6534	3048	6,7752	3003	1,6024	2959	1,9879	VCH (6-Brpic halkası)
2989 (w)	3049	11,015	2992	1,7504	3022	6,4484	2997	8,1749	2956	3,6913	VCH (bpy halkası)
2900 (w)	3040	2,5393	2976	0,5589	3021	0,1482	2991	3,1307	2948	3,1529	VCH (bpy halkası)
1650 (s)	1574	241,33	1620	519,78	1575	449,12	1599	633,07	1613	731,41	V _{as} COO ⁻
1630 (s)	1570	242,61	1610	407,95	1566	336,29	1585	496,66	1598	535,44	V _{as} COO ⁻
1608 (m)	1547	18,565	1548	21,078	1543	17,952	1535	29,411	1543	35,936	VCC (bpy halkası)
1599 (m)	1538	5,6164	1540	9,7132	1535	5,5456	1524	21,363	1532	25,220	VCC (bpy halkası)
1580 (m)	1527	12,524	1522	14,062	1516	21,241	1509	19,257	1515	74,759	VCC (bpy halkası) + VCN (bpy halkası)
1545 (m)	1524	4,2084	1526	10,598	1515	65,716	1508	11,298	1517	34,921	VCC (6-Brpic halkası)
1489 (w)	1498	135,88	1526	69,234	1488	112,09	1507	77,840	1490	159,32	VCC (6-Brpic halkası) + VCN (6-Brpic halkası)
1469 (w)	1523	77,493	1497	120,15	1488	32,748	1480	140,37	1490	49,409	VCC (6-Brpic halkası)
1430 (m)	1404	32,042	1400	27,656	1410	30,328	1398	28,708	1389	27,476	βHCC (bpy halkası)
1396 (m)	1382	40,738	1384	41,181	1393	38,588	1377	48,914	1368	55,725	βHCC (bpy halkası)
1340 (s)	1343	43,862	1344	25,306	1346	13,834	1336	19,361	1334	31,148	VCN (6-Brpic halkası) + βHCC (6-Brpic halkası)
1307 (m)	1288	2,2480	1277	6,3204	1274	0,2295	1251	24,625	1237	785,10	VCN (bpy halkası)
1251 (m)	1259	55,141	1281	17,468	1266	23,634	1263	45,449	1268	52,996	V _s COO ⁻
1217 (w)	1255	497,11	1275	477,40	1226	347,61	1256	596,51	1262	17,180	V _s COO ⁻
1163 (m)	1120	4,5973	1111	6,5225	1128	4,6532	1220	1,3919	1206	9,2552	βHCC (bpy halkası)
1149 (s)	1117	1,9441	1099	15,982	1117	0,4021	1110	66,891	1108	9,8461	βHCC (6-Brpic halkası)
1111 (s)	1106	16,863	1099	25,547	1111	42,971	1096	26,746	1107	53,077	βHCC (6-Brpic halkası)
1070 (s)	1074	0,8514	1070	1,1181	1078	1,9921	1064	1,9835	1091	11,182	βHCC (bpy halkası)
1056 (m)	1061	8,9375	1057	5,2142	1064	1,7889	1051	7,4978	1079	13,629	βHCC (bpy halkası)
1049 (m)	1033	7,0764	1025	1,4862	1032	5,8271	1021	6,6859	1054	62,010	VCC (6-Brpic halkası) + βHCC (6-Brpic halkası)
1031 (m)	1033	32,595	1024	33,245	1032	37,206	1021	30,283	1012	5,7466	βHCC (6-Brpic halkası)
994 (m)	960	3,9466	977	8,7405	988	3,1313	982	4,7902	975	4,0880	βCCC (bpy halkası) + βCNC (bpy halkası)
929 (w)	938	13,205	938	0,0259	949	1,0190	946	0,6859	948	0,5963	THCCC (bpy halkası)
910 (w)	932	0,2579	934	0,0350	943	0,6708	941	0,0467	942	0,0006	THCCC (bpy halkası)
860 (m)	865	0,4846	869	0,5856	879	0,6950	874	0,7318	875	0,6318	THCCN (6-Brpic halkası) + THCCC (6-Brpic halkası)
836 (w)	837	0,0348	840	0,0012	850	0,0508	845	0,0010	845	0,0012	THCCN (bpy halkası) + THCCC (bpy halkası)

Tablo 4.5. (Devamı) Sentezlenen Cu(II) kompleksinin deneysel ve teorik seçilmiş karakteristik titreşim frekanslarının karşılaştırılması.

FT-IR (cm ⁻¹)	HCTH ^a	I _{IR} ^b	M06L ^a	I _{IR} ^b	TPSSTPSS ^a	I _{IR} ^b	B3LYP ^a	I _{IR} ^b	CAM- B3LYP ^a	I _{IR} ^b	Titreşim modlarının işaretlenmesi
6-311++G(d,p)/LanL2DZ											
768 (vs)	787	52,335	803	25,756	792	20,072	803	28,908	808	30,736	βOCO (6-Brpic halkası)
731 (vs)	733	0,4202	736	0,3022	732	92,821	731	0,7145	725	4,0718	νCC (bpy halkası) + βCCC (bpy halkası)
709 (m)	717	60,701	696	0,1554	699	0,0526	699	0,0123	698	0,0885	τHCCN (bpy halkası) + τHCCC (bpy halkası)
650 (s)	681	6,6263	687	64,336	678	77,602	690	66,470	693	49,337	βOCO (6-Brpic halkası)
638 (m)	673	3,8760	674	4,8692	667	4,8490	672	4,9852	673	5,4735	τCCCC (6-Brpic halkası) + τCNCC (6-Brpic halkası)
548 (w)	598	7,4603	602	4,5321	599	4,7621	604	5,5675	599	5,4101	βCCC (bpy halkası) + βCCN (bpy halkası)
502 (w)	539	1,2430	533	6,1843	525	7,2964	526	11,214	522	11,881	βOCC (6-Brpic halkası)
473 (w)	456	5,2880	462	5,1911	462	4,8570	467	9,2057	469	9,7036	γBrCNC (6-Brpic halkası)
436 (m)	439	0,4532	445	0,2333	442	0,1398	439	0,2216	436	0,2690	βNCC (bpy halkası) + βCCC (bpy halkası)
426 (m)	420	0,1975	414	0,3705	420	0,4079	425	0,1731	423	0,1849	τCCCC (bpy halkası) + τCCNCu (bpy halkası) + γCNCC (bpy halkası)
415 (m)	403	2,1028	407	5,9436	408	0,1005	412	3,7356	411	5,0119	τCCCC (6-Brpic halkası)
λ	0.9508		0.9375		0.9574		0.9324		0.9124		
RMS	39.542		37.192		36.749		40.507		41.053		
R²	0.9966		0.9973		0.9971		0.9968		0.9971		
MAD	62.156		78.264		55.293		83.186		109.97		
%MPD	4.923		6.790		4.807		7.356		8.759		

υ, germe; υ_s, simetrik germe; υ_{as}, asimetrik germe; β, düzlem içi eğilme; γ, düzlem dışı eğilme; τ, burulma; s, güçlü; m, orta; w, zayıf; vs, çok güçlü.

^aÖlçeklendirilmiş frekanslar cm⁻¹ birimindedir.

^bI_{IR} kızılötesi yoğunlukları km mol⁻¹ birimindedir.

6-Brpic ligandına ait ν_{CH} gerilme modları 3107, 3071 cm^{-1} olarak ve bpy ligandına ait ν_{CH} gerilme modları ise 2989, 2900 cm^{-1} seviyesinde gözlenmiştir. 6-Brpic ve bpy ligandları için ν_{CH} gerilme modları DFT metotlarından olan HCTH için sırasıyla 3052/3040 cm^{-1} , M06L için 3006/2976 cm^{-1} , TPSSTPSS için 3048/3021 cm^{-1} , B3LYP için 3003/2991 cm^{-1} ve CAM-B3LYP için 2959/2948 cm^{-1} değerlerinde bulunmuştur. Tablo 4.6’da gerilme modlarına karşılık gelen %PED değerleri HCTH için %92 ile %78, M06L için %87 ile %76, TPSSTPSS için %87 ile %77, B3LYP için %91 ile %75 ve CAM-B3LYP için %90 ile %81 aralığında elde edilmiştir. Bu değerler benzer komplekslerde yapılan çalışmaların sonuçlarıyla tutarlılık göstermektedir [5, 8, 9].

6-Brpic ve bpy ligandları için piridinlerin karakteristik gerilme titreşim modları ($\nu_{CC} + \nu_{CN}$) sırasıyla 1489 ve 1580 cm^{-1} olarak elde edilmiştir. DFT yöntemleri arasında $\nu_{CC} + \nu_{CN}$ gerilme modları 1527 ila 1488 cm^{-1} aralığında değişmektedir. Düzlem içi bükülme modu olan β_{HCC} için 6-Brpic ve bpy ligandlarına ait aralık sırasıyla 1149-1031 cm^{-1} ve 1430-1056 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. DFT yöntemlerinde 6-Brpic ve bpy için β_{HCC} modunun 1117-1012 cm^{-1} ve 1410-1051 cm^{-1} aralığında olduğu bulunmuştur. Elde edilen bu aralıklar, pikolinat ve türevleri için daha önce rapor edilen çalışmalarla tutarlılık göstermektedir [4, 9, 67, 68].

Düşük frekanslarda değişen yüzde katkı oranlarına sahip ligandların titreşim modları Tablo 4.6’da verilmektedir. 6-Brpic ve bpy ligandları için 860 cm^{-1} ve 836 cm^{-1} ’de gözlenen torsiyon titreşim modları ($\tau_{HCCN} + \tau_{HCCC}$), bu çalışmada kullanılan DFT yöntemleri ile 865-879 cm^{-1} ve 837-850 cm^{-1} aralığında elde edilmiştir. Bu modlar 6-Brpic için %79 ile %85 arasında, bpy için %69 ile %77 arasında değişen toplam %PED katkılarıyla hesaplanmıştır. Bpy halkası için 436 cm^{-1} ’de gözlenen $\beta_{NCC} + \beta_{CCC}$ düzlem içi bükülme modu, HCTH yönteminde %31+%30 PED katkısıyla 439 cm^{-1} ’de, M06L yönteminde %29+%28 PED katkısıyla 445 cm^{-1} ’de, TPSSTPSS yönteminde %30+%30 PED katkısıyla 442 cm^{-1} ’de, B3LYP yönteminde %31+%30 PED katkısıyla 439 cm^{-1} ’de ve CAM-B3LYP yönteminde %23+%33 PED katkısıyla 436 cm^{-1} ’de hesaplanmıştır.

Tablo 4.6. Sentezlenen Cu (II) kompleksinin deneysel ve teorik olarak seçilen karakteristik titreşim frekanslarının karşılaştırılması.

FT-IR (cm ⁻¹)	HCTH ^a	I _{IR} ^b	%PED aracılığı ile titreşim modlarının işaretlenmesi	M06L ^a	I _{IR} ^b	%PED aracılığı ile titreşim modlarının işaretlenmesi	TPSSTPSS ^a	I _{IR} ^b	%PED aracılığı ile titreşim modlarının işaretlenmesi
6-311++G(d,p)/LanL2DZ									
3107 (w)	3052	1,3981	%92 ν _{CH} (6-Brpic halkası)	3006	3,3078	%87 ν _{CH} (6-Brpic halkası)	3048	2,9761	%87 ν _{CH} (6-Brpic halkası)
3071 (w)	3052	1,4056	%92 ν _{CH} (6-Brpic halkası)	3006	3,6534	%87 ν _{CH} (6-Brpic halkası)	3048	6,7752	%87 ν _{CH} (6-Brpic halkası)
2989 (w)	3049	11,015	%91 ν _{CH} (bpy halkası)	2992	1,7504	%76 ν _{CH} (bpy halkası)	3022	6,4484	%77 ν _{CH} (bpy halkası)
2900 (w)	3040	2,5393	%78 ν _{CH} (bpy halkası)	2976	0,5589	%77 ν _{CH} (bpy halkası)	3021	0,1482	%77 ν _{CH} (bpy halkası)
1650 (s)	1574	241,33	%81 ν _{as} COO ⁻	1620	519,78	%82 ν _{as} COO ⁻	1575	449,12	%80 ν _{as} COO ⁻
1630 (s)	1570	242,61	%80 ν _{as} COO ⁻	1610	407,95	%82 ν _{as} COO ⁻	1566	336,29	%79 ν _{as} COO ⁻
1608 (m)	1547	18,565	%30 ν _{CC} (bpy halkası)	1548	21,078	%45 ν _{CC} (bpy halkası)	1543	17,952	%30 ν _{CC} (bpy halkası)
1599 (m)	1538	5,6164	%48 ν _{CC} (bpy halkası)	1540	9,7132	%36 ν _{CC} (bpy halkası)	1535	5,5456	%26 ν _{CC} (bpy halkası)
1580 (m)	1527	12,524	%34 ν _{CC} (bpy halkası) + %11 ν _{CN} (bpy halkası)	1522	14,062	%43 ν _{CC} (bpy halkası) + %11 ν _{CN} (bpy halkası)	1516	21,241	%29 ν _{CC} (bpy halkası) + %14 ν _{CN} (bpy halkası)
1545 (m)	1524	4,2084	%58 ν _{CC} (6-Brpic halkası)	1526	10,598	%28 ν _{CC} (6-Brpic halkası)	1515	65,716	%22 ν _{CC} (6-Brpic halkası)
1489 (w)	1498	135,88	%20 ν _{CC} (6-Brpic halkası) + %10 ν _{CN} (6-Brpic halkası)	1526	69,234	%28 ν _{CC} (6-Brpic halkası) + %10 ν _{CN} (6-Brpic halkası)	1488	112,09	%21 ν _{CC} (6-Brpic halkası) + %18 ν _{CN} (6-Brpic halkası)
1469 (w)	1523	77,493	%56 ν _{CC} (6-Brpic halkası)	1497	120,15	%79 ν _{CC} (6-Brpic halkası)	1488	32,748	%39 ν _{CC} (6-Brpic halkası)
1430 (m)	1404	32,042	%30 β _{HCC} (bpy halkası)	1400	27,656	%48 β _{HCC} (bpy halkası)	1410	30,328	%50 β _{HCC} (bpy halkası)
1396 (m)	1382	40,738	%55 β _{HCC} (bpy halkası)	1384	41,181	%55 β _{HCC} (bpy halkası)	1393	38,588	%57 β _{HCC} (bpy halkası)
1340 (s)	1343	43,862	%24 ν _{CN} (6-Brpic halkası) + %27 β _{HCC} (6-Brpic halkası)	1344	25,306	%33 ν _{CN} (6-Brpic halkası) + %26 β _{HCC} (6-Brpic halkası)	1346	13,834	%32 ν _{CN} (6-Brpic halkası) + %22 β _{HCC} (6-Brpic halkası)
1307 (m)	1288	2,2480	%56 ν _{CN} (bpy halkası)	1277	6,3204	%31 ν _{CN} (bpy halkası)	1274	0,2295	%41 ν _{CN} (bpy halkası)
1251 (m)	1259	55,141	%30 ν _s COO ⁻	1281	17,468	%28 ν _s CO (COO ⁻)	1266	23,634	%25 ν _s COO ⁻
1217 (w)	1255	497,11	%38 ν _s COO ⁻	1275	477,40	%28 ν _s CO (COO ⁻)	1226	347,61	%28 ν _s COO ⁻
1163 (m)	1120	4,5973	%60 β _{HCC} (bpy halkası)	1111	6,5225	%60 β _{HCC} (bpy halkası)	1128	4,6532	%58 β _{HCC} (bpy halkası)
1149 (s)	1117	1,9441	%22 β _{HCC} (6-Brpic halkası)	1099	15,982	%54 β _{HCC} (6-Brpic halkası)	1117	0,4021	%56 β _{HCC} (6-Brpic halkası)
1111 (s)	1106	16,863	%60 β _{HCC} (6-Brpic halkası)	1099	25,547	%52 β _{HCC} (6-Brpic halkası)	1111	42,971	%33 β _{HCC} (6-Brpic halkası)
1070 (s)	1074	0,8514	%24 β _{HCC} (bpy halkası)	1070	1,1181	%12 β _{HCC} (bpy halkası)	1078	1,9921	%22 β _{HCC} (bpy halkası)
1056 (m)	1061	8,9375	%37 β _{HCC} (bpy halkası)	1057	5,2142	%35 β _{HCC} (bpy halkası)	1064	1,7889	%31 β _{HCC} (bpy halkası)
1049 (m)	1033	7,0764	%36 ν _{CC} (6-Brpic halkası) + %37 β _{HCC} (6-Brpic halkası)	1025	1,4862	%25 ν _{CC} (6-Brpic halkası) + %43 β _{HCC} (6-Brpic halkası)	1032	5,8271	%47 ν _{CC} (6-Brpic halkası) + %26 β _{HCC} (6-Brpic halkası)
1031 (m)	1033	32,595	%38 β _{HCC} (6-Brpic halkası)	1024	33,245	%19 β _{HCC} (6-Brpic halkası)	1032	37,206	%26/ β _{HCC} (6-Brpic halkası)
994 (m)	960	3,9466	%31 β _{CCC} (bpy halkası) + %10 β _{CNC} (bpy halkası)	977	8,7405	%17 β _{CCC} (bpy halkası) + %15 β _{CNC} (bpy halkası)	988	3,1313	%15 β _{CCC} (bpy halkası) + %14 β _{CNC} (bpy halkası)
929 (w)	938	13,205	%57 τ _{HCCC} (6-Brpic halkası)	938	0,0259	%71 τ _{HCCC} (6-Brpic halkası)	949	1,0190	%71 τ _{HCCC} (6-Brpic halkası)

Tablo 4.6. (Devamı) Sentezlenen Cu(II) kompleksinin deneysel ve teorik olarak seçilen karakteristik titreşim frekanslarının karşılaştırılması.

FT-IR (cm ⁻¹)	HCTH ^a	I _{IR} ^b	%PED aracılığı ile titreşim modlarının işaretlenmesi	M06L ^a	I _{IR} ^b	%PED aracılığı ile	TPSSTPSS ^a	I _{IR} ^b	%PED aracılığı ile titreşim modlarının işaretlenmesi
6-311++G(d,p)/LanL2DZ									
910 (w)	932	0,2579	%74 τ_{HCCC} (bpy halkası)	934	0,0350	%72 τ_{HCCC} (bpy halkası)	943	0,6708	%67 τ_{HCCC} (bpy halkası)
1031 (m)	1033	32,595	%38 β_{HCC} (6-Brpic halkası)	1024	33,245	%19 β_{HCC} (6-Brpic halkası)	1032	37,206	%26/ β_{HCC} (6-Brpic halkası)
994 (m)	960	3,9466	%31 β_{CCC} (bpy halkası) + %10 β_{CNC} (bpy halkası)	977	8,7405	%17 β_{CCC} (bpy halkası) + %15 β_{CNC} (bpy halkası)	988	3,1313	%15 β_{CCC} (bpy halkası) + %14 β_{CNC} (bpy halkası)
929 (w)	938	13,205	%57 τ_{HCCC} (6-Brpic halkası)	938	0,0259	%71 τ_{HCCC} (6-Brpic halkası)	949	1,0190	%71 τ_{HCCC} (6-Brpic halkası)
910 (w)	932	0,2579	%74 τ_{HCCC} (bpy halkası)	934	0,0350	%72 τ_{HCCC} (bpy halkası)	943	0,6708	%67 τ_{HCCC} (bpy halkası)
860 (m)	865	0,4846	%13 τ_{HCCN} (6-Brpic halkası) + %72 τ_{HCCC} (6-Brpic halkası)	869	0,5856	%21 τ_{HCCN} (6-Brpic halkası) + %58 τ_{HCCC} (6-Brpic halkası)	879	0,6950	%16 τ_{HCCN} (6-Brpic halkası) + %62 τ_{HCCC} (6-Brpic halkası)
836 (w)	837	0,0348	%35 τ_{HCCN} (bpy halkası) + %38 τ_{HCCC} (bpy halkası)	840	0,0012	%36 τ_{HCCN} (bpy halkası) + %40 τ_{HCCC} (bpy halkası)	850	0,0508	%37 τ_{HCCN} (bpy halkası) + %40 τ_{HCCC} (bpy halkası)
768 (vs)	787	52,335	%22 β_{OCO} (6-Brpic halkası)	803	25,756	%26 β_{OCO} (6-Brpic halkası)	792	20,072	%26 β_{OCO} (6-Brpic halkası)
731 (vs)	733	0,4202	%13 ν_{CC} (bpy halkası) + %44 β_{CCC} (bpy halkası)	736	0,3022	%13 ν_{CC} (bpy halkası) + %45 β_{CCC} (bpy halkası)	732	92,821	%13 ν_{CC} (bpy halkası) + %45 β_{CCC} (bpy halkası)
709 (m)	717	60,701	%48 τ_{HCCC} (bpy halkası) + %26 τ_{HCCN} (bpy halkası)	696	0,1554	%26 τ_{HCCC} (bpy halkası) + %29 τ_{HCCN} (bpy halkası)	699	0,0526	%25 τ_{HCCN} (bpy halkası) + %13 τ_{HCCC} (bpy halkası)
650 (s)	681	6,6263	%32 β_{OCO} (6-Brpic halkası)	687	64,336	%34 β_{OCO} (6-Brpic halkası)	678	77,602	%32 β_{OCO} (6-Brpic halkası)
638 (m)	673	3,8760	%12 τ_{CCCC} (6-Brpic halkası) + %15 τ_{CNCC} (6-Brpic halkası)	674	4,8692	%14 τ_{CCCC} (6-Brpic halkası) + %20 τ_{CNCC} (6-Brpic halkası)	667	4,8490	%21 τ_{CCCC} (6-Brpic halkası) + %28 τ_{CNCC} (6-Brpic halkası)
548 (w)	598	7,4603	%24 β_{CCC} (bpy halkası) + %26 β_{CCN} (bpy halkası)	602	4,5321	%26 β_{CCC} (bpy halkası) + %29 β_{CCN} (bpy halkası)	599	4,7621	%26 β_{CCC} (bpy halkası) + %25 β_{CCN} (bpy halkası)
502 (w)	539	1,2430	%22 β_{OCC} (6-Brpic halkası)	533	6,1843	%73 β_{OCC} (6-Brpic halkası)	525	7,2964	%36 β_{OCC} (6-Brpic halkası)
473 (w)	456	5,2880	%22 γ_{BrCNC} (6-Brpic halkası)	462	5,1911	%35 γ_{BrCNC} (6-Brpic halkası)	462	4,8570	%33 γ_{BrCNC} (6-Brpic halkası)
436 (m)	439	0,4532	%31 β_{NCC} (bpy halkası) + %30 β_{CCC} (bpy halkası)	445	0,2333	%29 β_{NCC} (bpy halkası) + %28 β_{CCC} (bpy halkası)	442	0,1398	%30 β_{NCC} (bpy halkası) + %30 β_{CCC} (bpy halkası)
426 (m)	420	0,1975	%19 τ_{CCCC} (bpy halkası) + %10 τ_{CCNCu} (bpy halkası) + %21 γ_{CNCC} (bpy halkası)	414	0,3705	%16 τ_{CCCC} (bpy halkası) + %11 τ_{CCNCu} (bpy halkası) + %17 γ_{CNCC} (bpy halkası)	420	0,4079	%19 τ_{CCCC} (bpy halkası) + %10 τ_{CCNCu} (bpy halkası) + %19 γ_{CNCC} (bpy halkası)
415 (m)	403	2,1028	%26 τ_{CCCC} (6-Brpic halkası)	407	5,9436	%35 τ_{CCCC} (6-Brpic halkası)	408	0,1005	%31 τ_{CCCC} (6-Brpic halkası)
λ	0,9508			0,9375			0,9574		
RMS	39,542			37,192			36,749		
R²	0,9966			0,9973			0,9971		
MAD	62,156			78,264			55,293		
%MPD	4,923			6,790			4,807		

Tablo 4.6. (Devamı) Sentezlenen Cu(II) kompleksinin deneysel ve teorik olarak seçilen karakteristik titreşim frekanslarının karşılaştırılması.

FT-IR (cm ⁻¹)	B3LYP ^a	I _{IR} ^b	%PED aracılığı ile titreşim modlarının işaretlenmesi	CAM-B3LYP ^a	I _{IR} ^b	%PED aracılığı ile titreşim modlarının işaretlenmesi
6-311++G(d,p)/LanL2DZ						
3107 (w)	3003	2,4528	%91 VCH (6-Brpic halkası)	2959	2,9829	%88 VCH (6-Brpic halkası)
3071 (w)	3003	1,6024	%91 VCH (6-Brpic halkası)	2959	1,9879	%88 VCH (6-Brpic halkası)
2989 (w)	2997	8,1749	%87 VCH (bpy halkası)	2956	3,6913	%90 VCH (bpy halkası)
2900 (w)	2991	3,1307	%75 VCH (bpy halkası)	2948	3,1529	%81 VCH (bpy halkası)
1650 (s)	1599	633,07	%80 V _{as} COO ⁻	1613	731,41	%80 V _{as} COO ⁻
1630 (s)	1585	496,66	%80 V _{as} COO ⁻	1598	535,44	%80 V _{as} COO ⁻
1608 (m)	1535	29,411	%30 VCC (bpy halkası)	1543	35,936	%30 VCC (bpy halkası)
1599 (m)	1524	21,363	%26 VCC (bpy halkası)	1532	25,220	%24 VCC (bpy halkası)
1580 (m)	1509	19,257	%43 VCC (bpy halkası) + %10 VCN (bpy halkası)	1515	74,759	%28 VCC (bpy halkası) + %20 VCN (bpy halkası)
1545 (m)	1508	11,298	%56 VCC (6-Brpic halkası)	1517	34,921	%25 VCC (6-Brpic halkası)
1489 (w)	1507	77,840	%28 VCC (6-Brpic halkası) + %28 VCN (6-Brpic halkası)	1490	159,32	%27 VCN (6-Brpic halkası) + %10 VCN (6-Brpic halkası)
1469 (w)	1480	140,37	%22 VCC (6-Brpic halkası)	1490	49,409	%37 VCC (6-Brpic halkası)
1430 (m)	1398	28,708	%48 β _{HCC} (bpy halkası)	1389	27,476	%26 β _{HCC} (bpy halkası)
1396 (m)	1377	48,914	%57 β _{HCC} (bpy halkası)	1368	55,725	%49 β _{HCC} (bpy halkası)
1340 (s)	1336	19,361	%22 VCN (6-Brpic halkası) + %24 β _{HCC} (6-Brpic halkası)	1334	31,148	%22 VCN (6-Brpic halkası) + %30 β _{HCC} (6-Brpic halkası)
1307 (m)	1251	24,625	%35 VCN (bpy halkası)	1237	785,10	%32 VCN (bpy halkası)
1251 (m)	1263	45,449	%40 V _s COO ⁻	1268	52,996	%47 V _s COO ⁻
1217 (w)	1256	596,51	%37 V _s COO ⁻	1262	17,180	%50 V _s COO ⁻
1163 (m)	1220	1,3919	%38 β _{HCC} (bpy halkası)	1206	9,2552	%60 β _{HCC} (bpy halkası)
1149 (s)	1110	66,891	%24 β _{HCC} (6-Brpic halkası)	1108	9,8461	%10 β _{HCC} (6-Brpic halkası)
1111 (s)	1096	26,746	%51 β _{HCC} (6-Brpic halkası)	1107	53,077	%20 β _{HCC} (6-Brpic halkası)
1070 (s)	1064	1,9835	%31 β _{HCC} (bpy halkası)	1091	11,182	%38 β _{HCC} (bpy halkası)
1056 (m)	1051	7,4978	%34 β _{HCC} (bpy halkası)	1079	13,629	%52 β _{HCC} (bpy halkası)
1049 (m)	1021	6,6859	%25 VCC (6-Brpic halkası) + %28 β _{HCC} (6-Brpic halkası)	1054	62,010	%10 VCC (6-Brpic halkası) + %20 β _{HCC} (6-Brpic halkası)
1031 (m)	1021	30,283	%25 β _{HCC} (6-Brpic halkası)	1012	5,7466	%33 β _{HCC} (6-Brpic halkası)
994 (m)	982	4,7902	%20 β _{CCC} (bpy halkası) + %31 β _{CNC} (bpy halkası)	975	4,0880	%11 β _{CCC} (bpy halkası) + %11 β _{CNC} (bpy halkası)
929 (w)	946	0,6859	%47 τ _{HCC} (6-Brpic halkası)	948	0,5963	%72 τ _{HCC} (6-Brpic halkası)

Tablo 4.6. (Devamı) Sentezlenen Cu(II) kompleksinin deneysel ve teorik olarak seçilen karakteristik titreşim frekanslarının karşılaştırılması.

FT-IR (cm ⁻¹)	HCTH ^a	I _{IR} ^b	%PED aracılığı ile titreşim modlarının işaretlenmesi	M06L ^a	I _{IR} ^b	%PED aracılığı ile titreşim modlarının işaretlenmesi
6-311++G(d,p)/LanL2DZ						
910 (w)	941	0,0467	%52 τ HCCC (bpy halkası)	942	0,0006	%76 τ HCCC (bpy halkası)
860 (m)	874	0,7318	%14 τ HCCN (6-Brpic halkası) + %67 τ HCCC (6-Brpic halkası)	875	0,6318	%13 τ HCCN (6-Brpic halkası) + %68 τ HCCC (6-Brpic halkası)
836 (w)	845	0,0010	%35 τ HCCN (bpy halkası) + %39 τ HCCC (bpy halkası)	845	0,0012	%32 τ HCCN (bpy halkası) + %37 τ HCCC (bpy halkası)
768 (vs)	803	28,908	%29 β OCO (6-Brpic halkası)	808	30,736	%31 β OCO (6-Brpic halkası)
731 (vs)	731	0,7145	%13 ν CC (bpy halkası) + %45 β CCC (bpy halkası)	725	4,0718	%13 ν CC (bpy halkası) + %36 β CCC (bpy halkası)
709 (m)	699	0,0123	%30 τ HCCN (bpy halkası) + %27 τ HCCC (bpy halkası)	698	0,0885	%35 τ HCCN (bpy halkası) + %31 τ HCCC (bpy halkası)
650 (s)	690	66,470	%30 β OCO (6-Brpic halkası)	693	49,337	%26 β OCO (6-Brpic halkası)
638 (m)	672	4,9852	%21 τ CCCC (6-Brpic halkası) + %16 τ CNCC (6-Brpic halkası)	673	5,4735	%28 τ CCCC (6-Brpic halkası) + %15 τ CNCC (6-Brpic halkası)
548 (w)	604	5,5675	%27 β CCC (bpy halkası) + %27 β CCN (bpy halkası)	599	5,4101	%26 β CCC (bpy halkası) + %28 β CCN (bpy halkası)
502 (w)	526	11,214	%32 β OCC (6-Brpic halkası)	522	11,881	%35 β OCC (6-Brpic halkası)
473 (w)	467	9,2057	%33 γ BrCNC (6-Brpic halkası)	469	9,7036	%24 γ BrCNC (6-Brpic halkası)
436 (m)	439	0,2216	%31 β NCC (bpy halkası) + %30 β CCC (bpy halkası)	436	0,2690	%23 β NCC (bpy halkası) + %33 β CCC (bpy halkası)
426 (m)	425	0,1731	%17 τ CCCC (bpy halkası) + %11 τ CCNCu (bpy halkası) + %19 γ CNCC (bpy halkası)	423	0,1849	%29 τ CCCC (bpy halkası) + %10 τ CCNCu (bpy halkası) + %11 γ CNCC (bpy halkası)
415 (m)	412	3,7356	%31 τ CCCC (6-Brpic halkası)	411	5,0119	%17 τ CCCC (6-Brpic halkası)
λ	0,9324			0,9124		
RMS	40,507			41,053		
R²	0,9968			0,9971		
MAD	83,186			109,97		
%MPD	7,356			8,759		

ν , germe; ν_s , simetrik germe; ν_{as} , asimetrik germe; β , düzlem içi eğilme; γ , düzlem dışı eğilme; τ , burulma; s, güçlü; m, orta; w, zayıf; vs, çok güçlü.

^aÖlçeklendirilmiş frekanslar cm⁻¹ birimindedir.

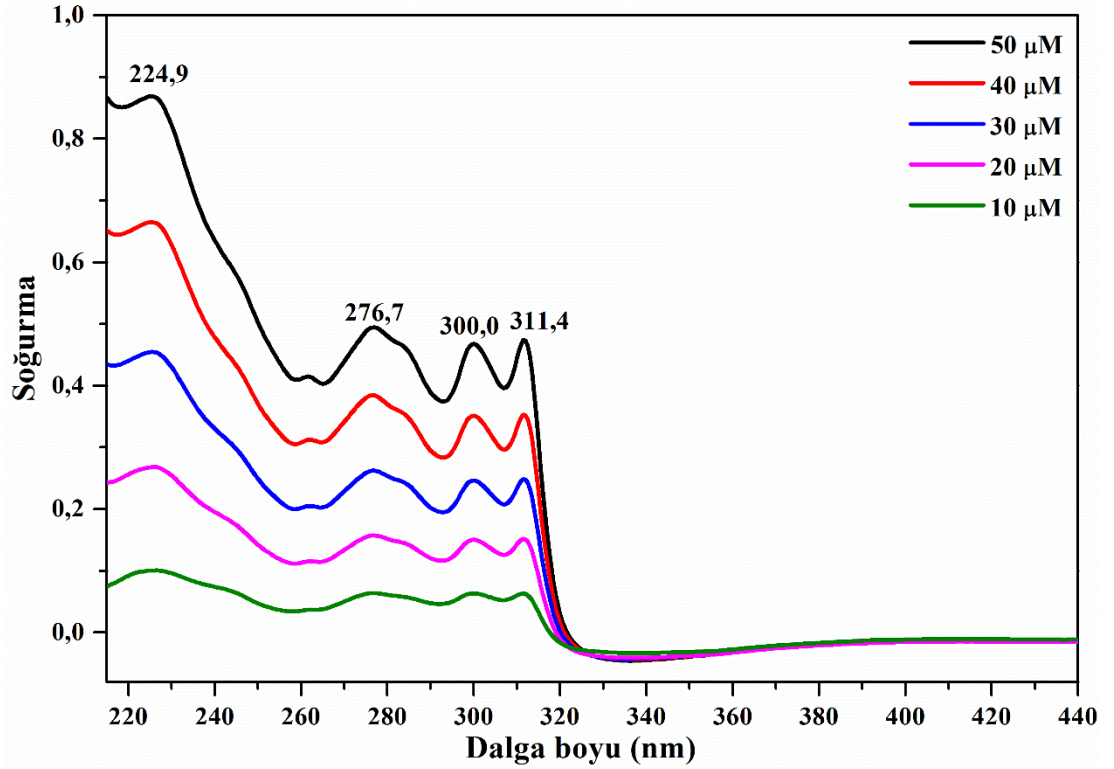
^bI_{IR} kızılötesi yoğunlukları km mol⁻¹ birimindedir.

Titreşim modlarındaki MAD (ortalama mutlak sapma) değerleri genellikle 100 cm^{-1} 'den daha düşük elde edilmiştir. Fakat ilk dört titreşim modu ölçeklendirilmeden önce MAD değerleri 100 cm^{-1} 'den daha büyük olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, genel olarak RMS ile uyumludur [57, 59-61, 72].

Özetle, hibrit meta-GGA olan TPSSTPSS ile meta-GGA olan M06L yöntemlerinde elde edilen bağ açıları, bağ uzunlukları ve titreşim frekans sonuçları deneysel değerlerle daha uyumlu olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

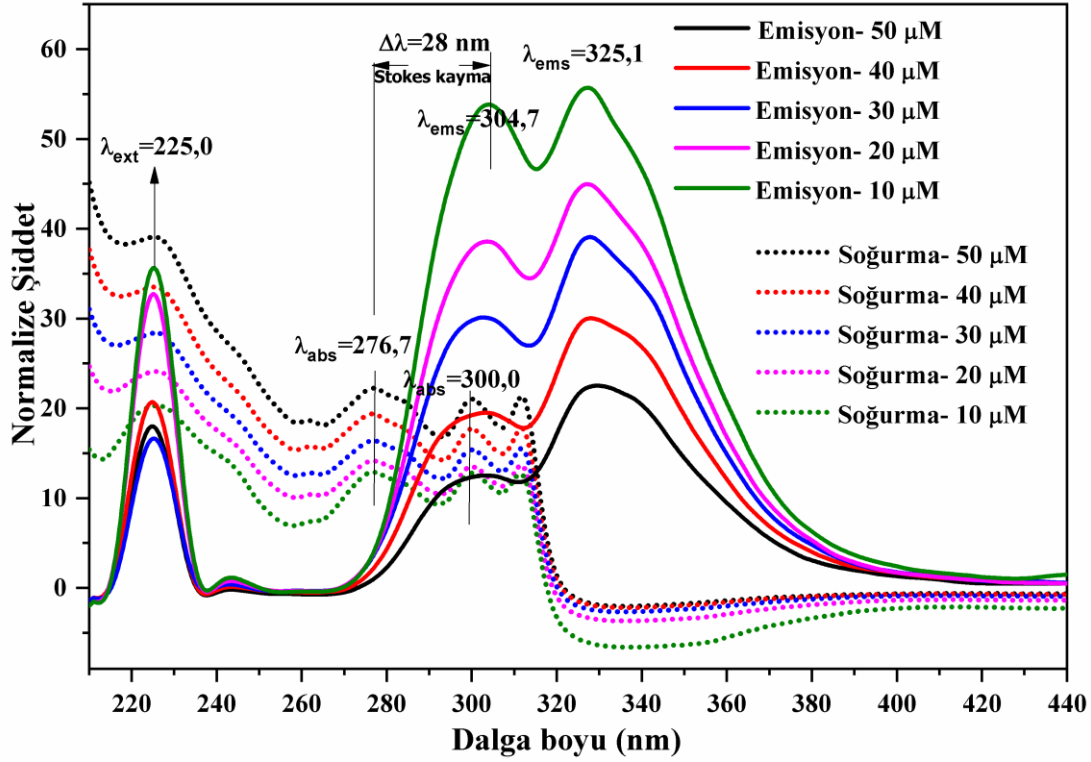
4.4. Cu(II) Kompleksinin UV-Vis Absorpsiyon ve Floresans Emisyon Spektrumları Üzerine Konsantrasyon Etkisi

Cu(II) kompleksinin $10\text{-}50 \text{ }\mu\text{M}$ aralığında değişen konsantrasyona sahip etanol çözücündeki UV-Vis spektrumu Şekil 4.8'de gösterilmektedir. Kompleks için dört absorpsiyon bandı değerleri $311,4 \text{ nm}$, 300 nm , $276,7 \text{ nm}$ ve $224,9 \text{ nm}$ olarak ortaya çıkmıştır. Bu pik değerlerine karşılık gelen $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri Tablo 4.7'de metalden liganda (ML), liganttan metale (LM) ve yüksek enerjili alanlarda liganttan liganda (LL) yük transferleri görülmektedir.



Şekil 4.8. Cu(II) kompleksinin etanol içindeki 10 ila $50 \text{ }\mu\text{M}$ konsantrasyon aralığındaki UV-Vis spektrumları.

UV-Vis ve floresans emisyon spektrumlarının birlikte verilip Stokes kaymalarının ($\Delta\lambda$) gösterimi (10 ila 50 μM arasına değişen konsantrasyonlarda etanol çözücü içinde) Şekil 4.9’da sunulmuştur. Floresans emisyon dalga boyları ($\lambda_{\text{uyarma}} = 225 \text{ nm}$) 325,1 nm, 304,7 nm ve 242,5 nm olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.9. Cu(II) kompleksinin etanol içinde 10 ila 50 μM konsantrasyon aralığındaki deneysel UV-Vis absorpsiyon ve floresan emisyon spektrumları.

Şekil 4.9’a göre, absorpsiyon ve emisyon maksimumları arasındaki fark olarak Stokes kaymasının ($\Delta\lambda$ veya $\Delta\nu$) ortaya çıktığı görülmektedir. Cu(II) kompleksinin Stokes kaymaları, değişen dalga boylarına göre batokromik bir kayma (kırmızıya kayma) göstermektedir. 10 ila 50 μM arasında değişen konsantrasyonlarda Stokes kaymaları 28 nm, 25,1 nm ve 17,6 nm olarak hesaplanmıştır.

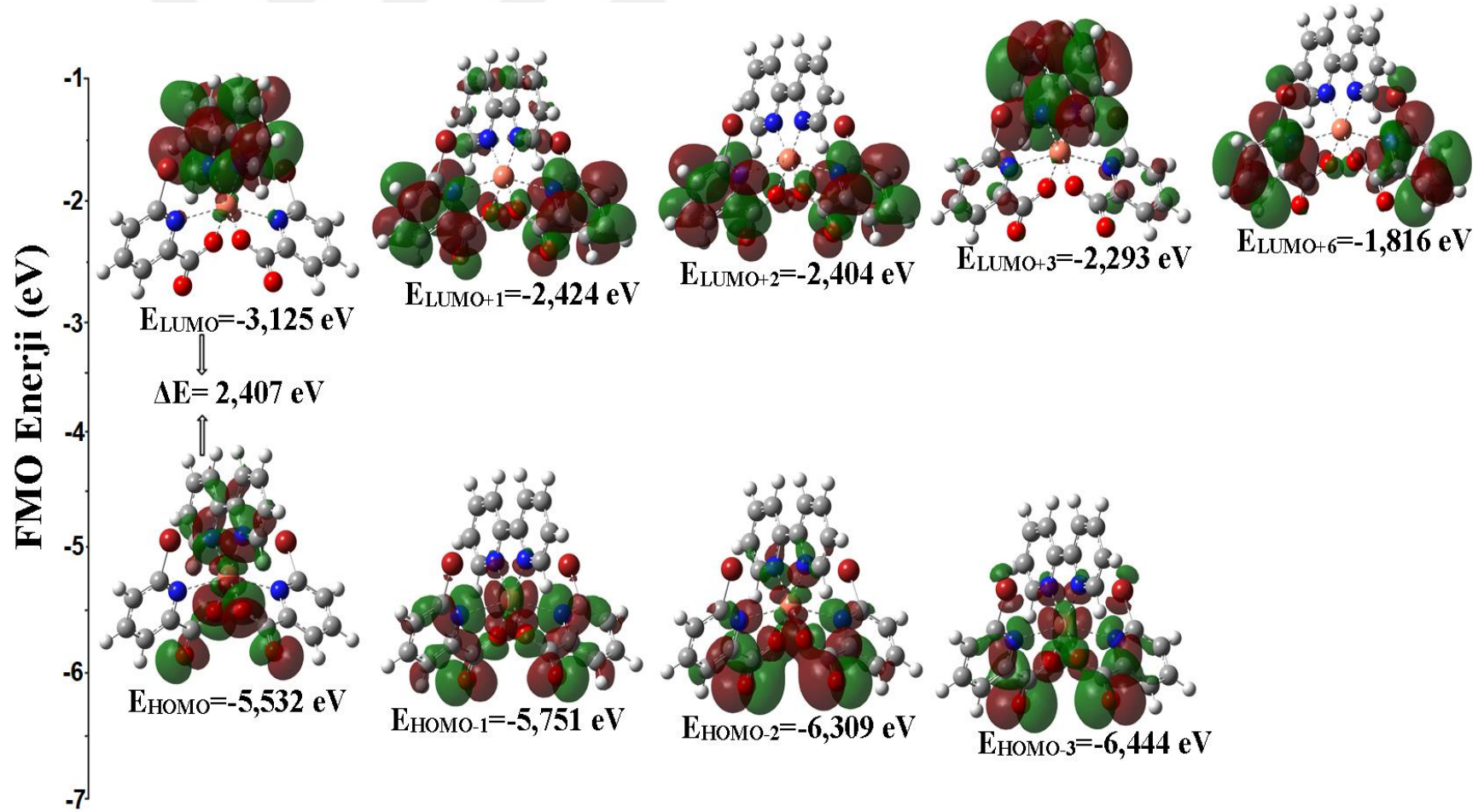
Konsantrasyon değiştikçe absorpsiyon/emisyon dalga boyları değişmez. Fakat absorpsiyon/emisyon şiddetleri değişir. Şekil 4.9’dan anlaşılabileceği üzere, en düşük emisyon şiddeti en yüksek konsantrasyonda gözlenirken, en düşük absorpsiyon şiddeti de en düşük konsantrasyonda gözlenmiştir.

Elektronik soğurma dalga boylarını, osilatör şiddetlerini ve FMOs (sınır moleküler orbitalleri) katkıları etanolde TD-HCTH, TD-M06L, TD-TPSSTPSS, TD-B3LYP, TD-

CAM-B3LYP seviyelerinde hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar için 6-311++G(d,p) ve LanL2DZ temel setleri kullanılmıştır.

HOMO molekülün elektron verme, LUMO molekülün elektron çekme özelliğini temsil etmektedir. Yani molekül elektron verdiğinde elektron HOMO seviyesinden ayrılırken, elektron aldığı anda LUMO seviyesine gelmektedir. Bu çalışmada kullanılan beş farklı TD-DFT yöntemlerinde Tablo 4.7'den de anlaşılabileceği üzere, Cu(II) orbitallerinin HOMO/HOMO katkıları %2 ile %26 aralığında, LUMO/LUMO katkıları ise %1 ile %29 aralığında değişmektedir. 6-Brpic ve bpy ligandları için seçilen TD-CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)/LanL2DZ'de HOMO/HOMO katkıları sırasıyla %42 ile %89 ve %7 ile %48 aralığında elde edilmiştir. Kullanılan iki ligand için LUMO/LUMO katkılarının arasında ise büyük farkların olmadığı gözlenmiştir. Böylece bpy ligandının 6-Brpic ligandına göre elektron verme isteğinin daha yüksek olduğu elde edilmiştir. Şekil 4.10'da, elektron yoğunluğu LUMO/LUMOs seviyelerinde bpy ve 6-Brpic ligandları üzerinde lokalize olurken, HOMO/HOMOs seviyelerinde 6-Brpic ligandları ve Cu(II) iyonları üzerinde daha fazla lokalize olmaktadır.

300 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı, TD-CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)/LanL2DZ yönteminde HOMO [Cu(%6)+6-Brpic(%84)+bpy(%10)] ve LUMO [Cu(%3)+6-Brpic(%47)+bpy(%50)]'dan gelen %67 $H \rightarrow L \alpha$ katkısıyla 292,1 nm'de ($f=0,0001$) hesaplanmıştır. Ek olarak, 276,7 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı, aynı yöntemde 274.1 nm ($f=0,2889$)'de HOMO – 1 seviyelerinden [Cu(%10)+6-Brpic(%48)+bpy(%41)]/[Cu(%10)+6-Brpic(%42)+bpy(%48)] ve LUMO seviyelerinden [Cu(%3)+6-Brpic(%47)+bpy(%50)]/[Cu(%3)+6-Brpic(%52)+bpy(%45)] gelen %24 $H - 1 \rightarrow L \alpha$ /%29 $H - 1 \rightarrow L \beta$ katkıları ile elde edilmiştir. Bu katkılardaki geçişlerin TD-CAM-B3LYP seviyesinde metalden liganda (ML) olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.10. Etanol içinde M06-L/6-311++G(d,p)/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen Cu(II) kompleksinin elektronik geçişindeki en aktif HOMOs/LUMOs seviyelerinin gösterimi.

Tablo 4.7. Deneysel absorpsiyon ve emisyon dalga boyları, teorik absorpsiyon dalga boyları, osilatör şiddetleri ve Cu (II) kompleksi için dikkate değer katkılar.

Deneysel λ_{abs} (nm) (Etanol)	Deneysel λ_{ems} (nm) (Etanol) $\lambda_{\text{uyarma}}=225$ nm	λ_{abs} (nm) (Etanol)	Osilatör Şiddeti	Moleküler Katkılar (SWizard ve Chemission programları) H: HOMO, L: LUMO, 6-Brpic: 6-Bromopicolinate, bpy: 2,2'-bipyridyl	%MPD/ λ_{abs}	MAD/ λ_{abs} (nm)
311,4		311,0	0,0093	(%76) H-2 [Cu(%4)+6-Brpic(%90)+bpy(%6)]→L+4 α [Cu(%10)+6-Brpic(%10)+bpy(%80)]	2,0004	4,88
300,0	325,1	294,8	0,0091	(%84) H-2 [Cu(%26)+6-Brpic(%45)+bpy(%28)]→L+6 β [Cu(%3)+6-Brpic(%37)+bpy(%60)]		
276,7	304,7	277,0	0,0003	(%60) H-3 [Cu(%18)+6-Brpic(%35)+bpy(%47)]→L+6 α [Cu(%29)+6-Brpic(%46)+bpy(%25)]		
224,9	242,5	238,4	0,0009	(%55) H-6 [Cu(%9)+6-Brpic(%75)+bpy(%16)]→L+8 β [6-Brpic(%50)+bpy(%50)]		
311,4		309,1	0,0005	(%83) H-3 [Cu(%16)+6-Brpic(%69)+bpy(%15)]→L+1 α [Cu(%6)+6-Brpic(%60)+bpy(%34)]	0,35413	1,03
300,0	325,1	298,9	0,0018	(%79) H-3 [Cu(%16)+6-Brpic(%69)+bpy(%15)]→L+3 α [Cu(%9)+6-Brpic(%56)+bpy(%35)]		
276,7	304,7	276,7	0,0003	(%95) H-2 [Cu(%3)+6-Brpic(%82)+bpy(%15)]→L+6 α [Cu(%16)+6-Brpic(%70)+bpy(%14)]		
224,9	242,5	225,6	0,0003	(%93) H [Cu(%16)+6-Brpic(%65)+bpy(%19)]→L+11 α [Cu(%1)+6-Brpic(%25)+bpy(%74)]		
311,4		307,5	0,0996	(%46) H-1 [Cu(%2)+6-Brpic(%94)+bpy(%4)]→L+5 β [Cu(%7)+6-Brpic(%28)+bpy(%64)]	4,1250	1,60
300,0	325,1	296,2	0,0004	(%74) H-3 [Cu(%14)+6-Brpic(%77)+bpy(%8)]→L+4 α [Cu(%7)+6-Brpic(%29)+bpy(%64)]		
276,7	304,7	276,3	0,0023	(%60) H-4 [Cu(%25)+6-Brpic(%50)+bpy(%25)]→L+5 α [Cu(%1)+6-Brpic(%39)+bpy(%60)]		
224,9	242,5	233,3	0,0011	(%40) H-11 [6-Brpic(%69)+bpy(%31)]→L+6 α [Cu(%18)+6-Brpic(%65)+bpy(%17)]		
				(%11) H-2 [Cu(%3)+6-Brpic(%90)+bpy(%7)]→L+9 α [Cu(%13)+6-Brpic(%20)+bpy(%67)]		
311,4		306,0	0,0046	(%40) H [Cu(%5)+6-Brpic(%86)+bpy(%9)]→L+1 α [Cu(%2)+6-Brpic(%65)+bpy(%33)]	0,93646	2,70
				(%26) H [Cu(%4)+6-Brpic(%91)+bpy(%4)]→L+3 β [Cu(%5)+6-Brpic(%7)+bpy(%88)]		
300,0	325,1	297,6	0,0315	(%79) H-2 [Cu(%2)+6-Brpic(%46)+bpy(%52)]→L+1 β [Cu(%3)+6-Brpic(%40)+bpy(%56)]		
276,7	304,7	274,7	0,0042	(%86) H-7 [Cu(%15)+6-Brpic(%67)+bpy(%18)]→L+1 β [Cu(%3)+6-Brpic(%40)+bpy(%56)]		
224,9	242,5	223,9	0,0034	(%20) H-5 [Cu(%3)+6-Brpic(%82)+bpy(%15)]→L+6 α [Cu(%23)+6-Brpic(%57)+bpy(%20)]		
				(%20) H-3 [Cu(%2)+6-Brpic(%44)+bpy(%54)]→L+5 α [Cu(%2)+6-Brpic(%35)+bpy(%63)]		
311,4		307,5	0,0001	(%11) H-2 [Cu(%2)+6-Brpic(%78)+bpy(%20)]→L+3 α [Cu(%2)+6-Brpic(%60)+bpy(%38)]	1,5000	4,20
				(%13) H-2 [Cu(%2)+6-Brpic(%77)+bpy(%21)]→L+4 β [Cu(%2)+6-Brpic(%59)+bpy(%38)]		
300,0	325,1	292,1	0,0001	(%67) H [Cu(%6)+6-Brpic(%84)+bpy(%10)]→L α [Cu(%3)+6-Brpic(%47)+bpy(%50)]		
276,7	304,7	274,1	0,2889	(%24) H-1 [Cu(%10)+6-Brpic(%48)+bpy(%41)]→L α [Cu(%3)+6-Brpic(%47)+bpy(%50)]		
				(%29) H-1 [Cu(%10)+6-Brpic(%42)+bpy(%48)]→L β [Cu(%3)+6-Brpic(%52)+bpy(%45)]		
224,9	242,5	222,5	0,0003	(%22) H-1 [Cu(%10)+6-Brpic(%48)+bpy(%41)]→L α [Cu(%3)+6-Brpic(%47)+bpy(%50)]		
				(%21) H-4 [Cu(%4)+6-Brpic(%89)+bpy(%7)]→L α [Cu(%3)+6-Brpic(%47)+bpy(%50)]		

λ_{abs} için %MPD ve MAD: Genel ortalama yüzde sapma ve ortalama mutlak sapma.

Elektronik geçişlerinin belirlenmesinde seçilen beş farklı TD-DFT yöntemlerinin UV-Vis absorpsiyon dalga boyları üzerindeki etkisi MAD ve %MPD değerleri ile sağlanmıştır. Tablo 4.7'ye göre, kullanılan yöntemler için MAD değerleri 1,03 ile 4,88 aralığında ve %MPD değerleri 0,35413 ile 4,1250 aralığında değişmektedir. Etanol içinde λ_{abs} değerlerinin tahmininde kullanılan TD-DFT yöntemleri MAD için TD-M06L>TD-B3LYP>TD-CAM-B3LYP>TD-HCTH>TD-TPSSTPSS ve %MPD için TD-M06L>TD-TPSSTPSS>TD-B3LYP>TD-CAM-B3LYP>TD-HCTH olarak sıralanabilir. Bu durumda, TD-HCTH elektronik soğurma dalga boyları için performansının diğerlerine kıyasla daha kötü olduğu ve TD-M06L'nin en iyi performansı sergilediği elde edilmiştir. Ek olarak, metal kompleksler için TD-CAM-B3LYP ve TD-B3LYP yöntemlerinde UV-Vis hesaplamaları için daha az uyarılmış seviye seçildiğinde düşük dalga boylarına sonuçlar elde edileceği için diğer yöntemlere göre maliyet açısından daha avantajlıdır. Fakat elde edilen sonuçlara göre TD-M06L yöntemi daha başarılı olmuştur.

Cu(II) kompleksi için FMO enerjilerinden elektronegatiflik (χ), kimyasal sertlik (η), kimyasal yumuşaklık (S), elektrofiliklik indeksi (ω) ve nükleofiliklik indeksi (ϕ) hesaplanmıştır ve bu sayede seçilen DFT yöntemlerinin değerlendirilmesi yapılmıştır. α spinindeki bant aralığı enerjisi (ΔE), χ , η ve ϕ değerleri en büyük CAM-B3LYP yönteminde elde edilmiştir. Tablo 4.8'de α spinindeki bant aralığı enerjisi (ΔE) değerleri 2,062 ila 7,167 ve kimyasal sertlik (η) değerleri 1,031 ila 3,583 aralığında, en düşük değerler TPSSTPSS ve en yüksek değerler CAM-B3LYP yöntemi ile bulunmuştur. Bu sonuçlar, rapor edilen farklı moleküler sistemlerdeki aynı parametreler için oldukça tutarlıdır [4, 9, 57, 67]. Ek olarak, HCTH ve TPSSTPSS yöntemlerinde elde edilen büyük değerli elektrofiliklik indeksi (ω) ve küçük değerli kimyasal sertlik (η), Cu(II) kompleksi için daha fazla elektron akışı ile daha kolay polarize edilebileceğini göstermektedir. Diğer taraftan ise kullanılan kimyasal parametreler içinde CAM-B3LYP yöntemi hariç geri kalan yöntemlerin (HCTH, M06L, TPSSTPSS ve B3LYP) benzer bir eğilim gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.8. Etanolde elde edilen Cu (II) kompleksi için teorik global kimyasal reaktivite tanımlayıcıları.

Parametreler (birim)	Cu(II) Kompleksi									
	HCTH		M06L		TPSSTPSS		B3LYP		CAM-B3LYP	
	α spini	β spini	α spini	β spini	α spini	β spini	α spini	β spini	α spini	β spini
E_{HOMO} (eV)	-5,519	-5,798	-5,532	-5,314	-5,241	-5,352	-6,906	-7,027	-8,598	-8,674
E_{LUMO} (eV)	-3,422	-4,626	-3,125	-3,938	-3,179	-3,970	-2,672	-3,053	-1,431	-1,406
ΔE (eV)	2,097	1,172	2,407	1,376	2,062	1,382	4,234	3,974	7,167	7,268
Elektronegatiflik (χ , eV)	4,471	5,212	4,328	4,626	4,210	4,661	4,789	5,040	5,014	5,039
Kimyasal sertlik (η , eV)	1,048	0,586	1,204	0,688	1,031	0,691	2,117	1,987	3,583	3,634
Kimyasal yumuşaklık (S, 1/eV)	0,954	1,706	0,831	1,453	0,970	1,448	0,472	0,503	0,279	0,275
Elektrofiliklik indeksi (ω , eV)	9,531	23,176	7,783	15,548	8,595	15,725	5,416	6,391	3,508	3,494
Nükleofiliklik indeksi (ϕ , 1/eV)	0,105	5,212	0,128	0,0643	0,116	0,0636	0,185	0,156	0,285	0,286

4.5. Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik Parametreler

Doğrusal olmayan optik (NLO) için farklı uygulama alanları mevcuttur. Bunlar lazer fiziği, optik anahtarlama veya optik iletişim olarak söylenebilir. Doğrusal olmayan optikte, ışığın bir ortamda yayılırken elektronlar ile etkileşmesi sonucu dalgada meydana gelen frekans, faz veya genliğindeki değişimler, bu alanın ilgi konusu olmaktadır.

Cu(II) kompleksinin doğrusal kutuplanabilirlik (α ve $\Delta\alpha$), birinci ve ikinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik (β ve γ) parametreleri, uygulanan bir elektrik alanının (frekansı $\omega = 0,0856$ a. u.) dinamik etkilerinin dahil edilmesiyle elde edilmiştir. Uygulanan elektrik alanının varlığından dolayı elde edilen dinamik değerler, statik değerlerden farklı bir gelişme göstermiştir. α , β ve γ parametrelerinin parantezleri içinde, negatif olarak gösterilen ilk frekans yayılan ışıma frekansına karşılık gelirken, pozitif olarak gösterilen diğer frekanslar absorbe edilen ışımayla ilgilidir. Bu çalışmada, sentezlenen Cu(II) kompleksinin NLO parametreleri teorik açıdan değerlendirilmesi, sonuçların herhangi bir elektronik cihazın projelendirilme ve iyileştirilme süreçlerinde kullanılabilmesi için bir basamak oluşturması açısından önemlidir.

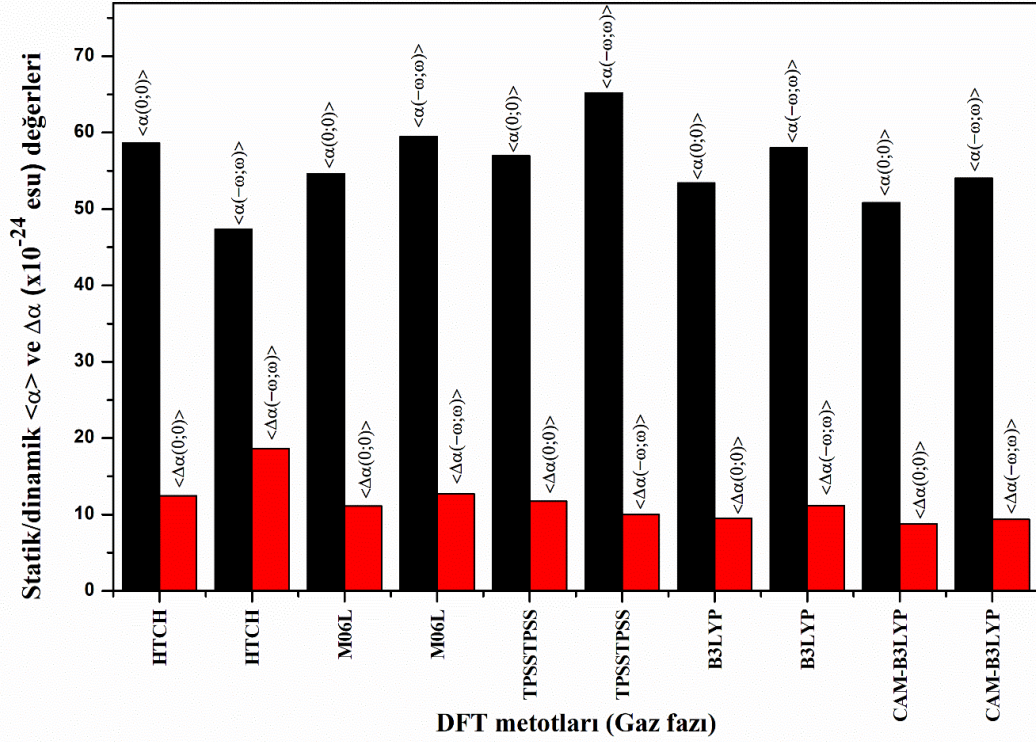
Bu çalışmada, toplam elektrik dipol momenti (μ), kırılma indisi (n), statik/dinamik izotropik ve anizotropik doğrusal optik parametreler ($\langle\alpha(0;0)\rangle/\langle\alpha(-\omega;\omega)\rangle$ ve $\Delta\alpha(0;0)/\Delta\alpha(-\omega;\omega)$), statik/dinamik birinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta(0;0,0)\rangle$, elektro-optik Pockels etkisi için $\langle\beta(-\omega;\omega,0)\rangle$ ve ikinci harmonik üretimi için $\langle\beta(-2\omega;\omega,\omega)\rangle$), statik/dinamik ikinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\gamma(0;0,0)\rangle$, kuadratik elektro-optik Kerr etkisi için $\langle\gamma(-\omega;\omega,0,0)\rangle$ ve DC elektrik alan kaynaklı ikinci harmonik üretim için $\langle\gamma(-2\omega;\omega,\omega,0)\rangle$) gaz fazında ve etanol içinde seçilen beş farklı DFT (HCTH, M06L, TPSSTPSS, B3LYP, CAM-B3LYP) yöntemleri ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, deneysel karşılıklarının olmaması sebebiyle prototip üre ve para nitroanilin (pNA) değerleriyle birlikte Tablo 4.9'da verilmektedir. Ek olarak, Şekil 4.11'de Cu(II) kompleksinin gaz fazında DFT yöntemlerinde elde edilen statik/dinamik izotropik ve anizotropik doğrusal optik parametreleri ($\langle\alpha\rangle/\Delta\alpha, \times 10^{-24}$) sütun grafiği ile gösterilmektedir. Statik izotropik kutuplanabilirlik değerinin dinamik kutuplanabilirlik değerinden daha yüksek olduğu tek yöntemin HCTH olduğu Şekil 4.11'de görülmektedir. Benzer

olarak, TPSSTPSS yönteminde de statik anizotropik kutuplanabilirlik değerinin dinamik kutuplanabilirlik değerinden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Tüm yöntemler arasında, gaz fazında statik izotropik/anizotropik kutuplanabilirlik için en büyük değer HCTH yönteminde elde edilirken, en küçük değer CAM-B3LYP yönteminde elde edilmiştir. Diğer taraftan, dinamik izotropik/anizotropik kutuplanabilirlik parametreleri için en yüksek değer TPSSTPSS ve HCTH yönteminde hesaplanırken, en küçük değer HCTH ve CAM-B3LYP yönteminde bulunmuştur. Tablo 4.9'a göre, teorik olarak $58,664 \times 10^{-24}$ ile $50,831 \times 10^{-24}$ esu aralığında hesaplanan izotropik kutuplanabilirlik değerleri prototip pNA (17×10^{-24} esu) molekülünün 3,45-2,99 katı aralığına değişen sonuçlara karşılık gelmektedir. Bu sonuçlardan Cu(II) kompleksinin kutuplanabilirlik eğiliminin daha büyük olduğu görülmektedir.

Tablo 4.9 Cu(II) kompleksi için toplam elektrik dipol momenti (μ , Debye), statik/dinamik izotropik ($\langle\alpha(0;0)\rangle$ ve $\langle\alpha(-\omega;\omega)\rangle$, $\times 10^{-24}$ esu) ve anizotropik kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha(0;0)$ ve $\Delta\alpha(-\omega;\omega)$, $\times 10^{-24}$ esu), statik/dinamik kırılma indisi ($n(0;0)$ ve $n(-\omega;\omega)$), birinci dereceden doğrusal ve üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik duyarlılık ($\chi^{(1)}$ ve $\chi^{(3)}$, $\times 10^{-13}$ esu), statik/dinamik birinci ve ikinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta(0;0,0)\rangle$, $\langle\beta(-\omega;\omega,0)\rangle$, $\langle\beta(-2\omega;\omega,\omega)\rangle$, $\times 10^{-30}$ esu, $\langle\gamma(0;0,0,0)\rangle$, $\langle\gamma(-\omega;\omega,0,0)\rangle$ ve $\langle\gamma(-2\omega;\omega,\omega,0)\rangle$, $\times 10^{-36}$ esu).

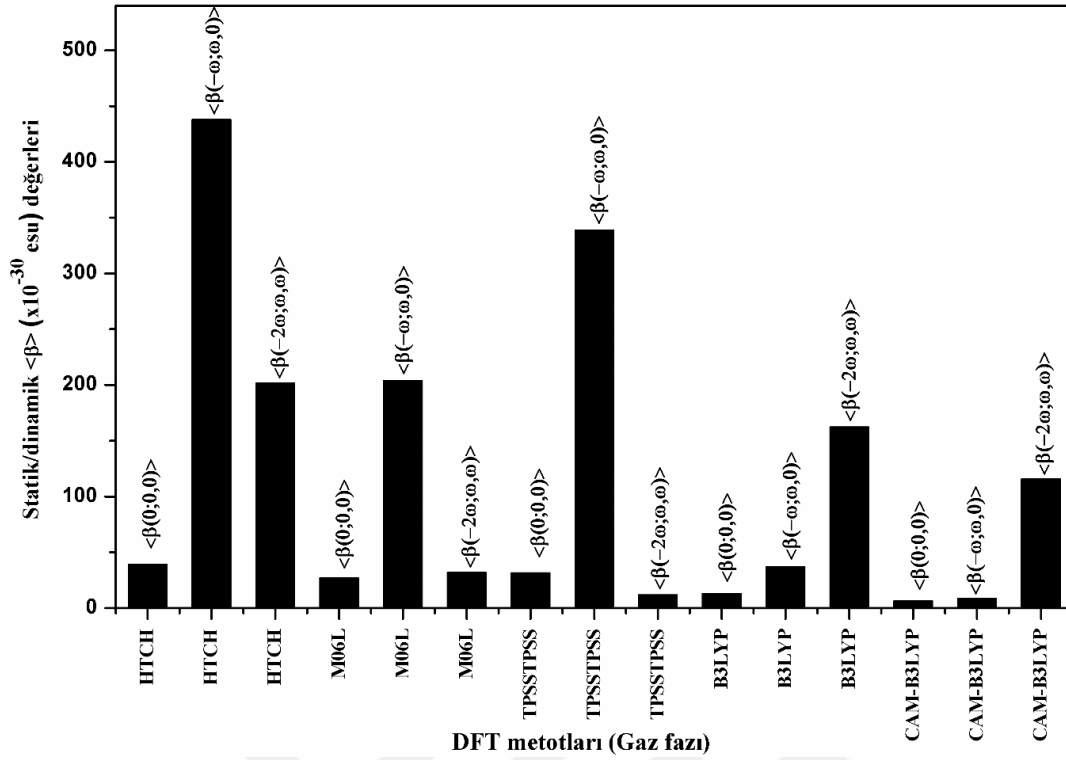
Parametreler	HTCH		M06L		TPSSTPSS		B3LYP		CAM-B3LYP	
	Gaz	Etanol	Gaz	Etanol	Gaz	Etanol	Gaz	Etanol	Gaz	Etanol
	6-311++G(d,p)									
μ	10,278	16,965	11,168	18,460	10,567	17,351	11,347	18,221	11,668	18,584
μ	6,20 (pNA) [73] ve 4,56 (Üre) [74]									
$\langle\alpha(0;0)\rangle$	58,664	83,113	54,611	77,597	56,980	81,041	53,407	74,827	50,831	70,624
$\langle\alpha(-\omega;\omega)\rangle$	47,377	61,588	59,464	70,080	65,199	73,821	58,026	67,214	54,063	62,770
$\langle\alpha\rangle$	17 (pNA) [73]									
$n(0;0)$	2,15	3,73	1,62	2,93	1,74	2,82	1,57	2,49	1,31	2,12
$n(-\omega;\omega)$	1,60	2,04	1,81	2,40	2,11	2,35	1,74	2,07	1,39	1,78
n_{exp}	1,3620 ^a									
$\chi^{(1)}(0;0)$	27,594	86,464	15,754	52,050	18,070	48,041	14,812	37,165	10,385	26,809
$\chi^{(1)}(-\omega;\omega)$	15,345	24,809	19,571	34,462	26,534	33,077	18,121	25,586	11,687	18,963
$\Delta\alpha(0;0)$	12,457	25,111	11,137	19,438	11,757	21,279	9,514	17,638	8,768	15,596
$\Delta\alpha(-\omega;\omega)$	18,635	9,986	12,702	17,415	9,978	16,302	11,166	13,168	9,373	11,015
$\langle\beta(0;0,0)\rangle$	38,817	68,898	26,779	43,182	31,466	48,372	12,863	16,12	6,118	5,547
$\langle\beta(-\omega;\omega,0)\rangle$	437,86	422,05	203,523	692,011	338,737	124,958	36,965	25,129	8,270	4,834
$\langle\beta(-2\omega;\omega,\omega)\rangle$	201,55	409,57	31,779	165,709	11,730	242,566	162,178	97,845	115,74	404,093
$\langle\beta\rangle$	9,2 (pNA) [73] ve 0,32 (Üre) [74]									
$\langle\gamma(0;0,0,0)\rangle$	142,575	374,87	232,101	284,290	140,036	344,570	69,752	191,211	43,281	123,575
$\langle\gamma(-\omega;\omega,0,0)\rangle$	1711,52	6154,69	407,383	1915800,58	707,132	1308,753	235,021	260,928	60,844	124,492
$\langle\gamma(-2\omega;\omega,\omega,0)\rangle$	2847,319	22344,14	1067,891	-8924,663	-85751,594	10578,185	5208,093	461,548	1304,372	13081,268
$\langle\gamma\rangle$	15,0 (pNA) [73] ve 7 (Üre) [74]									
$\chi^{(3)}(0;0,0,0)$	72,143	5820,0844	24,523	837,591	20,902	745,775	6,377	193,945	1,681	47,590
$\chi^{(3)}(-\omega;\omega,0,0)$	194,672	2147,986	72,935	1630498,748	286,291	924,540	34,546	91,328	2,962	19,231

^a Oda sıcaklığında 50 μ M konsantrasyonda SOIF optik alet refraktometresi ile ölçülmüştür.



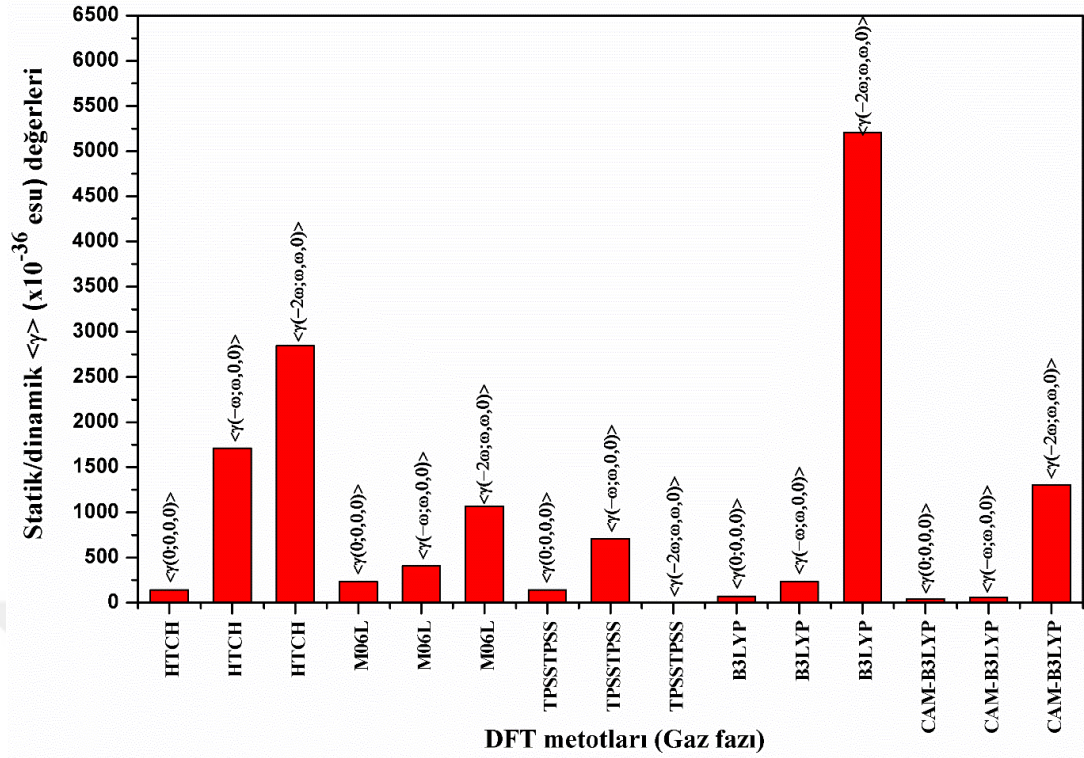
Şekil 4.11. Gaz fazında farklı DFT yöntemleri ile elde edilen Cu(II) kompleksinin statik/dinamik izotropik ve anizotropik kutuplanabilirlik ($\langle \alpha \rangle / \Delta \alpha, \times 10^{-24}$) değişim grafiği.

Birinci ($\langle \beta \rangle, \times 10^{-30}$)/ikinci dereceden ($\langle \gamma \rangle, \times 10^{-36}$) yüksek kutuplanabilirlik parametrelerinin farklı DFT yöntemleri ile karşılaştırılması Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de sunulmaktadır. Statik $\langle \beta(0;0,0) \rangle$ değeri için en yüksek sonuç $38,817 \times 10^{-30}$ esu ile HCTH yönteminde elde edilirken en küçük sonuç $6,118 \times 10^{-30}$ esu ile CAM-B3LYP yönteminde bulunmuştur. Dinamik birinci dereceden kutuplanabilirlik (elektro-optik Pockels etkisi için $\langle \beta(-\omega; \omega, 0) \rangle$ ve ikinci harmonik üretim için $\langle \beta(-2\omega; \omega, \omega) \rangle$) değerleri gaz fazında en yüksek HCTH yöntemi ile ($437,86 \times 10^{-30}$ ve $201,55 \times 10^{-30}$ esu) hesaplanırken en düşük değerler elektro-optik Pockels etkisi için $\langle \beta(-\omega; \omega, 0) \rangle$ parametresi CAM-B3LYP yönteminde ($8,270 \times 10^{-30}$ esu) ve ikinci harmonik üretim için $\langle \beta(-2\omega; \omega, \omega) \rangle$ parametresi TPSSSTPSS ($11,730 \times 10^{-30}$ esu) yöntemi ile elde edilmiştir. Tablo 4.9’da HCTH yönteminden elde edilen statik ve dinamik β değerleri ($38,817 \times 10^{-30}$ esu, $437,86 \times 10^{-30}$ esu, $201,55 \times 10^{-30}$ esu), pNA ($9,2 \times 10^{-30}$ esu) [73] ve üre ($0,32 \times 10^{-30}$ esu) [74] moleküllerininki ile karşılaştırıldığında pNA’dan sırasıyla 4,22, 47,59 ve 21,91 kat büyük ve üre’den de sırasıyla 121,30, 1368,31 ve 629,84 kat daha büyük sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.12. Gaz fazında farklı DFT yöntemleri ile elde edilen Cu(II) kompleksinin statik/dinamik birinci dereceden kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$, $\times 10^{-30}$) değişim grafiği.

Tablo 4.9 ve Şekil 4.13'e göre gaz fazında statik/dinamik γ değerleri ($\langle\gamma(0;0,0)\rangle$ /kuadratik elektro-optik Kerr etkisi için $\langle\gamma(-\omega;\omega,0,0)\rangle$) için en yüksek sonuçlar M06L/HCTH ($232,101 \times 10^{-36}/1711,52 \times 10^{-36}$ esu) yöntemleriyle elde edilirken en düşük sonuçlar CAM-B3LYP ($43,281 \times 10^{-36}$ esu ve $60,844 \times 10^{-36}$ esu) yöntemi ile elde edilmiştir. Cu(II) kompleksi için elde edilen bu sonuçların pNA ve üre'nin γ değerlerinden oldukça büyük değerlerde olduğu gözükmemektedir.



Şekil 4.13. Gaz fazında farklı DFT yöntemleri ile elde edilen Cu(II) kompleksinin statik/dinamik ikinci dereceden kutuplanabilirlik ($\langle \gamma \rangle$, $\times 10^{-36}$) değişim grafiği.

Doğrusal optik duyarlılık ($\chi^{(1)}$) ve ortalama kutuplanabilirlik ($\langle \alpha \rangle$) parametreleri ölçülen kırılma indisi değerleri ile hesaplanarak bulunmuştur. Tablo 4.9'a göre, 50 μ M konsantrasyonda deneysel olarak hesaplanan $\langle \alpha \rangle$, n ve $\chi^{(1)}$ değerleri sırasıyla $4,26 \times 10^{-24}$ esu, 1,3620, $1,0214 \times 10^{-2}$ olarak bulunmuştur. DFT'nin farklı seviyelerinde gaz ve etanol için hesaplanan parametrelerde hata payları da dikkate alındığında bir tutarlılık gözlenmiştir.

Bazı bileşiklerde $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{OCH}_3$ ve $-\text{CH}_3$ gibi atom/atom gruplarının ikinci harmonik üretim için iyi elektron donör grupları olduğu rapor edilmiştir [75-77]. Bu grupların NLO parametreleri üzerindeki artan etkisi, Cu(II) kompleksindeki 6-Brpic ligandında bulunan $-\text{Br}$ süstitüentinde de gözlenmiştir. Ek olarak, Tablo 4.9'da elde edilen sonuçların farklı komplekslerle yapılan benzer çalışmalarda bulunan statik/dinamik α , β ve γ parametreleriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir [4, 9, 54, 68, 69, 75-77].

Cu(II) kompleksinin iyi NLO özellikleri sergilemesinden dolayı NLO temelli optik cihazlar için kullanılabilecek bir malzeme olabileceği düşünülmektedir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada sentezlenen yeni Cu(II) kompleksi için seçilen 5 farklı DFT yöntemi ile yapı-özellik ilişkisi incelenmiştir. Kristal yapıyı belirlemek için XRD yöntemi kullanılmış ve geometrisinin bozuk oktahedral yapı olduğu tespit edilmiştir. Deneysel karakterizasyonlar için FT-IR, UV-Vis ve floresans spektroskopileri kullanılmıştır. Hirshfeld yüzey analizleri yardımıyla elde edilen 2D parmak izi grafikleri, 6-Brpic ligandındaki O atomları ve bpy ligandındaki C – H bağı arasında ortaya çıkan C – H...O hidrojen bağı etkileşimlerine dayanan O...H/H...O temas katkılarını göstermektedir.

Farklı özelliklere sahip GGA/meta-GGA/hibrit-GGA olarak geliştirilen DFT yöntemlerinde (HCTH, M06L, TPSSTPSS, B3LYP, CAM-B3LYP) komplekse ait bağ uzunlukları ve bağ açıları karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlar R^2 parametresinde sırasıyla 0,9894 ile 0,9984 ve 0,9892 ile 0,9946 aralığında bulunmuştur. Bağ uzunlukları için en düşük R^2 sonucu HCTH yönteminde ve bağ açıları için en düşük sonuç B3LYP yönteminde görülmüştür. Titreşim frekansları için R^2 , %MPD ve MAD parametrelerinin sonuçları 5 farklı DFT yöntemi ile değerlendirildiğinde, meta-GGA fonksiyonelleri içeren M06L ve TPSSTPSS yöntemleri ile güvenilir sonuçlar elde edilmiştir. Tablo 4.5’de verilen 41 titreşim moduna göre TPSSTPSS yönteminde, optimum ölçeklendirme faktörü (λ), genel kök ortalama kare sapması (RMS), doğrusal korelasyon katsayısı (R^2), ortalama mutlak sapma (MAD) ve ortalama sapma yüzdesi (%MPD) sırasıyla 0,9574, 36,749, 0,9971, 55,293 ve 4,807 değerlerinde en uyumlu sonuçlar bulunmuştur. DFT yöntemleri arasında RMS değerleri, TPSSTPSS<M06L<HCTH<B3LYP<CAM-B3LYP olarak sıranabilir. R^2 değerleri ise HCTH<B3LYP<CAM-B3LYP=TPSSTPSS<M06L şeklinde yazılabilir. Ayrıca, elde edilen MAD değerleri, TPSSTPSS<HCTH<M06L<B3LYP<CAM-B3LYP olarak sıralanabilir. Böylelikle tüm sonuçlar karşılaştırıldığında TPSSTPSS ve HCTH daha iyi sonuçlar verirken, CAM-B3LYP yöntemi diğer yöntemlere göre daha kötü sonuçlar vermektedir.

FT-IR spektrumunda, Cu(II) metal iyonunun ν_{as} ve ν_s COO⁻ gerilme modları 1650/1630 ve 1251/1217 cm⁻¹ değerlerinde gözlenmiştir. CAM-B3LYP yöntemi ile karşılık gelen teorik modlar ise 1613/1598 ve 1268/1262 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu modlar 6-BrpicH'ın deprotonlaştığını desteklemektedir. Ayrıca, titreşim frekansları için bulunan sonuçlar RMS değerleri ile tutarlıdır. Deneysel sonuçlara göre, bazı titreşim modlarında tutarsızlıklar görülmüş olsa da, seçilen karakteristik titreşim modlarının tamamı dikkate alındığında daha tutarlı sonuçlar elde edilebileceği ön görülmektedir.

Sentezlenen kompleksin elektronik spektrumları TD-DFT yöntemleri ile elde edilmiştir. Cu(II) kompleksi için 10 ile 50 μ M aralığında değişen konsantrasyonlarda UV-Vis absorpsiyon dalga boyu ile floresans emisyon dalga boyları spektrumları incelenmiştir. Kompleks için 4 tane UV-Vis absorpsiyon bandı gözlenmiş ve 311.4, 300.0, 276.7 ve 224.9 nm'de olduğu kaydedilmiştir. Ayrıca, floresans emisyon dalga boyları da 325.1, 304.7 ve 242.5 nm'de ortaya çıkmıştır. Bu absorpsiyon ve emisyon dalga boyları arasındaki farklar Stokes kayması ($\Delta\lambda$ veya $\Delta\nu$) olarak adlandırılırken değerleri 25,1, 28 ve 17,6 nm olarak hesaplanmıştır. Cu(II) kompleksinin Stokes kaymaları, değişen dalga boylarına göre batokromik (kırmızıya doğru) bir kayma göstermektedir. Ayrıca, Cu(II) kompleksi için etanoldeki λ_{abs} değerlerinin tahmininde kullanılan tüm TD-DFT yöntemlerinin performansları %MPD için M06L>B3LYP>CAM-B3LYP>HCTH>TPSSTPSS ve MAD için M06L>TPSSTPSS>B3LYP>CAM-B3LYP>HCTH olarak yazılabilir. Böylelikle, TD-HCTH yöntemi diğer yöntemlere kıyasla daha kötü sonuçlar verirken TD-M06L daha başarılı sonuçlar vermiştir.

Cu(II) kompleksi için gözlenen elektronik geçişlerde ligandan liganta (LL)/liganttan metale (LM) düşük ve metalden liganta (ML) yüksek enerjili yük aktarım etkileşimleri ortaya çıkmıştır. Cu(II) kompleksi için HOMO/HOMO katkılarının %2 ile %26 aralığında, LUMO/LUMO katkılarının %1 ile %29 aralığında değiştiği görülmüştür. Aynı şekilde, seçilen TD-CAM-B3LYP seviyesi için 6-Brpic ve bpy ligandlarının HOMO/HOMO katkıları %42 ile %89 ve %7 ile %48 aralığında değişirken LUMO/LUMO katkılarının arasında oldukça küçük farklar gözlenmiştir. Bu durumda, bpy ligandının 6-Brpic ligandına göre elektron verme istediği daha yüksek olmaktadır. Elde edilen bu moleküler orbital katkıları SWizard ve Chemission programları yardımıyla bulunmuştur.

Gaz fazında statik/dinamik izotropik ve anizotropik değerleri en yüksek HCTH yönteminde ve en düşük değerler CAM-B3LYP yönteminde bulunmuştur. HCTH yöntemi hariç diğer tüm yöntemlerde, dinamik izotropik değerleri statik izotropik değerlerinden yüksek çıkmıştır. Aynı şekilde, TPSSTPSS yöntemi hariç diğer tüm yöntemlerde, dinamik izotropik değerleri statik izotropik değerlerinden yüksek bulunmuştur.

Statik/dinamik birinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta(0;0,0)\rangle$, $\langle\beta(-\omega;\omega,0)\rangle$ ve $\langle\beta(-2\omega;\omega,\omega)\rangle$) değerlerine göre en yüksek sonuçlar HCTH yönteminde, en küçük sonuçlar ise CAM-B3LYP ve TPSSTPSS yöntemlerinde gözlenmiştir. HCTH yöntemi hariç diğer yöntemlerde dinamik izotropik kutuplanabilirlik değerlerinin statik kutuplanabilirlik değerlerinden yüksek olduğu bulunmuştur. Ek olarak, Cu(II) kompleksinin doğrusal kutuplanabilirlik eğiliminde olduğu gözlenmiştir.

Statik/dinamik ikinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\gamma(0;0,0)\rangle$, $\langle\gamma(-\omega;\omega,0,0)\rangle$ ve $\langle\gamma(-2\omega;\omega,\omega,0)\rangle$) değerleri en yüksek M06L ve HCTH yöntemlerindeyken en düşük sonuçlar CAM-B3LYP yönteminde bulunmuştur. Elde edilen bu değerler pNA ($9,2 \times 10^{-30}$ esu) ve üre ($0,32 \times 10^{-30}$ esu) ile karşılaştırılmıştır. Böylece, β ve γ değerlerinin pNA ve üre moleküllerinden kat kat büyük olduğu hesaplanmıştır.

Özetle, Cu(II) kompleksi için farklı özelliklere sahip DFT yöntemlerinde hesaplanan bağ uzunlukları ve açılarından elde edilen R^2 sonuçlarına göre en iyi sonuçlar meta-GGA fonksiyonellerini içeren M06L ve TPSTPSS yöntemlerinde elde edilmiştir. Benzer şekilde, bu yöntemlerde titreşim frekansları için güvenilir sonuçlar elde edilmiştir. Seçilen TD-DFT yöntemlerinin elektronik geçişlerde, absorpsiyon dalga boyunun (λ_{abs}) MAD ve %MPD sonuçlarına göre performansları, TD-HCTH yönteminde daha düşük, TD-M06L yönteminde ise en iyi performansta elde edilmiştir.

Ayrıca, yukarıda belirtilen DFT yöntemleri kullanılarak elde edilen birinci ve ikinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik NLO sonuçlarına bağlı olarak kompleksin optoelektronik cihazların geliştirilmesinde kayda değer sonuçlar olduğu açıktır. Ancak bu kuramsal sonuçların karşılıklarının deneysel ölçümlerle desteklenmesi ve potansiyel optoelektronik teknolojik uygulamalarda yer alması ön görülmektedir.

KAYNAKÇA

- [1] Tamer, Ö. (2016). *2-pidinkarboksilik asit içeren bazı geçiş metal komplekslerinin sentezi, yapılarının analizi ve doğrusal olmayan optik özelliklerinin incelenmesi* [Doktora tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [2] Dege, N., Tamer, Ö., Yaman, M., Başoğlu, A., Avcı, D., ve Atalay, Y. (2021). Crystallographic, spectroscopic, thermal, optical investigations and density functional theory calculations for novel Co(II) and Mn(II) complexes. *Applied Physics A*, 127, 1-17. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-04267>
- [3] Tamer, Ö., Avcı, D., ve Atalay, Y. (2015). 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.05.035>
- [4] Avcı, D., Saeedi, Y., Başoğlu, A., Dege, N., Altürk, S., Tamer, Ö., ve Atalay, Y. (2020). 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(3), e6125. <https://doi.org/10.1002/aoc.6125>
- [5] Kukovec, B.M., Popović, Z., Kozlevčar, B., Jagličić, Z. (2008). 3D supramolecular architectures of copper(II) complexes with 6-methylpicolinic and 6-bromopicolinic acid: Synthesis, spectroscopic, thermal and magnetic properties. *Polyhedron*, 27(18), 3631-3638. <http://doi.org/10.1016/j.poly.2008.09.011>
- [6] Kukovec, B.M., Popović, Z. (2009). Polymorphism of cobalt(II) complex with 6-bromopicolinic acid: The influence of the solution pH value on the formation of polymorphs. *J. Mol. Struct.*, 938(1-3), 174-178. <http://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.09.022>
- [7] Altürk, S. (2019). *6-metilpiridin-2-karboksilik asit içeren bazı geçiş metal komplekslerinin sentezi, yapı analizleri ve α -glukozidaz enzimi üzerine etkilerinin incelenmesi* [Doktora tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [8] Baroud, A. A., Mihajlović-Lalić, L. E., Gligorijević, N., Arandjelović, S., Stanković, D., Radulović, S., Grgurić-Šipka, S. (2017). Ruthenium (II) bipyridine complexes: from synthesis and crystal structures to electrochemical and cytotoxicity investigation. *Journal of Coordination Chemistry*, 70(5), 831-847. <http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2017.1282611>
- [9] Avcı, D., Altürk, S., Sönmez, F., Tamer, Ö., Başoğlu, A., Atalay, Y., Zengin Kurt, B. Dege, N. (2019). A novel series of mixed-ligand M (II) complexes containing 2, 2'-bipyridyl as potent α -glucosidase inhibitor: synthesis, crystal structure, DFT calculations, and molecular docking. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 24, 747-764. <https://doi.org/10.1007/s00775-019-01688-9>

- [10] Hohenberg, P., ve Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864. <https://doi.org/10.1007/s00214990003>
- [11] Baerends, E.J., ve Gritsenko, O.V. (1997). A quantum chemical view of density functional theory. *Journal of Physical Chemistry*, 101(30), 5383-5403. <https://doi.org/10.1021/jp9703768>
- [12] Tuğluoğlu, B. (2007). *Yoğunluk fonksiyoneli teorisi ve uygulamaları* [Doktora Tezi]. Ankara Üniversitesi.
- [13] Parr, R.G., ve Yang, W.T. (1984). Density functional approach to the frontier-electron theory chemical reactivity. *Journal of the American Chemical Society*, 106(14), 4049-4050. <https://doi.org/10.1021/ja00326a036>
- [14] Avcı, D. (2009). *Heteroatom içeren bazı aromatik moleküllerin lineer olmayan optik ve spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi* [Doktora Tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [15] Atkins P., and Friedman R. (2005). *Molecular Quantum Mechanics* (4th ed.). Oxford University Press.
- [16] Foresman, J., and Frish, E. (1996). *Exploring chemistry*. Gaussian Inc., Pittsburg.
- [17] Becke, A. (1993) Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648-5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
- [18] Zhao, Y., ve Truhlar, D. G. (2006). A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *The Journal of chemical physics*, 125(19). <https://doi.org/10.1063/1.2370993>
- [19] Li, M., Reimers, J. R., Ford, M. J., Kobayashi, R., ve Amos, R. D. (2021). Accurate prediction of the properties of materials using the CAM-B3LYP density functional. *Journal of Computational Chemistry*, 42(21), 1486-1497. <https://doi.org/10.1002/jcc.26558>
- [20] Yanai, T., Tew, D. P., & Handy, N. C. (2004). A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical physics letters*, 393(1-3), 51-57. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>
- [21] Hamprecht, F. A., Cohen, A. J., Tozer, D. J., & Handy, N. C. (1998). Development and assessment of new exchange–correlation functionals. *The Journal of chemical physics*, 109(15), 6264-6271. <http://dx.doi.org/10.1063/1.477267>
- [22] Boese, A. D., ve Handy, N. C. (2001). A new parametrization of exchange–correlation generalized gradient approximation functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 114(13), 5497-5503. <https://doi.org/10.1063/1.1347371>
- [23] Tao, J., Perdew, J. P., Staroverov, V. N., Scuseria, G. E. (2003). Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta–generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical review letters*, 91(14), 146401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.146401>

- [24] Staroverov, V. N., Scuseria, G. E., Tao, J., Perdew, J. P. (2003). Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes. *The Journal of chemical physics*, 119(23), 12129-12137. <https://doi.org/10.1063/1.1626543>
- [25] Bragg, L. (1956). The Diffraction of X-Rays. *Br J. Radiol.*, 29(339), 121–176. <https://doi.org/10.1259/0007-1285-29-339-121>
- [26] Kittel, C., (2004). *Introduction to Solid State Physics* (8th ed.). John Wiley and Sons, Inc.
- [27] Schmitt, J., ve Flemming, H. C. (1998). FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 41(1), 1-11. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(98\)80002-4](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(98)80002-4)
- [28] Büyüksınt, T., ve Kuleaşan, H. (2014). Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve Gıda Analizlerinde Kullanımı. *GIDA/The Journal of FOOD*, 39(4). <https://doi.org/10.5505/gida.43434>
- [29] Borst, J. W., Visser, A. J. (2010). Fluorescence lifetime imaging microscopy in life sciences. *Measurement Science and Technology*, 21(10), 102002. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/21/10/102002>
- [30] Kuşbazoğlu, M. (2017). 2-(Triflorometil)Benzoik Asit Molekülünün Yapısal, Spektroskopik ve Fotofiziksel Özelliklerinin Deneysel ve Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi [Yüksek Lisans Tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [31] Erdik, E. (2008). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler* (6th ed.). Gazi Kitabevi.
- [32] McKinnon, J. J., Fabbiani, F. P., ve Spackman, M. A. (2007). Comparison of polymorphic molecular crystal structures through Hirshfeld surface analysis. *Crystal growth and design*, 7(4), 755-769. <https://doi.org/10.1021/cg060773k>
- [33] Spackman, M. A., ve Jayatilaka, D. (2009). Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*, 11(1), 19-32. <https://doi.org/10.1039/b818330a>
- [34] McKinnon, J. J., Jayatilaka, D., ve Spackman, M. A. (2007). Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces. *Chemical Communications*, 37, 3814-3816. <https://doi.org/10.1039/b704980c>
- [35] Seth, S. K., Sarkar, D., Roy, A., ve Kar, T. (2011). Insight into supramolecular self-assembly directed by weak interactions in acetophenone derivatives: crystal structures and Hirshfeld surface analyses. *CrystEngComm*, 13(22), 6728-6741. <https://doi.org/10.1039/c1ce05670k>
- [36] McKinnon, J. J., Spackman, M. A., ve Mitchell, A. S. (2004). Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 60(6), 627-668. <https://doi.org/10.1107/S0108768104020300>
- [37] Avcı, D., Cömert, H. E., Sönmez, F., Dege, N., Tamer, Ö., & Atalay, Y. (2024). Comparative assessment of structure–property relationships of new Cu (II) complex in selected density functionals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 123489. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.123489>

- [38] Frisch, M.J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A. V., Bloino, J., Janesko, B.G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., ... Fox, D. J. (2016). Gaussian 16, Revision C.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [39] Dennington, R., Keith, T. A., & Millam, J. M. (2016). GaussView, Version 6.1. Semichem Inc Shawnee Mission KS.
- [40] Boese, A. D., Doltsinis, N. L., Handy, N. C., & Sprik, M. (2000). New generalized gradient approximation functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 112(4), 1670-1678. <https://doi.org/10.1063/1.480732>
- [41] Tao, J., Perdew, J. P., Staroverov, V. N., & Scuseria, G. E. (2003). Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical review letters*, 91(14), 146401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.146401>
- [42] Frisch, M. J., Pople, J. A., & Binkley, J. S. (1984). Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. *The Journal of chemical physics*, 80(7), 3265-3269. <https://doi.org/10.1063/1.447079>
- [43] Hay, P. J., Wadt, W. R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of chemical physics*, 82(1), 270-283. <https://doi.org/10.1063/1.448799>
- [44] Miertuš, S., Scrocco, E., & Tomasi, J. (1981). Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of Ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chemical Physics*, 55(1), 117-129. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(81\)85090-2](https://doi.org/10.1016/0301-0104(81)85090-2)
- [45] Gorelsky, S. I. (2010). SWizard program, Revision 4.5. University of Ottawa, Ottawa, Canada.
- [46] Skripnikov, L. (2016). Chemissian: software to analyze spectra, build density maps and molecular orbitals. *Versiones*, 4 (43).
- [47] Glendening, E. D., Badenhoop, J. K., Reed, A. E., Carpenter, J. E., Bohmann, J. A., Morales, C. M., Weinhold, F. (1998). NBO Version 3.1. University of Wisconsin, Madison.
- [48] Oudar, J. D. (1977). Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivatives and highly polar aromatic compounds. *The Journal of Chemical Physics*, 67(2), 446-457. <https://doi.org/10.1063/1.434888>
- [49] Zyss, J., Oudar, J. L. (1982). Relations between microscopic and macroscopic lowest-order optical nonlinearities of molecular crystals with one-or two-dimensional units. *Physical Review A*, 26(4), 2028-2048. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.26.2028>
- [50] Zhang, Y., Zhao, C. Y., Fang, W. H., & You, X. Z. (1997). A molecular design view on the first hyperpolarizability of salicylideneaniline derivatives. *Theoretical Chemistry Accounts*, 96, 129-134. <https://doi.org/10.1007/s002140050213>

- [51] Avcı, D. (2010). The consistency analysis of different semiempirical calculations on second-and third-order nonlinear optical properties of donor–acceptor chromophores containing α -cyan. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 77(3), 665-672. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.07.007>
- [52] Avcı, D. (2011). Second and third-order nonlinear optical properties and molecular parameters of azo chromophores: Semiempirical analysis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 82(1), 37-43. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.06.037>
- [53] Sasikala, V., Sajan, D., Joseph, L., Balaji, J., Prabu, S., & Srinivasan, P. (2017). Spectroscopic and DFT-based computational studies on the molecular electronic structural characteristics and the third-order nonlinear property of an organic NLO crystal:(E)-N'-(4-chlorobenzylidene)-4-methylbenzenesulfonohydrazide. *Chemical Physics Letters*, 674, 11-27. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.02.039>
- [54] Avcı, D., Özge, Ö., Başoğlu, A., Sönmez, F., Tamer, Ö., Dege, N., & Atalay, Y. (2023). Synthesis, crystal structures, and DFT calculations: novel Mn (II), Co (II) and Ni (II) complexes of N-(pyridin-2-ylmethylene) methanamine with isothiocyanate as promising optical materials. *Optical and Quantum Electronics*, 55(5), 408. <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04668-1>
- [55] Yang, W., Parr, R. G. (1985). Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 82(20), 6723-6726. <https://doi.org/10.1073/pnas.82.20.6723>
- [56] Chattaraj, P. K., Sarkar, U. & Ro, D. R., (2006). Electrophilicity Index. *Chemical Reviews*, 106(6), 2065-2091. <https://doi.org/10.1021/cr040109f>
- [57] Altürk, S., Avcı, D., Tamer, Ö., & Atalay, Y. (2017). Comparison of different hybrid DFT methods on structural, spectroscopic, electronic and NLO parameters for a potential NLO material. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1100, 34-45. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.12.007>
- [58] Scott, A. P. ve Radom, L. (1996). Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of Hartree– Fock, Möller– Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(41), 16502-16513. <https://doi.org/10.1021/jp960976r>
- [59] Tantirungrotechai, Y., Phanasant, K., Roddecha, S., Surawatanawong, P., Sutthikhum, V., & Limtrakul, J. (2006). Scaling factors for vibrational frequencies and zero-point vibrational energies of some recently developed exchange-correlation functionals. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 760(1-3), 189-192. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2005.12.007>
- [60] Merrick, J. P., Moran, D., & Radom, L. (2007). An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(45), 11683-11700. <https://doi.org/10.1021/jp073974n>
- [61] Avcı, D. ve Atalay, Y. (2009). Theoretical analysis of vibrational spectra and scaling-factor of 2-aryl-1, 3, 4-oxadiazole derivatives. *International Journal of Quantum Chemistry*, 109(2), 328-341. <https://doi.org/10.1002/qua.21789>

- [62] Biczysko, M., Panek, P., & Barone, V. (2009). Toward spectroscopic studies of biologically relevant systems: Vibrational spectrum of adenine as a test case for performances of long-range/dispersion corrected density functionals. *Chemical Physics Letters*, 475(1-3), 105-110. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.05.030>
- [63] Malik, M. ve Michalska, D. (2014). Assessment of new DFT methods for predicting vibrational spectra and structure of cisplatin: Which density functional should we choose for studying platinum (II) complexes? *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 125, 431-439. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.01.107>
- [64] Spackman, P. R., Turner, M. J., McKinnon, J. J., Wolff, S. K., Grimwood, D. J., Jayatilaka, D., & Spackman, M. A. (2021). CrystalExplorer: A program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals. *Journal of Applied Crystallography*, 54(3), 1006-1011. <https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>
- [65] Reed, A. E. ve Weinhold, F. (1983). Natural bond orbital analysis of near-Hartree–Fock water dimer. *The Journal of chemical physics*, 78(6), 4066-4073. <https://doi.org/10.1063/1.445134>
- [66] Foster, A. J. ve Weinhold, F. (1980). Natural hybrid orbitals. *Journal of the American Chemical Society*, 102(24), 7211-7218. <https://doi.org/10.1021/ja00544a007>
- [67] Avcı, D., Altürk, S., Sönmez, F., Tamer, Ö., Başoğlu, A., Atalay, Y., & Dege, N. (2019). 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. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.07.039>
- [68] Tamer, Ö., Avcı, D., & Atalay, Y. (2017). A novel Cu (II) complex of picolinate and 1, 10-phenanthroline: Preparation, crystal structure determination, spectroscopic characterization and nonlinear optical studies. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 27, 700-713. <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0513-0>
- [69] Altürk, S., Avcı, D., Tamer, Ö., Atalay, Y., & Şahin, O. (2016). 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. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.06.008>
- [70] Avcı, D., Altürk, S., Sönmez, F., Tamer, Ö., Başoğlu, A., Atalay, Y., & Dege, N. (2020). Synthesis, spectral properties, in vitro α -glucosidase inhibitory activity and quantum chemical calculations of novel mixed-ligand M (II) complexes containing 1, 10-phenanthroline. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(4), e5412. <https://doi.org/10.1002/aoc.5412>
- [71] Kukovec, B. M. ve Popović, Z. (2009). Pseudopolymorphism in nickel (II) complexes with 6-bromopicolinic acid. Synthesis, structural and thermal studies. *Journal of Molecular Structure*, 930(1-3), 121-125. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.05.002>

- [72] Alecu, I. M., Zheng, J., Zhao, Y., & Truhlar, D. G. (2010). Computational thermochemistry: scale factor databases and scale factors for vibrational frequencies obtained from electronic model chemistries. *Journal of chemical theory and computation*, 6(9), 2872-2887. <https://doi.org/10.1021/ct100326h>
- [73] Cheng, L. T., Tam, W., Stevenson, S. H., Meredith, G. R., Rikken, G., & Marder, S. R. (1991). Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. Methods and results on benzene and stilbene derivatives. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(26), 10631-10643. <https://doi.org/10.1021/j100179a026>
- [74] Ledoux, I. ve Zyss, J. (1982). Influence of the molecular environment in solution measurements of the Second-order optical susceptibility for urea and derivatives. *Chemical Physics*, 73(1-2), 203-213. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(82\)85161-6](https://doi.org/10.1016/0301-0104(82)85161-6)
- [75] Shkir, M., Muhammad, S., AlFaify, S., Irfan, A., Patil, P. S., Arora, M., & Jingping, Z. (2015). An investigation on the key features of a D- π -A type novel chalcone derivative for opto-electronic applications. *RSC advances*, 5(106), 87320-87332. <https://doi.org/10.1039/C5RA13494C>
- [76] Shkir, M., AlFaify, S., Arora, M., Ganesh, V., Abbas, H., & Yahia, I. S. (2018). A first principles study of key electronic, optical, second and third order nonlinear optical properties of 3-(4-chlorophenyl)-1-(pyridin-3-yl) prop-2-en-1-one: a novel D- π -A type chalcone derivative. *Journal of Computational Electronics*, 17(1), 9-20. <https://doi.org/10.1007/s10825-017-1050-3>
- [77] Kamaal, S., Mehkoom, M., Ali, A., Afzal, S. M., Alam, M. J., Ahmad, S., & Ahmad, M. (2021). Potential third-order nonlinear optical response facilitated by intramolecular charge transfer in a simple schiff base molecule: experimental and theoretical exploration. *ACS omega*, 6(9), 6185-6194. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05557>



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Hatice Esra CÖMERT

ÖĞRENİM DURUMU:

- Lisans** : 2021, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fizik Öğretmenliği
- Yüksek Lisans** : 2024, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM:

- 2022-2023 yılları arasında özel bir kurumda fizik öğretmeni olarak çalıştı.
- 2024-devam ediyor Marmara Üniversitesi Fizik Eğitimi bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN ESER:

- Avcı, D., Cömert, H. E., Sönmez, F., Dege, N., Tamer, Ö., ve Atalay, Y. 2024. Comparative assessment of structure–property relationships of new Cu (II) complex in selected density functionals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 123489.