

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

**2-PİRİDİNKARBOKSİLİK ASİT İÇEREN BAZI GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPILARININ ANALİZİ VE
DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Ömer TAMER

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Davut AVCI

Şubat 2016

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

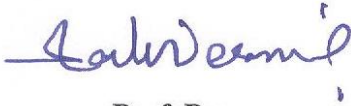
2-PIRİDİNKARBOKSİLİK ASİT İÇEREN BAZI GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPILARININ ANALİZİ VE
DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

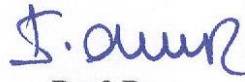
Ömer TAMER

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 18 / 02 / 2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



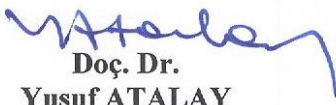
Prof. Dr.
Kadir ESMER
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
İbrahim OKUR
Üye



Doç. Dr.
Erdoğan TARCAN
Üye



Doç. Dr.
Yusuf ATALAY
Üye



Doç. Dr.
Davut AVCI
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Ömer TAMER

18.02.2016

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmam boyunca bana danışmanlık eden, akademik çalışmaları, insani vasıfları ve çalışma ahlakı açısından örnek gördüğüm değerli hocam Doç. Dr. Davut AVCI'ya en içten duygularıyla teşekkür ediyorum. Doktora çalışmalarımın bütün aşamalarını her türlü yardım ve desteği ile takip eden, bilgi ve engin tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Doç. Dr. Yusuf ATALAY'a en içten duygularıyla teşekkür ediyorum. Ayrıca, tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen ve destek olan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Adil BAŞOĞLU'na teşekkür ediyorum.

Tez çalışmalarım boyunca değerli bilgilerinden yararlandığım hocam Prof. Dr. İbrahim OKUR'a ve hocam Doç. Dr. Erdoğan TARCAN'a çok teşekkür ederim. Doktora öğrenimim boyunca manevi desteklerini hissettiğim Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyelerine sonsuz teşekkür ederim.

Desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, sonsuz sabır ve özveri gösteren hayat arkadaşım, sevgili eşim Sevil ARABACI TAMER'e ve tüm yaşamım boyunca gösterdikleri sevgi, sabır, anlayış, verdikleri maddi ve manevi karşılıksız destekleriyle bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan sevgili aileme yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2014-50-02-011).

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLOLAR LİSTESİ.....	xvi
ÖZET.....	xx
SUMMARY	xxi

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
1.1. Karboksilik Asitler	4
1.2. Piridinkarboksilik Asitler	5
1.2.1. 4-piridinkarboksilik asit.....	5
1.2.2. 3-piridinkarboksilik asit.....	6
1.2.3. 2-piridinkarboksilik asit.....	6
1.3. 1,10-Fenantrolin (1,10-Phenantrolin, phen)	9
1.4. Pikolinik Asitin Biyolojik Özellikleri.....	10
1.5. Pikolinik Asit-Metal Kompleksleri	12
1.6. Karışık Ligandlı Pikolinik Asit-Metal Kompleksleri	19

BÖLÜM 2.

GENEL BİLGİLER	28
2.1. X-Işınları.....	28
2.1.1. X-ışınlarının oluşumu	28
2.1.2. X-ışınlarının madde ile etkileşmesi	32
2.1.3. Kristal yapı analizi.....	34

2.2. Kırmızı-Altı Spektroskopisi (IR).....	35
2.2.1. IR ışınlarının soğurulması	36
2.2.2. Kırmızı-altı bölgede geçiş kuralları	39
2.3. Raman Spektroskopisi	39
2.4. Mor-Ötesi/Görünür Bölge (UV/GB) Spektroskopisi	41
2.4.1. Ligand içi geçişler	42
2.4.1.1. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri.....	43
2.4.1.2. $n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri	43
2.4.1.3. $n \rightarrow \pi^*$, ve $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri.....	43
2.4.2. Ligand alan geçişleri (d ve f elektronları içeren kompleksler)....	43
2.4.3. Yük aktarım geçişleri.....	44
2.5. Moleküler Modelleme	44
2.5.1. Schrödinger Denklemi	46
2.5.2. Born-Oppenheimer metodu	47
2.5.3. Thomas-Fermi modeli	48
2.5.4. Hohenberg-Kohn kuramları.....	49
2.5.5. Kohn-Sham enerjisi ve eşitlikleri	50
2.5.6. Değiş-Tokuş ve Karşılıklı etkileşim fonksiyonelleri.....	52
2.5.6.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)	53
2.5.6.2. Yerel spin-yoğunluk yaklaşımını (LSDA)	53
2.5.6.3. Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GGA)	54
2.5.7. Karma yoğunluk fonksiyonları	55
2.5.8. Temel setler	56
2.5.8.1. Minimal Temel Setler	56
2.5.8.2. Bölünmüş değerlik temel setler.....	57
2.5.8.3. Polarize temel setler	58
2.5.8.4. Dağılım (difüze) temel setler	59
2.5.9. Temel set terminolojisi	59

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE METOD	60
3.1. Kullanılan Kimyasallar	60

3.2. Pikolinat Komplekslerinin Sentezi	60
3.2.1. $[M(pic)_2(H_2O)_2] \cdot nH_2O$ komplekslerinin sentezi	60
3.2.2. $[M(pic)_2(phen)] \cdot nH_2O$ komplekslerinin sentezi	61
3.3. Ölçüm Sistemleri	61
3.3.1. X-ışını kırınımı	61
3.3.2. FT-IR ölçümleri	61
3.3.3. Raman ölçümleri.....	61
3.3.4. UV-Vis ölçümleri	62
3.4. Teorik Hesaplamalar.....	62
3.4.1. Gaussian 09 Revision D.01 programı.....	62
3.4.2. GaussView 5 programı	65
BÖLÜM 4.	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	66
4.1. X – Işını Kırınımı ve Geometrik Optimizasyon Çalışmaları.....	66
4.1.1. $[Co(pic)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksinin yapı tayini.....	67
4.1.2. $[Zn(pic)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksinin yapı tayini.....	72
4.1.3. $[Ni(pic)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksinin yapı tayini	77
4.1.4. $[Mn(pic)_2(H_2O)_2]$ tek kristalinin yapı tayini	82
4.1.5. $[Cu(pic)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksinin yapı tayini.....	87
4.1.6. $[Cu(pic)_2(phen)] \cdot H_2O$ kompleksinin yapı tayini	92
4.1.7. $[Mn(pic)_2(phen)] \cdot H_2O$ kompleksinin yapı tayini	98
4.2. Titreşim Spektrumu Çalışmaları.....	104
4.3. UV-Vis Çalışmaları	119
4.4. Doğal Bağ Orbital (NBO) Çalışmaları	142
4.5. Moleküler Yüzey Çalışmaları.....	152
4.6. Mulliken, NBO ve APT Popülasyon Analizi	159
4.7. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Çalışmaları	167
BÖLÜM 5.	
SONUÇ VE ÖNERİLER	172
5.1. Sonuçlar	172

5.1.1. X – ışını kırınımı ve geometrik optimizasyon çalışmaları	172
5.1.2. Komplekslerin titreşim spektrumları	173
5.1.3. Komplekslerin elektronik soğurma çalışmaları	174
5.1.4. Doğal bağ orbital (NBO) analizi	175
5.1.5. Moleküler yüzey çalışmaları	176
5.1.6. Mulliken, NBO ve APT popülasyon analizi.....	176
5.1.7. Doğrusal olmayan optik (NLO) çalışmaları	177
5.2. Öneriler	178
KAYNAKLAR	179
ÖZGEÇMİŞ	200

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	Soğurma
$\langle \alpha \rangle$	Ortalama kutuplanabilirlik
$\Delta \alpha$	Yönelime bağlı kutuplanabilirlik
b	UV-Vis örnek kabının genişliği
β	1. mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik
B3LYP	Lee-Yang-Parr ve Becke tarafından önerilen DFT metodu
c	Işık hızı
d	Paralel örgü düzlemleri arasındaki uzaklık
DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi
ΔE	Enerji düzeltmesi
E_X^B	Becke değiş-tokuş enerji düzeltmesi
E_J	Elektron-elektron itme terimi
E_V	Çekirdek-elektron etkileşim enerjisi
E	Molekülün toplam enerjisi
e	Elektron yükü ($1e = 1.6 \times 10^{-19} C$)
ϵ	Molar soğurma katsayısı
e.s.u	CGS birim sisteminde elektrostatik yük birimi
EA	Elektron ilgisi
E_e	Molekülün elektronik enerjisi
E_d	Molekülün dönme enerjisi
$E[\rho]$	Elektron yoğunluğunun elektronik enerjisi
E_{XC}	Değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi
E_{XC}^{karma}	Karma değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi
E_X^{HF}	HF değiş-tokuş enerjisi
E_{XC}^{DFT}	DFT değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi
E_{HF}	HF enerjisi
GB	Görünür bölge
GGA	Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı
GTO	Gaussian tipi orbitaller

\mathcal{H}	Hamiltoniyen
h	Planck sabiti
HF	Hartree-Fock
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
Hs	Halka soluklanma titreşimi
I	Akım
IE	İyonlaşma enerjisi
IR	Kırmızı-Altı spektroskopisi
KS	Kohn-Sham
LCAO	Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu
LDA	Yerel yoğunluk yaklaşımı
LSDA	Yerel spin-yoğunluk yaklaşımı
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
m_{ind}	İndirgenmiş kütle
m_e	Elektronun kütlesi
μ	Elektrik dipol momenti
N	Çekirdek sayısı
n	Titreşim kuantum sayısı
η	Moleküler sertlik
NLO	Doğrusal olmayan optik
NBO	Doğal bağ orbital analizi
pic	Pikolinat ligandı
$\rho(r)$	Elektron yoğunluğu
Phen	1,10-Fenantrolin ligandı
s	Kimyasal yumuşaklık
%T	Yüzde geçirgenlik
UV	Mor ötesi bölge
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
V_{xc}	Değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim potansiyeli
$Y_{lm}(\theta, \varphi)$	Küresel harmonik
Z	Atom numarası
χ	Elektronegatiflik parametresi
λ	Dalga boyu
θ	Örgü düzlemleri üzerine düşen dalganın düzlemler ile yaptığı açı
φ	Kimyasal potansiyel
ψ	Dalga fonksiyonu

ξ	Atomun etkin yükünü belirten bir sabit
ω	Burulma titreşimleri
γ	Düzlem-dışı eğilme

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Karboksilik asidin dimerleşme şeması	4
Şekil 1.2. a) Pikolinik asit, b) pikolinat anyonu	7
Şekil 1.3. Pikolinat ligandının metal iyonları ile olası koordinasyon modları.....	8
Şekil 1.4. Phen ligandının geometrik yapısı.....	9
Şekil 1.5. a) $\text{Cu}(\text{PC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Wang ve ark., 2012), b) $[\text{Cu}(\text{PCA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Zhang ve ark., 2005) kristal yapıları	13
Şekil 1.6. $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Li ve Zhong, 2014), b) $[\text{MnCl}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Huang ve ark., 2004) kristal yapıları.....	14
Şekil 1.7. a) $(\text{Et}_4\text{N})[\text{MnCl}_2(\text{pic})_2]$, b) $[\text{MnCl}(\text{pic})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Huang ve ark., 2004) kristal yapıları	14
Şekil 1.8. a) $[\text{Zn}(\text{pyc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ghadermazi ve ark., 2012), b) $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Croitor ve ark., 2013) kristal yapıları	15
Şekil 1.9. a) $[\text{Mg}(\text{pyc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ghadermazi ve ark., 2012) b) $[\text{Os}^{\text{VI}}(\text{N})(\text{pic})_2\text{Br}]$ (Leung ve ark., 2009) kristal yapıları	16
Şekil 1.10. a) $[\text{Zn}(2\text{-H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, b) $[\text{Zn}(2\text{-H})_2\text{Br}]$ (Enthaler ve ark., 2014) kristal yapıları.....	16
Şekil 1.11. a) cis- $[\text{Ge}(\text{pyca})_2(\text{OH})_2]$ (Shestopalov ve ark., 2011) b) $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]0.5\text{H}_2\text{O}$ (Wang ve ark., 2008) kristal yapıları	17
Şekil 1.12. a) $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{MnN}_2\text{O}_4]_n$ (Heren ve ark., 2006a), b) $[\text{Ni}(\text{pic})_2\{\text{CO}(\text{NH}_2)_2\}_2] \cdot 2[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Wu ve ark., 2004) kristal yapıları.....	18
Şekil 1.13. a) $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ (Basu ve ark., 2005), b) $[\text{Ru}(\text{pyca})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Barral ve ark., 1991) kristal yapıları	18
Şekil 1.14. a) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pyCO}_2)]^+$ (Canty ve ark. 1997), b) $[\text{Fe}_{\text{II}}\text{PC}_2(\text{Me}_2\text{Bipy})]$ (Novitskii ve ark., 2009) kristal yapıları	19

Şekil 1.15. a) $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{im})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Heren ve ark., 2006a), b) $[\text{Cu}(\text{pic})_2(4\text{-MeIm})_2]$ (Heren ve ark., 2006b) kristal yapıları	20
Şekil 1.16. a) $\text{Ru}(\text{pic})(\text{L}')_2$ (Mitra ve ark., 1997), b) $[\text{Co}(\text{ntb})(\text{pic})](\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{OH})_{2.35}$ (Nie ve ark., 2010) kristal yapıları	21
Şekil 1.17. a) $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Fe}_4(\text{l-O})_2(\text{O}_2\text{CPh})_7(\text{pic})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Arizaga ve ark., 2014), b) $[\text{RuCl}_3(\text{L1})](\text{H}_2\text{O})$ (Garza-Ortiz ve ark., 2013) kristal yapıları	21
Şekil 1.18. a) $\text{Cu}[(\text{pyc})_2(4,4'\text{-bipy})] \text{H}_2\text{O}$ (Li ve ark., 2008), b) $[\text{CuL}^1(\text{pic})]$ (Biswas ve ark., 2012) kristal yapıları	22
Şekil 1.19. a) $[\text{Na}_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})[\text{Cu}(\text{pic})_2]$ (Szpakolski ve ark., 2011), b) $[(\text{dmpda})\text{Pt}(\text{pic})](\text{pic})$ (Song ve ark., 1999) kristal yapıları	23
Şekil 1.20. a) $[\text{Mn}(\text{pic})_2]_n$ (Huang ve ark., 2004), b) $\{[\text{Cu}_2(\text{pic})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4\}_n$ (Biswas ve ark., 2007) kristal yapıları.....	24
Şekil 1.21. a) $[\text{Cd}(\text{pcl})(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Cd}(\text{pcl})_2(\text{dca})_2]$, b) $[\text{Ni}(\text{pcl})(\text{dca})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Ma ve arkadaşları (2009) kristal yapıları	24
Şekil 1.22. a) $[\text{Ni}(\text{bbma})(\text{pic})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, b) $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{pic})]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Nie ve ark., 2010) kristal yapıları	25
Şekil 1.23. a) $[\text{Zn}_2(\text{SO}_4)(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (Papatriantafyllopoulo ve ark., 2007) b) $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{pic})]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (Nie ve Dong, 2011) kristal yapıları ...	26
Şekil 2.1. X-ışını tüpü	29
Şekil 2.2. Uygulanan voltajın bir fonksiyonu olarak molibdenin X-ışını spektrumu (Tamer, 2011).	30
Şekil 2.3. Karakteristik X- ışınlarının elde edilmesi (Şen, 2011).....	31
Şekil 2.4. X-ışınlarının madde ile etkileşmesi (Uçar, 2007)	32
Şekil 2.5. Bir kristalin paralel düzlemlerinden X – ışınlarının yansıması	33
Şekil 2.6. Temel titreşim türleri	37
Şekil 2.7. Işığın farklı saçılma şekilleri; Raman, Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları	40
Şekil 2.8. Ligand molekül orbitalleri arasındaki elektronik geçişler (Uçar, 2007)....	42
Şekil 2.9. Toplam enerjiji SCF metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış diyagramı.....	52
Şekil 2.10. Minimal temel set	57
Şekil 2.11. Bölünmüş değerlik temel setlerinin etkisi.....	58
Şekil 2.12. 6-31G fonksiyonunun kutuplanma etkisi.....	58

Şekil 4.1. [Co(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O tek kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP III diyagramı. Simetri dönüşümleri eşdeğer atomu oluşturmak için kullanılmıştır; (#1) 1-x, 1-y, 1-z.	71
Şekil 4.2. [Co(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşmeleri.....	71
Şekil 4.3. [Co(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen geometrik yapı	71
Şekil 4.4. [Zn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O tek kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP III diyagramı. Simetri dönüşümleri eşdeğer atomu oluşturmak için kullanılmıştır; (#1) 1-x, 1-y, 1-z.	76
Şekil 4.5. [Zn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşmeleri.....	76
Şekil 4.6. [Zn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen geometrik yapı	76
Şekil 4.7. [Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O tek kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP III diyagramı. Simetri dönüşümleri eşdeğer atomu oluşturmak için kullanılmıştır; (#1) -x, -y, -z.	81
Şekil 4.8. [Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşmeleri.....	81
Şekil 4.9. [Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen geometrik yapı	81
Şekil 4.10. [Mn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] tek kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP III diyagramı	86
Şekil 4.11. [Mn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşmeleri	86
Şekil 4.12. [Mn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen geometrik yapı	87
Şekil 4.13. [Cu(pic) ₂]•2H ₂ O tek kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP III diyagramı	91
Şekil 4.14. [Cu(pic) ₂]•2H ₂ O kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşmeleri	91

Şekil 4.15. [Cu(pic) ₂] \cdot 2H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen geometrik yapı	91
Şekil 4.16. [Cu(pic) ₂ (phen)] \cdot H ₂ O tek kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP III diyagramı	97
Şekil 4.17. [Cu(pic) ₂ (phen)] \cdot H ₂ O kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşmeleri	97
Şekil 4.18. [Cu(pic) ₂ (phen)] \cdot H ₂ O kompleksi için B3LYP//6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen geometrik yapı	97
Şekil 4.19. [Mn(pic) ₂ (phen)] \cdot H ₂ O tek kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP III diyagramı	103
Şekil 4.20. [Mn(pic) ₂ (phen)] \cdot H ₂ O kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşmeleri	103
Şekil 4.21. [Mn(pic) ₂ (phen)] \cdot H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen geometrik yapı	103
Şekil 4.22. [Co(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O kompleksi için FT-IR ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) IR grafikleri	105
Şekil 4.23. [Zn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O kompleksi için FT-IR ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) IR grafikleri	105
Şekil 4.24. [Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O kompleksi için FT-IR ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) IR grafikleri	106
Şekil 4.25. [Mn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksi için FT-IR ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) IR grafikleri	106
Şekil 4.26. [Cu(pic) ₂] \cdot 2H ₂ O kompleksi için FT-IR ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) IR grafikleri	107
Şekil 4.27. [Cu(pic) ₂ (phen)] \cdot H ₂ O kompleksi için FT-IR ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) IR grafikleri	107
Şekil 4.28. [Mn(pic) ₂ (phen)] \cdot H ₂ O kompleksi için FT-IR ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) IR grafikleri	108
Şekil 4.29. [Co(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O kompleksi için FT-Raman ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) Raman grafikleri	109
Şekil 4.30. [Zn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O kompleksi için FT-Raman ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) Raman grafikleri	110

Şekil 4.31. [Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]-2H ₂ O kompleksi için FT-Raman ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) Raman grafikleri	110
Şekil 4.32. [Mn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksi için FT-Raman ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) Raman grafikleri	111
Şekil 4.33. [Cu(pic) ₂]-2H ₂ O kompleksi için FT-Raman ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) Raman grafikleri	111
Şekil 4.34. [Cu(pic) ₂ (phen)]•H ₂ O kompleksi için FT-Raman ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) Raman grafikleri	112
Şekil 4.35. [Mn(pic) ₂ (phen)]•H ₂ O kompleksi için FT-Raman ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) Raman grafikleri	112
Şekil 4.36. Üç farklı kristal alanda d orbitallerinin enerji düzeyleri (Uçar, 2007) ..	120
Şekil 4.37. Oktahedral kristal alanda d orbitallerinin enerji düzeyleri	121
Şekil 4.38. [Co(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]-2H ₂ O kompleksinin etanol çözücüsünde kaydedilen UV-Vis spektrumu	123
Şekil 4.39. [Zn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]-2H ₂ O kompleksinin etanol çözücüsünde kaydedilen UV-Vis spektrumu	124
Şekil 4.40. [Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]-2H ₂ O kompleksinin etanol çözücüsünde kaydedilen UV-Vis spektrumu	125
Şekil 4.41. [Mn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin etanol çözücüsünde kaydedilen UV-Vis spektrumu	126
Şekil 4.42. [Cu(pic) ₂]-2H ₂ O kompleksinin etanol çözücüsünde kaydedilen UV-Vis spektrumu	127
Şekil 4.43. [Cu(pic) ₂ (phen)]•H ₂ O kompleksinin etanol çözücüsünde kaydedilen UV-Vis spektrumu	128
Şekil 4.44. [Mn(pic) ₂ (phen)]•H ₂ O kompleksinin etanol çözücüsünde kaydedilen UV-Vis spektrumu	129
Şekil 4.45. [Co(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]-2H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan α ve β spin moleküler orbitaller	134
Şekil 4.46. [Zn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]-2H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan moleküler orbitaller	135

Şekil 4.47. [Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan α ve β spin moleküler orbitaller	136
Şekil 4.48. [Mn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan α ve β spin moleküler orbitaller	137
Şekil 4.49. [Cu(pic) ₂]•2H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan α ve β spin moleküler orbitaller	138
Şekil 4.50. [Cu(pic) ₂ (phen)]•H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan α ve β spin moleküler orbitaller	139
Şekil 4.51. [Mn(pic) ₂ (phen)]•H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan α ve β spin moleküler orbitaller	140
Şekil 4.52. [Co(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan MEP ve ESP yüzeyleri	153
Şekil 4.53. [Zn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan MEP ve ESP yüzeyleri	154
Şekil 4.54. [Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan MEP ve ESP yüzeyleri	155
Şekil 4.55. [Mn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan MEP ve ESP yüzeyleri	155
Şekil 4.56. [Cu(pic) ₂]•2H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan MEP ve ESP yüzeyleri	156
Şekil 4.57. [Cu(pic) ₂ (phen)]•H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan MEP ve ESP yüzeyleri	157
Şekil 4.58. [Mn(pic) ₂ (phen)]•H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan MEP ve ESP yüzeyleri	157
Şekil 4.59. [Co(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O ve [Mn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] komplekslerinin DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan spin yoğunluk dağılımları	158

Şekil 4.60. [Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O ve [Cu(pic) ₂] \cdot 2H ₂ O komplekslerinin DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan spin yoğunluk dağılımları	159
Şekil 4.61. [Cu(pic) ₂ (phen)] \cdot H ₂ O ve [Mn(pic) ₂ (phen)] \cdot H ₂ O komplekslerinin DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan spin yoğunluk dağılımları	159
Şekil 4.62. [Co(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan Mulliken, NBO ve APT atomik yükler.....	163
Şekil 4.63. [Zn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan Mulliken, NBO ve APT atomik yükler.....	164
Şekil 4.64. [Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan Mulliken, NBO ve APT atomik yükler.....	164
Şekil 4.65. [Mn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan Mulliken, NBO ve APT atomik yükler	165
Şekil 4.66. [Cu(pic) ₂] \cdot 2H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan Mulliken, NBO ve APT atomik yükler	165
Şekil 4.67. [Cu(pic) ₂ (phen)] \cdot H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan Mulliken, NBO ve APT atomik yükler.....	166
Şekil 4.68. [Mn(pic) ₂ (phen)] \cdot H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan Mulliken, NBO ve APT atomik yükler.....	166

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1. 4-piridinkarboksilik asidin bazı özellikleri	5
Tablo 1.2. 3-piridinkarboksilik asidin bazı özellikleri	6
Tablo 1.3. Phen ligandının bazı özellikleri	10
Tablo 2.1. Dalga sayısı, dalga boyu ve enerji türünden IR spektrum bölgeleri (Yurdakul, 2010)	36
Tablo 2.2. Enerjilerin türevleri olarak hesaplanabilen moleküler özelliklerin listesi	45
Tablo 4.1. [Co(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O kompleksinin kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri	69
Tablo 4.2. [Co(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O kompleksi için X-ışını kırınımı ve DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi ile elde edilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	70
Tablo 4.3. [Co(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O kompleksinde gözlenen hidrojen bağı etkileşmeleri (Å, °)	70
Tablo 4.4. [Zn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O kompleksinin kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri	74
Tablo 4.5. [Zn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O kompleksi için X-ışını kırınımı ve DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi ile elde edilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	75
Tablo 4.6. [Zn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O kompleksinde gözlenen hidrojen bağı etkileşmeleri (Å, °)	75
Tablo 4.7. [Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O kompleksinin kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri	79
Tablo 4.8. [Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O kompleksi için X-ışını kırınımı ve DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi ile elde edilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	80

Tablo 4.9. [Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O kompleksinde gözlenen hidrojen bağı etkileşmeleri (Å, °)	80
Tablo 4.10. [Mn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri.....	84
Tablo 4.11. [Mn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksi için X-ışını kırınımı ve DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi ile elde edilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	85
Tablo 4.12. [Mn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinde gözlenen hidrojen bağı etkileşmeleri (Å, °).....	86
Tablo 4.13. [Cu(pic) ₂]•2H ₂ O kompleksinin kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri.....	89
Tablo 4.14. [Cu(pic) ₂]•2H ₂ O kompleksi için X-ışını kırınımı ve DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi ile elde edilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	90
Tablo 4.15. [Cu(pic) ₂]•2H ₂ O kompleksinde gözlenen hidrojen bağı etkileşmeleri (Å, °).....	90
Tablo 4.16. [Cu(pic) ₂ (phen)]•H ₂ O kompleksinin kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri	94
Tablo 4.17. [Cu(pic) ₂ (phen)]•H ₂ O kompleksi için X-ışını kırınımı ve B3LYP//6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi ile elde edilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	95
Tablo 4.18. [Cu(pic) ₂ (phen)]•H ₂ O kompleksinde gözlenen hidrojen bağı etkileşmeleri (Å, °)	96
Tablo 4.19. [Mn(pic) ₂ (phen)]•H ₂ O kompleksinin kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri	100
Tablo 4.20. [Mn(pic) ₂ (phen)]•H ₂ O kompleksi için X-ışını kırınımı ve DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi ile elde edilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	101
Tablo 4.21. [Mn(pic) ₂ (phen)]•H ₂ O kompleksinde gözlenen hidrojen bağı etkileşmeleri (Å, °)	102
Tablo 4.22. [Co(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O, [Zn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O, [Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O, [Mn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂], [Cu(pic) ₂]•2H ₂ O kompleksleri için FT-IR, deneysel	

Raman ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) titreşim frekansları (cm^{-1})	116
Tablo 4.23. [Cu(pic) ₂ (phen)]•H ₂ O ve [Mn(pic) ₂ (phen)]•H ₂ O kompleksleri için FT-IR, deneysel Raman ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) titreşim frekansları (cm^{-1})	118
Tablo 4.24. Pikolinat kompleksleri için deneysel ve hesaplanan (TD-DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) elektronik soğurma dalgalı boyları (nm) ve önemli katkılar.....	130
Tablo 4.25. Pikolinat kompleksler için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ seviyesi ile hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve ilgili bazı parametreler (eV)	141
Tablo 4.26. [Co(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan yüksek enerjili bağ ve antibağ orbital etkileşmeleri.....	143
Tablo 4.27. [Zn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan yüksek enerjili bağ ve antibağ orbital etkileşmeleri.....	145
Tablo 4.28. [Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]•2H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan yüksek enerjili bağ ve antibağ orbital etkileşmeleri.....	146
Tablo 4.29. [Mn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan yüksek enerjili bağ ve antibağ orbital etkileşmeleri.....	147
Tablo 4.30. [Cu(pic) ₂]•2H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan yüksek enerjili bağ ve antibağ orbital etkileşmeleri	148
Tablo 4.31. [Cu(pic) ₂ (phen)]•H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan yüksek enerjili bağ ve antibağ orbital etkileşmeleri.....	149
Tablo 4.32. [Mn(pic) ₂ (phen)]•H ₂ O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan yüksek enerjili bağ ve antibağ orbital etkileşmeleri.....	151

Tablo 4.33. Pikolinat kompleksleri için DFT metodu ile hesaplanan dipol moment (μ , Debye), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$, esu), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$, esu) değerleri	170
Tablo 4.34. Pikolinat kompleksleri için DFT metodu ile hesaplanan birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$, esu) değerleri.....	171

ÖZET

Anahtar kelimeler: Pikolinik asit, Sentez, X-Işını Kırınımı, IR ve Raman, UV-Vis, DFT, NBO, NLO

Bu tez çalışmasında, pikolinik asit içeren yedi adet geçiş metal kompleksi {[Co(pic)₂(H₂O)₂]•2H₂O, [Zn(pic)₂(H₂O)₂]•2H₂O, [Ni(pic)₂(H₂O)₂]•2H₂O, [Mn(pic)₂(H₂O)₂], [Cu(pic)₂]•2H₂O, [Cu(pic)₂(phen)]•H₂O ve [Mn(pic)₂(phen)]•H₂O} sentezlenerek, X-ışını kırınımı ve yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) yöntemleri ile yapı tayini yapılmıştır. Sentezlenen pikolinat komplekslerinin hepsi bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresine sahiptirler.

FT-IR ve Raman spektrumları kaydedilerek sentezlenen pikolinat komplekslerinin titreşim özellikleri incelenmiştir. Etanol çözücüsü içerisinde pikolinat komplekslerinin UV-Vis spektrumları kaydedilmiş ve elektronik soğurma bandları belirlenmiştir. Deneysel verileri desteklemek için DFT//B3LYP metodu ile birlikte C, N, O ve H atomları için 6-311++G(d,p) temel seti ve metal iyonları için LanL2DZ temel seti kullanılarak IR, Raman ve UV-Vis spektrumları hesaplanmıştır. Elde edilen kuramsal sonuçlar deneysel veriler ile karşılaştırıldığında aralarında iyi bir uyum olduğu görülmüştür. Kuramsal hesaplamalar kısmında Gaussian 09 Revision D.01 paket programı kullanılmıştır. SWizard programı yardımıyla, elektronik geçişlere moleküler orbitalerden gelen önemli katkılar hesaplanmıştır. Kompleksler için HOMO, LUMO ve elektronik geçişlerde aktif olan diğer moleküler orbitaller hesaplanmıştır. Hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri kullanılarak elektronegativite, kimyasal potansiyel, kimyasal sertlik ve yumuşaklık gibi kuantum mekaniksel parametreler elde edilmiştir. Ayrıca, sentezlenen komplekslerin spin yoğunluğu dağılımları da incelenmiştir.

DFT//B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p)-LanL2DZ temel setleri kullanılarak, Doğal Bağ Orbital (NBO) analizi yapılmıştır. Pikolinat kompleksleri için Mulliken, NBO ve APT yükleri hesaplanarak birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Son olarak, pikolinat kompleksleri için doğrusal olmayan optik özelliklerin birer göstergesi olan dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) ve birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$) parametreleri hesaplanmıştır.

SYNTHESIS, STRUCTURAL ANALYSIS AND INVESTIGATION OF NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF SOME TRANSITION METAL COMPLEXES CONTAINING 2-PYRIDINECARBOXYLIC ACID

SUMMARY

Keywords: Picolinic acid, Synthesis, X-Ray Diffraction, IR and Raman, UV-Vis, DFT, NBO, NLO

In this study, seven transition metal complexes which contain picolinic acid $\{[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}(\text{pic})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}$ were synthesized and their structural characterizations were carried out by X-Ray diffraction and density functional theory (DFT) methods. The synthesized picolinate complexes have distorted octahedral geometry coordination sphere.

The vibrational properties of synthesized picolinate complexes were investigated by recording FT-IR and Raman spectra. UV-Vis spectra for picolinate complexes were recorded in ethanol solvent, and the electronic absorption bands were determined. In order to support experimental data, IR, Raman and UV-Vis spectra were calculated by using DFT//B3LYP method and 6-311++G(d,p) basis set for C, H, N and O atoms and LanL2DZ basis set for metal ions. When the obtained theoretical results were compared with experimental ones, it is seen that there is a good agreement between them. Gaussian 09 Revision D.01 package program was used in theoretical calculation part. The important contributions to electronic transitions from molecular orbitals were designated by using SWizard program. The HOMO, LUMO and other molecular orbitals, which are active in electronic transitions, have been calculated. The quantum mechanical parameters such as, electronegativity, chemical potential, chemical hardness and softness were obtained by using calculated HOMO and LUMO energies. Additionally, the spin density distributions of the synthesized complexes were also examined.

Natural bonding orbital (NBO) analysis was performed by using DFT//B3LYP method and 6-311++G(d,p)-LanL2DZ basis set. Mulliken, NBO and APT charges for picolinate complexes were computed and compared with each other. Finally, dipole moment (μ), the average polarizability ($\langle\alpha\rangle$), anisotropy of polarizability ($\Delta\alpha$) and the first order static hyperpolarizability ($\langle\beta\rangle$) parameters which are the indicators of the nonlinear optical (NLO) properties have been calculated.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Kristal mühendisliği, moleküller arası etkileşimler vasıtasıyla istenilen özelliklere sahip olan kompleks yapıların tasarlanması ve sentezlenmesi ile ilgilenen bilim dalıdır. Daha modern ve kullanışlı bir tanım ile kristal mühendisliği, kristallerin istiflenmesinde aktif olan moleküller arası etkileşmelerin anlaşılması ve bu etkileşmeler kullanılarak istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan yeni katıların sentezlenmesi olarak tanımlanmıştır (Desiraju, 1989). Günümüz kristal mühendisliğinde bu amaç için kullanılan iki temel yöntem, hidrojen bağı ve koordinasyon bağı etkileşmeleri olarak sıralanmaktadır. Hidrojen bağı ya da metal-ligand koordinasyon bağı gibi güçlü etkileşmelerden yalnızca birisi organik ligandlar kullanılarak istenilen geometrilere sahip supramoleküler yapılar oluşturmak için yeterlidir. Bu güçlü etkileşmelerin kristal istiflenmesinde diğer zayıf moleküller arası etkileşmeler ile karşılaştırıldığında çok daha baskın olduğu bilinmektedir. Baskın olan hidrojen bağı ya da metal-ligand koordinasyon etkileşmelerini geliştirmek için uygun moleküllerin tasarlanması için yapılan çalışmalar günümüzün önemli araştırma alanlarından biridir ve bu sayede simetri merkezi olmayan yapıların sentezlenmesi sağlanır (Moghimi ve ark., 2007; Vaidhyanathan ve ark., 2002; Devereux ve ark., 2002). Moleküller arası etkileşmeler kullanılarak, moleküler alt birimlerin sistematik olarak yönlendirilmesiyle elde edilen yapılara çok sayıda farklı özellik kazandırılabilir. Bu yapıların bütün özellikleri yalnızca bireysel moleküler bileşenlere bağlı olmayıp, buna ek olarak kristal örgü içindeki bu bileşenlerin düzenlenmesine de bağlıdır. Bu yüzden, bu yapılar tipik olarak ayrı moleküller için geliştirilen geleneksel karakterizasyon teknikleri ile tam olarak çözülemezler. Fakat, tek kristal X-ışını kırınım teknikleri geçmiş yıllarda devrimsel bir gelişme göstermiştir ve geçiş metal komplekslerini de içeren supramoleküler kristal mühendisliğinin disiplinler arası bir araştırma alanına dönüşmesine yardım etmiştir (Evans ve Lin, 2002). Bu sayede, geçiş metal kompleksleri, atom ve molekül

fiziği, kimya, malzeme mühendisliği, tıp ve biyokimya gibi önemli uygulama alanlarında kapsamlı araştırmalara konu olmuşlardır (Batten, 2001; Kitagawa ve ark., 2004; Natarajan ve Mahata, 2009; Perry ve ark., 2009; Qiu ve Zhu, 2009;). Bu komplekslerin dizaynı ve sentezlenmesi, ilgi çekici yapısal motifleri ve kataliz, gaz absorpsiyonu, manyetizma ve doğrusal olmayan optik alanlarındaki önemli uygulamaları sayesinde geçmiş yıllarda büyük bir ilgi toplamıştır (Seayad ve Antonelli, 2004; Sun ve ark., 2006; Chandler ve ark., 2006; Cheng ve ark., 2007; Huang ve ark., 2009; Murray, 2009; Kurmoo, 2009; Li ve ark., 2009; Tamer ve ark., 2015a; Tamer ve ark., 2015b; Zarei ve ark., 2015; Wang ve ark., 2015; Tamer ve ark., 2016).

Son zamanlardaki araştırma faaliyetleri, yüksek verimli organik doğrusal olmayan optik (NLO) malzemelerin tasarımı ve geliştirilmesine odaklanmıştır (Muthuraja ve ark., 2013; Li ve ark., 2014; Amirthaganesan ve Sethuram, 2016). NLO malzemeler, elektrik alana karşı yeni frekanslarda ışık oluşturulması ya da malzemenin optik özelliklerin değiştirilmesi gibi farklı optik olaylara neden olan doğrusal olmayan bir tepkiye sahiptirler (Prasad ve Williams, 1991; Gunter, 2012). Organik NLO malzemeler inorganik eşlenikleri ile karşılaştırıldığında, elektrik alandaki hızlı ve yüksek doğrusal olmayan tepkileri nedeniyle daha büyük bir ilgi toplamışlardır. Organik NLO malzemelerinin doğrusal olmayan doğalarının asıl kaynağını anlayabilmek için kayda değer ölçüde teorik ve deneysel araştırmalar yapılmaktadır. Bu araştırmalardan elde edilen sonuçlar, elektron sağlayıcı ve çekici grupların, konjuge sistemin uç noktalarına yerleştirilmesiyle hem doğrusal hem de doğrusal olmayan optik özelliklerde önemli bir artış olduğunu göstermiştir. Ayrıca, π konjugeli sistemin her iki ucunun uygun birer elektron sağlayıcı ve çekici grup ile koordine edilmesi kararlı hal ve uyarılmış durumlarda asimetrik yük dağılımını arttırılabilir ve bu da doğrusal olmayan optik özelliklerinin artmasına neden olmaktadır. Moleküler kutuplanabilirlik ve yüksek mertebe kutuplanabilirlik katsayılarının büyüklükleri elektron sağlayıcı ve elektron çekici gruplar arasındaki konjuge uzunlukla da doğrusal bir şekilde artmaktadır. Yani, elektron sağlayıcı ve çekici grupların etkinliği ve sisteme koordine oldukları konumlar doğrusal olmayan tepkinin büyüklüğünde önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca, yük transferine izin

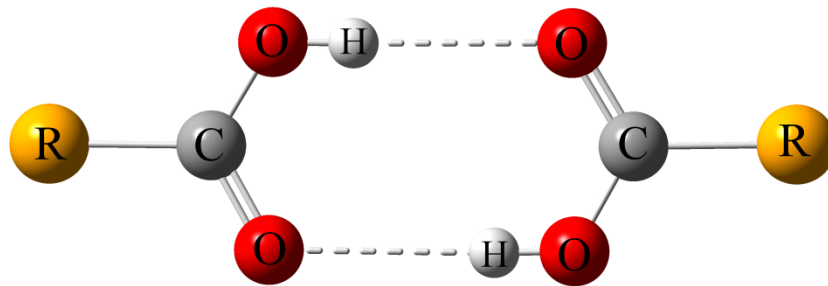
veren, konjuge konumlarda bir yada daha fazla aromatik sistem içeren moleküler organik bileşikler muhtemel NLO uygulamaları nedeniyle son yirmi yılda kayda değer bir ilgi görmüştür. Özetle organik NLO kristalleri, moleküler yük transferini indükleyen, ve molekülün karşılıklı kenarlarına yerleşmiş elektron sağlayıcı ve elektron çekici gruplar arasında delokalize π elektronlarının serbest hareket edebileceği aromatik sistemler taşıyan moleküllerdir. Bu moleküllerin istiflenmesi sonucu simetri merkezi olmayan kristal yapılar oluşturulabilmektedir. Organik malzemelerde, doğrusal olmayan optik etkisi moleküler birimler içindeki elektronlar ve ışık dalgasında bulunan elektromanyetik alan arasındaki etkileşmelerden kaynaklanmaktadır. Bu elektronların daha kolay erişilebilir olması, hızlı ve daha büyük tepkiler verilmesine olanak sağlar. Bu amaçla, özellikle büyük delokalize π sistemleri içeren organik moleküllerin kullanışlı yapılar oldukları ispatlanmıştır. Bunun sebebi, π elektronları çekirdeğe nispeten daha az bağlı oldukları için bir dış optik alan ile daha kolay bir şekilde etkilenebilmesi ve delokalize orbitallerin bütün molekül üzerine dağıtılabilesidir. Bu sayede daha hızlı ve büyük kutuplanabilirlik oluşturulabilmektedir.

Piridin türevi ligandların sentezi ve fiziko-kimyasal özelliklerinin araştırılması, koordinasyon komplekslerini de içeren farklı yapıların sentezlenmesinin yanı sıra bu ligantların kataliz, doğrusal olmayan optik, lüminesans, iyon değişimi, malzeme kimyası ve mıknatıs kimyasındaki sayısız uygulamaları nedeniyle büyük önem taşımaktadır (Demadis ve Katarachia, 2004; Mao, 2007; Monot ve ark., 2008; Hardy ve LaDuca, 2009; Umeda ve ark., 2010;). Bu ligandların fiziko-kimyasal özellikleri ve koordinasyon simetriteri, kullanılan ligand, metal iyonunun koordinasyon tercihi, çözücü tipi, metal-ligand mol oranı, sıcaklık ve ikincil ligandın koordinasyon yeteneğine bağlıdır (Zaworotko, 1996; Kuroda-Sowa ve ark., 1997; Jung ve ark., 1998; Losier ve Manna ve ark., 2007). Azot içeren ligandlar özellikle metalli enzimlerin yapısal, spektroskopik ve katalitik özelliklerini taklit edebilen yeni türevlerin elde edilmesi için koordinasyon kimyası alanında sıkça kullanılmaktadır (Reedijk ve ark., 1987; House, 1987; Adams ve ark., 1990; Driessen ve ark., 1994; Wang ve ark., 1995; Grob ve ark., 2000;). Piridin halkasına bir adet karboksilik asitin koordine olmasıyla piridinkarboksilik asit yapısı elde edilir. Piridinkarboksilik

asitler, sahip oldukları elektron sağlayıcı N ve O atomları sayesinde ilginç koordinasyon modları sergileyebilmektedirler. Metal-piridinkarboksilat kompleksleri, yapısal özellikleri ve gaz adsorpsiyon, arıtma, ayırma, manyetizma, lüminesans ve heterojen kataliz gibi muhtemel uygulamaları sayesinde koordinasyon kimyası, supramoleküler kimya ve malzeme biliminde ilgi çekici bir çalışma alanı haline gelmiştir. Buna ek olarak, kompleks biyolojik sistemlerdeki metal iyon merkezlerini hem yapısal hem de reaktivite olarak taklit edebilmeleri ve geniş bir biyolojik aktiviteye sahip olmaları nedeniyle piridinkarboksilik asit içeren metal komplekslerinin tasarımı sürekli artan bir öneme sahiptir (Hirohama ve ark., 2005; Bortolotto ve ark., 2011; Anbu ve ark., 2012).

1.1. Karboksilik Asitler

Karboksilik asitler, bir karbonil (C=O) ve birde hidroksil (R-O-H) grubu içeren fonksiyonel bir gruptur. Karboksilik asitler $-C(=O)OH$ formülüne sahiptir ve genellikle $-COOH$ ya da CO_2H olarak yazılır. Proton sağlayıcı olarak karakterize edilen karboksilik asitler Brønsted-Lowry asitleri olarak bilinirler. Karboksilik asitler sahip oldukları karbonil ve hidroksil grupları sayesinde sık sık hidrojen bağları oluştururlar. Bu hidrojen bağları sayesinde, karboksilik asitler genellikle dimer çiftleri halinde bulunurlar. Dimer, monomer adı verilen iki alt üniteden oluşan kimyasal ya da biyolojik yapıdır. Bu alt üniteler molekül içi ya da daha zayıf olan moleküller arası kuvvetlerle birlikte tutulur. Karboksilik asit molekülleri Şekil 1.1’de görüldüğü gibi hidrojen bağlarıyla birbirlerine bağlanarak dimerleşirler. Bu nedenle kaynama noktaları aynı karbon sayısına sahip eter ve alkollerden daha yüksektir.



Şekil 1.1. Karboksilik asidin dimerleşme şeması

Karboksilik asitler polar moleküllerdir ve suda çözünebilirler. Ancak, alkil zinciri uzadıkça karbon zincirinin artan hidrofobik doğasından dolayı çözünürlük azalır. Karboksilik asitler sadece H^+ katyonu ve $RCOO^-$ anyonlarına ayrıştıkları için zayıf asitler olarak bilinirler. Eter ve alkol türü daha az polar çözücülerde çözünme eğilimleri vardır.

1.2. Piridinkarboksilik Asitler

Piridinkarboksilik asitler ve türevleri, süt, yumurta, mantar, tahıllar, yer fıstığı, salata, marul ve domates gibi birçok besin maddesinin yapısında bulunmaktadır. Piridinkarboksilik asitler ve türevleri ilaç kimyasında ve böcek öldürücü ilaçların yapımında kullanılmalarının yanı sıra bazı türevleri de günlük besin desteği olarak kullanılmaktadırlar. Bunun yanı sıra, ligand özelliği taşımaları nedeniyle de organometalik komplekslerin sentezinde sergiledikleri farklı koordinasyon modları ile ilgi odağı haline gelmişlerdir. 4-piridinkarboksilik asit, 3-piridinkarboksilik asit ve 2-piridinkarboksilik asit olmak üzere üç farklı türevi mevcuttur (Keser, 2007).

1.2.1. 4-piridinkarboksilik asit

4-piridinkarboksilik asit, literatürde izonikotinik asit olarak da bilinir ve tüberküloz tedavisinde etkili ilaçların yapımında kullanılır. Sahip olduğu oksijen ve azot atomları molekülün karşılıklı kenarlarına yerleşmiştir ve bu sayede potansiyel bir köprü ligandı olarak bilinmektedir. Farklı metal iyonları ile organometalik kompleksler oluşturabildiği literatürde sıklıkla gösterilmiştir (Liu ve ark., 2009; Fan ve ark., 2011). 4-piridinkarboksilik asit'in bazı özellikleri Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1. 4-piridinkarboksilik asidin bazı özellikleri

Kimyasal Formül	$C_6H_5NO_2$
Molekül Ağırlığı	123.11 g/mol
Fiziksel Hali	Beyaz Kristal
Erime Sıcaklığı	310 °C

1.2.2. 3-piridinkarboksilik asit

3-piridinkarboksilik asit, niyasin, nikotinik asit veya B3 vitamini olarak da bilinen suda çözünen bir vitamindir. Türevleri olan NADH, NADPH, NAD ve NAD⁺, hücrelerde enerji metabolizması, nükleik asit, protein, yağ ve karbonhidrat metabolizmasında gereksinim duyulan zorunlu bir vitamindir. 3-piridinkarboksilik asit karaciğer tarafından triptofandan sentezlenir. 3-piridinkarboksilik asit kan dolaşımını düzenler ve merkezi sinir sisteminin çalışmasına yardımcı olur. Beyin ve hafızanın ileri fonksiyonlarını denetlemesinden dolayı şizofreni ve diğer zihinsel hastalıklarda tedavi edici rol oynar (Hoffer ve ark., 1957). Yeterli 3-piridinkarboksilik asit düzeyleri insülin ile östrojen, projesteron ve testosteron gibi cinsiyet hormonlarının sentezi için hayati rol oynamaktadır. Kan kolesterolünü ve trigliseridini yan etki olmadan emniyetle düşürebildiği için tıpta tedavi amaçlı sıklıkla kullanılmaktadır (Masters, 2005). 3-piridin karboksilik asitin aşırı eksikliği insanlarda pellegra adı verilen ve sinir sisteminde fonksiyon bozukluğu, mide-bağırsak sistemi bozukluğu, ishal, zihin bulanıklığı, depresyon, ve ağır dermatit gibi çeşitli cilt hastalıkları oluşur. 3-piridin karboksilik asitin kısmî eksikliği metabolizma yavaşlamasına ve soğuğa karşı dayanıksızlığa yol açarken gereğinden fazla kullanımında doz artışı ile birlikte kusma, görme bozuklukları, körlük ve hatta ölümlerle sonuçlanabilmektedir (Gass, 1973; Mittal ve ark., 2007). 3-piridinkarboksilik asit'in bazı özellikleri Tablo 1.2'de verilmiştir.

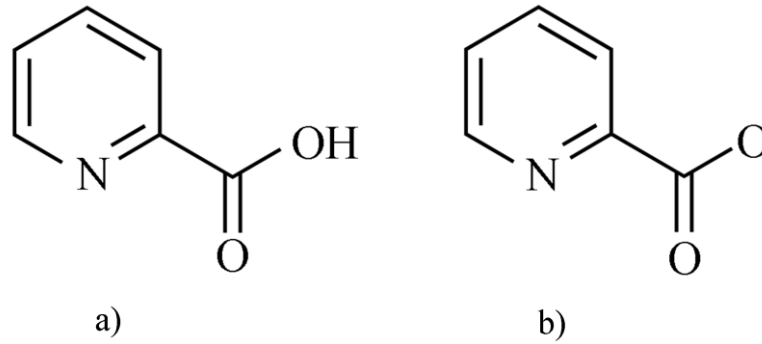
Tablo 1.2. 3-piridinkarboksilik asidin bazı özellikleri

Kimyasal Formül	C ₆ H ₅ NO ₂
Molekül Ağırlığı	123.11 g/mol
Fiziksel Hali	Beyaz Toz
Erime Sıcaklığı	236-239 °C

1.2.3. 2-piridinkarboksilik asit

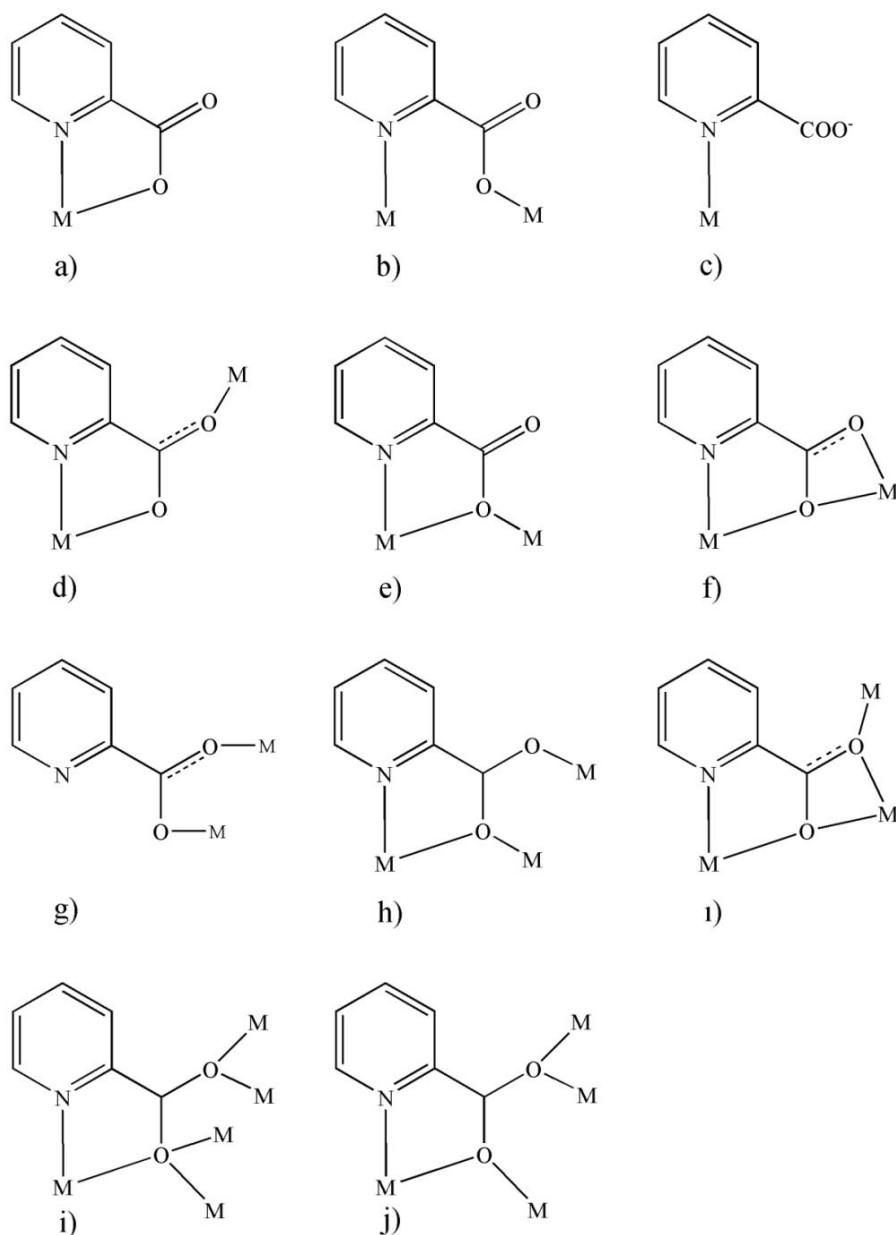
Pikolinik asit (picolinic acid, pic) olarak da bilinen 2-piridinkarboksilik asit, beş karbon atomu, bir azot atomu ve piridin halkasına iki pozisyonundan koordine olan bir karboksil grubu içerir ve nikotinik asitin bir izomeri olarak bilinir. Pikolinik asit

ve pikolinik asitin karboksilat grubu H atomu uzaklaştırılmasıyla elde edilen pikolinat anyonunun kimyasal yapısı Şekil 1.2'de verilmiştir. Pikolinik asit literatürde piridin-2-karboksilik, 2-piridinkarboksilik o-piridinkarboksilik ve α -piridinkarboksilik asit de dahil olmak üzere farklı isimlerle anılmaktadır. Saf bir kristal olarak, pikolinik asit suda çözünebilmektedir (887 g/l) ve ~ 137 °C de erimektedir.



Şekil 1.2. a) Pikolinik asit, b) pikolinat anyonu

Pikolinik asit çözeltilerde ağırlıklı olarak zwitteriyon formunda bulunmaktadır. %48'lik pikolinik asit çözeltisinin %38'lik sukroz çözeltisi ile aynı viskoziteye sahip olduğu rapor edilmiştir ve buradan pikolinik asitin nispeten yüksek viskoziteye sahip olduğu söylenebilir (Robinson ve Green, 1961). Pikolinik asitin en çok araştırılan fiziksel özelliği onun verimli olarak kullanılan şelat yapma yeteneğidir. Pikolinik asitin şelatör özelliği ilk kez 1879 yılında pikolinik asitin hem bakır hemde demir iyonlarına etkin bir şekilde şelat yaptığını gösteren Weidel tarafından rapor edilmiştir (Weidel, 1879). Daha sonra Suzuki ve arkadaşları (1957) pikolinik asitin Ni, Zn, Cd, Pb ve Cu metal iyonlarına da etkin bir şekilde şelat yaptığını rapor etmişlerdir. Pikolinik asit, insan vücudunda krom, çinko, mangan, bakır, demir ve molibden gibi elementler için şelatlayıcı olarak işlev görür. Pikolinik asitin çinko ile kompleks oluşturarak gastrointestinal duvardan dolaşım sistemine çinko geçişini kolaylaştırdığı rapor edilmiştir (Evans ve Johnson, 1981). Bunun sonucunda, pikolinik asit biyolojik sistemlere biyo-aktif metallerin taşınmasında önemli bir araç olarak kullanılmaktadır (Suzuki ve ark., 1957; Broadhurst ve Domenico, 2006).



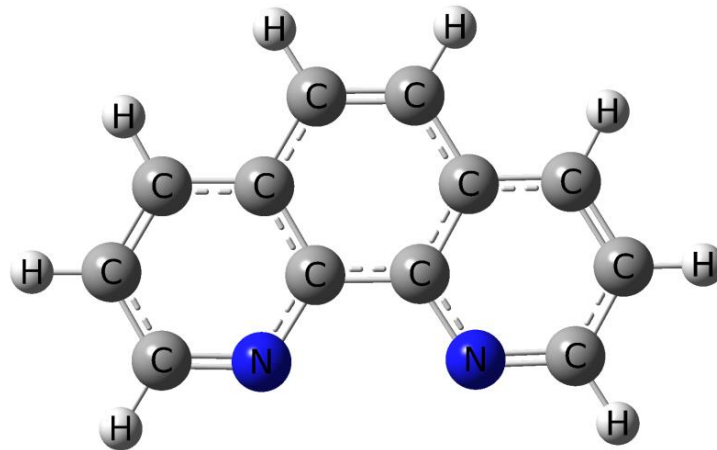
Şekil 1.3. Pikolinat ligandının metal iyonları ile olası koordinasyon modları

Pikolinik asit metal iyonlarına azot ve oksijen atomları üzerinden iki dişli koordine olarak beş üyeli şelat halkası oluşturan organik ligandır. Daha önce rapor edilen çalışmalarda (March ve ark., 2003; Huang ve ark., 2004; Nie ve ark., 2010), pikolinik asitin Şekil 1.3’de görülen koordinasyon modlarını sergileyebildikleri gösterilmiştir. Pikolinik asitin elektron sağlayıcı kısımları birbirlerinden çok farklı doğalara sahiptirler. Piridin halkasında bulunan azot yumuşak bir elektron sağlayıcıdır ve geçiş metallerini düşük yükseltgenme basamaklarında tuttuğu

bilinirken karboksilat grubundaki oksijen atomu sert bir elektron sağlayıcıdır ve geçiş metallerini daha yüksek olan yükseltgenme seviyelerinde tutmaları ile tanınır. Sahip olduğu elektron sağlayıcı O ve N atomları sayesinde pikolinik asit çok farklı koordinasyon modları sergileyebilmektedir.

1.3. 1,10-Fenantrolin (1,10-Phenantrolin, phen)

Azot atomu içeren aromatik moleküller metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturabilen önemli ligandlardır. Hetero halkalı bir bileşik olan fenentrolin ligandı koordinasyon kimyasında yaygın olarak kullanılmaktadır. π -elektron eksikliği sayesinde iyi bir π -alıcı ligand olarak tanınır. Fenantrolin ligandının moleküler yapısı Şekil 1.4'de verilmiştir. Fenantrolin ligandı, metal iyonlarına sahip olduğu N atomları üzerinden koordine olarak beş üyeli şelat halkası oluşturur.



Şekil 1.4. Phen ligandının geometrik yapısı

Sahip olduğu düzlemsel hetero halkalı yapısı sayesinde, fenantrolin ligandının geçiş metalleriyle oluşturduğu kararlı kompleksler, alan etkili transistörler, ışık yayan diyotlar (LED), lazerler ve fotovoltajik piller gibi pek çok elektronik cihaz tasarımında yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Yoshioka ve Inoue, 1999; Mirochnik ve ark, 2001; de Farias ve Airoidi, 2003). Fenantrolin, sahip olduğu yüksek yük transfer hareketliliği, mor-ötesi spektral bölgedeki güçlü soğurumları, parlak ışık yaymaları, ve foto-aktif özelliklerinden dolayı lüminesans bazlı optik sensörlerin

geliştirilmesinde de kullanılmaktadır (Zhang ve ark., 2007). Fenantrolin ligandının bazı özellikleri Tablo 1.3’de verilmiştir.

Tablo 1.3. Phen ligandının bazı özellikleri

Kimyasal Formül	$C_{12}H_8N_2$
Molekül Ağırlığı	180,22
Fiziksel Hali	Beyaz Toz
Erime Sıcaklığı	117

1.4. Pikolinik Asitin Biyolojik Özellikleri

Çok sayıda doğal üründe bulunan piridinkarboksilik asit ve türevleri, sergiledikleri çeşitli fizyolojik özellikleri sayesinde biyokimyacılar tarafından büyük ilgi görmüşlerdir. Pikolinik asit, piridin halkasındaki azot atomuna göre orto pozisyonunda bir karboksilik grubu içerir ve metal iyonuna koordine olurken iki dışlı bir ligand olarak hareket eder. Pikolinik asit, triptofan bozunma yolunda bir ara madde olarak sentezlenir ve aynı zamanda onaylanmış bir gıda takviyesidir.

Pikolinik asitin sentezi ve memeli sistemindeki pikolinik asit üretiminden sorumlu olan enzim ilk kez Mehler (1956) tarafından tanımlanmıştır. Pikolinik asit vücudun başlıca doğal şelatörüdür. Vücudun bu molekülü oluşturmasının önemli sebeplerinden birisi pikolinik asitin, krom, çinko, mangan, bakır, demir ve hatta molibden gibi mineraller için bilinen en verimli şelatör olmasıdır. Dr. Gary W. Evans’ın başkanlık yaptığı bir araştırma grubu pikolinik asit üzerine incelemeler yapmaktadırlar. Evans ve Johnson (1980a), amino asit olan triptofan'dan karaciğer ve böbreklerde sentezlenerek sindirim sırasında pankreasda depolanan pikolinik asitin, bağırsağa salgılandığını açıklamışlardır. Evans ve Johnson (1980b), anne sütünde inek sütünden 30 kat ve hazır bebek besinlerinden ise 300 kat daha fazla pikolinik asit olduğunu belirtmişlerdir. Vücudumuzda bazı minerallerin taşınması ve emilimi için pikolinik asit kullanılmaktadır. Yani, hücrelerimiz mineral pikolinatları tanırlar ve kolayca kullanabilirler. Pikolinik asit yardımı olmadan, temel elementlerin çoğu sadece sindirim kanalından geçer ancak dolaşım sistemine giremezler (Evans ve Johnson, 1980c).

Bu bilgiler ışığında pikolinat türevleri içeren besin takviyeleri hazırlanmaktadır. Krom pikolinat, vücuttaki yağı azaltarak yağsız kasları arttıran ve insülin duyarlılığını arttıran çok popüler bir besin takviyesidir. +3 değerlikli krom elementinin pikolinik asite bağlanmadan kolayca emilimi ve enzim katalizörü olarak kullanımı mümkün değildir. Benzer bir ürün olarak, pikolinik asite bağlanan çinko besin takviyesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, pikolinik asitin akrodermatit enteropatika tedavisinde faydalı etkilere sahip olduğu bulunmuştur (Krieger, 1980; Krieger ve Evans, 1980). Buna ek olarak, Chromax ticari marka adı ile bilinen, Cr(pic)₃ kompleksi, şu anda gıda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Cr(pic)₃ kompleksi, glisemik kontrol sağladığı için diyabetik hastalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Lubes, 2005).

Herbisitlerin üretiminde klopıralid ve pikloram'ın yanısıra pikolinik asit kullanılmaktadır. 3,6-dikloropiridin-2-karboksilik asit olarak da bilinen herbisit klopıralid, yabancı otlar ve odunsu bitkiler üzerinde etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Ticari ismi Tordon olarak bilinen pikloram, 4-amino-3,5,6-trikloropiridin-2-karboksilik asit, ormancılar, çevre yöneticileri ve otoyol müdürlükleri tarafından kesilen ağaç köklerinin yeniden filizlenmesini önlemek için kullanılır. Bu herbisid klopıralide kıyasla kimyasal formülünde ek klor ve nitrojen atomu içerir. (Evans ve Johnson, 1980a; Evans ve Johnson, 1980b; Evans ve Johnson, 1980c).

Pikolinik asit, büyüme kontrolü bakımından test edilmiş ve hücre büyümesinin düzenlenmesi için yararlı bir madde olduğu kanıtlanmıştır. Bunu kanıtlamak için sıçan besinlerine pikolinik asit eklenmiş, bu sayede çinko emiliminin arttırıldığı ve genç sıçanların büyüme oranının uyarıldığı gösterilmiştir. Bazı hücrelerde, biyolojik bir bileşen olması ve fizyolojik bir büyüme düzenleyici mekanizmaya katılmasından dolayı, pikolinik asit ilgi çekici bir ligand olmuştur (Fernandez-Pol ve ark., 1977).

Pikolinik asit L-triptofan'ın endojen bir metabolitidir ve vücutta nöro-koruyucu, immünolojik ve anti-proliferatif gibi geniş bir yelpazede etkiye sahiptir (Grant ve ark., 2009). Pikolinik asit insan immün yetmezlik virüsü-1 (HIV-1) ve insan herpes simplex virüsü-2 (HSV-2) virüslerine karşı antiviral, sitotoksik ve apoptotik etkiye

sahiptir (Fernandez-Pol ve ark. 2000). Bunun sonucunda, pikolinik asit biyolojik sistemlere biyo-aktif metallerin taşınmasında önemli bir araç olarak kullanılmaktadır (Suzuki ve ark., 1957; Broadhurst ve Domenico, 2006). Diğer taraftan; triptofan metaboliti olan pikolinik asit canlı sistemlerde ve birçok fizyolojik fonksiyonda önemli bir rol oynar. Pikolinik asit kompleksleri kayda değer ölçüde antimikrobiyal (Abe ve ark., 2004; Tomioka ve ark., 2007), anti-kanser ve apoptozu indüklemeye yeteneğine sahiptirler (Fernandez-Pol ve ark., 2000). Bu nedenle önemi ve gerekliliği kanıtlanan bir gıda takviyesi olduğu bilinmektedir.

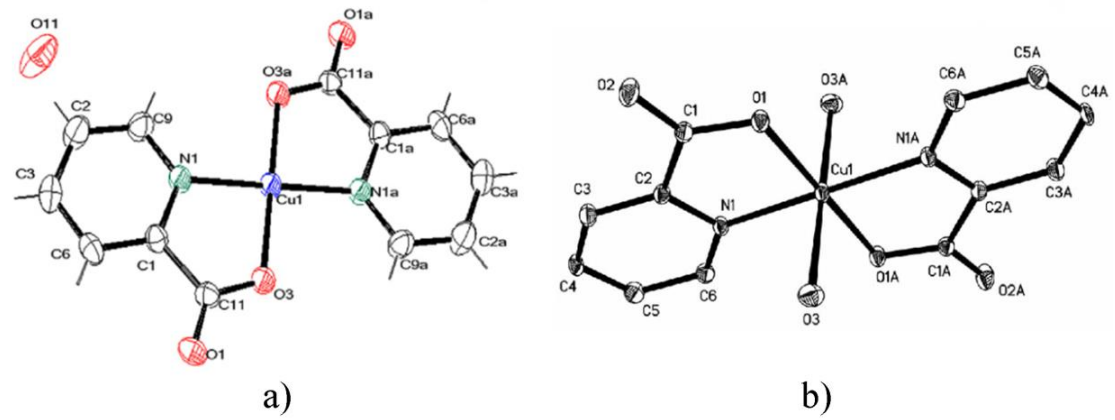
Son dönemlerde, dünya genelindeki diyabet hastalarının sayısında önemli bir artış olduğu rapor edilmiş ve çok sayıda araştırmacı bu hastalıkla savaşmak için insüline alternatif bir tedavi bulmak amacıyla çalışmalar yapmaktadır. 1980'li yıllardan itibaren ve bu alternatif tedavi yollarının aranmaya başlanmasından sonra birçok çalışma bakır, krom, vanadyum ve tungsten gibi metal iyonlarının insülin benzeri aktiviteye sahip olduklarını göstermiştir. Benzer şekilde, pikolinik asit ve geçiş grubu metal iyonlarının oluşturduğu komplekslerin de insülin benzeri aktiviteye sahip olduğu rapor edilmiştir (Crans ve ark., 2004).

1.5. Pikolinik Asit-Metal Kompleksleri

Pikolinik asit geniş çaplı olarak araştırılan bir ligandır ve bu ligandın metal tuzları ile reaksiyonu sonucu oluşan kompleksler $[M(C_5H_4NCOO)_2(H_2O)_n]$ genel formülü ile bilinirler. Şu ana kadar yapılan çalışmalarda Mn (Figgis ve ark., 1978), Fe (Barton ve ark., 1992), Co (Chang ve ark., 1972), Ni (Loiseleur, 1972), Cu (Faure ve ark., 1973), Zn (Lumme ve ark., 1969; Takenaka ve ark., 1970), Cd (Deloume ve Loiseleur, 1974), Mg (Deloume ve ark., 1973), Hg (Alvarez-Larena ve ark., 1994) geçiş metallerini içeren pikolinik asit komplekslerinin sentezi yapılmış ve kristal yapıları X-ışınları kırınım yöntemi ile aydınlatılmıştır.

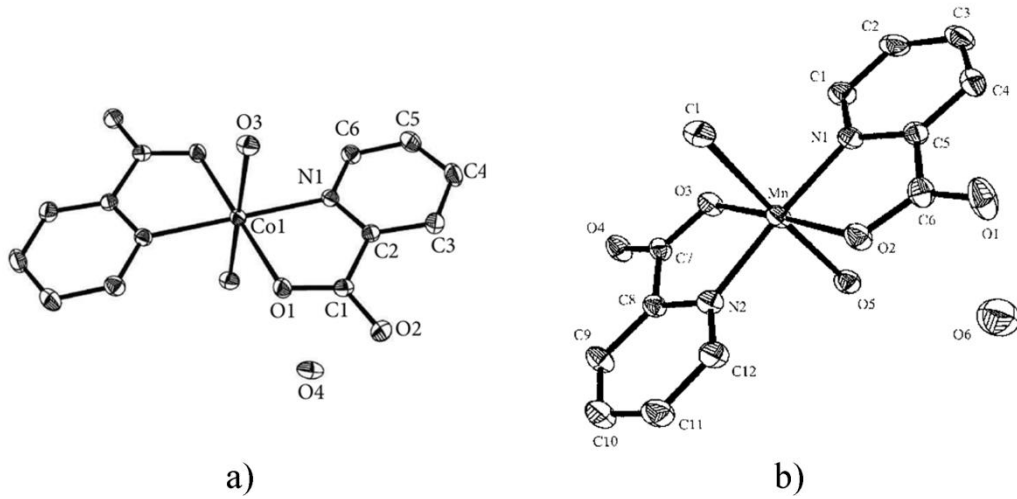
Wang ve arkadaşları (2012), $Cu(PC)_2 \cdot H_2O$ kompleksini (Şekil 1.5a) sentezleyerek X-ışınları kırınım metodu yardımıyla kristal yapısını aydınlatmışlardır (PC: piridin-2-karboksilat). Daha sonra, deneysel olarak titreşim ve elektronik soğurma

spektrumlarını kaydederek spektroskopik özelliklerini incelemişlerdir. $\text{Cu}(\text{PC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalinde iki adet pikolinat ligandı $\text{Cu}(\text{II})$ metal iyonuna koordine olarak tetragonal bir yapı oluşturmuşlardır. Buna ek olarak, $\text{Cu}(\text{PC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristali bir adet H_2O içermektedir. Zhang ve arkadaşları (2005), $[\text{Cu}(\text{PCA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksini (Şekil 1.5b) sentezleyerek kristal yapı analizi yapmışlardır (PCA: piridin-2-karboksilat). Pikolinat ligandları $\text{Cu}(\text{II})$ iyonuna ikişer dişli koordine olmuşlar, iki adet H_2O ligandının da merkez metal iyonuna koordine olmasıyla bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresine sahip olan $[\text{Cu}(\text{PCA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kristali oluşmuştur.



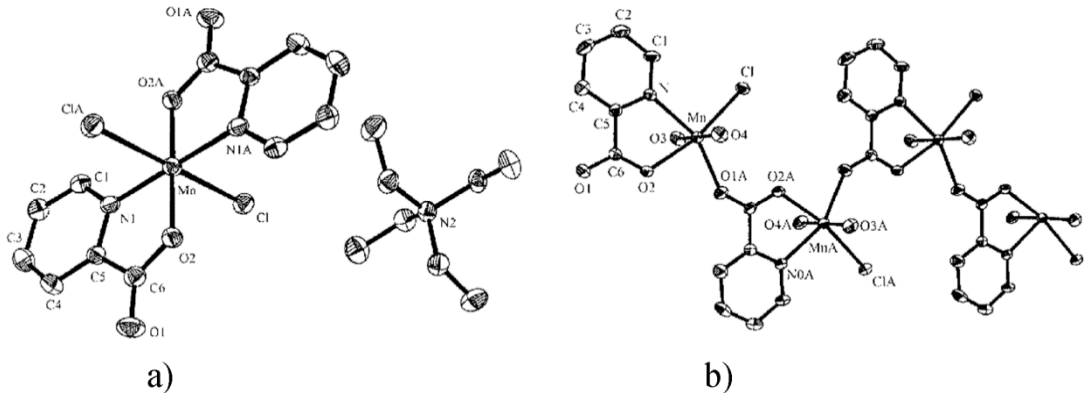
Şekil 1.5. a) $\text{Cu}(\text{PC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Wang ve ark., 2012), b) $[\text{Cu}(\text{PCA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Zhang ve ark., 2005) kristal yapıları

Li ve Zhong (2014) tarafından $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi (Şekil 1.6a) sentezlenerek kristal yapısı aydınlatılmış ve titreşim spektrumu rapor edilmiştir. Merkez $\text{Co}(\text{II})$ iyonuna koordine olan iki adet pikolinat iyonu ve iki adet H_2O ligandı ile bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresine sahip olan bir kristal oluşmuştur. Ayrıca, kristal yapıda iki adet serbest H_2O molekülü olduğu belirtilmiştir. Huang ve arkadaşları (2004), pikolinat ligandı içeren beş farklı $\text{Mn}(\text{II})$ kristali sentezlemişlerdir. $[\text{MnCl}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalinde (Şekil 1.6b) ikişer dişli olarak koordine olan iki adet pikolinat ligandına ek olarak bir adet H_2O ligandı ve bir adet Cl ligandının $\text{Mn}(\text{II})$ iyonuna koordine olmuştur. $\text{Mn}(\text{II})$ kristalinde bir adet serbest H_2O molekülü bulunmaktadır.



Şekil 1.6. a) $[Co(pic)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (Li ve Zhong, 2014), b) $[MnCl(pic)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ (Huang ve ark., 2004) kristal yapıları

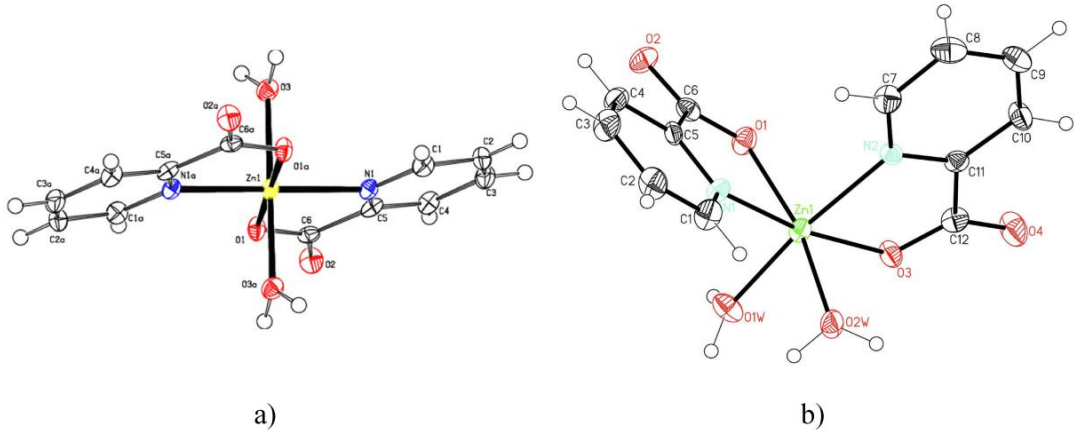
Huang ve arkadaşları (2004) tarafından sentezlenen diğer bir Mn(II) kristali Şekil 1.7a'da verilmiştir. $(Et_4N)[MnCl_2(pic)_2]$ kristalinde, pikolinat ligandlarına ek olarak iki adet Cl ligandının da Mn(II) iyonuna koordine olmasıyla metalin koordinasyon sayısı altı olmuştur. Şekil 1.7b'de verilen bir diğer Mn(II) kristalinde, $[MnCl(pic)(H_2O)_2]_n$, karboksil O atomlarından bir tanesi metal iyonuna koordine olurken diğer O atomu komşu metal iyonuna koordine olmuştur. Bu sayede, polimerik bir zincir kristal elde edilmiştir.



Şekil 1.7. a) $(Et_4N)[MnCl_2(pic)_2]$, b) $[MnCl(pic)(H_2O)_2]_n$ (Huang ve ark., 2004) kristal yapıları

Farklı araştırmacılar, pikolinik asit içeren iki farklı Zn kristali sentezleyerek kristal yapılarını incelemiştir. (Ghadermazi ve ark., 2012; Croitor ve ark., 2013) Ghadermazi ve arkadaşları sentezledikleri $[Zn(pyc)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ kristalinde (Şekil

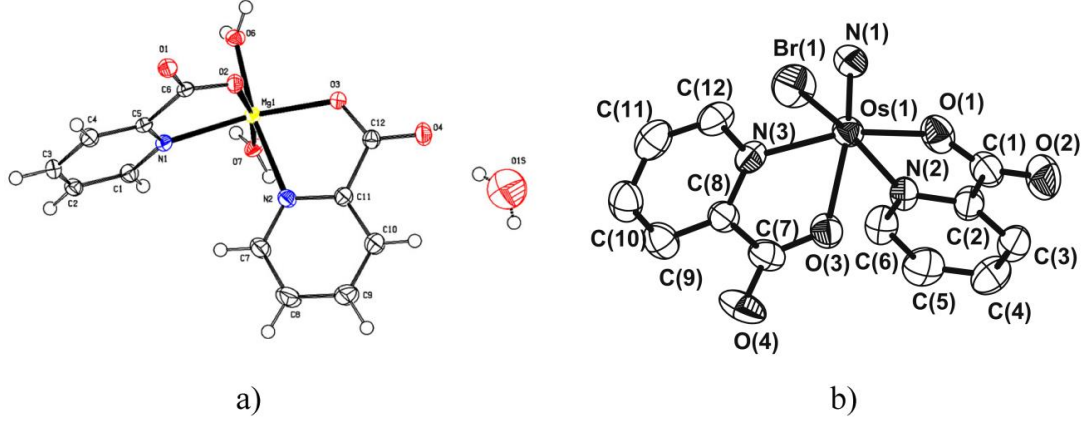
1.8a), pikolinat ligandlarının ekvatorial düzlemi oluşturduklarını, iki adet H₂O ligandının da kompleksin aksiyel eksenlerine yerleştiklerini rapor etmişlerdir. Bu sayede bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresine sahip Zn(II) kristali oluşturulmuştur (pyc: pikolinik asit). [Zn(pyc)₂(H₂O)₂] \cdot H₂O kristalinde bir adet serbest H₂O molekülü olduğu rapor edilmiştir. Croitor ve arkadaşları tarafından sentezlenen [Zn(C₆H₄NO₂)₂(H₂O)₂] kristalinde (Şekil 1.8b) ise pikolinat ligandları birbirine dik düzlemlere yerleşirken, Zn (II) iyonuna iki adet H₂O ligandının koordine olmasıyla yine bozulmuş oktahedral geometrili bir kristal oluşturulmuştur. Sentezlenen Zn(II) kristalleri için X-ışınları kırınım sonuçları ve IR spektrumları rapor edilmiştir. Aynı kristaller için Raman spektrumları, UV-vis spektrumları ve DFT hesaplamaları şu ana kadar çalışılmamıştır.



Şekil 1.8. a) [Zn(pyc)₂(H₂O)₂] \cdot H₂O (Ghadermazi ve ark., 2012), b) [Zn(C₆H₄NO₂)₂(H₂O)₂] (Croitor ve ark., 2013) kristal yapıları

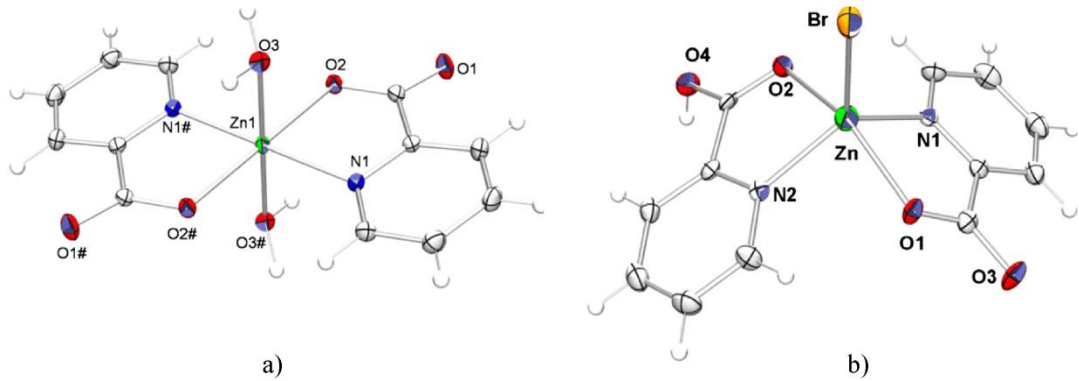
Ghadermazi ve arkadaşları (2012) aynı çalışmalarında, pikolinik asit içeren magnezyum (Mg) kompleksi sentezlemişlerdir (Şekil 1.9a). X-ışınları kırınım yöntemi kullanılarak [Mg(pyc)₂(H₂O)₂] \cdot H₂O kompleksinin kristal yapı analizi yapılmıştır (pyc: piridin-2-karboksilat). Mg kristalinde birbirine göre dik eksenlere yerleşen pikolinat ligandları ikişer dişli koordine olurken iki adet H₂O ligandının da koordine olmasıyla bozulmuş oktahedral geometrili bir kristal oluşturulmuştur. Leung ve arkadaşları (2009), pikolinik asit içeren Os kompleksleri sentezleyerek kristal yapılarını X-ışınları kırınım metodu yardımıyla aydınlatmışlardır. [Os^{VI}(N)(pic)₂Br] kristalinde (Şekil 1.9b) metal iyonuna koordine olan bir adet Br,

bir adet N ve iki adet pikolinat iyonu bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresi oluşturmuşlardır.



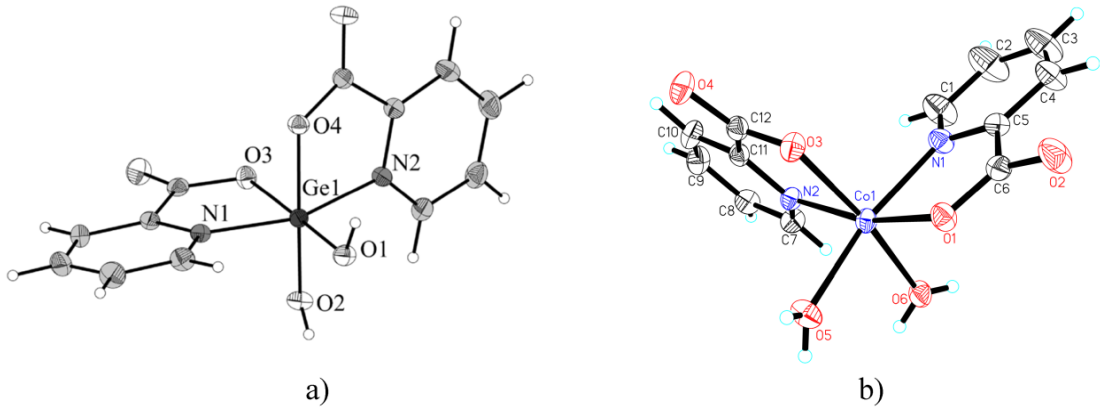
Şekil 1.9. a) [Mg(pyc)₂(H₂O)₂]-H₂O (Ghadermazi ve ark., 2012) b) [Os^{VI}(N)(pic)₂Br] (Leung ve ark., 2009) kristal yapıları

Enthaler ve arkadaşları (2014), pikolinik asit içeren iki farklı Zn kompleksi sentezleyerek kristal yapılarını açıklamışlardır. Şekil 1.10a'da verilen [Zn(2-H)₂(H₂O)₂] kristalinde, aynı düzlemde bulunan pikolinat ligandları elektron sağlayıcı N ve O atomları üzerinden iki dişli olarak Zn(II) iyonuna koordine olurken, pikolinat ligandlarının oluşturduğu düzleme dik konumlarda yerleşen iki adet H₂O ligandının da Zn(II) iyonuna koordine olmasıyla bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresine sahip bir kristal oluşturulmuştur. Şekil 1.10b'de verilen [Zn(2-H)₂Br] kristalinde ise birbirine göre dik düzlemlere yerleşen pikolinat ligandları iki dişli olarak koordine olurken bir adet Cl atomu da Zn(II) iyonuna koordine olmuştur. Bu sayede tetragonal piramidal geometrili kristal oluşmuştur.



Şekil 1.10. a) [Zn(2-H)₂(H₂O)₂], b) [Zn(2-H)₂Br] (Enthaler ve ark., 2014) kristal yapıları

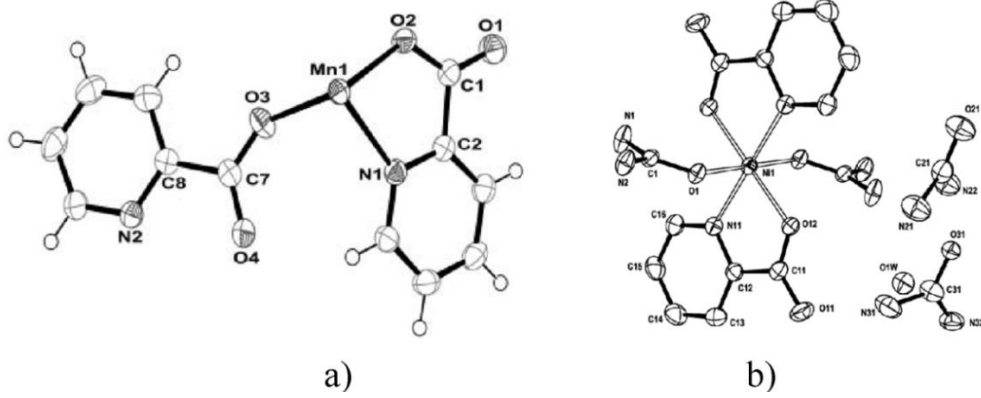
Shestopalov ve arkadaşları (2011), cis-dihidroksibis(piridin-2-karboksilat- $\kappa N^1, \kappa O^2$)germanyum Hidrat (1:2) ($cis-[Ge(pyca)_2(OH)_2] \cdot 2H_2O$) kompleksini (Şekil 1.11a) sentezledikten sonra X-ışınları kırınım yöntemini kullanarak kristal yapısını karakterize etmişlerdir. Kristal yapı içerisinde azot ve oksijen atomları üzerinden Ge metal iyonuna iki dişli koordine olan iki adet pikolinat iyonuna ek olarak iki adet OH ligandının da koordine olmasıyla bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresine sahip bir kristal oluşturulmuştur. Wang ve arkadaşları (2008) tarafından pikolinat ligandı içeren Co(II) kompleksi sentezlenmiştir. $[Co(pic)_2(H_2O)_2] \cdot 0.5H_2O$ kompleksinde (Şekil 1.11b) pikolinat ligandları N ve O atomları üzerinden ikişer dişli koordine olmuşlardır. İki adet H_2O ligandının da Co(II) iyonuna koordine olmasıyla bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresine sahip kristalin oluşumu sağlanmıştır. Sentezlenen Co(II) kompleksinin kristal yapısı X-ışını kırınım metodu ile belirlendikten sonra kompleksin manyetik özellikleri de incelenmiştir.



Şekil 1.11. a) $cis-[Ge(pyca)_2(OH)_2]$ (Shestopalov ve ark., 2011) b) $[Co(pic)_2(H_2O)_2] \cdot 0.5H_2O$ (Wang ve ark., 2008) kristal yapıları

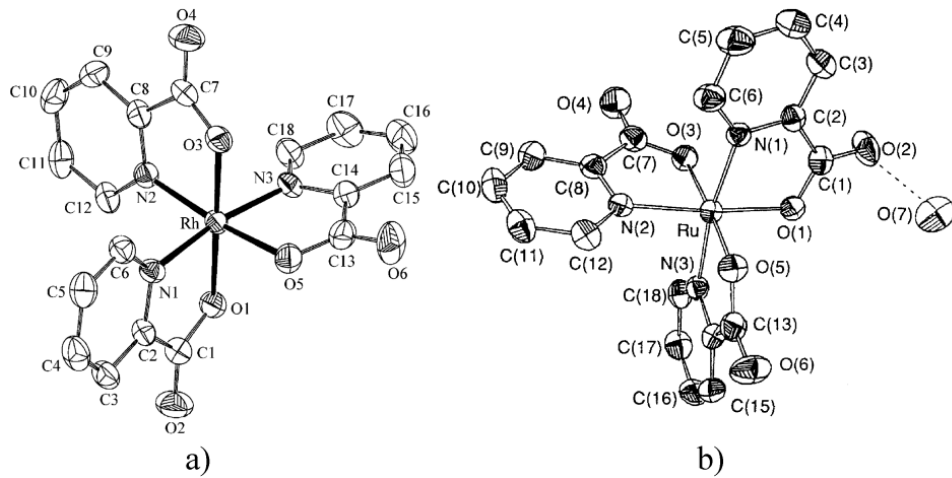
Heren ve arkadaşları (2006a), pikolinat ligandı içeren Mn(II) kristalini sentezleyerek kristal yapısını ve titreşim spektrumunu rapor etmişlerdir. $[C_{12}H_8MnN_2O_4]_n$ kristalinde (Şekil 1.12a) bir adet pikolinat ligandı N ve O atomları üzerinden Mn(II) iyonuna koordine olarak beş üyeli şelat halkası oluşturmuştur. Bir diğer pikolinat ligandı ise karboksil O atomu üzerinden aynı metal merkeze koordine olarak köprü ligandı işlevi görmüştür. Wu ve arkadaşları (2004) tarafından sentezlenen $[Ni(pic)_2\{CO(NH_2)_2\}_2] \cdot 2[CO(NH_2)_2] \cdot H_2O$ kompleksinde (Şekil 1.12b), pikolinat ligandlarına ek olarak iki adet $CO(NH_2)_2$ ligandının da Ni(II) iyonuna koordine

olmasıyla bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresine sahip olan kristal oluşmuştur.



Şekil 1.12. a) $[C_{12}H_8MnN_2O_4]_n$ (Heren ve ark., 2006a), b) $[Ni(pic)_2\{CO(NH_2)_2\}_2] \cdot 2[CO(NH_2)_2] \cdot H_2O$ (Wu ve ark., 2004) kristal yapıları

Literatürde üç adet pikolinat ligandının bir metal iyonuna koordine olmasıyla oluşan oktahedral geometrili kristaller rapor edilmiştir. Basu ve arkadaşları (2005) tarafından sentezlenen $[Rh(pic)_3]$ (Şekil 1.13a) ve $[Ir(pic)_3]$ kristallerinin aynı geometrik yapıda oldukları rapor edilmiştir. Bu kristaller için X-ışını kırınım sonuçlarına ek olarak NMR ve IR spektrumları da rapor edilmiştir. Benzer geometrilere sahip olan $[Ru(pyca)_3] \cdot H_2O$ (Barral ve ark., 1991) (Şekil 1.13b) ve $[V(pic)_3] \cdot H_2O$ (Chatterjee ve ark., 1997) kristalleri de sentezlenerek kristal yapıları literatürde rapor edilmiştir (pyca: piridin 2-karboksilat). $[Ru(pyca)_3] \cdot H_2O$ kompleksinde bir adet serbest H_2O molekülü olduğu bildirilmiştir.

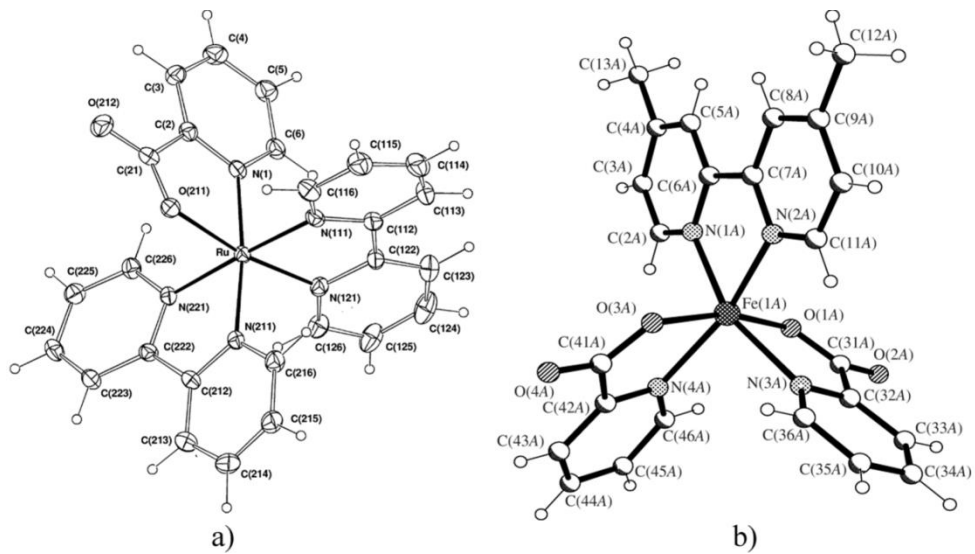


Şekil 1.13. a) $[Rh(pic)_3]$ (Basu ve ark., 2005), b) $[Ru(pyca)_3] \cdot H_2O$ (Barral ve ark., 1991) kristal yapıları

Bunlara ilave olarak, Šoralová ve Breza (2011), Chen ve arkadaşları (2004), Żurowska (2014), Żurowska ve arkadaşları. (2007a), Żurowska ve arkadaşları. (2007b), Iysel ve arkadaşları (2013), Segl'a ve arkadaşları (1998), Gharah ve arkadaşları (2009), Croitor ve arkadaşları (2013), Siddiqui (2012), Szklarzewicz ve arkadaşları (2005), Deloffre ve arkadaşları (1999) ve Luo ve arkadaşları (2002) pikolinik asit içeren metal kompleksleri sentezleyerek kristal yapılarını rapor etmişlerdir.

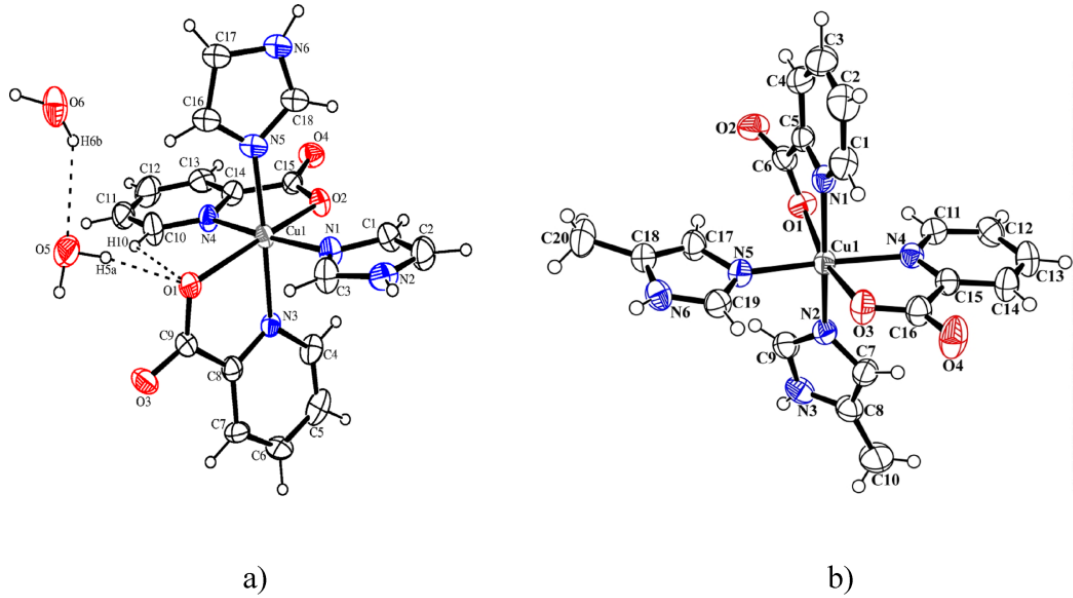
1.6. Karışık Ligandlı Pikolinik Asit-Metal Kompleksleri

Canty ve arkadaşları (1997), $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pyCO}_2)]^+$ kompleksini (Şekil 1.14a) sentezleyerek kristal yapısını aydınlatmışlardır (bpy: 2,2'-bipiridin ve pyCO₂: piridin 2-karboksilat). $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pyCO}_2)]^+$ kristalinde iki bpy ve bir adet pyCO₂ ligandı ruthenyum (Ru) iyonuna ikişer dişli koordine olarak bozulmuş oktahedral geometri koordinasyon küresine sahip bir kristal oluşturmuşlardır. Novitskii ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan çalışmada $[\text{Fe}_{\text{II}}\text{Pc}_2(\text{Me}_2\text{Bipy})]$ kompleksi (Şekil 1.14b) sentezlenerek kristal yapısı aydınlatılmıştır (Me₂Bipy: 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridil, Pc: piridin-2-karboksilat). Me₂Bipy ve Pc ligandlarının ikişer dişli koordine olmasıyla yine bozulmuş oktahedral simetrik koordinasyon küresine sahip olan bir kristal oluşturulmuştur.



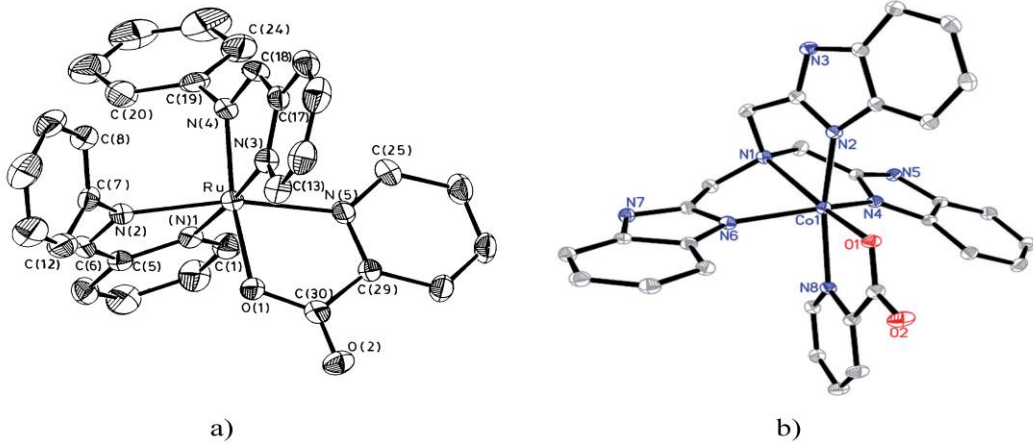
Şekil 1.14. a) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pyCO}_2)]^+$ (Canty ve ark. 1997), b) $[\text{Fe}_{\text{II}}\text{Pc}_2(\text{Me}_2\text{Bipy})]$ (Novitskii ve ark., 2009) kristal yapıları

Heren ve arkadaşları, pikolinik asit içeren iki adet karışık ligandlı Cu(II) kristali sentezlemişlerdir. *cis*-Bis(imidazol)bis(pikolinat)bakır(II) Dihidrat, $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{im})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kristalinde (Şekil 1.15a) (Heren ve ark., 2006b) iki adet imidazol ligandı azot atomları üzerinden bir dişli olarak, iki adet pikolinat ligandı azot ve oksijen atomları üzerinden iki dişli olarak Cu(II) iyonuna koordine olmuşlardır. Ayrıca kristal yapıda bir adet serbest su molekülü bulunmuştur. *cis*-Bis(4-metilimidazol)bis(pikolinat)bakır(II), $[\text{Cu}(\text{pic})_2(4\text{-MeIm})_2]$, kristalinde (Şekil 1.15b) (Heren ve arkadaşları 2006c) ise imidazol ligandının yerine 4-metilimidazol ligandı geçmiştir. Her iki kristalinde bozulmuş oktahedral simetrlili koordinasyon küresine sahip olduğu rapor edilmiştir.



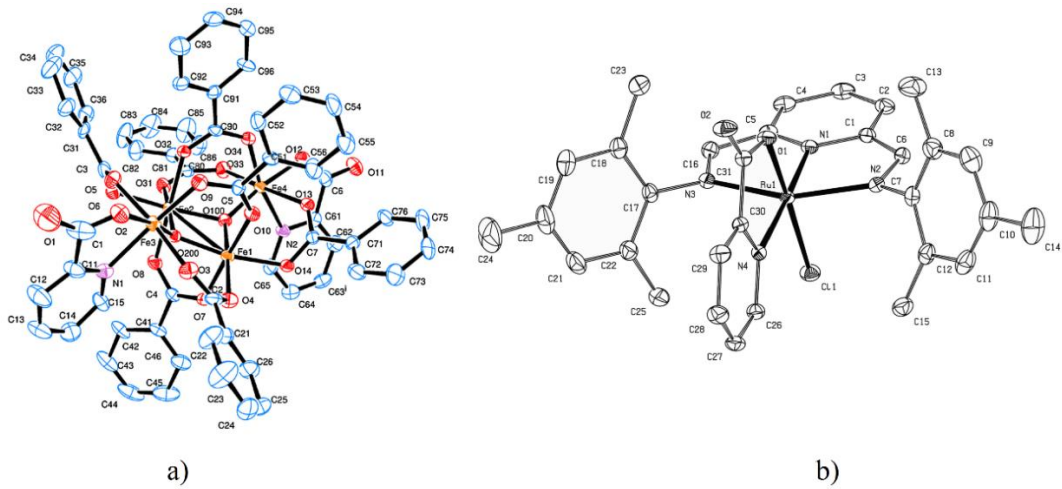
Şekil 1.15. a) $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{im})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Heren ve ark., 2006a), b) $[\text{Cu}(\text{pic})_2(4\text{-MeIm})_2]$ (Heren ve ark., 2006b) kristal yapıları

Mitra ve arkadaşları (1997) tarafından sentezlenen $\text{Ru}(\text{pic})(\text{L}')_2$ (Şekil 1.16a) kristalinde bir adet pikolinat ligandı ve iki adet L' ligandı Ru iyonuna bozulmuş oktahedral simetrlili koordinasyon küresi oluşturacak şekilde koordine olmuşlardır (pic:pikolinik asit, L' : N-aril-piridin-2-aldehid). Nie ve arkadaşları (2010a), $[\text{Co}(\text{ntb})(\text{pic})](\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{OH})_{2.35}$ kristalini (Şekil 1.16b) sentezleyerek titreşim spektrumunu ve elektronik soğurma spektrumunu incelemişlerdir (ntb: tris(2-benzimidazolimetil)amin).



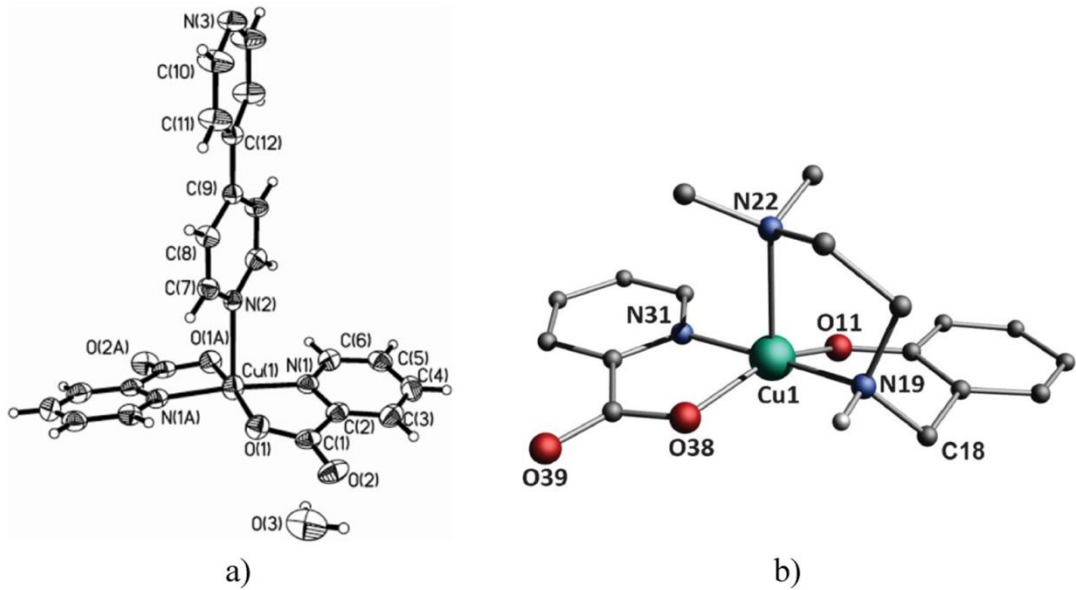
Şekil 1.16. a) $\text{Ru}(\text{pic})(\text{L})_2$ (Mitra ve ark., 1997), b) $[\text{Co}(\text{ntb})(\text{pic})](\text{ClO}_4) \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_{2.35}$ (Nie ve ark., 2010) kristal yapıları

Arizaga ve arkadaşları (2014), $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Fe}_4(\text{l-O})_2(\text{O}_2\text{CPh})_7(\text{pic})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalini (Şekil 1.17a) sentezlemişlerdir. Sentezlenen Fe(III) kristalinin bozulmuş oktahedral geometriye koordinasyon küresine sahip olduğu rapor edilmiştir. Garza-Ortiz ve arkadaşları (2013), pikolinik asit içeren karışık ligandlı Ru(II) kompleksleri sentezlemişlerdir. $[\text{RuCl}_3(\text{L}1)](\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin (Şekil 1.17b) bozulmuş oktahedral geometriye simetri küresine sahip olduğu rapor edilmiştir (L1: 2,6-bis(2,4,6-trimetilfeniliminometil)piridin). Elde edilen Ru(II) kompleksinin kristal yapısı belirlendikten sonra titreşim spektrumları kaydedilmiştir. Bunlara ek olarak, ^1H NMR kimyasal kayma spektrumu ve elektronik soğurma spektrumları da rapor edilmiştir.



Şekil 1.17. a) $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Fe}_4(\text{l-O})_2(\text{O}_2\text{CPh})_7(\text{pic})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Arizaga ve ark., 2014), b) $[\text{RuCl}_3(\text{L}1)](\text{H}_2\text{O})$ (Garza-Ortiz ve ark., 2013) kristal yapıları

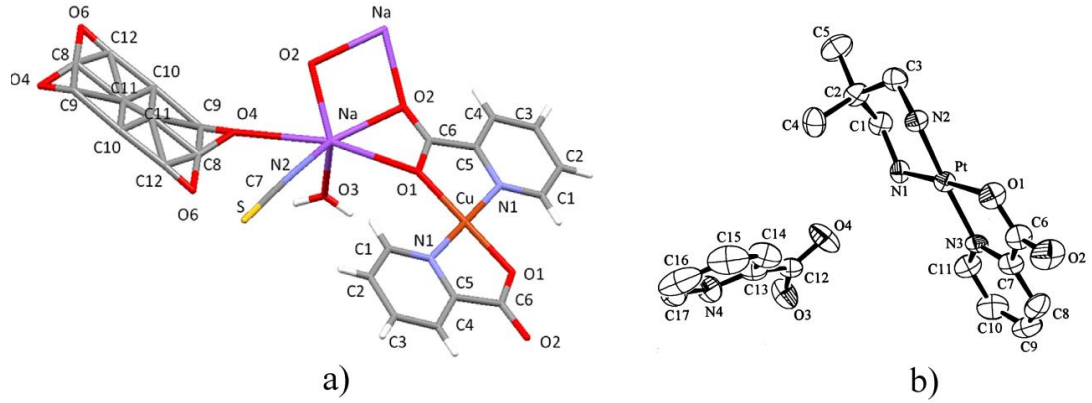
Li ve arkadaşları (2008) ve Biswas ve arkadaşları (2012), bakır metali içeren pikolinik asit kompleksleri sentezleyerek yapılarını X-ışınları kristalografisi ile belirlemişlerdir. Bakır iyonlarının bu komplekslerde kare piramidal kristal simetrikli koordinasyon küresine sahip oldukları rapor edilmiştir. Li ve arkadaşları (2008), $\text{Cu}[(\text{pyc})_2(4,4'\text{-bipy})] \text{H}_2\text{O}$ kristalini sentezleyerek kristal yapısını (Şekil 1.18a), titreşim spektrumunu, elektronik soğurma spektrumunu ve HOMO-LUMO enerjilerini rapor etmişlerdir (pyc: piridin-2-karboksilat; 4,4'-bipy: 4,4'-bipiridin). Biswas ve arkadaşları (2012) tarafından sentezlenen $[\text{CuL}^1(\text{pic})]$ kompleksinde (Şekil 1.18b) pikolinat ligandı Cu(II) iyonuna iki dişli olarak koordine olurken 2-({[2-(dimetilamino)etil]amin}metil)fenol (L^1) ligandı üç dişli koordine olmuştur. $[\text{CuL}^1(\text{pic})]$ kompleksi için elektronik soğurma spektrumu hem deneysel hemde DFT yöntemi ile incelenmiştir.



Şekil 1.18. a) $\text{Cu}[(\text{pyc})_2(4,4'\text{-bipy})] \text{H}_2\text{O}$ (Li ve ark., 2008), b) $[\text{CuL}^1(\text{pic})]$ (Biswas ve ark., 2012) kristal yapıları

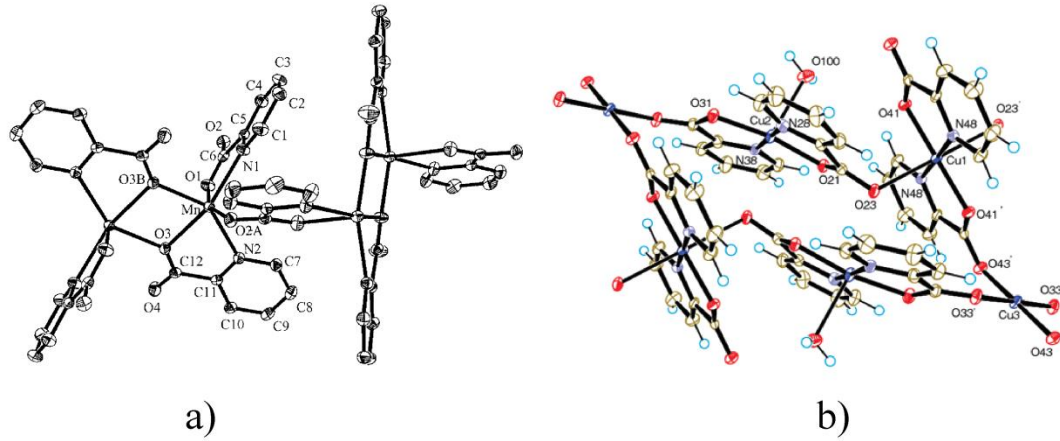
Szpakolski ve arkadaşları (2011), karışık ligandlı bir bakır kompleksi sentezleyerek kristal yapısını rapor etmişlerdir. $[\text{Na}_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})[\text{Cu}(\text{pic})_2]$ kristalinde (Şekil 1.19a) iki adet pikolinat ligandının azot ve oksijen atomları üzerinden Cu(II) iyonuna koordine olmasıyla metal iyonu bozulmuş kare düzlem geometriye sahip olmuştur. Song ve arkadaşları (1999) platinyum içeren bazı metal kompleksleri sentezleyerek bunların kristal yapılarını rapor etmişlerdir. $[(\text{dmpda})\text{Pt}(\text{pic})](\text{pic})$ kristalinde (Şekil

1.19b) pikolinat iyonlarından birisi platinyuma iki dişli koordine olurken diğer pikolinat serbest iyon halinde yük dengesini sağlamıştır (dmpda: 2,2'-dimetil-1,3-propandiamin). $[(dmpda)Pt(pic)](pic)$ kompleksinin kristal yapısı belirlendikten sonra, spektroskopik özellikleri ve anti-tümör özellikleri de rapor edilmiştir.



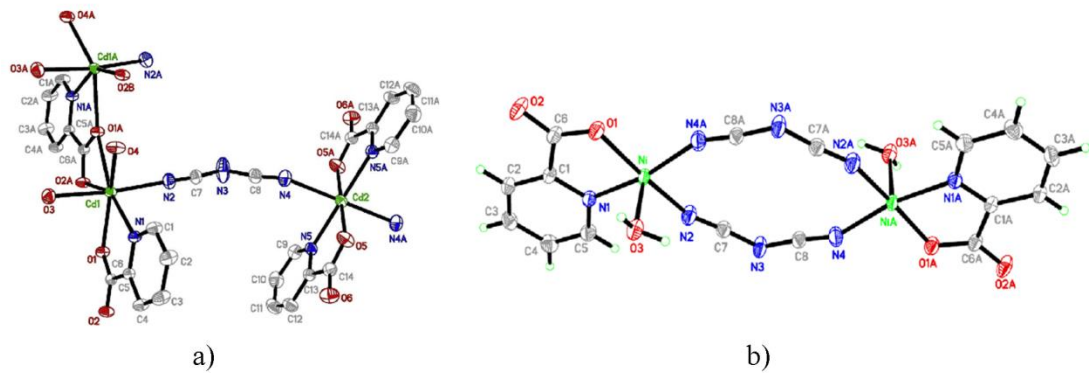
Şekil 1.19. a) $[Na_2(NCS)_2(H_2O)[Cu(pic)_2]$ (Szapkowski ve ark., 2011), b) $[(dmpda)Pt(pic)](pic)$ (Song ve ark., 1999) kristal yapıları

Huang ve arkadaşları (2004), mangan ve pikolinik asit içeren karışık ligandlı kompleksler sentezlemişlerdir. Pikolinik asitin çok farklı koordinasyon modlarının rapor edildiği bu çalışmada, sentezlenen komplekslerin kristal yapıları ve manyetik özellikleri detaylı bir şekilde rapor edilmiştir. $[Mn(pic)_2]_n$ kompleksinde (Şekil 1.20a), Mn(II) iyonuna iki adet pikolinat ligandı koordine olmuştur. Komşu pikolinat O atomlarının da Mn(II) iyonuna koordine olmasıyla bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresi oluşturulmuştur. Biswas ve arkadaşları (2007) tarafından sentezlenen pikolinik asit içeren karışık ligandlı Cu(II) kompleksinin kristal yapısı ve manyetik özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. $\{[Cu_2(pic)_3(H_2O)]ClO_4\}_n$ kompleksinde (Şekil 1.20b), Cu(II) iyonuna iki adet pikolinat ligandının ikişer dişli koordine olması, komşu karboksil atomu üzerinden bir dişli koordinasyon ve bir H_2O ligandının koordine olmasıyla yine bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresine sahip kristal oluşmuştur.



Şekil 1.20. a) $[Mn(pic)_2]_n$ (Huang ve ark., 2004), b) $\{[Cu_2(pic)_3(H_2O)]ClO_4\}_n$ (Biswas ve ark., 2007) kristal yapıları

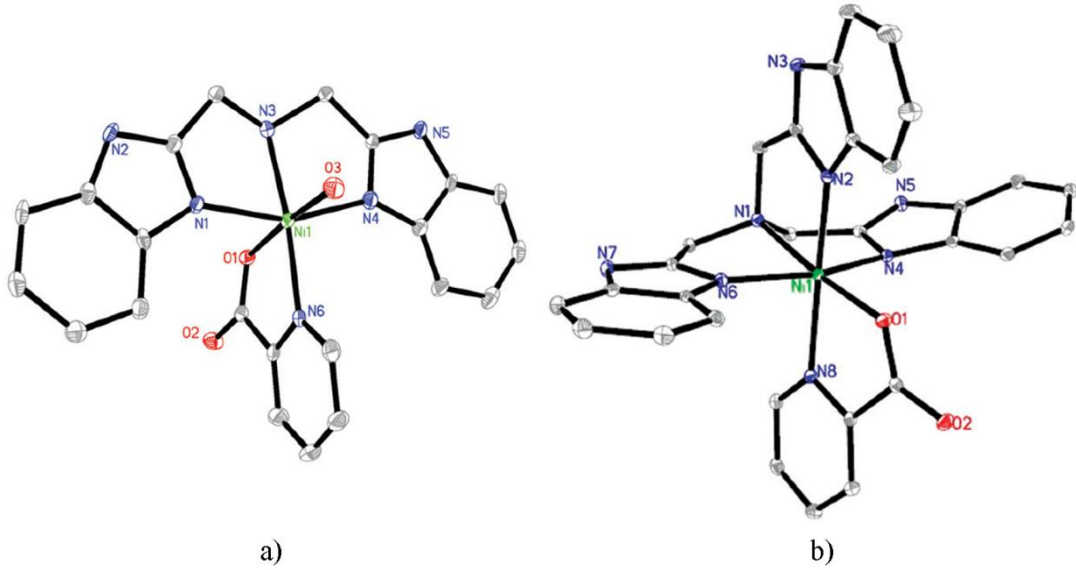
Ma ve arkadaşları (2009) tarafından rapor edilen bir çalışmada, $[Cd(pcl)(H_2O)_2]_2[Cd(pcl)_2(dca)_2]$ (Şekil 1.21a) ve $[Ni(pcl)(dca)(H_2O)]_2$ (Şekil 1.21b) kompleksleri sentezlenerek kristal yapıları aydınlatılmıştır (dca = disiyanamid, Hpcl = pikolinik asit). Bunların ilkinde, disiyanamid ligandı iki farklı bozulmuş oktahedral geometrili Cd(II) merkezi arasında köprü ligandı olarak davranırken, ikincisinde ise iki adet disiyanamid kare piramidal koordinasyon küresine sahip olan Ni(II) merkezleri arasında köprü ligandı işlevi görmektedir.



Şekil 1.21. a) $[Cd(pcl)(H_2O)_2]_2[Cd(pcl)_2(dca)_2]$, b) $[Ni(pcl)(dca)(H_2O)]_2$ (Ma ve arkadaşları (2009) kristal yapıları

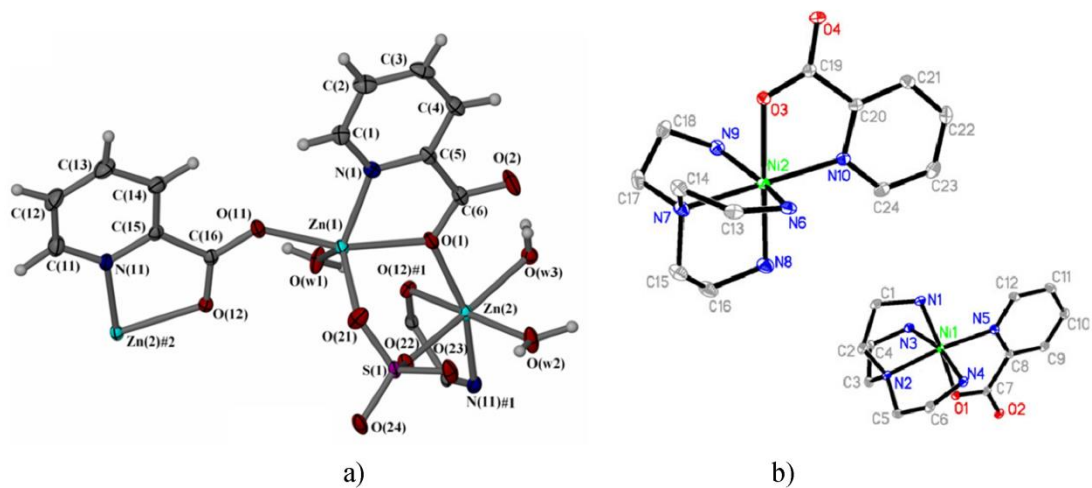
Nie ve arkadaşları (2010b), iki adet Ni(II)-pikolinat kompleksi sentezleyerek kristal yapılarına ek olarak titreşim ve elektronik soğurma spektrumlarını da rapor etmişlerdir. $[Ni(bbma)(pic)(H_2O)]ClO_4 \cdot CH_3OH$ (Şekil 1.22a) ve $[Ni(ntb)(pic)]Cl \cdot CH_3OH \cdot 3H_2O$ (Şekil 1.22b) komplekslerinin her ikisinde de Ni(II)

metal merkezine elektron sağlayıcı N ve O atomları üzerinden altılı koordine olunmuş ve bu sayede bozulmuş oktahedral koordinasyon küresine sahip kristaller oluşturulmuştur (bbma: bis(benzimidazol-2-ilmetil)amin; ntb: tris(2-benzimidazolimetil)amin).



Şekil 1.22. a) $[\text{Ni}(\text{bbma})(\text{pic})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, b) $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{pic})]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Nie ve ark., 2010) kristal yapıları

Papatriantafyllopoulo ve arkadaşları (2007) tarafından iki adet pikolinat kompleksi sentezlenmiştir. Bunların ilkinde, $[\text{Zn}_2(\text{SO}_4)(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, (Şekil 1.23a) pikolinat ligandları köprü ligandı olarak iki farklı Zn(II) metal merkezini birbirine bağlamaktadır. Zn(II) kristalinin koordinasyon küresi bozulmuş trigonal bipiramidal olarak tanımlanmıştır. İkinci pikolinat kompleksinde, $[\text{Cd}_2(\text{SO}_4)(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ise Zn(II) kristaline ek olarak bir adet H_2O olduğu rapor edilmiştir. Bu sayede ikinci kristalin, koordinasyon küresi bozulmuş oktahedral geometri olarak tanımlanmıştır. Nie ve Dong (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{pic})]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ kristali (Şekil 1.23b) sentezlenerek kristal yapısı ve titreşim spektrumu rapor edilmiştir (tren: tris(2-aminoetil)amin). Sentezlenen Ni(II) kompleksinin, bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresine sahip olduğu rapor edilmiştir.



Şekil 1.23. a) $[Zn_2(SO_4)(pic)_2(H_2O)_3]_n$ (Papatriantafyllopoulo ve ark., 2007) b) $[Ni(tren)(pic)_2](ClO_4)_2 \cdot CH_3OH$ (Nie ve Dong, 2011) kristal yapıları

Farklı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda karışık ligandlı metal ve pikolinik asit içeren bir çok kristal sentezlenerek, yapıları X-ışınları kırınım metodu kullanılarak aydınlatılmıştır (Sengupta ve ark., 2001; Wu ve ark., 2005). Bu kristallerden bazıları için titreşim frekansları kaydedilerek literatüre sunulmuştur.

Bu çalışmada pikolinik asit ligandı içeren yedi adet geçiş metal kompleksi sentezlenmiş ve kristal yapıları X-ışınları kırınım yöntemi yardımıyla belirlenmiştir. Bu kristaller arasında, $[Co(pic)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, $[Zn(pic)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, $[Cu(pic)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksleri daha önce farklı araştırmacılar tarafından da sentezlenerek bazı özellikleri rapor edilmiştir. $[Cu(pic)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksi, Luo ve arkadaşları (2002) tarafından sentezlenerek kristal yapısı ve manyetik özellikleri rapor edilmiştir. $[Co(pic)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksi Li ve Zhong (2014) tarafından sentezlenmiş olup kristal yapı analizi ve FT-IR spektrumu rapor edilmiştir. $[Zn(pic)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksi ise Ghadermazi ve arkadaşları (2012) ve Enthaler ve arkadaşları (2014) tarafından sentezlenmiş ve kristal yapısı rapor edilmiştir. Ancak bu kompleksler için deneysel Raman ve elektronik soğurma spektrumlarının yanı sıra geometri optimizasyonu, titreşim frekansları, elektronik soğurma dalga boyları, HOMO ve LUMO enerjileri, doğal bağ analizi, doğrusal olmayan optik özellikler ve moleküler yüzeyler gibi yoğunluk fonksiyonel teori hesaplamaları günümüze kadar yapılmamıştır. Bu çalışmada sentezlenen yedi adet pikolinat kompleksinin $[Co(pic)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, $[Zn(pic)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$,

[Ni(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O, [Mn(pic)₂(H₂O)₂], [Cu(pic)₂] \cdot 2H₂O, [Cu(pic)₂(phen)] \cdot H₂O ve [Mn(pic)₂(phen)] \cdot H₂O} titreşimsel özelliklerini belirlemek için FT-IR ve Raman spektrumları kaydedilmiştir. Sentezlenen kristallerin elektronik özelliklerini incelemek için ise etanol içerisinde çözülen komplekslerin UV-Vis spektrumları kaydedilmiştir. Daha sonra, yoğunluk fonksiyonel teori (Density Functional Theory, DFT) yöntemi kullanılarak başlangıçta sentezlenen pikolinik asit içeren geçiş metal kompleksleri üzerine teorik hesaplamalar yapılmıştır. DFT yöntemi kullanılarak, sentezlenen komplekslerin en düşük enerjili kararlı hal geometrileri elde edildikten sonra bu yapılar üzerinden titreşim frekansları hesaplanmıştır. Komplekslerin elektronik soğurma spektrumları gaz fazında ve etanol çözücüsü içerisinde zamana bağlı DFT yöntemi (TD-DFT//B3LYP) ile hesaplanmıştır. TD-B3LYP yöntemi kullanılarak kompleksler için HOMO ve LUMO enerjileri hesaplanmıştır. Daha sonra, kompleksler için doğal bağ orbital (Natural Bond Orbital, NBO) analizi yapılarak kompleksler içerisindeki yüksek enerjili etkileşmeler ve hidrojen bağlarının yanı sıra komplekslerin koordinasyon geometrileri hakkında bilgi edinilmiştir. Pikolinat kompleksleri için moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyler (molecular electrostatic potential, MEP) hesaplanarak komplekslerin reaktif bölgeleri ve hidrojen bağı oluşumları açıklanmıştır. Kompleks içerisindeki atomların herbiri için Mulliken, NBO ve APT yükleri hesaplanarak birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Son olarak komplekslerin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri hesaplanarak daha önce farklı kompleks yapılar için rapor edilen değerler ile karşılaştırılmış ve NLO parametreleri ile moleküler yapı arasındaki ilişki yorumlanmıştır.

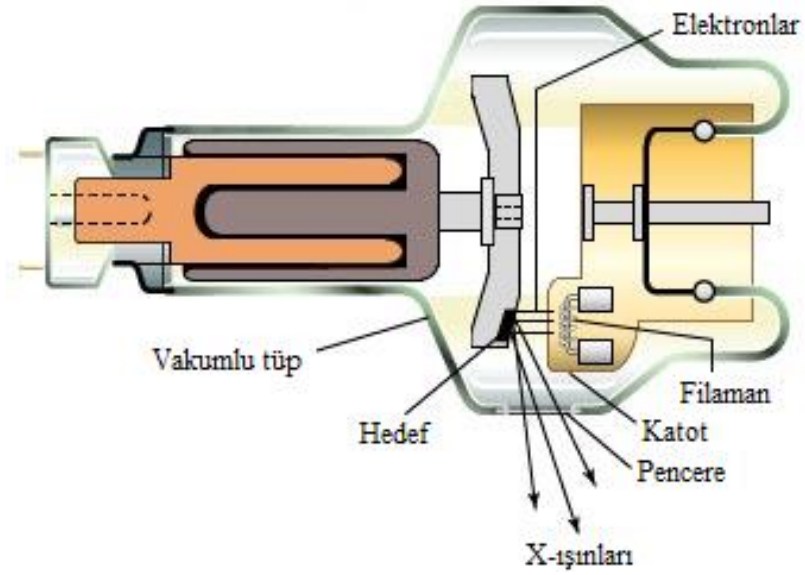
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. X-Işınları

X-ışınları, 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiş olup elektromanyetik spektrumda morötesi ve γ -ışınları arasındaki bölgede bulunur. 0.1-100 Å arasında bir spektrum aralığı olmasına rağmen, X-ışını kırınımında kullanılan ışınların dalga boyu 0.5-2.5 Å değerleri arasında değişmektedir. X-ışınları görünür ışıktan daha fazla gericidirler ve bu sayede insan vücudu, kalın metal parçaları ve diğer saydam olmayan cisimler içinden kolayca geçebilirler.

2.1.1. X-ışınlarının oluşumu

Kristalografik çalışmalar için kullanılan X-ışınları, yüksek enerjili elektron demeti ile metal hedefin bombardıman edilmesi sonucu elde edilir. Bu elektronlar, 10^{-6} - 10^{-8} mmHg basıncına sahip bir tüp içerisindeki katodun ısıtılması sonucu salınırlar (Şekil 2.1). Katot, ısıtıldığında elektron salan tungsten materyalinden yapılmış bir filamandır. Anot, kalın bir çubuk ve bu çubuğun sonundaki metal hedeften oluşur. Filamandan gelen elektron demeti 10-100 kV potansiyel altında anoda doğru hızlandırılır ve hedefe çarpmadan önce yüksek hızlara ulaşır. Yüksek enerjili elektronlar metale çarptığı anda büyük bir ivmeyle yavaşlar. Elektronların çoğu tek bir çarpışmada enerjilerini kaybetmezler, bu çarpışmalar çoklu şekilde gerçekleşir.

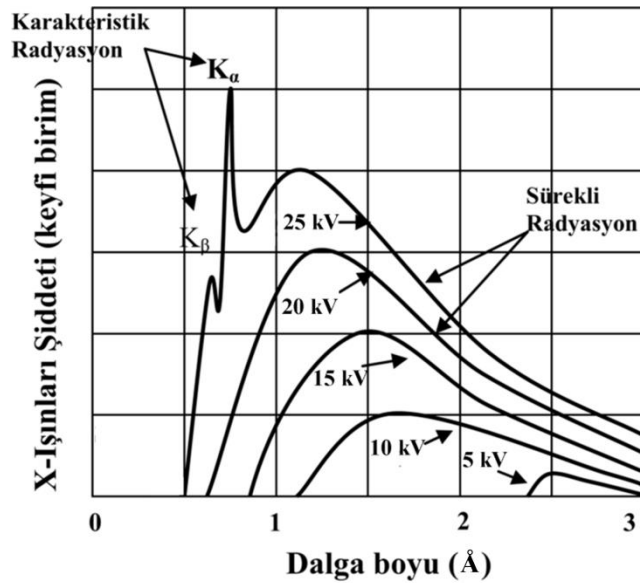


Şekil 2.1. X-ışını tüpü

Elektron demeti, hedef atomun çekirdeğine yaklaştığında, çekirdeğin pozitif yükünden kaynaklanan elektrik alandan etkilenir ve ivmeli hareket yapmaya zorlanarak dışarıya fotonlar yayar. Sürekli bir enerji spektrumuna sahip bu fotonlara sürekli X-ışınları, bu olaya da Bremsstrahlung veya frenleme radyasyonu adı verilir. Sürekli X-ışınlarının enerjisi üç faktöre bağlıdır. Bunlar; yüksek hızlı elektronun enerjisi, hedef malzemenin yoğunluğu ve elektronun hareket doğrultusu ile frenleyici çekirdek arasındaki uzaklıktır.

Hedefe gelen yüksek hızlı elektron yörüngede bulunan bir elektron ile çarpışabilir. Bu çarpışma sonucunda yüksek hızlı elektrondan yörünge elektronuna uyarılma enerjisi aktarılır. Yörünge elektronuna aktarılan bu uyarılma enerjisi ya elektronu atomdan dışarı atacak ya da bulunduğu yörüngeden bir üst yörüngeye çıkaracaktır. Her iki durumda da yüksek hızlı elektron, enerjisinin bir kısmını yörünge elektronuna verir. Yörünge elektronu aldığı bu fazla enerjiyi X-ışını olarak verir. Bu şekilde iki elektronun çarpışmasından meydana gelen ışınlara karakteristik X-ışınları adı verilir. Bu isim yörünge elektronunun karakteristik enerji seviyelerinden gelmektedir. Bir yörünge elektronu atomdan uzaklaştırılırsa yerinde bir boşluk kalacaktır. Bu boşluğu doldurmak için daha üst yörüngelerde bulunan bir elektron buraya geçer. Bu hareketlilik atomik denge için gereklidir. Çekirdekten daha uzaktaki yörüngelerde bulunan elektronlar daha büyük enerjiye sahiptirler. Bu yüzden üst yörüngeden alt

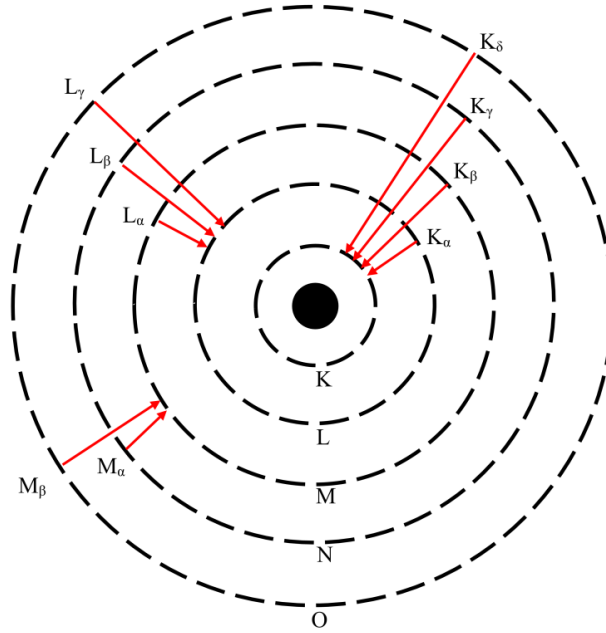
yörüngeye geçen bir elektron, aradaki enerji farkını elektromanyetik dalga yani X-ışını olarak verir. Genel olarak, orbital elektronlarının enerjileri yüksek hızlı elektrona göre oldukça düşüktür. Bu yüzden meydana gelen X-ışınlarının enerjileri orbital elektronlarının enerjilerini yansıtırlar, yani enerjileri düşüktür ve X-ışınları olan her yerde karakteristik X-ışınları vardır.



Şekil 2.2. Uygulanan voltajın bir fonksiyonu olarak molibdenin X-ışını spektrumu (Tamer, 2011).

Şekil 2.2’de molibden hedef için 20 kV ve daha az gerilim uygulanan durumda düzgün eğriler görülmektedir. Bu eğriler sürekli spektrum olarak adlandırılır. Bu spektrum bir çok dalga boylu ışının birleşiminden oluşur. Hedefe gelen her elektron aynı şekilde yavaşlatılmaz. Bazıları tek çarpma ile durdurulup enerjilerini bir kerede aktarırlarken bazıları ardışık çarpışmalarla enerjilerini verirler. Tek çarpışmada durdurulan elektronlar maksimum enerjili fotonların yani minimum dalga boylu X-ışınlarının oluşumuna neden olurlar. Böyle elektronlar tüm enerjilerini foton enerjisine aktarırlar. Şekil 2.2’de sürekli spektrumu oluşturan eğrilerin altında kalan alanlar birim zamanda yayınlanan toplam X-ışını enerjisi ile orantılıdır. Bu enerji hedefin atom numarasına (Z) ve tüpten geçen akım şiddetine (I) bağlıdır. Sürekli spektrumun şiddetini arttırmak için mümkün olduğunca yüksek bir voltaj uygulamak ve $Z = 74$ olan Tungsten gibi ağır metalleri hedef olarak kullanmak gerekir. X-ışını tüpündeki gerilim belirli bir kritik değerin üzerine çıkartıldığında sürekli spektrumun üzerinde, belirli dalga boylarında, hedef maddenin karakteristiği olan keskin şiddet

maksimumları oluşur. Bu ışınımına, kullanılan hedef metalin karakteristiği olduğu için karakteristik çizgiler denir. Tüm çizgiler birlikte hedef olarak kullanılan metalin karakteristik spektrumunu oluştururlar. Bu çizgilerin oluşumunu daha basit şekilde açıklamak için, Şekil 2.3'te olduğu gibi atomu K, L, M, ... yörüngeleri ile çevrili merkezi bir çekirdek olarak düşünelim.

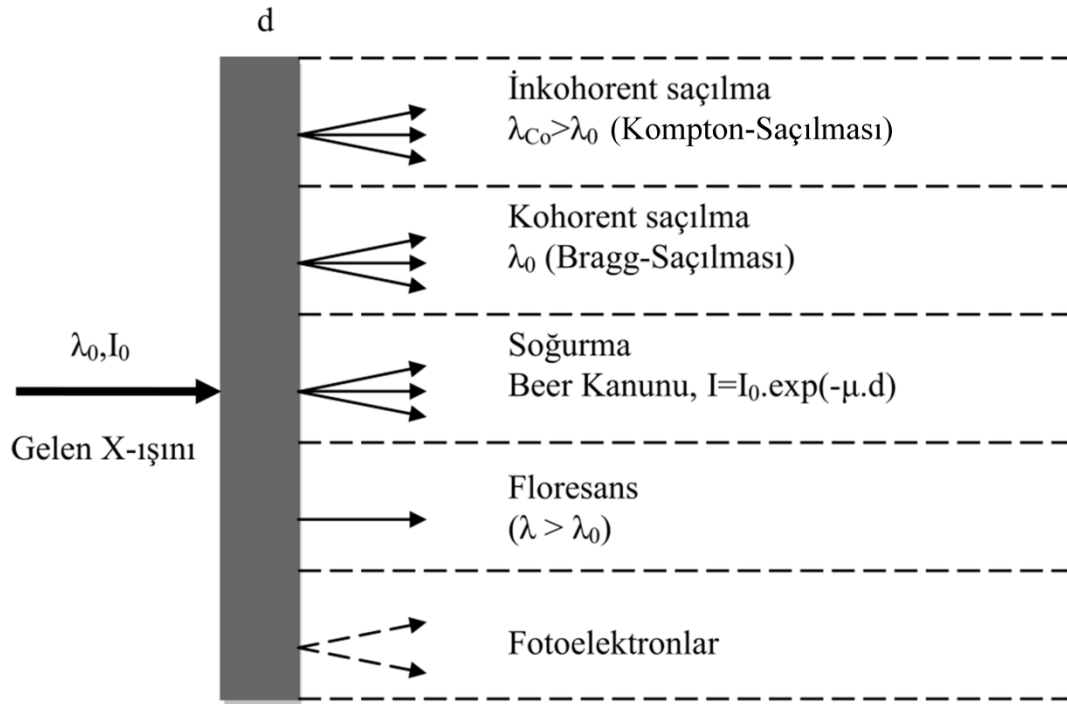


Şekil 2.3. Karakteristik X- ışınlarının elde edilmesi (Şen, 2011)

X-ışını tüpünde belli bir voltajın üzerinde gönderilen elektronlar yeterli enerjiye sahip ise hedefin K yörüngesinden bir elektron sökebilir. Bu durumda atom uyarılmış hale geçiş yapacaktır. Sökülen elektronun bıraktığı boşluk daha yüksek enerjili L, M, N, ... yörüngelerindeki elektronlar tarafından doldurulur. Bu geçişlerde yayınlanan X-ışınlarının enerjileri iki düzey arasındaki enerji farkına eşit olduğundan bir elementten elde edilen çizgiler o elementi karakterize eder. K yörüngesinde oluşan boşluk L yörüngesinden bir elektron ile doldurulursa K_{α} ışınımı (3 katmanlı L yörüngesinden tek katmanlı K yörüngesine izinli iki geçiş olup bu geçişlerde yayınlanan K_{α} çizgileri; $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$ olarak adlandırılır), K yörüngesinde oluşan boşluk M den bir elektronla doldurulursa K_{β} ışınımı oluşur. Molibden hedef için K çizgileri 0.7 \AA , L çizgileri 5 \AA civarında ve M çizgileri daha uzun dalga boyuna sahiptir.

2.1.2. X-ışınlarının madde ile etkileşmesi

Bilinmeyen yapıları belirlemek veya yapısal parametreleri tayin etmek için kırınım tekniklerini kullanmak gerekir. Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği X-ışını kırınımıdır. Şekil 2.4'te, X-ışınlarının madde ile etkileştiğinde hangi olayların gerçekleşebileceği özetlenmiştir.

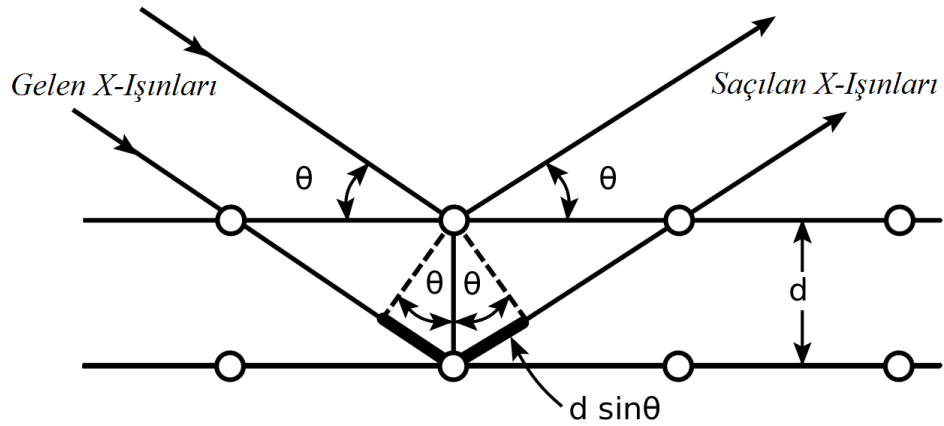


Şekil 2.4. X-ışınlarının madde ile etkileşmesi (Uçar, 2007)

Bu tekniğin ince film analizi için uygun olması, temelde iki nedeni vardır. Bunlardan birincisi, X-ışınlarının dalga boyları, yoğunlaştırılmış maddedeki atomik mesafeler ölçüsündedir ve bu özellik, yapısal araştırmalarda kullanılmalarını sağlar. İkinci neden ise X-ışını saçılım teknikleri, yıkıcı X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, katı yüzeyinden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Kristal yapıdaki bu saçılımlar kırınım olarak adlandırılır ve kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan meydana gelir.

Kristallerin X-ışınları ile incelenebileceği fikri ilk kez Alman fizikçi Max von Laue tarafından öne sürülmüştür. Laue bir kristal üzerine X-ışını demetini düşürerek kırınımına uğrayan ışınların bir film tabakası üzerinde karanlık noktalar oluşturduğunu fark etmiştir. Fakat bu karanlık noktaların hangi atoma ait olduğunu anlayamamıştır. Bu çalışmaların devamında İngiliz fizikçi William Lawrence Bragg, kırınım olayının gerçekleşebilmesi için gerekli koşulları Bragg Kanunu olarak bilinen matematiksel bir ifade ile açıklamışlardır.

Monokromatik bir X-ışını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde; o kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılmaya uğrarlar. Her düzlem, X-ışının sadece küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısı uygun değerler aldığıında meydana gelir. Bu açı değerleri, ışının dalga boyuna ve kristalin örgü sabitine bağlıdır. Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar yapıcı girişim meydana getirecek şekilde üst üste geldiklerinde kırınım olayı gözlenir (Omar, 1975). Yapıcı girişimin oluşması için ise farklı düzlemlerden saçılmalar arasındaki yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir.



Şekil 2.5. Bir kristalin paralel düzlemlerinden X – ışınlarının yansımaları

Şekil 2.5’de görüleceği üzere, paralel örgü düzlemleri arasındaki uzaklığın d olduğu ve bu düzlemler üzerine düşen dalga demetinin düzlemler ile θ açısı yaptığı düşünülürse, her düzlem gelen ışının bir kısmını yansıtacaktır. Kırınım olayı bu farklı düzlemlerden yansıyan X-ışınlarının girişimleri sonucunda oluşur. Bu durumda komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ olur. Yapıcı bir

girişim için ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkının dalga boyunun tam katları olması gerektiğinden,

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (n = 1,2,3, \dots) \quad (2.1)$$

olur. Burada n yansımanın mertebesini gösterir. Bu mertebe büyüdükçe yansıyan ışının şiddeti azalır (Durlu, 1996). Yukarıda verilen denklem Bragg yasası olarak bilinir ve Bragg yansımasının gerçekleşebilmesi için $\lambda \leq 2d$ şartı sağlanmalıdır. Görünür bölge ışığının kırınım deneylerinde kullanılamamasının nedeni de budur (Kittel, 2004).

2.1.3. Kristal yapı analizi

Kristallerde X-ışını, elektron ve nötron kırınımı teknikleri kullanılarak aşağıdaki bilgiler elde edilebilmektedir:

- a. Kristalin yapısını belirleme
- b. Kristalin mükemmelliği veya fazın saflığını belirleme
- c. Kristalin doğrultularını belirleme
- d. Kristalin örgü sabitlerini belirleme

Kristal yapılar, birim hücre parametreleri (α , β , γ ve a , b , c) ile tanımlanırlar. Bununla birlikte atomların konumları, bağ uzunlukları, kristal yüzlerinin indislenmesi, kristalin mükemmelliği de tespit edilebilmektedir. Kristal yapıyı tespit ederken atomların veya moleküllerinin yerlerinin belirlenmesi spektroskopik yöntemlerle gerçekleştirilir. Bu yöntemlerden ilki X-ışınlarıdır. Bunun dışında nötron kırınımı ve elektron kırınımı da kullanılmaktadır (Arslan, 2010). İyi bir yapı analizi, bağ uzunluklarını ve açılarını hassas bir şekilde vererek molekül içi etkileşimleri de aydınlatmaktadır (Woolfson, 1979).

2.2. Kırmızı-Altı Spektroskopisi (IR)

Kırmızı-altı (IR) spektroskopisi, kırmızı-altı bölgede elektromanyetik ışının madde ile etkileşimini inceler. IR spektroskopisi dalında, Kırmızı-altı bölgedeki tüm frekansları içeren elektromanyetik ışın, numune üzerine gönderilerek geçen veya soğurulan ışık incelenir. Elektromanyetik ışının dalga boyu 0,78 μm ile 1000 μm ve dalga sayısı 10 cm^{-1} ile 12820 cm^{-1} olan kısmı kapsayan bölge, Kırmızı-altı bölge olarak tanımlanır. IR spektroskopisinin temel amacı, bir örnekteki fonksiyonel grupların belirlenmesi ve analiz edilmesidir. Farklı fonksiyonel gruplar IR radyasyonu altında farklı karakteristik soğurma frekanslarına sahiptirler. IR spektroskopisinin en önemli özelliği; bileşik yapıların tanımlanmasında ve açıklanmasında etkili olduğu gibi, örneğin katı, sıvı ve gaz fazlarının tümünde ölçüm alınabilmesidir.

IR ışınları, molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulması nedeniyle IR spektroskopisine titreşim spektroskopisi de denilebilir. Bir molekülün IR ışımasını soğurabilmesi için dipol momentinde bir değişim olmalıdır. Molekülün titreşim frekansı, molekül üzerine gönderilen IR ışımasının frekansına eşit olduğu zaman soğurma gerçekleşir.

Kırmızı-altı bölgesinde soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. Kırmızı-altı ışımının enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarı da yapamaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekülün geometrik şekline bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. Kırmızı-altı soğurma bandı olarak görünen titreşimler, molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşimlerdir (Erdik, 1998). Kırmızı-altı spektroskopisinde ışınlar dalga boylarıyla değil daha çok dalga sayılarıyla verilir. Dalga sayısı $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ ile belirtilir ve birimi cm^{-1} 'dir. Dalga sayıları 400 cm^{-1} 'den daha küçük ışınların enerjileri moleküllerin dönme enerjileri seviyesinde olduklarından, havadaki moleküller tarafından bile kolaylıkla soğurulurlar. Kırmızı-altı bölgesi yakın, orta ve uzak olmak üzere üç kısma ayrılır (Tablo 2.1).

Tablo 2.1. Dalga sayısı, dalga boyu ve enerji türünden IR spektrum bölgeleri (Yurdakul, 2010)

	Bölge	λ (μm)	λ (cm^{-1})	E (kcal/mol)
Kırmızı-altı	Yakın	0,78–2,5	12820–4000	36,65–11,44
	Orta	2,5–50	4000–200	11,44–0,57
	Uzak	50–1000	200–10	0,57–0,03

Organik moleküllerin temel titreşim frekansları $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aralığına düştüğü için orta IR bölgesi en çok kullanılan bölgedir. Yakın IR Bölgesi moleküler titreşim frekanslarının üstton veya birleşik tonların gözlemlendiği bölgedir. Uzak IR Bölgesi ağır atomların titreşim frekanslarının ve örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir (Türker ve ark., 1994).

2.2.1. IR ışınlarının soğurulması

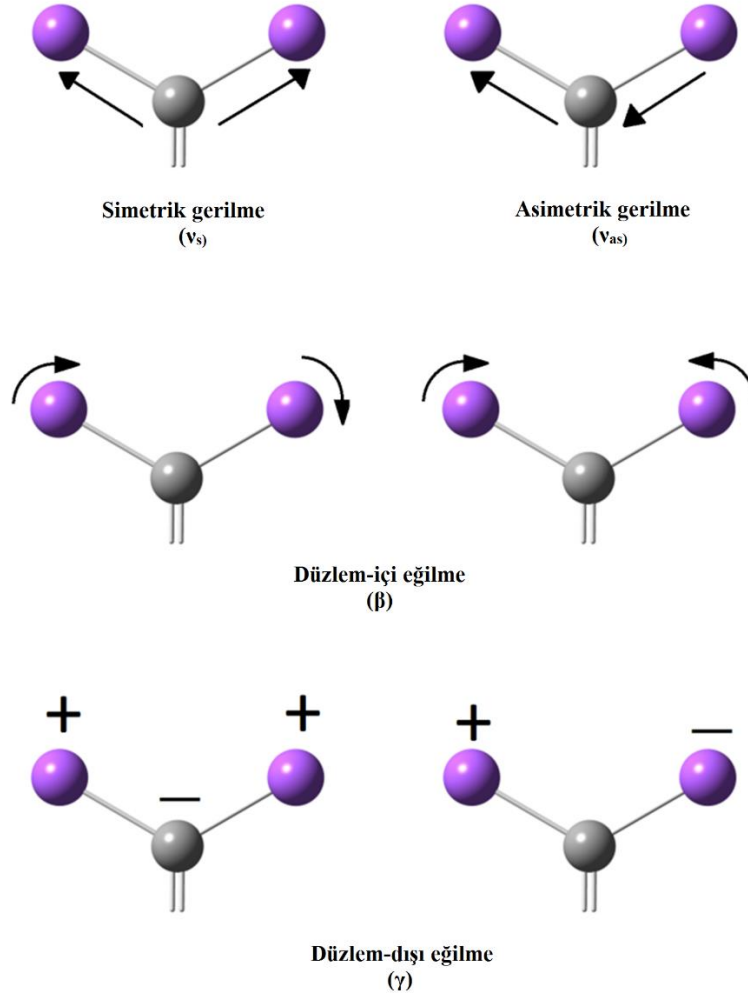
IR ışınları, atomlar arasındaki bağları kırmaya ve moleküllerde elektronik uyarılmaya yetecek enerjiye sahip olmadığından ancak moleküllerin titreşim ve dönme düzeylerini uyarabilir. Moleküllerdeki bağların IR ışınlarını soğurarak titreşim ve dönme enerji düzeylerinin uyarılması, molekülün geometrisine, bağda bulunan atomların büyüklüklerine ve bağların kuvvetine göre farklılık gösterir. Molekül titreşmesini açıklamak için iki atomlu basit bir sistemi göz önüne alalım. Titreşim türleri iki türdür:

1. Gerilme titreşimi
2. Bükülme titreşimi

Gerilme titreşmesi atomlar arasındaki bağın uzayıp kısılması şeklinde bağ eksenine doğrultusundaki ritmik hareketler anlaşılır. Bükülme titreşimi denilince göz önüne alınması gereken bağ açılarındaki değişme ve atom gruplarının molekül içindeki hareketleridir. Bükülme hareketleri,

- a. Düzlem içi bükülme
- b. Düzlem dışı bükülme

olmak üzere iki grupta toplanabilir. Düzlem içi bükülmeleri, makaslama ve sallanma düzlem dışı bükülmeleri ise dalgalanma ve burulma titreşimleridir. Moleküler yapılar için temel titreşim türleri Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. Temel titreşim türleri

Molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve aynı fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal modlar denir. N atomlu bir molekül için $3N$ serbestlik derecesi olduğu bilinmektedir. Lineer olmayan bir molekülün 3 eksen etrafında dönü ve 3 eksen boyunca öteleme serbestlik derecesi olduğu için, bu molekülün titreşim serbestlik derecesi $3N-6$ 'dır. Molekülün lineer olması durumunda ise titreşim serbestlik derecelerinin sayısı $3N-5$ 'tir. N atomlu kapalı halka oluşturmayan bir molekülde $N-1$ adet bağ olur. Böyle bir molekülün $3N-$

6 adet normal titreşimlerinden N-1 tanesi bağ gerilmesi, 2N-5 tanesi ise açılı bükülmesidir. Lineer moleküllerde açılı bükülmesinin sayısı 2N-4'tür.

Moleküler titreşimleri anlayabilmek için m_A ve m_B kütlelerine sahip iki atomdan oluşan basit bir sistem kullanılabilir. Bu iki kütle bir yay ile birbirine bağlı oldukları düşünülürse, hareketi tanımlamak için Hook kanununu kullanmak doğru olacaktır. Bu kanuna göre hareketin frekansı;

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{ind}}} \quad (2.2)$$

şeklinde hesaplanabilir. Burada m_{ind} sistemin indirgenmiş kütleini temsil eder ve,

$$m_{ind} = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \quad (2.3)$$

eşitliği ile hesaplanabilir. IR spektroskopisinde birim olarak genellikle dalga sayısı kullanıldığı için frekansın dalga sayısı cinsinden verilmesi daha uygundur.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_{ind}}} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (2.4)$$

Bütün moleküler enerjiler gibi, titreşim enerjisi de kuantumlanmıştır ve izinli titreşim enerjileri Schrödinger denkleminde hesaplanır. Basit harmonik titreşken için bu enerjiler,

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (\text{joule}) \quad (2.5)$$

dir. Burada n , titreşim kuantum sayısıdır. Eşitlik, spektroskopik birim olan cm^{-1} 'e çevrilirse harmonik titreşkenin kuantumlu enerji değerleri aşağıdaki şekilde bulunur.

$$E_{\bar{\nu}} = \frac{E_n}{hc} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu} \quad (cm^{-1}) \quad (2.6)$$

2.2.2. Kırmızı-altı bölgede geçiş kuralları

Soğurulan ışın molekülde bir elektrik dipol değişikliği meydana getiriyorsa bu soğurma IR soğurması olarak gözlenir. Bunun için,

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.7)$$

geçiş şartının sağlanması gerekir. Burada, m molekülün taban titreşim enerji düzeyini, n uyarılmış titreşim enerji seviyesini ve μ ise elektrik dipol momentini temsil etmektedir.

Molekülde atomlar nokta yükler olarak düşünülürse moleküllerin genellikle bir dipol momente sahip olduğu kolayca anlaşılabilir. Elektromanyetik ışın bu yükleri polarize eder ve titreşme sırasında yükler denge konumundan uzaklaşır. Yüklerin denge konumundan uzaklaşması ile sistemin polarizasyonu ve elektrik dipol momentini değiştirir. Molekülde elektrik dipol moment değişikliği yapamayan soğurmaların belirlenebilmesi için başvurulacak spektroskopi dalı ise Raman spektroskopisidir.

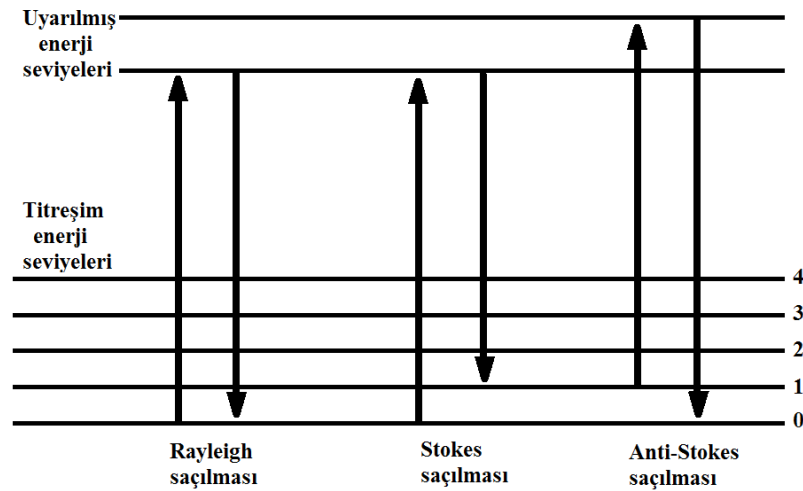
2.3. Raman Spektroskopisi

Örnek üzerine ν_0 frekanslı elektromanyetik dalga gönderildiğinde, elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile örnek molekülün pozitif ve negatif yük merkezleri etkileşecektir. Eğer molekülün başlangıçta dipol momentini yoksa, dış alanın etkisiyle molekülde pozitif ve negatif yük merkezleri birbirinden ayrılacak ve bunun sonucunda bir dipol moment oluşacaktır. Örnek molekülün dipol momente sahip olması durumunda, bu dipol moment uygulanan elektrik alan etkisiyle değişecektir. Bu etkileşme,

$$\vec{\mu} = a\vec{E} \quad (2.8)$$

ile verilir. Burada μ dipol moment, E elektrik alan, a ise molekülün kutuplanabilirliğini temsil etmektedir.

Işın demeti bir molekül üzerine düşerse, enerjisi $h\nu_0$ olan fotonlar moleküller ile çarpışır ve burada iki durum ortaya çıkar. Eğer çarpışma esnekse, saçılan ışınlar gelen ışınlar ile aynı enerjiyi taşırlar (Rayleigh saçılması). Bu ışıma ilk kez Lord Rayleigh tarafından 1871 yılında gözlenmiştir. Daha sonra C.V. Raman 1931 yılında Nobel Fizik Ödülü verilen çalışmasında, belirli moleküller tarafından saçılan ışımının küçük bir bölümünün görünür alandaki dalga boyunun, gelen ışımının dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyundaki kaymaların saçılmadan sorumlu moleküllerin kimyasal yapısına bağlı olduğunu buldu. Eğer çarpışma esnek değilse, gelen ışımın ile moleküller arasında enerji alış verişi olur. Dolayısıyla, saçılan fotonlar gelen fotonlardan daha düşük yada daha yüksek enerjiye sahip olarak saçılırlar. Eğer molekül başlangıçta taban titreşim enerji seviyesindeyse fotonlardan belli bir miktar enerji soğurarak uyarılmış duruma geçer. Bu durumda saçılan fotonun enerjisi $h(\nu_0 - \nu_{tit})$ dir (Stokes saçılması). Eğer molekül başlangıçta uyarılmış seviyede ise, fotona enerji aktararak taban enerji durumuna döner. Bu durumda ise saçılan fotonun enerjisi $h(\nu_0 + \nu_{tit})$ olur (Anti-Stokes saçılması). Burada ν_{tit} molekülün titreşim frekansıdır (Palancıgiller, 2012; Akbay, 2010).



Şekil 2.7. Işığın farklı saçılma şekilleri; Raman, Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları

2.4. Mor-Ötesi/Görünür Bölge (UV/GB) Spektroskopisi

Moleküler soğurma spektroskopisi, 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışık kullanılarak, b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya soğurmanın (A) ölçümüne dayanır. Bu soğurma daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler soğurma spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların belirlenmesinin yanı sıra fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır (Erdik, 1993).

I_0 şiddetindeki monokromatik bir ışık demeti, kalınlığı b olan bir tüpte bulunan çözelti tarafından soğurulduğunda şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terk eder. Işımanın şiddetindeki bu azalmanın bir kısmı örnek kabının çeperlerinde ortaya çıkan yansımalar veya çözeltide bulunabilecek asılı taneciklerinin yol açtığı saçılmalar sonucu oluşur. Sadece moleküllerin o dalga boyundaki ışımayı soğurması sonucu ortaya çıkan azalma Beer-Lambert eşitliği ile verilir. Bu eşitliğe göre, örnek kabına giren ve kabı terk eden ışık şiddetlerinin logaritmalarının farkı, ışıkla etkileşen moleküllerin birim hacimdeki sayısı ile yani derişim ile, orantılıdır:

$$\text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon bc = A \quad (2.9)$$

Burada ϵ molar soğurma katsayısı ya da molar soğurma olup, birimi $L/mol.cm$ 'dir. Çözelti derişimi c , mol/L , örnek kabının kalınlığı b , cm , A ise molar soğurmadır ve birimsiz olarak kullanılmaktadır.

Örnek kabını terk eden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki orana geçirgenlik (T) adı verilir:

$$\frac{I}{I_0} = T = 10^{-\epsilon bc} \quad (2.10)$$

Buradan A ile T arasında basit bir ilişki bulunabilir.

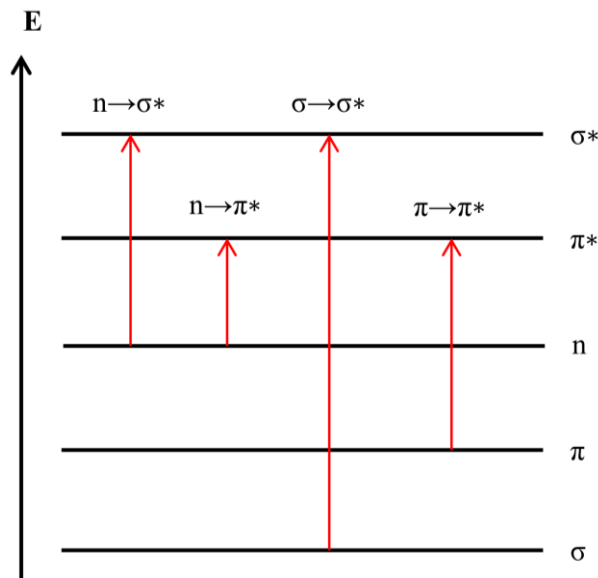
$$A = -\log T = 2 - \log \%T \quad (2.11)$$

Mor-ötesi ve görünür bölge (UV/GB) spektrometresi kullanılarak kolaylıkla elde edilebilecek bir soğurma spektrumunun dikey ekseninde A veya ε değerleri, yatay ekseninde ise ışığın dalga boyu (λ), dalga sayısı ($1/\lambda$) veya frekansı (ν) yer alır. Spektrumlarda, moleküllerdeki yapısal gruplara karşılık gelen çeşitli soğurma pikleri gözlenir. UV/GB spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır. UV/GB bölgesindeki ışığın soğurmasıyla aşağıdaki elektronik geçiş türleri gözlenebilir (Gündüz, 2004),

1. σ , π ve n orbitalleri arasındaki ligand içi geçişler
2. d ve f orbitalleri arasındaki geçişler
3. Yük aktarım geçişleri

2.4.1. Ligand içi geçişler

Çoğu kez, bağ yapmayan orbitalin enerji seviyesi, bağ ve antibağ orbitallerinin enerji düzeylerinin arasında yer alır. Şekil 2.8'de gösterildiği gibi, organik moleküllerde dört tür elektronik geçiş olmaktadır: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$. Bu geçişler UV/GB de görülen yüksek enerjili geçişler olarak bilinirler.



Şekil 2.8. Ligand molekül orbitalleri arasındaki elektronik geçişler (Uçar, 2007)

2.4.1.1. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

σ bağ orbitalindeki bir elektron, UV bölgesindeki bir ışını soğurarak antibağ orbitaline uyarılır, bu durumda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi meydana gelmiş olur. Diğer elektronik geçişlerle karşılaştırıldığında $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için gereken enerji oldukça yüksektir.

2.4.1.2. $n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

Ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde (bağ yapmayan orbitalde bulunan elektronlar) gözlenir. Genelde bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve soğurma piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır.

2.4.1.3. $n \rightarrow \pi^*$, ve $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri

Bu geçişler, 200-700 nm arasındaki spektral bölgede soğurma yaptıklarından UV/GB spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişlerin her ikisi de, π^* orbitallerini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir.

2.4.2. Ligand alan geçişleri (d ve f elektronları içeren kompleksler)

Çoğu geçiş metali iyonları, elektromanyetik spektrumun mor-ötesi veya görünür bölgesinde soğurma gösterirler. Bu bölgede yapılan soğurma, geçiş metallerinin 3d ve 4d orbitallerinin çeşitli enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişlere neden olmaktadır. Lantanit ve aktinit serileri için soğurma bandları 4f ve 5f elektronlarının elektronik geçişlerinden kaynaklanır.

Oktahedral geometrili geçiş metal komplekslerinde metalin t_{2g} orbitallerinden e_g orbitallerine elektron geçişleri olur. Benzer şekilde, tetrahedral geometrili komplekslerde ise metalin e orbitallerinden t_2 orbitallerine elektron geçişi olur. $d-d$ geçişleri elektromanyetik spektrumun yakın IR, görünür bölge ve UV bölgesinde ($10000-300000 \text{ cm}^{-1}$) gerçekleşebilir (Uçar, 2007). Bunlar orbital yasaklı

($\Delta l = 0$) geçişler oldukları için spektrumda zayıf ve yayvan olarak gözlenirler. Bu geçiş genellikle ligand içi geçişler ve yük aktarım geçişlerinden daha düşük enerjilidir. Geçiş metal iyonlarının renklerini ve bu renkler üzerinde kimyasal çevrenin etkisini açıklamak için iki kuram geliştirilmiştir. Bu iki kuramdan daha basit olanı, "kristal alan kuramı" olup, kalitatif anlamda yeterlidir. Bir kompleks oluşumunda çeşitli enerji düzeylerine ayrılan d orbitalleri arasındaki geçişler, GB de soğurma bandı verir. Bu geçişler komplekslerin çeşitli renklerde oluşmasını açıklar.

2.4.3. Yük aktarım geçişleri

Elektronik geçişlerin bir diğer türü yük aktarımı geçişleri olarak bilinir. Bu geçişler iki türdür. Birincisinde metal ağırlıklı bir orbitalden ligand ağırlıklı bir orbitale ($M \rightarrow L$) elektron geçişi olur. Diğerinde ise ligand ağırlıklı bir orbitalden metal ağırlıklı bir orbitale ($L \rightarrow M$) elektron geçişi olur. Yük aktarım geçişlerinde atomların başlangıç ve son hallerindeki yüklerinde önemli ölçüde değişiklik olur. Bir kompleksde yük aktarım soğurması olabilmesi için bileşenlerinden birinin elektron verici diğerinin ise elektron alıcı olması gerekir. Bu durumda ışın soğurulması elektron vericiden elektron alıcının orbitaline geçişine ilişkindir (Ölmez ve Yılmaz, 2004).

2.5. Moleküler Modelleme

Moleküler modelleme; kuantum fiziği yasaları kullanılarak moleküler özelliklerin teorik olarak hesaplanmasıdır. Bu nedenle hesaplamalı kimya olarak da adlandırılabilir. Moleküler modellemede, analitik olarak çözülmesi zor, zaman alıcı kimyasal problemler bir bilgisayar yardımı ile çözülebilmektedir. Bu sayede, elde edilen teorik sonuçlar ile deneysel sonuçlar arasında bir köprü kurulur. Ayrıca gözlem yolu ile elde edilmesi zor moleküller ve tepkimeler hakkında bilgi sahibi olunur. Organik, inorganik ve organometalik yapılara ek olarak, yarı iletkenler, süper iletkenler, plastikler ve seramikler gibi çok geniş bir madde sınıfının özellikleri de hesaplamalı kimya yardımıyla incelenebilir (Lewars, 2003). Moleküler modellemede gereken hesaplamaların yapılabilmesi için ilk adım sistemin enerji ifadesinin oluşturulmasıdır. Bir molekül için enerji ifadesi yazıldıktan sonra onun türevleri

kullanılarak molekülün diğer özellikleri hesaplanabilir. Enerji türevlerinden hesaplanabilen büyüklüklerden bazıları Tablo 2.2’de verilmektedir (Gauss, 2000; Avcı, 2009).

Tablo 2.2. Enerjilerin türevleri olarak hesaplanabilen moleküler özelliklerin listesi

$\frac{dE}{d\varepsilon_i}$	Dipol moment; benzer şekilde multipol momentler, elektrik alan gradyentleri gibi
$\frac{d^2E}{d\varepsilon_a d\varepsilon_\beta}$	Kutuplanabilirlik
$\frac{d^3E}{d\varepsilon_a d\varepsilon_\beta d\varepsilon_\gamma}$	Birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik
$\frac{dE}{dx_i}$	Çekirdek üzerine kuvvetler; potansiyel yüzey üzerindeki sabit noktalar, denge ve geçiş durumu yapıları
$\frac{d^2E}{dx_i dx_j}$	Harmonik kuvvet sabitleri; harmonik titreşimsel frekanslar
$\frac{d^2E}{dx_i d\varepsilon_a}$	Dipol türevleri; harmonik yaklaşım içinde IR şiddetleri
$\frac{d^3E}{dx_i d\varepsilon_a d\varepsilon_\beta}$	Kutuplanabilirlik türevi; Raman şiddetleri

Deneysel çalışmalarını desteklemek yada deneysel çalışma yapmadan teorik olarak elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla hesaplamalı yöntemleri kullanacak araştırmacılar için dört farklı yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler;

- Moleküler Mekanik Yöntemler
- Yarı-deneysel Yöntemler
- Ab Initio Yöntemler
- Yoğunluk Fonksiyonel Teori

şeklinde sıralanabilir.

2.5.1. Schrödinger Denklemi

Bir sistemin enerjisi ve buna bağlı diğer fiziksel özellikleri, Schrödinger denkleminin çözülmesiyle bulunabilir. Schrödinger denklemi,

$$\hat{\mathcal{H}}\psi = E\psi \quad (2.12)$$

şeklindedir. Burada $\hat{\mathcal{H}}$; Hamiltonyen işlemcisini, ψ ; dalga fonksiyonunu ve E ; enerji özdeğerini gösterir. Hamiltonyen, kinetik ve potansiyel enerji terimlerinden oluşur. Hidrojen ve benzeri atomlar için Hamiltonyen ifadesi,

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.13)$$

şeklindedir. (2.13) denklemindeki ilk terim elektronun kinetik enerjisini, ikinci terim ise çekirdek-elektron etkileşim potansiyelini göstermektedir. Çok elektronlu bir sistemin Hamiltonyen ifadesi ise,

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_\zeta + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-\zeta} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{\zeta-\zeta} \quad (2.14)$$

şeklinde ifade edilir. Burada; \hat{T}_ζ çekirdeklerin kinetik enerjisi, \hat{T}_e elektronların kinetik enerjisi, $\hat{V}_{e-\zeta}$ elektron-çekirdek etkileşimi, \hat{V}_{e-e} elektron-elektron etkileşimi ve $\hat{V}_{\zeta-\zeta}$ çekirdek-çekirdek etkileşim enerjisini göstermektedir. O halde atomik birimlerde bir molekülün Hamiltonyen ifadesi,

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{I=1}^K \frac{\nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{I=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^K \sum_{J>I}^K \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (2.15)$$

şeklinde yazılabilir. Burada K çekirdek sayısı, Z çekirdek yükü ve N elektron sayısını göstermektedir.

Zamana bağılı Schrodinger denklemi, 2.16 eşitliği ile ifade edilmektedir. Dış potansiyelin zamandan bağımsız olduğu durumlarda ise 2.17 eşitliği geçerlidir.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right\} \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.16)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right\} \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.17)$$

2.5.2. Born-Oppenheimer metodu

Çok elektronlu bir sistem için Schrödinger denklemi tam olarak çözülememektedir. Bu denklemi çözebilmek amacıyla bazı yaklaşımlar önerilmiştir. Born ve Oppenheimer tarafından 1927'de önerilen yaklaşıma göre, çekirdeklerin kütlesi elektronların kütlesinden çok büyüktür ve elektronlar çekirdeğe göre daha hızlı hareket ederler. Bu nedenle, çekirdeklerin hareketleri elektronların hareketi yanında ihmal edilebilir. Bu kabul, Schrödinger denklemini elektronlar ve çekirdekler için iki bağımsız kısım halinde ele almayı sağlar (Born ve Oppenheimer, 1927). Bu durumda (2.15) ile verilen Hamiltonyen ifadesinde çekirdeklerin hareketsiz olması nedeniyle kinetik enerji terimleri sıfıra, çekirdekler arası itici potansiyeli temsil eden terim ise çekirdekler arası mesafe değişmez kabul edildiği için bir sabite eşit olacaktır. O halde çok elektronlu bir sistemin Hamiltonian ifadesi,

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{l=1}^K \frac{Z_l}{r_{il}} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N v_{ij} \quad (2.18)$$

şeklinde indirgenecektir. Burada ilk toplam içerisindeki ilk terim kinetik enerji terimi, ikinci terim çekirdek-elektron arası elektrostatik etkileşmedir. İkinci toplam ise, elektronlar arası elektrostatik etkileşme terimidir.

2.5.3. Thomas-Fermi modeli

Bir sistemin toplam enerjisini hesaplamak için elektron yoğunluğunun kullanılabileceği fikri ilk olarak Thomas ve Fermi tarafından 1927 yılında ortaya atılmıştır (Griffiths, 1995). Elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak sistemin toplam enerjisi,

$$E^{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + C_k \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r})d\vec{r} + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.19)$$

şeklinde verilir. Burada birinci terim sadece elektrostatik enerjiden kaynaklanan elektron-elektron etkileşim enerjisidir. İkinci terim homojen elektron gazı için kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli, son terim ise iyon-elektron arasındaki elektrostatik çekim enerjisidir.

Thomas-Fermi modeli atomlar için tatmin edici sonuçlar vermez. Çünkü model ne değiş-tokuş nede karşılıklı etkileşim terimlerini içerir. Model, moleküller arası bağları tanımlayamaması nedeniyle moleküller için de başarısızlığa uğramıştır (Tanak, 2010).

Thomas-Fermi teorisi bir atomun değiş-tokuş enerjisini dikkate almadığından doğruluğu sınırlı bir teoridir. Değiş-tokuş enerjisi daha sonra Dirac tarafından eklenmişse de birçok uygulamada doğru sonuç vermemiştir.

$$E^{TFD}[\rho(\vec{r})] = E[\rho(\vec{r})] - \frac{3}{4}C_e \int \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.20)$$

Bu denklemin sağ tarafındaki ikinci terim Dirac değişim terimidir ve C_e pozitif bir sabittir.

2.5.4. Hohenberg-Kohn kuramları

Hohenberg ve Kohn 1964'de toplam enerjiyi belirlemede temel değişken olarak çok parçacıklı dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğunu kullanan iki kuram geliştirmişlerdir. Bunlardan ilki, kuantum mekaniksel bir sistemin her bir gözlenebilir niceliği, taban durumu elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak yazılabilir. Bir başka ifade ile, $\rho_0(x, y, z)$ bilinirse enerji gibi herhangi bir taban durumu özelliği hesaplanabilir (Lewars, 2003).

$$\rho_0(x, y, z) \rightarrow E_0 \quad (2.21)$$

eşitliğinin anlamı, E_0 'ın elektron yoğunluğu $\rho_0(x, y, z)$ 'nin bir fonksiyoneli olduğudur. İlk kurala göre: molekülün herhangi bir taban durumu özelliği, taban durumu elektron yoğunluğunun bir fonksiyonelidir. Bu durumda taban durumu enerjisi,

$$E_0 = F[\rho_0] = E[\rho_0] \quad (2.22)$$

olarak taban durumu yoğunluğuna bağlı ifade edilebilir. Buna göre, bir F fonksiyoneli mevcuttur, fakat nasıl bulanacağı konusunda bir fikir vermez. Bu durum; DFT'nin temel problemidir (Lewars, 2003). Bu kurama göre, moleküler özellikleri elektron yoğunluğundan hesaplamının bir yolu vardır ve yaklaşık fonksiyonellerin en azından yaklaşık çözümler sunacağı açıktır.

Hohenberg ve Kohn tarafından sunulan ikinci kuram ise, taban durumu yoğunluğu prensip olarak sadece yoğunluğu içeren varyasyon yöntemini kullanarak hesaplanabilir. Tüm elektron sistemleri için, $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olan bir $E[\rho_0]$ evrensel fonksiyonu tanımlanabilir. Temel durum enerjisi, verilen bir $V(\vec{r})$ potansiyeli için global minimumdur ve enerji fonksiyoneli minimize eden $\rho(\vec{r})$ yoğunluğu temel durum yoğunluğudur. Yani, bir deneme elektron yoğunluğuna sahip bir sistemin enerjisi, her zaman sistemin gerçek taban durumu enerjisinden büyüktür. $\rho(r)$ deneme elektron yoğunluğu, $E_0[\rho_0(r)]$ gerçek

taban durumu enerjisi ve $E_v[\rho(r)]$ ise $V(\vec{r})$ dış potansiyeli altındaki elektronik enerji olmak üzere ikinci Hohenberg-Kohn kuramı,

$$E_0[\rho_0(r)] \leq E_v[\rho(r)] \quad (2.23)$$

şeklinde ifade edilir (Koch ve Holthausen, 2001). $\rho(\vec{r})$ sadece üç tane uzaysal koordinatın fonksiyonu olduğu için, DFT çok büyük sistemleri bile hesaplama kolaylığı getirir.

2.5.5. Kohn-Sham enerjisi ve eşitlikleri

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin (DFT) temelleri Hohenberh ve Kohn (1964) tarafından atılmıştır. Hohenberg ve Kohn katıların veya moleküllerin enerjisini hesaplarken temel değişken olarak dalga fonksiyonlarını almanın, problemi çözmeyi zorlaştırdığını öne sürerek, enerjinin elektron olasılık yoğunluğu $\rho(r)$ cinsinden yazılabileceğini göstermişlerdir. n elektronlu bir sistem için $\rho(r)$ uzayda belli bir \vec{r} noktasındaki toplam elektron yoğunluğunu ifade etmektedir. Dolayısıyla, elektronik enerjinin, elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olduğu söylenir. Buradan elektronik enerji elektron yoğunluğuna bağlı olarak,

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \psi_i^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (2.24)$$

$$- j_0 \sum_{l=1}^N \frac{Z_l}{r_{l1}} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} j_0 \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho]$$

şeklinde yazılır ($j_0 = 1/4\pi\epsilon_0$). Burada, ψ_i ($i = 1,2,3, \dots, n$) tek-elektron uzaysal orbitalleridir. Taban durum elektron yoğunluğu, denklem (2.25) ile verilir.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(r)|^2 \quad (2.25)$$

Eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim ise elektron-çekirdek çekimini temsil etmektedir. Toplam ifadesi, I indisli Z_I atom numaralı N tane çekirdek üzerinden alınmaktadır. Üçüncü terim, tüm KS orbitalleri üzerinden alınan \vec{r}_1 ve \vec{r}_2 'deki toplam yük dağılımları arasındaki Coulomb etkileşimidir. Son terim, sistemin değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisidir ve yoğunluğunun fonksiyoneldir. Tüm klasik-olmayan elektron-elektron etkileşimlerini içermektedir. Bu dört terim içerisinde E_{XC} nasıl elde edileceği bilinmeyen tek terimdir. Hohenberg-Kohn teoremi, E 'nin dolayısıyla E_{XC} 'nin elektron yoğunluğunun fonksiyonelleri olduğunu söylemektedir. Ancak, E_{XC} 'nin tam analitik biçimi bilinmemektedir. Bu nedenle, E_{XC} için yaklaşık ifadeler kullanılır.

Kohn-Sham dalga fonksiyonları, Kohn-Sham denklemlerinden çıkarılır. n elektronlu bir sistem için ifade;

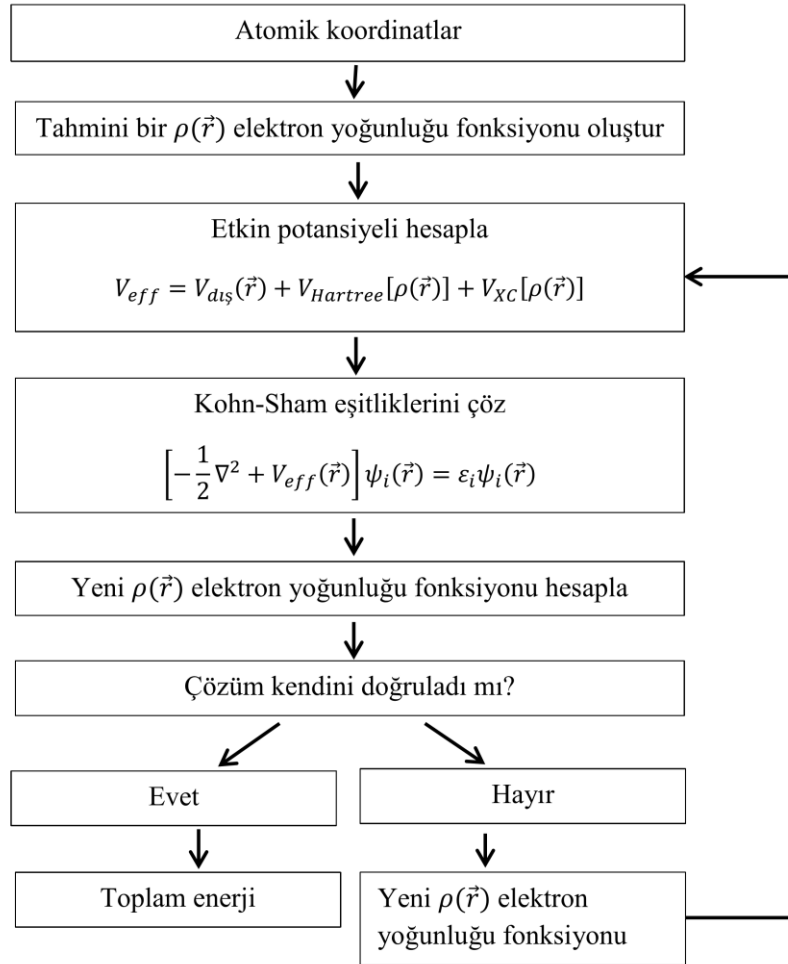
$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) \right\} \psi_i(r_1) = \varepsilon_i \psi_i(r_1) \quad (2.26)$$

şeklinindedir. ε_i terimleri Kohn-Sham yörünge enerjileridir. Değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim potansiyeli, V_{XC} , değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisinin fonksiyonel türevidir.

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta[\rho]} \quad (2.27)$$

E_{XC} 'nin bilinmesi durumunda V_{XC} 'de bulunabilir. KS orbitalleri, ρ yoğunluğunun 2.25 denkleminde hesaplanmasına olanak sağlamaktadır. KS eşitlikleri öz-uyum yöntemi ile çözülür. Başlangıçta, atomik yoğunlukların üst üste binmesi kullanılarak ρ elektron yoğunluğu tahmin edilir. $E_{XC}[\rho]$ fonksiyoneli için bir yaklaşım (tüm iterasyonlar sırasında sabit tutulur) kullanılır ve \vec{r} 'nin fonksiyonu olarak V_{XC} hesaplanır. Daha sonra, eşitlik 2.26 ile ifade edilen KS denklemleri seti, KS orbitallerinin başlangıç setini elde etmek için çözülür. Bu orbitaller seti, denklem 2.25'den geliştirilmiş yoğunluğu elde etmek için kullanılır. Bu işlem yoğunluk,

değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi için yakınsama kriteri sağlanıncaya kadar devam ettirilir. Daha sonra, elektronik enerji denklem 2.24 kullanılarak hesaplanır (Lewars, 2003). Toplam enerjiyi SCF metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış diyagramı Şekil 2.9'da özetlenmiştir (Güntepe, 2011)



Şekil 2.9. Toplam enerjiyi SCF metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış diyagramı

2.5.6. Değiş–Tokuş ve Karşılıklı etkileşim fonksiyonelleri

Yoğunluğun bir fonksiyoneli olarak tanımlanan değiş–tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjileri, Kohn–Sham yaklaşımı için çok önemli bir niceliktir. Yoğunluk fonksiyonel teoride, enerji fonksiyonelinin tam olarak doğru formunun bilinmemesine ek olarak yoğunluk değişiminin eklenmesi, enerji denklemlerinin çözümünü zor hale getirmektedir.

2.5.6.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

LDA yaklaşımı, değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi, sabit yoğunluklu elektron sisteminde çok-elektron etkileşmelerine ait olan sonuçları kullanır. LDA yaklaşımında, bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu ve çevresindeki elektronlarla etkileşim içinde olduğu kabul edilir. Bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali, tüm moleküllerin yada bir katı maddenin değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisini verir.

Değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisinin, \vec{r} 'de sadece yoğunluk değerine bağlı olduğunu kabul ederek, bu katkı basit şekilde elde edilir. Bu yaklaşımda değiş-tokuş enerjisi, $\rho(\vec{r})$ yerel yoğunluğuna eşit yoğunluktaki homojen elektron gazının enerjisine:

$$E_{XC} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC} \rho(\vec{r}) d(\vec{r}) \quad (2.28)$$

eşittir. Burada E_{XC} , ρ homojen yoğunluklu elektron gazının her bir parçacığının değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisidir. Böylece denklem (2.28) düzenlenirse,

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{XC}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC}(\rho)}{\partial \rho} \quad (2.29)$$

şeklinde yazılabilir. Değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi en sade biçimde LDA metodunun kullanılmasıyla elde edilebilir. Bu metod temelde homojen elektron gazı için kullanılır ve elektron yoğunluğu uzay boyunca sabittir.

2.5.6.2. Yerel spin-yoğunluk yaklaşımını (LSDA)

Yoğunluk fonksiyonel teorisi açık-kabuk içeren atom ve moleküllerin incelenmesinde de kullanılmaktadır. LDA'nın açık-kabuk sistemlerine genişletilmesi

yerel spin yoğunluk yaklaşımını (LSDA) verir. Spin yoğunluğu spin-yukarı (α) durumundaki elektron yoğunluğu ile spin-aşağı (β) durumundaki elektron yoğunluğu arasındaki farkı ifade etmektedir. LSDA'da değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi toplam elektron yoğunluğunun yanı sıra spin yoğunluğuna da bağlıdır. Bu yaklaşımda, homojen elektron gazının α ve β spinli elektronlarına farklı uzaysal KS orbitalleri (ψ_a^{KS} ve ψ_b^{KS}) atanarak elde edilir. LSDA metallerin ve alaşımların manyetik yapılarının DFT incelemelerinde kullanılmaktadır.

2.5.6.3. Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GGA)

LDA ve LSDA yaklaşımları homojen elektron gazı modeline dayanmaktadır. LDA yaklaşımı yoğunluğun hızlı şekilde değiştiği moleküllerde başarısız olmaktadır. Bunun sebebi, bu yaklaşımda gerçek yoğunluğun enerjisinin yerini yerleşmiş sabit bir yoğunluğun enerjisi almıştır ve bu yoğunluk çok yavaş şekilde değişebilmektedir. Günümüzde, homojen olmayan elektron dağılımına uygun olan ve elektron yoğunluğunun değişimini içeren birçok fonksiyonel geliştirilmiştir. Bu fonksiyonellerin geliştirilmesi genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation, GGA) olarak isimlendirilir.

Moleküller, homojen elektron gazı değildir ve çekirdek yakınında şiddetlenen ve elektronların homojen olmayan dağılımlarını içerir. Bu özellik kimyasal bağlanmaya yol açar. Öyleyse homojensizliği iyi bir şekilde tanımlamamız gerekir. Yerel yoğunluk fonksiyonunun eğimini alarak, yoğunluğun değişim hızını bulabiliriz. GGA yaklaşımı sembolik olarak

$$E_{XC}^{GGA} = E_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad (2.30)$$

şeklinde ifade edilebilir.

2.5.7. Karma yoğunluk fonksiyonları

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisinin değiş-tokuş enerjisi için iyi sonuç vermediği ve karşılıklı etkileşim enerjilerini hesaplayamadığı, fakat kinetik enerji için uygun bir ifade verdiği bilinmektedir. Buna karşılık saf DFT modellerinin ise değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjilerini daha iyi vermesi nedeniyle tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modellerinin yerine toplam elektronik enerji ifadesinde her iki modelinde, incelenen sistemi en iyi tanımlayan yönleri kullanılarak karma (hibrit) modeller türetilmiştir. Becke, değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi E_{XC} için,

$$E_{XC}^{karma} = c_{HF}E_X^{HF} + c_{DFT}E_{XC}^{DFT} \quad (2.31)$$

şeklinde karma model önermiştir (Foresman ve Frisch, 1996). Burada c 'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modellerden bazıları B3PW91, BLYP ve B3LYP olarak sıralanabilir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları ve bağ açıları gibi geometrik parametreler, titreşim frekansları, iyonizasyon enerjileri vb. gibi büyüklükleri saf modellere göre daha iyi hesaplamaktadır. B3LYP, karma yoğunluk fonksiyonelleri arasında en sık kullanılan metodlardan biri olarak deneysel sonuçlara oldukça yakın sonuçlar verdiği bilinmektedir. Bu modelde değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerji ifadesi,

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^B + (1 - c)E_C^{LSDA} + cE_C^{LYP} \quad (2.32)$$

ile tanımlanır. Burada a , b ve c katsayıları sırası ile 0.20, 0.72 ve 0.81'dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi,

$$E^{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E_{XC}^{B3LYP} \quad (2.33)$$

olarak elde edilir. Burada E^{B3LYP} ; B3LYP enerjisi, E_T ; elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E_V ; çekirdek-elektron etkileşim enerjisi, E_J ; elektron-

elektron itme terimi, E_{XC}^{B3LYP} ; B3LYP değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisidir (Becke, 1993).

2.5.8. Temel setler

Elektronların bir çekirdek etrafındaki dağılımını birçok yolla tanımlamak mümkündür. Hidrojen ve hidrojen benzeri atomlar için Schrödinger denkleminin tam çözümünü veren uygun parametrelili polinomal fonksiyonların yanında Slater tipi orbital (STO) de doğru sonucu veren ifadelerle örnek olarak verilebilir (Lewars, 2003). STO'lar, çekirdek etrafındaki elektron dağılımı için Amerikan fizikçi J. C. Slater tarafından oluşturulan matematiksel ifadelerdir. Bir STO;

$$STO = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\xi r} \quad (2.34)$$

şeklinde ifade edilir. Burada; N normalizasyon katsayısı, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ küresel harmonik, ξ ise atomun etkin yükünü belirten bir sabittir. STO'lar atomik dalga fonksiyonları için iyi bir yaklaşıklık sunarlar fakat çözümleri zor ve zaman alıcı olduğu için bu fonksiyonların moleküler hesaplamalar için kullanılması uygun değildir. Bu nedenle atomik dalga fonksiyonlarını tanımlamak için Gaussian dağılımı olarak bilinen Gaussian Tipi Orbitaler (GTO) oluşturulmuştur. Bir GTO;

$$GTO = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{n-2-l}e^{-ar^2} \quad (2.35)$$

şekilde ifade edilir. GTO'lar hesaplamalarda avantaj sağlamakla birlikte üstel olarak r^2 'ye bağlı olması STO'lardan daha hızlı sifıra gitmesine neden olur. GTO'ları içeren dört farklı temel set kullanılmaktadır;

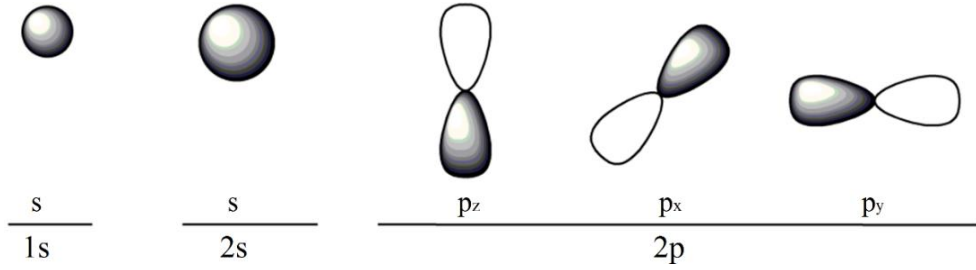
2.5.8.1. Minimal Temel Setler

GTO'ların lineer kombinasyonu kullanılarak elde edilen en basit fonksiyonlar minimal temel setleridir ve STO-nG ile gösterilirler. Burada n, doğrusal bileşimde kullanılacak olan GTO sayısını temsil eder. Bu temel setleri her bir atom için ihtiyaç

duyulan minimum sayıda temel fonksiyonu içerir. Minimal temel setleri, sabit hacimde atomik orbitaller kullanır. Örneğin, bu temel seti hidrojen atomu için bir, karbon atomu için beş fonksiyon kullanır (Şekil 2.10).

H: 1s

C: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z



Şekil 2.10. Minimal temel set

Taban fonksiyonların atom merkezli olması nedeniyle, minimal temel setleri molekülde bağlar arasındaki elektron dağılımını tanımlamada yetersiz kalmaktadır.

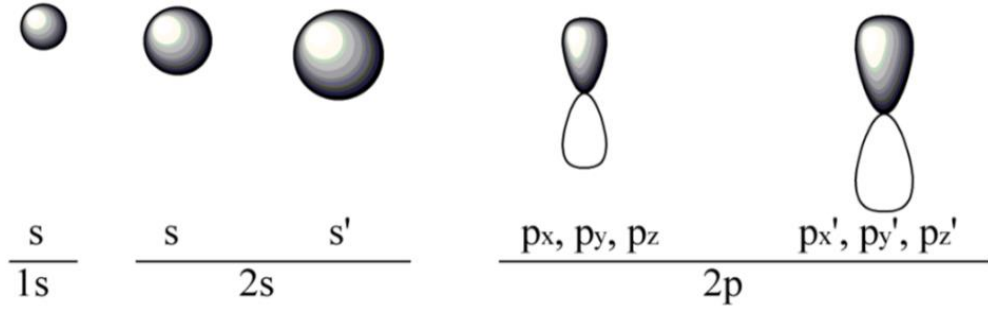
2.5.8.2. Bölünmüş değerlik temel setler

Atomun her bir değerlik orbitalini birden fazla baz fonksiyonuyla tanımlayan temel setlere bölünmüş değerlik temel setleri denir. Bu sayede, daha geniş bir temel set oluşturulmuş olur. Bölünmüş değerlik temel seti olan 3-21G, Şekil 2.11’de verildiği gibi karbon atomu için dokuz fonksiyon kullanmaktadır.

H : 1s, 1s'

C: 1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x', 2p_y', 2p_z'

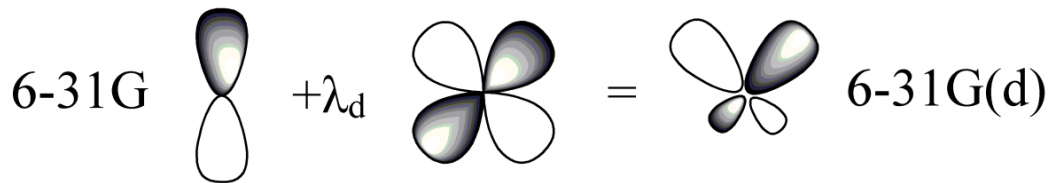
Her bir değerlik orbitali 2 temel fonksiyonla tanımlanırsa değerlik 2’li bölünmüş temel set, 3 temel fonksiyonla tanımlanırsa değerlik 3’lü bölünmüş temel set olarak isimlendirilir. Yaygın olarak kullanılan bölünmüş değerlik temel setlerinden bazıları 3-21G, 6-31G, 6-311G olarak sıralanabilir.



Şekil 2.11. Bölünmüş değerlik temel setlerinin etkisi

2.5.8.3. Polarize temel setler

Molekül içindeki çekirdekler diğer çekirdeklerin etrafındaki polarize elektron yoğunluğunu bozduğundan, serbest atomların s, p, d, f, ... gibi orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitallerin oluşturulması gerekir. Bunu sağlamanın en iyi yolu temel fonksiyonlarına daha yüksek açısız momentum kuantum sayılı (farklı şekilli) fonksiyonlar eklemektir. Örneğin hidrojendeki 1s elektronunun anizotropik dağılımını tanımlamak için p fonksiyonu, karbonun p elektronunun daha farklı yönlerde dağılımını tanımlamak için d fonksiyonu, bakır için f fonksiyonu kullanılır. Şekil 2.12'de verilen 6-31G(d) temel setinde, tüm ağır atomlara d fonksiyonu eklenmiştir. 6-31G(d,p)'de ise ağır atomlara d fonksiyonu ve tüm hidrojen atomlarında p fonksiyonu eklenmiştir. 6-31G(d) temel seti orta büyüklükteki sistemlerin hesaplamalarında hızlı ve güvenilir sonuçlar vermesi nedeniyle yaygın olarak kullanılırlar (Peterson ve Al-Laham, 1991). 6-31G temel fonksiyonunun kutuplanma etkisi Şekil 2.12'de verilmiştir.



Şekil 2.12. 6-31G fonksiyonunun kutuplanma etkisi

2.5.8.4. Dağılım (difüze) temel setler

Minimal ya da bölünmüş değerlik temel setleri çekirdekten uzaktaki elektron dağılımını iyi tanımlayamazlar. Bu yüzden, anyonlar, serbest elektron çifti içeren moleküller, koordinasyon bileşikleri, uyarılmış haller ve geçiş hallerinde olduğu gibi elektron dağılımının çekirdekten normalden daha fazla uzaklaştığı durumlarda dağılım fonksiyonları eklenmelidir. Temel set ifadesinde görülen ilk + işareti, moleküldeki hidrojen dışındaki ağır atomlara dağılım fonksiyonunun eklendiğini, ikinci + işareti ise hidrojen atomlarına da dağılım fonksiyonlarının eklendiğini belirtmektedir (Cramer, 2004; Atkins ve Friedman, 2005).

2.5.9. Temel set terminolojisi

Bölünmüş değerlik temel setlerin genel formu $K-nlm...G$ şeklindedir. Burada, K her bir iç tabaka orbitali için kullanılan tek temel fonksiyonun sıkıştırılma derecesini gösterir. Tire işaretinden sonraki rakamların miktarı her bir değerlik orbital başına kullanılan temel fonksiyonların sayısını verir. Her bir rakamın büyüklüğü o temel set için sıkıştırılma derecesini ifade eder. G harfi ise Gaussian tipi fonksiyonlardan oluştuğunu göstermek için kullanılır.

Örnek olarak $6-311++G(d,p)$ temel seti için kullanılan fonksiyonları ifade edelim; 6 rakamı, iç kabuk elektronlarını 6 ilkel Gaussian tipi fonksiyonun çizgisel bileşimi olduğunu ifade eder. 311 ise üçlü bölünmüş değerlik set anlamına gelmektedir. 3 rakamı, değerlik orbitallerinin iç kısmını 3 ilkel Gaussian tipi fonksiyonun çizgisel bileşimi olarak ifade eder. 1 rakamları ise, orbitallerinin dış kısmını 1 ilkel Gaussian tipi fonksiyon ile ifade edildiğini göstermektedir. d harfi, hidrojen atomu haricindeki bütün atomlar için d orbitallerini hesaba katarken, p harfi H atomları içinde p orbitallerinin hesaba katılacağı anlamına gelmektedir. Temel set içindeki + yalnızca ağır atomlar için dağılım fonksiyonları, ++ ise hidrojen ve ağır atomlar için dağılım fonksiyonları eklendiğini göstermektedir.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Pikolinat komplekslerin sentezinde SIGMA-ALDRICH markalı $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, ZnCl_2 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 ve MnCl_2 metal tuzları kullanılmıştır. Tez çalışmasının konusu olan pikolinik asit ALDRICH marka olup %99 saflıktadır. Tez çalışmasında kullanılan 1,10-Fenantrolin nötral ligandı ise yine ALDRICH marka olup %99 saflıktadır. Komplekslerin sentezi esnasında çözücü olarak, deiyonize edilmiş su ve %99 saflıkta SIGMA-ALDRICH marka etanol kullanılmıştır.

3.2. Pikolinat Komplekslerinin Sentezi

3.2.1. $[\text{M}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin sentezi

30 ml etanol ve su karışımında çözülen pikolinik asit [0.246 gr, 2 mmol], NaOH [0.08 gr, 2 mmol] kullanılarak nötrale edilmiştir. 20 ml etanol ve su karışımında çözülen metal tuzları, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [0.238 gr, 1 mmol], ZnCl_2 [0.136 gr, 1 mmol], MnCl_2 [0.126 gr, 1 mmol], $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [0,237 gr, 1 mmol] ve CuCl_2 [0.135 gr, 1 mmol], pikolinik asit ve NaOH çözeltisine sürekli karıştırılarak damla damla ilave edildi. Bunun sonucunda elde edilen çözelti 50 °C de 2-4 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakıldı. 1-2 hafta sonra çözelti içerisinde oluşan kristaller, $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, süzülerek toplanmıştır.

3.2.2. $[M(pic)_2(phen)] \cdot nH_2O$ komplekslerinin sentezi

20 ml etanol ve su karışımında çözülen pikolinik asit [0.246 gr, 2 mmol] çözeltisine, 20 ml etanol ve su karışımında çözülen metal tuzları $Mn(CH_3COO)_2$ [0.173 gr, 1 mmol] $Cu(CH_3COO)_2$ [0.182 gr, 1mmol] damla damla ilave edilmiştir. Daha sonra 20 ml etanol ve su karışımında çözülen phen ligandı [0,180 gr, 1 mmol] sürekli olarak karışan pikolinik asit ve metal karışımına yine damla damla ilave edilmiştir. Son olarak elde edilen çözelti 50 °C de 2-4 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakıldı. 2 hafta sonra sarı renkli $[Mn(pic)_2(phen)] \cdot H_2O$ ve mavi renkli $[Cu(pic)_2(phen)] \cdot H_2O$ kristalleri çözücü içerisinde süzülerek toplanmıştır.

3.3. Ölçüm Sistemleri

3.3.1. X-ışını kırınımı

Tek kristal olarak elde edilen komplekslerin kristal yapıları, X ışınları kırınım tekniği ile aydınlatıldı. X-ışınları kırınım çalışmaları Bruker Smart Apex II Quazar difraktometresi ile Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde yapıldı.

3.3.2. FT-IR ölçümleri

Sentezlenen pikolinat komplekslerinin IR çalışmalarında, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü bünyesinde bulunan Perkin-Elmer FT-IR spektrometresi kullanıldı. Sentezlenen katı formdaki kristaller ezilerek toz haline getirildi. Daha sonra KBr ile disk haline getirilerek 4000-600 cm^{-1} aralığında FT-IR spektrumları kaydedildi.

3.3.3. Raman ölçümleri

Pikolinat komplekslerinin Raman çalışmalarında, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği bünyesinde bulunan Kaiser

RAMANRXN1 spektrometresi kullanılarak 3500-0 aralığında Raman spektrumları kaydedilmiştir.

3.3.4. UV-Vis ölçümleri

Sentezlenen komplekslerin elektronik soğurma spektrumları, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü bünyesinde bulunan Agilent Model 8453 marka UV-Vis spektrometresi kullanılarak ethanol ortamında 1100-200 nm aralığında kaydedildi.

3.4. Teorik Hesaplamalar

3.4.1. Gaussian 09 Revision D.01 programı

Sentezlenen komplekslerin yapısal, spektroskopik, elektronik ve doğrusal olmayan optik özelliklerinin teorik olarak hesaplanması kısmında Gaussian 09 Revision D.01 programı kullanılmıştır. Gaussian 09 Revision D.01, moleküler mekanik, yarı-deneysel ve ab inito yöntemlerini içeren kapsamlı bir programdır. Ayrıca, Gaussian 09 Revision D.01, her üç yöntem içinde çok sayıda teori ve baz seti seçeneği sunmaktadır. Gaussian 09 Revision D.01 programı atomların, moleküllerin ve kompleks yapıların geometrik optimizasyonu ile kararlı durum enerjilerinin yanı sıra titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentler gibi enerjiye bağlı terimleri hesaplayabilmektedir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime güzergâhını tarayabilir. Ayrıca IR, Raman, UV-Vis ve NMR spektrumları, moleküler orbital enerjileri, atomik yükleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve yüksek mertebe kutuplanabilirlik parametrelerini, elektrostatik potansiyel, spin yoğunluğu ve elektron yoğunluğu haritaları gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına olanak sağlar. Gaussian 09 Revision D.01 program kullanılarak bu hesapların tümü hem gaz fazında hem de çözücü içerisinde hesaplanabilmektedir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir (Foresman ve Frisch, 1996).

Bu tez çalışmasında Gaussian 09 Revision D.01 paket programı kullanılarak ilk olarak sentezlenen pikolinat komplekslerinin en düşük enerjili kararlı hal yapıları hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda, B3LYP hibrit yoğunluk fonksiyonu, C, H, N ve O atomları için 6-311++G(d,p) temel seti ve metal iyonları için ise LanL2DZ temel seti kullanılmıştır.

İlk aşamada elde edilen kararlı hal geometrileri üzerinden aynı yoğunluk fonksiyonu ve temel setler kullanılarak komplekslerin titreşim frekansları hesaplanacaktır. DFT yöntemleri, anharmoniklik, elektron korelasyonu ve temel set eksikliği nedeniyle titreşim frekanslarını deneysel değerlere göre biraz daha büyük hesapladığı bilinmektedir. Bu yüzden elde edilen teorik titreşim frekansları 0,9614 (Foresman ve Frisch, 1996) ile çarpılarak deneysel karşılıklarına yakınlaştırılmıştır.

Sentezlenen pikolinat komplekslerinin elektronik soğurma spektrumları zamana bağlı B3LYP (TD-B3LYP) yöntemi kullanılarak hem gaz fazında hemde etanol çözücüsü içerisinde hesaplanmıştır. Çözücü ortamında yapılan hesap için CPCM (conductor-like polarizable continuum model) (Miertus ve Tomasi, 1982; Mennucci Tomasi, 1997; Tomasi ve ark., 1999) modeli kullanılarak çözücü (ethanol) etkisi dikkate alınmıştır. Bu hesaplamalardan, kompleksler için en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital enerjileri elde edilmiştir. Bu enerjiler kullanılarak, moleküler sertlik (η) (Parr ve Pearson, 1983, Chandra ve Uchimaru, 2001),

$$\eta = \frac{1}{2}(IE - EA) \quad (3.1)$$

ifadesi kullanılarak hesaplanacaktır. Bunun yanı sıra orbital enerji diyagramları için sıklıkla kullanılan elektronegatiflik parametresi (χ) (Pearson, 1986),

$$\chi = \frac{1}{2}(IE + EA) \quad (3.2)$$

şeklinde hesaplanacaktır. Benzer şekilde kimyasal potansiyel (φ),

$$\varphi = -\frac{(IE + EA)}{2} \quad (3.3)$$

ve kimyasal yumuşaklık (s),

$$s = \frac{1}{\eta} \quad (3.4)$$

eşitlikleri kullanılarak hesaplanacaktır. Burada IE iyonlaşma enerjisi ve EA elektron ilgisi olmak üzere $IE \sim -E_{HOMO}$ ve $EA \sim -E_{LUMO}$ eşitlikleri ile tanımlanırlar (Pir ve ark., 2013; Tamer ve ark., 2014).

Komplekslerin kararlı hal geometrileri üzerinden doğal bağ orbital (NBO) analizi yapılarak, kompleks içindeki bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki yüksek enerjili etkileşimler, hidrojen bağı oluşumları ve metal iyonunun koordinasyon geometrisi hakkında bilgi sahibi olunacaktır. Hidrojen bağı oluşumlarını daha iyi açıklayabilmek ve komplekslerin elektrofilik ve nükleofilik bölgelerini göstermek amacıyla moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyler aynı yöntem ve baz setleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bunlara ek olarak, Mulliken, NBO ve atomik polar tensör (APT) yükleri hesaplanarak birbirleri ile karşılaştırılmıştır.

Son olarak sentezlenen komplekslerin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri hesaplanmıştır. Bunun için, kutuplanabilirlik ve yüksek mertebeli kutuplanabilirlik değerlerinin kartezyen bileşenleri (a.u) elde edildi. Bu kartezyen bileşen değerlerinden ortalama kutuplanabilirlik;

$$\langle a \rangle = \frac{1}{3}(a_{xx} + a_{yy} + a_{zz}) \quad (3.5)$$

yönelime bağlı kutuplanabilirlik;

$$\Delta a = \left\{ \frac{1}{2} \left[(a_{xx} - a_{yy})^2 + (a_{yy} - a_{zz})^2 + (a_{zz} - a_{xx})^2 \right] \right\}^{1/2} \quad (3.6)$$

yüksek mertebe kutuplanabilirlik;

$$\beta = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (3.7)$$

şeklinde hesaplanmaktadır. Burada,

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \quad (3.8)$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz} \quad (3.9)$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy} \quad (3.10)$$

olarak verilir (Buckingham, 1967; Maroulis, 1991; Sugino ve ark., 1996). Bu hesaplamalarda kutuplanabilirlik değerleri 0.1482×10^{-24} esu ve yüksek mertebeli kutuplanabilirlik değerleri 8.6393×10^{-33} esu birim çevirme çarpanları ile çarpılarak elde edilmiştir.

3.4.2. GaussView 5 programı

Gaussian 09 Revision D.01 programına dahil edilmiş olan GaussView 5, bir molekülün üç-boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasını ve bu değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesini sağlayan bir grafik ara yüzdür. GaussView 5 programı kullanılarak, incelenecek yapının giriş dosyasını oluşturur ve bu dosya üzerinden Gaussian 09 Revision D.01 programında hesaplama başlatılır. Buradan elde edilen sonuçlar, GaussView 5 programı vasıtasıyla grafiksel olarak görselleştirilmiştir.

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. X–Işını Kırınımı ve Geometrik Optimizasyon Çalışmaları

Bu bölümde, sentezlenen yedi adet pikolinik asit kompleksinin {[Co(pic)₂(H₂O)₂]}•2H₂O, [Zn(pic)₂(H₂O)₂]}•2H₂O, [Ni(pic)₂(H₂O)₂]}•2H₂O, [Mn(pic)₂(H₂O)₂], [Cu(pic)₂]}•2H₂O, [Cu(pic)₂(phen)]•H₂O ve [Mn(pic)₂(phen)]•H₂O} kristal yapı analizleri yapılmıştır. [Co(pic)₂(H₂O)₂]}•2H₂O, [Zn(pic)₂(H₂O)₂]}•2H₂O, [Ni(pic)₂(H₂O)₂]}•2H₂O ve [Mn(pic)₂(H₂O)₂] kristallerinde, iki adet pikolinat iyonu metal iyonlarına elektron sağlayıcı N ve O atomları üzerinden ikişer dişli olarak koordine olmuşlardır. Kristal yapı içerisinde bulunan iki adet H₂O ligandının da metal iyonlarına koordine olmasıyla bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresine sahip olan kompleksler oluşturulmuştur. [Cu(pic)₂]}•2H₂O kristalinde, iki adet pikolinat ligandı Cu(II) iyonuna N ve O atomları üzerinden ikişer dişli koordine olmuşlardır. Cu(II) iyonuna komşu karboksil grubu O atomları tarafından da koordine olunmasıyla polimerik zincir yapılı kristal elde edilmiştir. Sentezlenen [Cu(pic)₂(phen)]•H₂O ve [Mn(pic)₂(phen)]•H₂O kristallerinde ise iki adet pikolinat iyonu elektron sağlayıcı N ve O atomları üzerinden sırasıyla Cu(II) ve Mn(II) metal iyonlarına ikişer dişli koordine olmuşlardır. Pikolinat ligandlarına ek olarak, fenantrolin ligandının da metal iyonlarına elektron sağlayıcı N atomları üzerinden ikişer dişli olarak koordine olmasıyla bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresine sahip olan metal komplekslerinin oluşumu sağlanmıştır.

Kristal yapıları X-ışını kırınım yöntemi ile belirlenen yedi adet pikolinat kompleksinin taban durumu enerji seviyesindeki kararlı hal geometrileri, yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) yöntemi ile elde edilmiştir. Bu hesaplamalar için hibrit DFT

yöntemi olan B3LYP metodu kullanılırken metal atomları için LanL2DZ temel seti, N, O, C ve H atomları için ise 6-311++G(d,p) temel seti kullanılmıştır.

4.1.1. [Co(pic)₂(H₂O)₂]**•**2H₂O kompleksinin yapı tayini

[Co(pic)₂(H₂O)₂]**•**2H₂O kompleksi için kristal yapı parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 4.1'de verilmektedir. a=9,7811(4) Å, b=5,1211(2) Å, c=14,4960(5) Å, β=90,439(2)° ve Z=2 kristal yapı parametrelerine sahip olan Co(II) kompleksi *P*2₁/*n* uzay grubunda ve monoklinik sistemde kristalleşmiştir. [Co(pic)₂(H₂O)₂]**•**2H₂O kompleksi için %50 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP III diyagramı Şekil 4.1'de, X-ışını kırınım yönteminden elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açıları gibi kristal yapı parametreleri ise Tablo 4.2'de verilmektedir. Şekil 4.1'den görülebileceği gibi, pikolinat ligandları elektron sağlayıcı N ve O atomları üzerinden Co(II) iyonuna ikişer dişli koordine olarak beş üyeli şelat halkaları oluşturmuşlardır. Bunun yanı sıra, Co(II) merkez iyonuna iki adet H₂O ligandının da koordine olmasıyla bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresine sahip bir kristal yapı oluşturulmuştur. [Co(pic)₂(H₂O)₂]**•**2H₂O kompleksinde, C1-O1 bağ uzunluğu 1,2369(18) Å olarak gözlenirken, C1-O2 bağ uzunluğu 1,2826(18) Å olarak gözlenmiştir. Gözlenen bağ uzunlukları, C1-O1'in çift bağ ve C1-O2'nin ise tek bağ karakterli olduğunu ve karboksil grubunun O2 atomu üzerinden Co(II) iyonuna koordine olduğunu göstermektedir (Zheng ve ark., 2005). Co(II) merkez iyonu ile yapılan bağlar incelendiğinde, Co1-N1, Co1-O2 ve Co1-O3 bağ uzunlukları sırasıyla 2,1218(12), 2,0662(10) ve 2,1305(10) Å olarak gözlenmiştir. Burada, Co1-O3 bağ uzunluğunun diğerlerinden biraz daha büyük olması Jahn-Teller olayı ve hidrojen bağı etkileşmeleri düşünüldüğünde kolayca açıklanabilmektedir (Uçar ve ark., 2013). Piridin halkası üzerindeki C2-N1 ve C6-N1 bağ uzunlukları 1,3475(19) ve 1,3385(19) Å olarak gözlenirken diğer C-C bağ uzunlukları 1,384(2)-1,390(2) Å aralığında gözlenmiştir. [Co(pic)₂(H₂O)₂]**•**2H₂O kompleksi için kaydedilen tüm bağ uzunlukları daha önce rapor edilen Co(II)-piridinkarboksilat türevleri ile uyum içindedir (Brandi-Blanco ve ark., 2005; Wang ve ark., 2008; Kawade ve ark., 2011; Uçar ve ark., 2013).

[Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksinde, ekvatorial eksen pikolinat iyonlarının azot ve oksijen atomları tarafından işgal edilirken aksiyal eksen H₂O ligandlarının oksijen atomları tarafından işgal edilmiştir. Pikolinat iyonlarının oksijen ve azot atomları bir paralelkenar oluştururken, H₂O moleküllerinin oksijen atomları ve Co(II) iyonu bir doğru oluşturmuşlardır. [Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kristalinde, O3-Co1-O3#1, O2-Co1-O2#1 ve N1-Co1-N1#1 bağ açıları sırasıyla 180,00(6)°, 180,00(5)° ve 180,0° olarak gözlenmiştir. O2-Co1-O3, O2-Co1-O3#1 ve O2-Co1-N1 bağ açıları ise sırasıyla 90,91(4)°, 89,09(4)° ve 79,24(4)° olarak gözlenmiştir. [Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için elde edilen bağ açıları, benzer kompleksler için daha önce rapor edilen değerler ile uyum içindedir (Wang ve ark., 2008; Uçar ve ark., 2013).

[Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşmeleri kesikli çizgilerle Şekil 4.2’de verilmiştir. Hidrojen bağları, Co(II) iyonuna koordine olan H₂O ligandları, serbest H₂O molekülleri ve pikolinat ligandının karboksil oksijenleri arasında oluşmuşlardır. Tablo 4.3’de hidrojen bağlarına ait bağ uzunlukları ve simetri kodları verilmiştir. [Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksinin kristal yapısında beş tip hidrojen bağı vardır. Bunlardan bir tanesi, serbest H₂O molekülleri arasında oluşan hidrojen bağı [O4—H1W \cdots O4ⁱⁱⁱ (2,8826(13) Å], bir diğeri ise akua ligandı ile karboksil grubu arasında gerçekleşen güçlü hidrojen bağıdır [O3—H4W \cdots O2^v; 2,7129(15) Å]. İki tanesi, serbest H₂O moleküllerinin karboksilat grubu ve akua ligandları ile birlikte oluşturdukları hidrojen bağlarıdır [O4—H2W \cdots O1ⁱⁱ, 2,6788(16); O3—H3W \cdots O4^{iv}; 2,7814(16)Å]. Sonuncusu ise, C—H \cdots O tipi zayıf hidrojen bağıdır [C3—H3A \cdots O1ⁱ, 3,3888(18) Å].

[Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksinin taban durumu enerji seviyesindeki kararlı hal geometrisi DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ seviyesi kullanılarak elde edilmiştir. B3LYP yöntemi ile elde edilen minimum enerjili yapı Şekil 4.3’de verilirken, bu yapıya ait bağ uzunlukları ve bağ açıları X-ışını kırınım verileri ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.2’de verilmiştir. Co(II) kompleksinin taban durumu enerjisi -69703,0190 eV olarak hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik parametreler arasındaki uyumu görmek amacıyla hesaplanan karesel

ortalama hata (R^2) değerleri de Tablo 4.2’de verilmiştir. R^2 değerleri bağ uzunlukları için 0,912, bağ açıları için ise 0,994 olarak bulunmuştur. Buradan, deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki uyumun oldukça iyi olduğu söylenebilir.

Tablo 4.1. $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

Deneysel Formül	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{CoN}_2\text{O}_8$
Formül Ağırlığı ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	375,20
Sıcaklık (K)	120(2)
Dalgaboyu (Å)	0,71073
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1/n$
a (Å)	9,7811(4)
b (Å)	5,1211(2)
c (Å)	14,4960(5)
α (°)	90
β (°)	90,439(2)
γ (°)	90
Kristal Boyutları (mm)	$0,230 \times 0,340 \times 0,410$
V (Å ³)	726,08(5)
Z	2
Yoğunluk (g/cm^3)	1,716
μ (mm^{-1})	1,228
F(000)	386
Veri Toplama θ Aralığı (°)	2,50 - 27,51
h/k/l	-11/12, -5/6, -18/18
Toplanan Yansımalar	6230
Bağımsız Yansımalar	1658 [R(int) = 0,0325]
Soğurma Düzeltmesi	Çoklu tarama
Veri/Sınırlama/Parametre	1658 / 4 / 118
Goof (S)	1,081
Son R indisleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0233$, $wR_2 = 0,0648$
R indisleri (Bütün veri)	$R_1 = 0,0250$, $wR_2 = 0,0657$
En büyük pik ve boşluk ($e\cdot\text{Å}^{-3}$)	0,399, -0,367

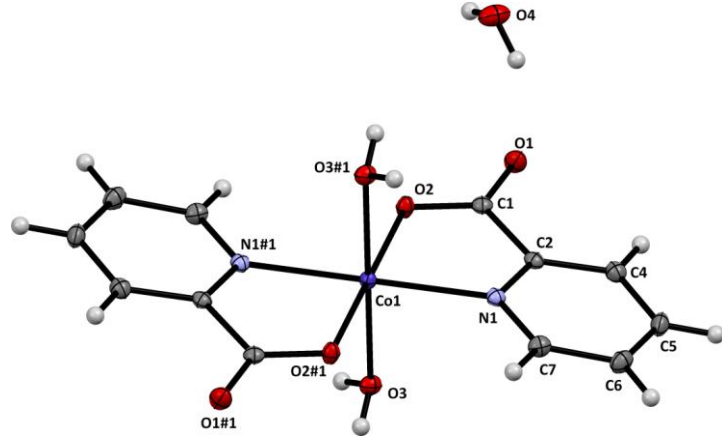
Tablo 4.2. [Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için X-ışını kırınımı ve DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi ile elde edilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ	XRD	DFT//B3LYP	Bağ	XRD	DFT//B3LYP
Bağ Uzunlukları (Å)					
C1-O1	1,2369(18)	1,2195	C4-C5	1,384 (2)	1,3927
C1-O2	1,2826(18)	1,3048	C5-C6	1,389 (2)	1,3908
C1-C2	1,510(2)	1,5153	C6-N1	1,3385(19)	1,3392
C2-N1	1,3475(19)	1,3479	Co1-N1	2,1218(12)	1,9564
C2-C3	1,384(2)	1,3879	Co1-O2	2,0662(10)	1,9451
C3-C4	1,390(2)	1,3920	Co1-O3	2,1305(10)	2,3916
R ²	0,912				
Bağ Açıları (°)					
O1-C1-O2	124,92(13)	126,013	O2-Co1-O3	90,91(4)	93,879
O1-C1-C2	118,72(13)	120,900	N1-Co1-O3	84,16(4)	91,155
O2-C1-C2	116,36(12)	113,050	C6-N1-C2	118,00(13)	119,520
N1-C2-C3	123,31(13)	122,119	C6-N1-Co1	129,35(10)	127,726
N1-C2-C1	115,70(12)	114,866	C2-N1-Co1	111,90(9)	112,753
C3-C2-C1	121,00(13)	122,981	C1-O2-Co1	116,08(9)	115,947
C2-C3-C4	118,04(14)	118,588	O2-Co1-O2#1	180,00(5)	179,994
C5-C4-C3	119,20(14)	119,018	N1-Co1-N1#1	180,00	179,996
C4-C5-C6	119,04(14)	119,169	O3-Co1-O3#1	180,00(6)	179,990
N1-C6-C5	122,41(13)	121,579	O2-Co1-O3#1	89,09(4)	93,892
O2-Co1-N1	79,24(4)	83,312	R ²	0,994	

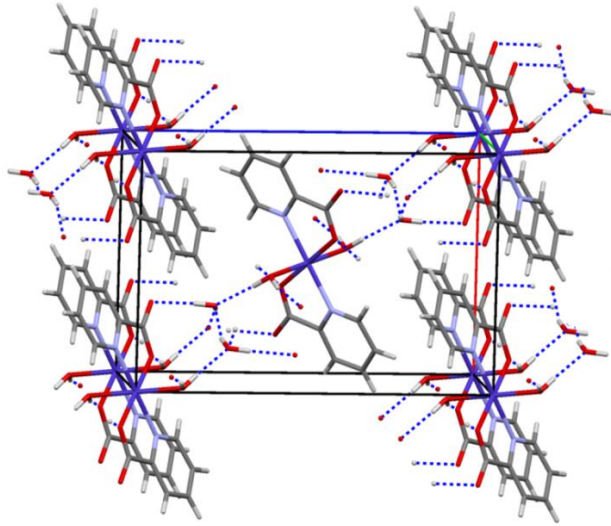
Tablo 4.3. [Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksinde gözlenen hidrojen bağı etkileşimleri (Å, °)

<i>D</i> -H \cdots <i>A</i>	<i>D</i> -H	H \cdots <i>A</i>	<i>D</i> \cdots <i>A</i>	<i>D</i> -H \cdots <i>A</i>
C3—H3A \cdots O1 ⁱ	0,95	2,45	3,3888(18)	167,6
O4—H2W \cdots O1 ⁱⁱ	0,812(16)	1,871(17)	2,6788(16)	173,(2)
O4—H1W \cdots O4 ⁱⁱⁱ	0,818(16)	2,088(16)	2,8826(13)	164,(2)
O3—H3W \cdots O4 ^{iv}	0,815(16)	1,967(16)	2,7814(16)	177,(2)
O3—H4W \cdots O2 ^v	0,830(16)	1,893(16)	2,7129(15)	169,(2)

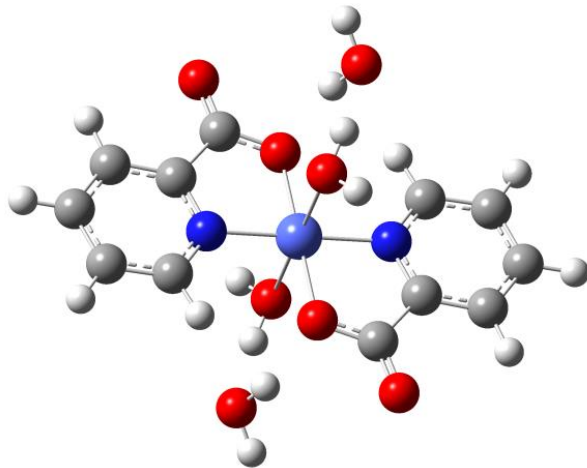
Simetri kodu: (i) -x, -y+2, -z+1; (ii) x, y-1, z; (iii) -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; (iv) x+1/2, -y+1/2, z+1/2; (v) -x+1, -y+2, -z+1.



Şekil 4.1. $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tek kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP III diyagramı. Simetri dönüşümleri eşdeğer atomu oluşturmak için kullanılmıştır; (#1) 1-x, 1-y, 1-z.



Şekil 4.2. $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri



Şekil 4.3. $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen geometrik yapı

4.1.2. $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapı tayini

$[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için kristal yapı parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 4.4'de verilmektedir. $a=9,7572(13)$ Å, $b=5,1444(7)$ Å, $c=14,5029(17)$ Å, $\beta=90,192(7)^\circ$ ve $Z=2$ kristal yapı parametrelerine sahip olan Zn(II) kompleksi $P2_1/n$ uzay grubunda ve monoklinik sistemde kristalleşmiştir. $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için %50 olasılıklı elipsoidlerle çizilmiş bir ORTEP III diyagramı Şekil 4.4'de verilmiştir. $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için X-ışını kırınım yöntemi ile elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açıları gibi kristal yapı parametreleri ise Tablo 4.5'de verilmektedir. Şekil 4.4'den görülebileceği gibi, pikolinat ligandları N ve O atomları üzerinden Zn(II) iyonuna ikişer dişli koordine olarak beş üyeli şelat halkaları oluşturmuşlardır. Bunun yanı sıra, Zn(II) merkez iyonuna iki adet H_2O ligandının da koordine olmasıyla bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresine sahip bir yapı oluşturulmuştur. $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde iki mol serbest H_2O molekülü gözlenmiştir. Kompleks içinde, piridin halkaları ve karboksilat grupları ekvatorial düzleme yerleşirken akua ligandları ekvatorial eksene dik düzlemde koordine olmuşlardır. Papatriantafyllopoulou ve arkadaşları (2007) $[\text{Zn}_2(\text{SO}_4)(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ kompleksine ait $\text{O}_{\text{pic}}\text{-Zn}$ bağ uzunluklarını $2,169(2)$ - $1,967(2)$ Å, $\text{N}_{\text{pic}}\text{-Zn}$ bağ uzunluklarını ise $2,068(3)$ - $2,110(3)$ Å olarak rapor etmişlerdir. $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde O2-Zn1 , O3-Zn1 ve N1-Zn1 bağ uzunlukları sırasıyla $2,0755(13)$, $2,1544(14)$ ve $2,1161(17)$ Å olarak gözlenmiştir. Bu değerler göz önünde bulundurulduğunda, karboksilik grubun koordinasyon yeteneğinin akua ligandı ve piridin halkasından daha iyi olduğu söylenebilir.

Di Marco ve arkadaşları (2004) $\text{ZnL}_2\text{H}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için C-O bağ uzunluklarını $1,261(5)$ ve $1,356(6)$ Å olarak rapor etmişlerdir (L: 2-hidroksinikotinik asit). $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalinde tek bağ karakterine sahip olan C1-O2 ve çift bağ karakterli olan C1-O1 bağ uzunlukları sırasıyla $1,272(2)$ ve $1,239(3)$ Å olarak gözlenmiştir. Piridin halkasında bulunan C-C bağ uzunlukları $1,381(3)$ - $1,390(3)$ Å aralığında gözlenmiştir. Bu değerler literatürde bulunan Zn(II)-pikolinat kompleksleri ile uyum içindedirler (Seng ve ark., 2010; Vadavi ve ark., 2011). C2-

N1 ve C6-N1 bağ uzunlukları sırasıyla 1,342(3) ve 1,339(3) olarak gözlenmiştir. Tablo 4.5'den görüldüğü gibi, O2-Zn1-O2#1, N1-Zn1-N1#1 ve O3-Zn1-O3#1 bağ açıları düzlemsel olarak gözlenirlerken, O2-Zn1-O3 ve N1-Zn1-O3 bağ açıları 89,05(6)° ve 95,66(6)° olarak gözlenmişlerdir. $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için gözlenen bağ uzunluklarının ve bağ açılarının literatürde daha önce rapor edilen benzer Zn(II)-pikolinat kompleksleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür (Di Marco ve ark., 2004; Paşaoğlu ve ark., 2006; Papatriantafyllopoulou ve ark., 2007; Seng ve ark., 2010; Çağlar ve ark., 2011).

Şekil 4.5'de, $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşmeleri kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Hidrojen bağları, Zn(II) iyonuna koordine olan H_2O ligandları, serbest H_2O molekülleri ve pikolinat ligandının karboksil oksijenleri arasında oluşmuşlardır. Tablo 4.6'da hidrojen bağlarına ait bağ uzunlukları ve simetri kodları verilmiştir. Zn(II) kompleksinin istiflenmesinde aktif olan beş farklı hidrojen bağı etkileşmesi mevcuttur. Bu etkileşmelerden biri C3—H3···O1 tipi zayıf hidrojen bağıdır ($D \cdots A = 3,402(3) \text{ \AA}$). Bir diğeri ise serbest H_2O molekülü ile karboksil grubu O atomu arasında gerçekleşen kuvvetli etkileşmedir [$\text{O4}—\text{H}_2\text{O} \cdots \text{O1}$ ($D \cdots A = 2,677(2) \text{ \AA}$)].

$[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan taban durumu enerji seviyesindeki kararlı hal geometrisi Şekil 4.6'da verilmektedir. Hesaplamalardan elde edilen teorik bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri ise deneysel karşılıkları ile Tablo 4.5'de verilmektedir. $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin taban durumu enerjisi -80494.420 eV olarak hesaplanmıştır. Bağ uzunlukları ve bağ açıları için R^2 değerleri sırasıyla 0,991 ve 0,994 olarak bulunmuştur. Bu değerler, hibrit DFT yöntemi olan B3LYP metodunun geometrik parametreler için deneysel değerlere oldukça yakın sonuçlar verdiğini göstermektedir.

Tablo 4.4. $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

Deneysel Formül	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\text{Zn}$
Formül Ağırlığı ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	381,64
Sıcaklık (K)	120(2)
Dalgaboyu (Å)	0,71073
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1/n$
a (Å)	9,7572(13)
b (Å)	5,1444(7)
c (Å)	14,5029(17)
α ($^\circ$)	90
β ($^\circ$)	90,192(7)
γ ($^\circ$)	90
Kristal Boyutları (mm)	$0,202 \times 0,415 \times 0,416$
V (Å^3)	727,97(16)
Z	2
Yoğunluk (g/cm^3)	1,741
μ (mm^{-1})	1,733
F(000)	392
Veri Toplama θ Aralığı ($^\circ$)	2,51 - 25,6
h/k/l	-11/6, -6/6, -17/17
Toplanan Yansımalar	4279
Bağımsız Yansımalar	1376 [R(int) = 0,0421]
Soğurma Düzeltmesi	Çoklu tarama
Veri/Sınırlama/Parametre	1376 / 6 / 118
Goof (S)	1,118
Son R indisleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0273$, $wR_2 = 0,0738$
R indisleri (Bütün veri)	$R_1 = 0,0296$, $wR_2 = 0,0754$
En büyük pik ve boşluk ($e\cdot\text{Å}^{-3}$)	0,371 ve -0,418

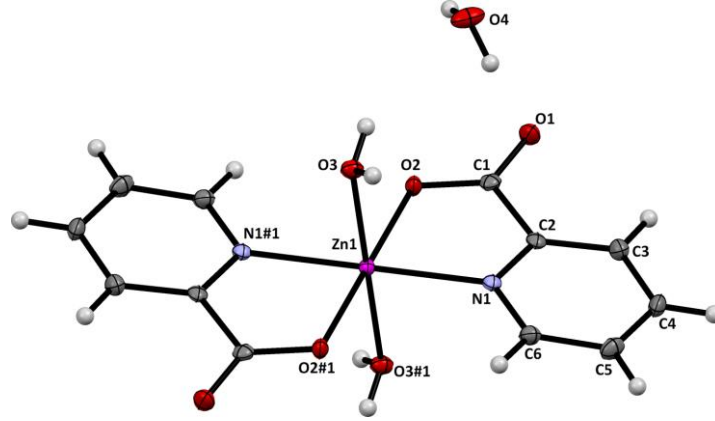
Tablo 4.5. $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için X-ışını kırınımı ve DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi ile elde edilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ	XRD	DFT//B3LY	Bağ	XRD	DFT//B3LY
Bağ Uzunlukları (Å)					
C1-O1	1,239(3)	1,2227	C4-C5	1,384(3)	1,3932
C1-O2	1,272(2)	1,2956	C5-C6	1,381(3)	1,3904
C1-C2	1,514(3)	1,5289	C6-N1	1,339(3)	1,3385
C2-N1	1,342(3)	1,3430	N1-Zn1	2,1161(17)	2,1492
C2-C3	1,384(3)	1,3922	O2-Zn1	2,0755(13)	2,0565
C3-C4	1,390(3)	1,3910	O3-Zn1	2,1544(14)	2,2933
R ²	0,991				
Bağ Açılı (°)					
O1-C1-O2	125,22(19)	126,28	C6-N1-Zn1	129,40(14)	129,12
O1-C1-C2	117,95(18)	118,68	C2-N1-Zn1	111,60(13)	111,26
O2-C1-C2	116,83(17)	115,02	C1-O2-Zn1	115,31(12)	117,19
N1-C2-C3	123,10(18)	121,85	O2-Zn1-N1	79,57(6)	79,41
N1-C2-C1	115,91(17)	117,00	O2-Zn1-O3	89,05(6)	94,51
C3-C2-C1	120,99(18)	121,14	N1-Zn1-O3	95,66(6)	89,64
C2-C3-C4	118,06(19)	118,69	O2-Zn1-O2#1	180,0	180,00
C5-C4-C3	119,1(2)	119,16	N1-Zn1-N1#1	180,00(9)	180,00
C6-C5-C4	118,99(19)	118,74	O3-Zn1-O3#1	180,0	180,00
N1-C6-C5	122,52(19)	121,94	O2-Zn1-N1#1	100,43(6)	100,59
C6-N1-C2	118,16(18)	119,63	R ²	0,994	

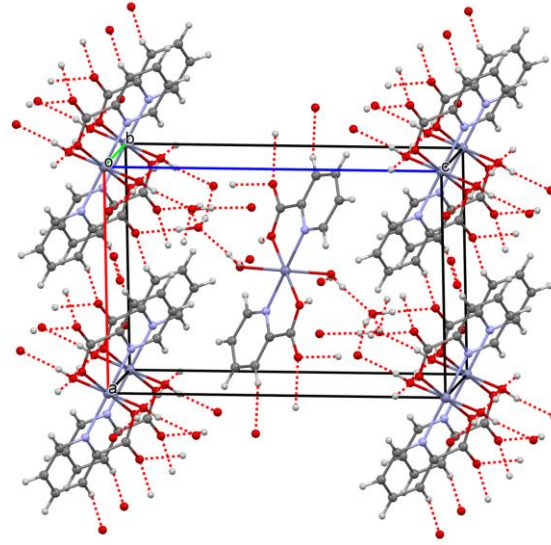
Tablo 4.6. $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde gözlenen hidrojen bağı etkileşimleri (Å, °)

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
C3—H3 \cdots O1 ⁱ	0,95	2,47	3,402(3)	167,8
O4—H2O \cdots O1 ⁱⁱ	0,843(16)	1,838(16)	2,677(2)	173,(2)
O4—H1O \cdots O4 ⁱⁱⁱ	0,812(16)	2,099(17)	2,8862(18)	163,(2)
O3—H3O \cdots O4 ⁱⁱⁱ	0,812(15)	1,975(16)	2,783(2)	173,(2)
O3—H4O \cdots O2 ⁱⁱ	0,818(16)	1,912(16)	2,715(2)	167,(2)

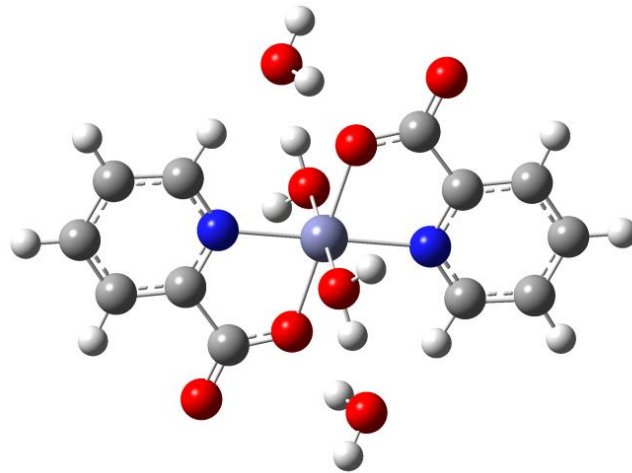
Simetri kodu: (i) -x, -y+2, -z+1; (ii) x, y-1, z; (iii) -x+1/2, y+1/2, -z+1/2;



Şekil 4.4. $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tek kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP III diyagramı. Simetri dönüşümleri eşdeğer atomu oluşturmak için kullanılmıştır; (#1) 1-x, 1-y, 1-z.



Şekil 4.5. $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşmeleri



Şekil 4.6. $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen geometrik yapı

4.1.3. [Ni(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksinin yapı tayini

[Ni(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için kristal yapı parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 4.7'de verilmektedir. a=9,6830(7) Å, b=5,1640(5) Å, c=14,4171(12) Å, β =90,092(4) $^\circ$ ve Z=2 kristal yapı parametrelerine sahip olan Ni(II) kompleksi *P*2₁/*n* uzay grubunda ve monoklinik sistemde kristalleşmiştir. Pikolinat ligandları O ve N atomları üzerinden Ni(II) iyonuna ikişer dişli koordine olarak beş üyeli şelat halkaları oluşturmuşlardır. İki adet akua ligandının da Ni(II) iyonuna koordine olmasıyla bozulmuş oktahedral geometriye koordinasyon küresine sahip kompleks oluşturulmuştur. [Ni(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için %50 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP III diyagramı Şekil 4.7'de verilmektedir. Ni(II) kristal yapısında bulunan iki adet H₂O molekülü görsel sadelik için Şekil 4.7'de verilmemiştir. Kristal içerisinde piridin N atomları ve karboksilat O atomları bir paralelkenarın köşelerine yerleşirken, akua ligandı O atomları ve Ni(II) iyonu bir doğru oluşturacak şekilde koordine olmuşlardır. Pikolinat ligandları kristalin ekvatorial eksenlerine yerleşirken, akua ligandları ise aksiyel eksene yerleşmişlerdir. Ni(II) kompleksi için X-ışını kırınım yöntemi ile elde edilen bağ uzunlukları ve bağ açıları gibi kristal yapı parametreleri de Tablo 4.8'de verilmektedir. C6-O3 ve C6-O2 bağ uzunlukları sırasıyla 1,238(2) ve 1,276(2) Å olarak gözlenmiştir. Bu değerler, C6-O3 bağının çift bağ karakterli, C6-O2 bağının ise tek bağ karakterli olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bu değerler pikolinat ligandının O2 atomu üzerinden Ni(II) iyonuna koordine olduğunun da bir kanıtıdır. Karboksilat grubu C-O bağ uzunluğu değerleri [Ni(tren)(pic)]₂(ClO₄)₂ \cdot CH₃OH kompleksi için 1,246(4)/1,245(4) ve 1,265(3)/1,269(4) Å olarak rapor edilmiştir (Nie ve Dong, 2011). Sentezlenen Ni(II) kompleksinde, N1-Ni1, Ni1-O2 ve Ni1-O1 bağ uzunlukları sırasıyla 2,0641(14), 2,0463(11) ve 2,0882(12) Å olarak gözlenmişlerdir. Bu bağ uzunlukları göz önünde bulundurulduğunda, karboksilat grubunun koordinasyon yeteneğinin piridin ve akua ligandlarına göre daha üstün olduğu söylenebilir. Ni-N bağ uzunlukları [Ni(bbma)(pic)(H₂O)]ClO₄ \cdot CH₃OH kompleksi için 2,071(4) Å (Nie ve ark., 2010b), [Ni(ntb)(pic)]Cl \cdot CH₃OH \cdot 3H₂O kompleksi için 2,1147(15) Å (Nie ve ark., 2010a), Ni(pic)₂{CO(NH₂)₂]₂ \cdot 2[CO(NH₂)₂] \cdot H₂O kompleksi için ise 2,0531(18) Å (Wu ve ark., 2004) olarak rapor edilmiştir (ntb: tris(2-benzimidazolilmetil)amin; bbma:

bis(benzimidazol-2-ilmethyl)amin). Aynı kompleksler için Ni-O bağ uzunlukları ise sırasıyla 2,075(4), 2,0452(12) ve 2,0349(15) Å olarak rapor edilmiştir. Piridin halkasındaki C-C ve C-N bağ uzunlukları sırasıyla 1,379(3)-1,387(3) Å ve 1,334(2)-1,344(2) Å aralıklarında gözlenmişlerdir. O2-Ni1-O2#1, N1-Ni1-N1#1 ve O1-Ni1-O1#1 bağ açıları 180,00(7)°, 180,00(8)° ve 180,00(4)° olarak gözlenmiştir. N1-Ni1-O1 ve O2-Ni1-O1 bağ açıları 84,71(5)° ve 90,56(5)° olarak kaydedilmiş olup bu açı değerleri akua ligandlarının ekvatorial düzleme yaklaşık olarak dik konumda koordine olduklarını göstermektedir. [Ni(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için X-ışını kırınım çalışmalarından elde edilen geometrik parametreler literatürde rapor edilen benzer Ni(II)-pikolinat kompleksleri (Kirin ve ark., 2004; Wu ve ark., 2004; Ma ve ark., 2007; Ma ve ark., 2009; Nie ve ark., 2010a; Zheng ve ark., 2010; Nie ve Dong, 2011) ile uyum içerisindedirler.

Şekil 4.8’de, [Ni(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kristalinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşmeleri kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Hidrojen bağları, Ni(II) iyonuna koordine olan H₂O ligandları, serbest H₂O molekülleri ve pikolinat ligandının karboksil oksijenleri arasında oluşmuşlardır. Tablo 4.9’da hidrojen bağlarına ait bağ uzunlukları ve simetri kodları verilmiştir. Ni(II) kristalinde gözlenen en güçlü H bağı etkileşmesi, kristalde bulunan serbest H₂O molekülü ile karboksil grubu O atomu arasında gerçekleşen etkileşmedir [O4—H4O \cdots O3 (*D* \cdots *A* = 2,682 (2) Å)].

[Ni(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen minimum enerjili kararlı hal geometrisi Şekil 4.9’da verilmiştir. Ni(II) kompleksinin kararlı hal enerjisi -73119,2852 eV olarak hesaplanmıştır. Bağ uzunlukları ve bağ açıları için hesaplanan R² değerleri sırasıyla 0,955 ve 0,951 olarak bulunmuştur. R² değerlerinden anlaşılacağı gibi B3LYP metodu deneysel değerlere oldukça yakın sonuçlar vermektedir.

Tablo 4.7. [Ni(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksinin kristal parametreleri, veri toplama ve artım bilgileri

Deneysel Formül	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ NiO ₈
Formül Ağırlığı (g.mol ⁻¹)	374,98
Sıcaklık (K)	173(2)
Dalgaboyu (Å)	0,71073
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /n
a (Å)	9,6830(7)
b (Å)	5,1640(5)
c (Å)	14,4171(12)
α (°)	90
β (°)	90,092(4)
γ (°)	90
Kristal Boyutları (mm)	0,187 \times 0,319 \times 0,400
V (Å ³)	720,90(11)
Z	2
Yoğunluk (g/cm ³)	1,727
μ (mm ⁻¹)	1,392
F(000)	388
Veri Toplama θ Aralığı (°)	2,53 - 25,67
h/k/l	-6/11, -6/6, -16/17
Toplanan Yansımalar	4795
Bağımsız Yansımalar	1359 [R(int) = 0,0304]
Soğurma Düzeltmesi	Çoklu tarama
Veri/Sınırlama/Parametre	1359 / 6 / 118
Goof (S)	1,111
Son R indisleri [I>2 σ (I)]	R ₁ = 0,0224, wR ₂ = 0,0622
R indisleri (Bütün veri)	R ₁ = 0,0239, wR ₂ = 0,0630
En büyük pik ve boşluk (e.Å ⁻³)	0,261 ve -0,362

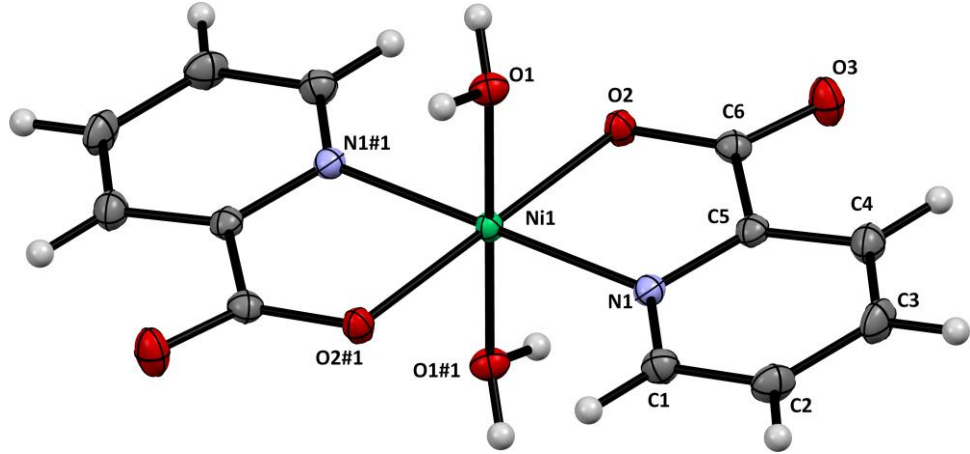
Tablo 4.8. $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için X-ışını kırınımı ve DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi ile elde edilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ	XRD	DFT//B3LYP	Bağ	XRD	DFT//B3LYP
Bağ Uzunlukları (Å)					
C1-N1	1,334(2)	1,336	C5-C6	1,508(2)	1,506
C1-C2	1,385(2)	1,393	C6-O3	1,238(2)	1,213
C2-C3	1,379(3)	1,392	C6-O2	1,276(2)	1,317
C3-C4	1,387(3)	1,395	N1-Ni1	2,0641(14)	1,937
C4-C5	1,380(2)	1,384	Ni1-O2	2,0463(11)	1,866
C5-N1	1,344(2)	1,346	Ni1-O1	2,0882(12)	2,159
R ²	0,955				
Bağ Açılı (°)					
N1-C1-C2	122,28(16)	120,20	C1-N1-C5	118,27(15)	121,15
C3-C2-C1	119,12(17)	119,40	C1-N1-Ni1	129,10(12)	126,84
C2-C3-C4	119,12(17)	119,49	C5-N1-Ni1	111,96(11)	111,97
C5-C4-C3	118,16(16)	118,16	O2-Ni1-N1	80,63(5)	84,59
N1-C5-C4	123,04(16)	121,60	O2-Ni1-O1	90,56(5)	85,57
N1-C5-C6	115,51(15)	113,32	N1-Ni1-O1	84,71(5)	87,92
C4-C5-C6	121,46(15)	125,07	C6-O2-Ni1	114,91(10)	114,87
O3-C6-O2	125,14(16)	123,64	O2-Ni1-O2#1	180,00(7)	180,00
O3-C6-C5	118,56(15)	123,43	N1-Ni1- N1#1	180,00(8)	179,99
O2-C6-C5	116,30(14)	112,90	O1-Ni1-O1#1	180,00(4)	179,98
R ²	0,991				

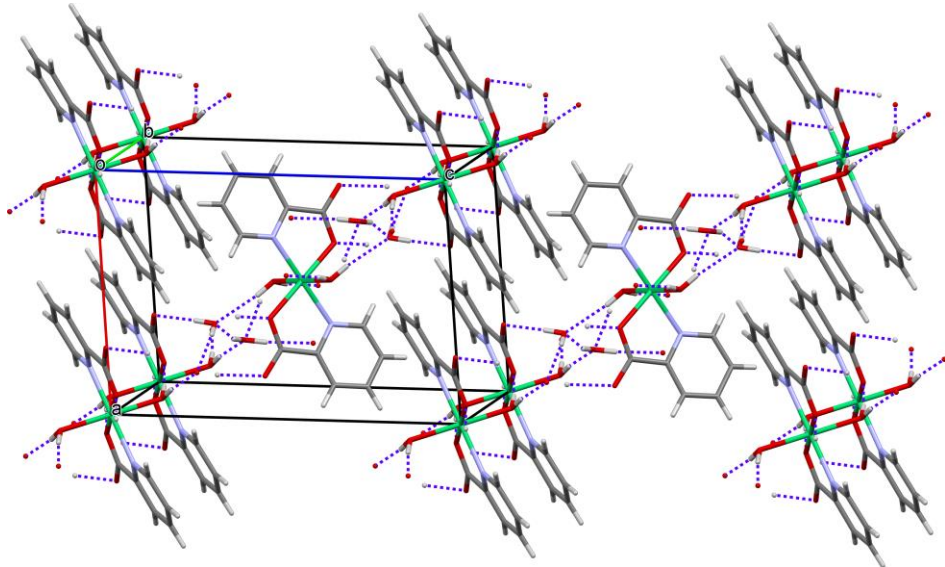
Tablo 4.9. $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde gözlenen hidrojen bağı etkileşimleri (Å, °)

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
C4—H4 ⁱ ···O3 ⁱ	0,95	2,49	3,425 (2)	169
O1—H1O ⁱⁱ ···O4 ⁱⁱ	0,80 (1)	1,99 (2)	2,7881 (19)	173 (2)
O1—H2O ⁱⁱⁱ ···O2 ⁱⁱⁱ	0,83 (2)	1,90 (2)	2,7242 (17)	172 (2)
O4—H3O ^{iv} ···O4 ^{iv}	0,82 (2)	2,10 (2)	2,8909 (16)	162 (2)
O4—H4O ^v ···O3 ^v	0,82 (2)	1,87 (2)	2,682 (2)	174 (2)

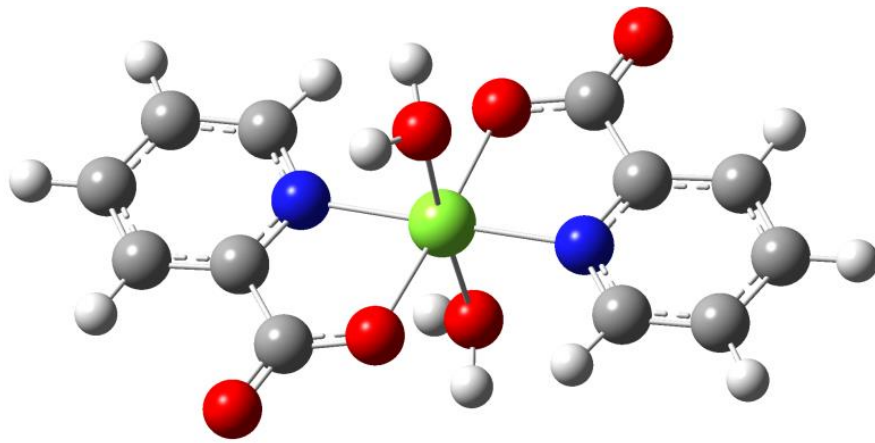
Simetri kodu: (i) $-x, -y+2, -z+1$; (ii) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; (iii) $-x+1, -y+2, -z+1$; (iv) $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$; (v) $x, y-1, z$.



Şekil 4.7. $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tek kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP III diyagramı. Simetri dönüşümleri eşdeğer atomu oluşturmak için kullanılmıştır; (#1) -x, -y, -z.



Şekil 4.8. $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri



Şekil 4.9. $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen geometrik yapı

4.1.4. [Mn(pic)₂(H₂O)₂] tek kristalinin yapı tayini

[Mn(pic)₂(H₂O)₂] kompleksi için kristal yapı parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 4.10'da verilmektedir. $a=11,7890(9)$ Å, $b=8,9574(8)$ Å, $c=14,4862(11)$ Å, $\beta=104,863(3)^\circ$ ve $Z=4$ kristal yapı parametrelerine sahip olan Mn(II) kompleksi $P2_1/n$ uzay grubunda ve monoklinik sistemde kristalleşmiştir. [Mn(pic)₂(H₂O)₂] kompleksi için %50 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP III diyagramı Şekil 4.10'da verilmiştir. [Mn(pic)₂(H₂O)₂] kompleksi için X-ışını kırınım yöntemi kullanılarak elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açıları gibi kristal yapı parametreleri ise Tablo 4.11'de verilmektedir. Şekil 4.10'dan görülebileceği gibi, pikolinat ligandları Mn(II) iyonuna elektron sağlayıcı O ve N atomları üzerinden ikişer dişli koordine olarak beş üyeli şelat halkaları oluşturmuşlardır. Bunun yanı sıra, Mn(II) merkez iyonuna iki adet H₂O molekülün de koordine olmasıyla bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresine sahip bir kristal yapı oluşturulmuştur. C1-O1, C1-O2, C7-O4 ve C7-O3 bağ uzunlukları sırasıyla 1,252(2), 1,255(2), 1,233(2) ve 1,271(2) Å olarak gözlenmiştir. Burada, C7-O3 bağ uzunluğunun C7-O4 bağ uzunluğundan daha uzun olması karboksil grubunun O3 atomu üzerinden Mn(II) iyonuna koordine olduğunun göstergesidir. Bu fark C1-O2 ve C1-O1 bağ uzunlukları arasında gözlenmemesinin sebebi O1, O3 ve O4 atomları kristal yapı içerisinde hidrojen bağı etkileşmelerine katılırken, O2 atomunun katılmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. [Mn(picoH)₂·2H₂O] (picoH: 3-hidroksipikolinat) kompleksinde (Sun ve ark., 2003), Mn-N bağ uzunlukları 2,249(2) ve 2,249(2) Å olarak, Mn-O_{pic} bağ uzunlukları 2,1667(17) ve 2,1667(17) Å olarak, Mn-O_{akua} bağ uzunlukları ise 2,181(2) Å olarak rapor edilmiştir. Huang ve arkadaşları (2004) tarafından bir dizi Mn(II)-pikolinat kompleksi sentezlenerek kristal yapıları rapor edilmiştir. Bu kristallerde Mn-N bağ uzunlukları 2,009(2)-2,277(2) Å aralığında, Mn-O_{pic} bağ uzunlukları 1,897(4)-2,342(2) Å aralığında ve Mn-O_{akua} bağ uzunlukları ise 2,175(3)-2,324(4) Å aralığında rapor edilmişlerdir. [Mn(pic)₂(H₂O)₂] kompleksi için Mn1-N1, Mn1-O2 ve Mn1-O3 bağ uzunlukları sırasıyla 2,2601(15), 2,1429(13) ve 2,1528(13) Å olarak gözlenmiştir. Bu değerlerin daha önce literatürde rapor edilen Mn(II)-pikolinat kompleksleri (Sun ve ark., 2003; Huang ve ark. 2004, Milios ve ark., 2004) ile uyumlu olduğu görülmektedir. Mn-N_{pic}

bağ uzunluklarının Mn-O_{pic} bağ uzunluklarından daha uzun olması, karboksilat grubunun koordinasyon yeteneğinin piridin halkasına göre daha iyi olduğunun bir göstergesidir. [Mn(pic)₂(H₂O)₂] kompleksi için piridin halkası C-C bağ uzunları 1,373(3) ve 1,383(3) Å aralığında iken C-N bağ uzunlukları 1,331(2) ve 1,345(2) Å aralığında kaydedilmiştir. [Mn(pic)₂(H₂O)₂] kompleksi için X-ışını kırınım yöntemi ile elde edilen yapısal parametreler literatürde daha önce rapor edilen benzer kompleksler (Heren ve ark., 2006a; Maurya ve ark., 2011; Yang ve ark., 2014) ile uyum içindedirler.

Tablo 4.11’de, N1-Mn1-N2 bağ açısı 94,78(5)° olarak gözlenmiştir ve buradan pikolinat ligandlarının birbirlerine göre neredeyse dik konumlarda koordine oldukları söylenebilir. O5-Mn1-N2, O3-Mn1-N1 ve O6-Mn1-O2 bağ açıları sırasıyla 163,25(6)°, 161,79(5)° ve 167,57(5)° olarak kaydedilmiştir. Mn(II) iyonunun dahil olduğu diğer koordinasyon açılarından bazıları (O6-Mn1-N1, O5-Mn1-O3, N1-Mn1-N2 ve O6-Mn1-O5) 84,35(5)° ile 95,11(5)° aralığında gözlenmiştir. Kristal yapı içerisinde pikolinat ligandları birbirlerine dik olacak şekilde Mn(II) iyonuna koordine olmuşlardır. Benzer şekilde akua ligandları da birbirlerine göre dik konumlara yerleşmişlerdir.

Şekil 4.11’de, [Mn(pic)₂(H₂O)₂] kristalinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Hidrojen bağları, Mn(II) iyonuna koordine olan H₂O molekülleri ve pikolinat ligandının karboksil oksijenleri arasında oluşmuşlardır. Tablo 4.12’de hidrojen bağlarına ait bağ uzunlukları ve simetri kodları verilmiştir.

[Mn(pic)₂(H₂O)₂] kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen kararlı hal geometrisi Şekil 4.12’de verilmektedir. Aynı metod kullanılarak elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açıları Tablo 4.11’de deneysel karşılıkları ile birlikte sunulmuştur. Mn(II) kompleksinin kararlı durum enerjisi -59233,3857 eV olarak bulunmuştur. X-ışını kırınımı ve B3LYP yöntemlerinden elde edilen bağ uzunlukları ve bağ açıları için R² değerleri 0,970 ve 0,930 olarak bulunmuştur.

Tablo 4.10. $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

Deneyisel Formül	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{MnN}_2\text{O}_6$
Formül Ağırlığı ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	335,18
Sıcaklık (K)	120(2)
Dalgaboyu (Å)	0,71073
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1/n$
a (Å)	11,7890(9)
b (Å)	8,9574(8)
c (Å)	14,4862(11)
α ($^\circ$)	90
β ($^\circ$)	104,863(3)
γ ($^\circ$)	90
Kristal Boyutları (mm)	$0,192 \times 0,237 \times 0,380$
V (Å^3)	1478,5(2)
Z	4
Yoğunluk (g/cm^3)	1,506
μ (mm^{-1})	0,920
F(000)	684
Veri Toplama θ Aralığı ($^\circ$)	1,99 - 27,10
h/k/l	-13/15, -11/8, -18/18
Toplanan Yansımalar	12932
Bağımsız Yansımalar	3263 [R(int) = 0,0446]
Soğurma Düzeltmesi	Çoklu tarama
Veri/Sınırlama/Parametre	3263 / 6 / 202
Goof (S)	1,041
Son R indisleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0307$, $wR_2 = 0,0692$
R indisleri (Bütün veri)	$R_1 = 0,0402$, $wR_2 = 0,0733$
En büyük pik ve boşluk ($e\cdot\text{Å}^{-3}$)	0,312 ve -0,258

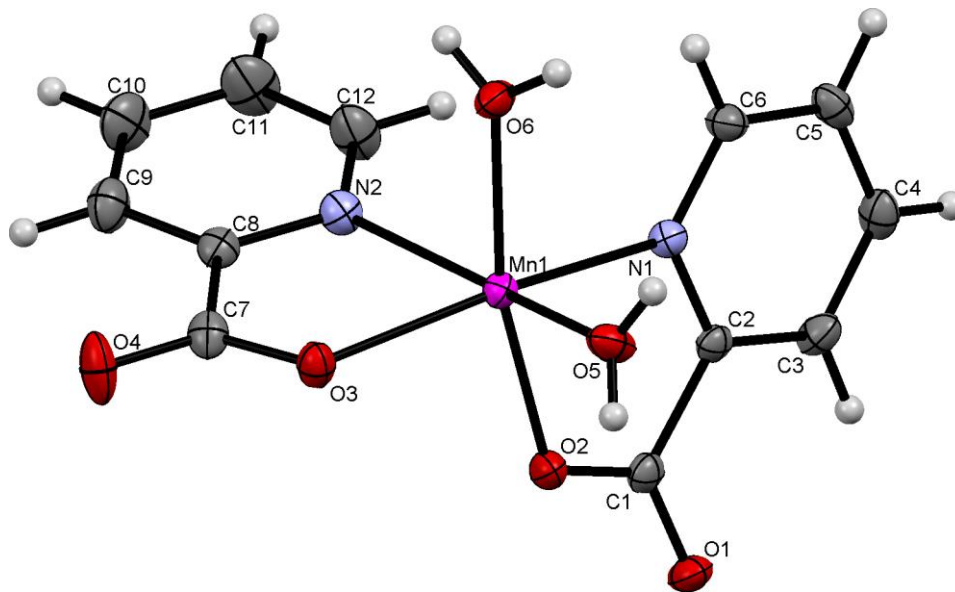
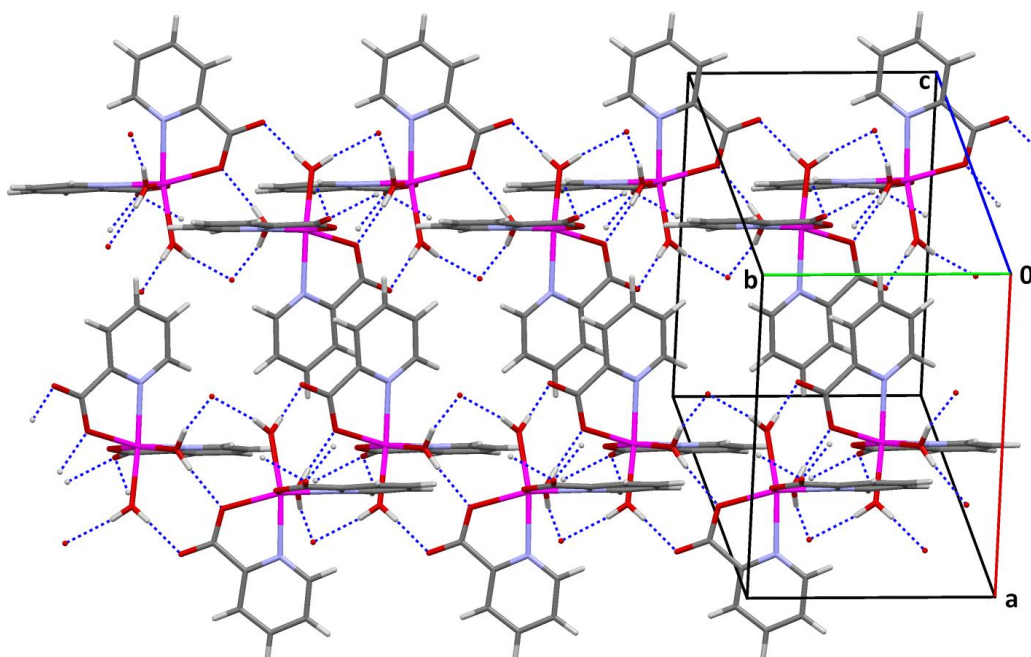
Tablo 4.11. [Mn(pic)₂(H₂O)₂] kompleksi için X-ışını kırınımı ve DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi ile elde edilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

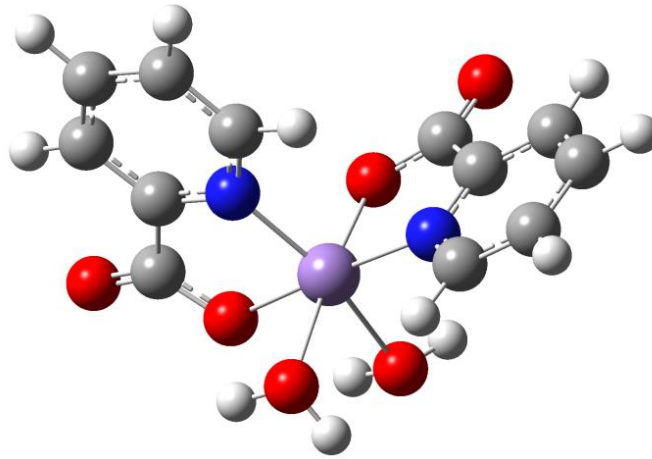
Bağ	XRD	DFT//B3LYP	Bağ	XRD	DFT//B3LYP
Bağ Uzunlukları (Å)					
C1-O1	1,252(2)	1,223	C8-N2	1,343(2)	1,354
C1-O2	1,255(2)	1,293	C8-C9	1,382(2)	1,389
C1-C2	1,516(2)	1,523	C9-C10	1,381(3)	1,391
C2-N1	1,345(2)	1,355	C10-C11	1,373(3)	1,393
C2-C3	1,381(2)	1,390	C11-C12	1,381(3)	1,389
C3-C4	1,378(3)	1,391	C12-N2	1,331(2)	1,344
C4-C5	1,381(3)	1,395	Mn1-O6	2,1389(13)	2,133
C5-C6	1,383(3)	1,388	Mn1-O2	2,1429(13)	1,974
C6-N1	1,340(2)	1,349	Mn1-O5	2,1526(12)	2,144
C7-O4	1,233(2)	1,218	Mn1-O3	2,1528(13)	1,979
C7-O3	1,271(2)	1,305	Mn1-N1	2,2601(15)	2,015
C7-C8	1,511(2)	1,519	Mn1-N2	2,2772(15)	2,007
R ²	0,970				
Bağ Açıları (°)					
O1-C1-O2	125,01(17)	127,73	O2-Mn1-O5	92,71(5)	88,31
O1-C1-C2	117,57(16)	119,56	O6-Mn1-O3	98,93(5)	81,68
O2-C1-C2	117,42(16)	112,72	O2-Mn1-O3	93,35(5)	98,70
N1-C2-C3	122,19(17)	122,21	O5-Mn1-O3	95,11(5)	80,63
N1-C2-C1	115,49(15)	114,96	O6-Mn1-N1	93,69(5)	98,09
C3-C2-C1	122,31(16)	122,84	O2-Mn1-N1	74,82(5)	81,16
C4-C3-C2	119,06(18)	119,17	O5-Mn1-N1	99,17(5)	96,07
C3-C4-C5	119,24(17)	118,65	O3-Mn1-N1	161,79(5)	176,76
C4-C5-C6	118,58(18)	119,14	O6-Mn1-N2	85,55(5)	96,43
N1-C6-C5	122,68(17)	122,38	O2-Mn1-N2	99,89(5)	90,03
O4-C7-O3	125,46(17)	127,03	O5-Mn1-N2	163,25(6)	161,54
O4-C7-C8	118,66(16)	120,69	O3-Mn1-N2	73,32(5)	81,40
O3-C7-C8	115,87(16)	112,24	N1-Mn1-N2	94,78(5)	101,83
N2-C8-C9	122,48(17)	122,24	C6-N1-C2	118,26(15)	118,45
N2-C8-C7	115,60(15)	115,67	C6-N1-Mn1	128,84(12)	128,59
C9-C8-C7	121,89(17)	122,08	C2-N1-Mn1	112,85(11)	112,96
C10-C9-C8	118,74(19)	119,08	C12-N2-C8	117,99(16)	118,48
C11-C10-C9	118,98(18)	118,70	C12-N2-Mn1	127,78(13)	128,93
C10-C11-C12	119,0(2)	116,06	C8-N2-Mn1	114,09(11)	112,32
N2-C12-C11	122,8(2)	122,45	C1-O2-Mn1	119,07(12)	118,12
O6-Mn1-O2	167,57(5)	173,52	C7-O3-Mn1	121,07(11)	117,13
O6-Mn1-O5	84,35(5)	85,39	R ²	0,930	

Tablo 4.12. $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinde gözlenen hidrojen bağı etkileşmeleri (Å, °)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$\text{O5}-\text{H1O}\cdots\text{O4}^{\text{i}}$	0,839(14)	1,853(15)	2,6903(19)	176,(2)
$\text{O5}-\text{H2O}\cdots\text{O1}^{\text{ii}}$	0,823(14)	1,890(15)	2,7001(18)	168,(2)
$\text{O6}-\text{H3O}\cdots\text{O1}^{\text{iii}}$	0,809(14)	1,917(16)	2,7122(18)	167,(2)
$\text{O6}-\text{H4O}\cdots\text{O3}^{\text{i}}$	0,814(15)	1,853(15)	2,6652(17)	175,(2)

Simetri kodu: (i) $-x+3/2, -y-1/2, -z+1/2$; (ii) $-x+2, -y+1, -z+1$; (iii) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$

Şekil 4.10. $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tek kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoidlerle çizilmiş ORTEP III diyagramıŞekil 4.11. $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşmeleri



Şekil 4.12. [Mn(pic)₂(H₂O)₂] kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen geometrik yapı

4.1.5. [Cu(pic)₂]₂•2H₂O kompleksinin yapı tayini

[Cu(pic)₂]₂•2H₂O kompleksi için kaydedilen kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 4.13'de verilmektedir. $a=5,1314(3)$ Å, $b=7,6316(4)$ Å, $c=9,2208(5)$ Å, $\alpha=74,878(3)^\circ$, $\beta=90,092(4)^\circ$, $\gamma=71,366(3)^\circ$ ve $Z=2$ kristal yapı parametrelerine sahip olan Cu(II) kompleksi *P-1* uzay grubunda ve triklirik sistemde kristalleşmiştir. Pikolinat ligandları karboksilat O atomları ve piridin N atomları üzerinden Cu(II) iyonuna ikişer dişli koordine olmuşlardır. [Cu(pic)₂]₂•2H₂O kompleksinde, komşu Cu(II) iyonları köprü ligandı olarak hareket eden karboksil grupları ile birbirlerine bağlanmış ve bu sayede bir boyutlu polimerik zincir şeklinde bir kristal yapı oluşturulmuştur. [Cu(pic)₂]₂•2H₂O kompleksi için %50 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP III diyagramı Şekil 4.13'de verilmektedir. Ekvatorial düzlem şelat halkalarında bulunan O ve N atomları tarafından işgal edilirken, aksiyel düzlem komşu Cu(II) atomlarını birbirine bağlayan karboksil O atomları tarafından işgal edilmiştir. [Cu(pic)₂]₂•2H₂O kompleksi için gözlenen bağ uzunlukları ve bağ açılıarı Tablo 4.14'de verilmiştir. Ekvatorial düzlemdeki Cu1-N1 (1,9594(18) Å) ve aksiyel düzlemdeki Cu1-O2 (1,9416(16) Å) bağ uzunlukları daha önce rapor edilen kare-düzlem geometrili Cu(II) kristaller (Masuda ve ark., 1989; Melník ve ark., 1997; Bluhm ve ark., 2003) ile uyum içindedir. Bağ uzunlukları incelendiğinde karboksil grubunun koordinasyon yeteneğinin piridin halkasından daha üstün olduğu görülmektedir. Żurowska ve arkadaşları (2007a) tarafından sentezlenerek kristal

yapısı rapor edilen $[\text{Cu}(\text{2-pca})_2]_n$ kompleksi için Cu-O_{pic} bağ uzunlukları 1,236(4) ve 1,302(5) Å olarak gözlenmiştir (pca: piridin-2-karboksilat). Wang ve arkadaşları (2012) tek çekirdekli $\text{Cu}(\text{PC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PC: piridin-2-karboksilat) kompleksi için Cu-N ve Cu-O bağ uzunluklarını 1,960(2) ve 1,941(2) Å olarak rapor etmişlerdir. $[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için, C1-O1 ve C1-O2 bağ uzunlukları sırasıyla 1,228(3) ve 1,278(3) Å olarak gözlenmiştir ve bu değerler literatürde sentezlenen benzer kompleksler (Sun ve ark., 2003; Girginova ve ark., 2005; Heren ve ark., 2006c) ile uyum içindedirler. Piridin halkası C-C bağ uzunlukları 1,368(4)-1,387(4) Å aralığında, C-N bağ uzunlukları ise 1,337(3)-1,342(3) Å aralığında gözlenmiştir.

Luo ve arkadaşları (2002) zincir yapıdaki $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksini sentezleyerek, N-Cu-N bağ açısını $180,0(2)^\circ$, O-Cu-N bağ açısını $83,78(15)^\circ$ olarak rapor etmişlerdir. $[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalinde O2-Cu1-O2#1 ve N1-Cu1-N1#1 bağ açıları düzlemsel olarak gözlenirken, O2-Cu1-N1 bağ açısı ise $83,65(7)^\circ$ olarak gözlenmiştir. Piridin halkası bağ açıları $122,2(2)$ - $118,2(2)^\circ$ aralığında gözlenirken, O1-C1-O2 bağ açısı $124,8(2)^\circ$ olarak gözlenmiştir.

Şekil 4.14'de, $[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşmeleri kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Hidrojen bağları, serbest H_2O molekülleri ve pikolinat ligandının karboksil oksijenleri arasında oluşmuşlardır. Tablo 4.15'de hidrojen bağlarına ait bağ uzunlukları ve simetri kodları verilmiştir. $[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalinde, C3—H3 \cdots O1 ve C6—H6 \cdots O2 olmak üzere iki adet zayıf hidrojen bağı gözlenmiştir. Buna ek olarak, Cu(II) kristalinde serbest olarak bulunan H_2O molekülü ile karboksilat grubu O atomu arasında O3—H1W \cdots O1 kuvvetli hidrojen bağı etkileşmesi oluşmuştur.

$[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen kararlı hal geometrisi Şekil 4.15'de verilmektedir. Cu(II) kompleksi için B3LYP metodu ile elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açıları Tablo 4.14'de deneysel karşılıkları ile birlikte sunulmuştur. Cu(II) kompleksinin kararlı durum enerjisi -59233,3857 eV olarak bulunmuştur. X-ışını kırınımı ve B3LYP yöntemlerinden elde edilen bağ uzunlukları ve bağ açıları için R^2 değerleri 0,996 ve

0,999 olarak bulunmuştur. Elde edilen R^2 değerleri göz önünde bulundurulduğunda hibrit DFT fonksiyoneli olan B3LYP metodu, Cu(II) kompleksi için deneysel değerlere oldukça yakın sonuçlar vermiştir.

Tablo 4.13. [Cu(pic)₂] \cdot 2H₂O kompleksinin kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

Deneysel Formül	C ₁₂ H ₁₂ CuN ₂ O ₆
Formül Ağırlığı (g.mol ⁻¹)	343,78
Sıcaklık (K)	300(2)
Dalgaboyu (Å)	0,71073
Kristal Sistemi	triclinic
Uzay Grubu	<i>P</i> -1
a (Å)	5,1314(3)
b (Å)	7,6316(4)
c (Å)	9,2208(5)
α (°)	74,878(3)
β (°)	84,339(3)
γ (°)	71,366(3)
Kristal Boyutları (mm)	0,138 \times 0,196 \times 0,230
V (Å ³)	330,27(3)
Z	1
Yoğunluk (g/cm ³)	1,728
μ (mm ⁻¹)	1,683
F(000)	175
Veri Toplama θ Aralığı (°)	3,23 - 25,68
h/k/l	-6/6, -9/9, -11/11
Toplanan Yansımalar	4556
Bağımsız Yansımalar	1240 [R(int) = 0,0338]
Soğurma Düzeltmesi	Çoklu tarama
Veri/Sınırlama/Parametre	1240 / 3 / 103
Goof (S)	1,086
Son R indisleri [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0309, wR2 = 0,0806
R indisleri (Bütün veri)	R1 = 0,0317, wR2 = 0,0811
En büyük pik ve boşluk (e.Å ⁻³)	0,905 ve -0,320

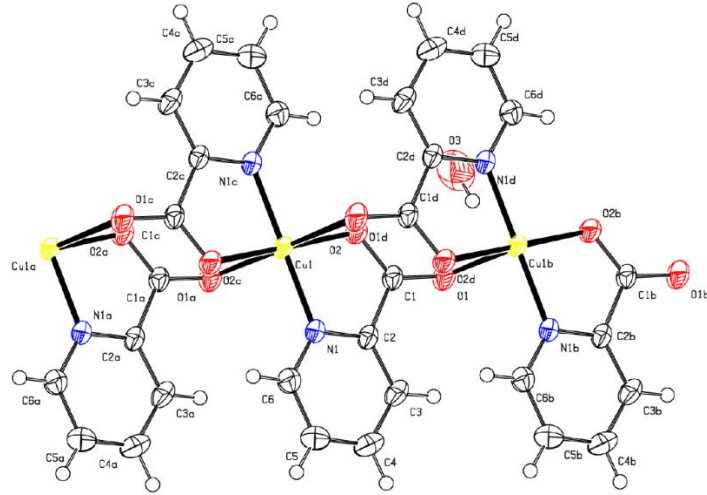
Tablo 4.14. [Cu(pic)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için X-ışını kırınımı ve DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi ile elde edilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ	XRD	DFT//B3LYP	Bağ	XRD	DFT//B3LYP
Bağ Uzunlukları (Å)					
C1-O1	1,228(3)	1,218	C4-C5	1,368(4)	1,392
C1-O2	1,278(3)	1,304	C5-C6	1,382(4)	1,392
C1-C2	1,509(3)	1,516	C6-N1	1,342(3)	1,342
C2-N1	1,337(3)	1,347	Cu1-O2	1,9416(16)	1,942
C2-C3	1,378(3)	1,386	Cu1-N1	1,9594(18)	2,015
C3-C4	1,387(4)	1,393	R ²	0,996	
Bağ Açıkları (°)					
O1-C1-O2	124,8(2)	125,45	N1-C6-C5	120,9(2)	120,98
O1-C1-C2	120,19(19)	120,71	O2-Cu1-N1	83,65(7)	82,95
O2-C1-C2	114,96(18)	113,85	C2-N1-C6	119,60(19)	120,02
N1-C2-C3	122,2(2)	121,99	C2-N1-Cu1	112,21(15)	111,40
N1-C2-C1	114,10(17)	115,40	C6-N1-Cu1	128,09(16)	128,58
C3-C2-C1	123,7(2)	122,61	C1-O2-Cu1	114,50(14)	116,40
C2-C3-C4	118,2(2)	118,46	O2-Cu1-O2#1	180,0	180,00
C5-C4-C3	119,5(2)	119,19	N1-Cu1-N1#1	180,0	179,99
C4-C5-C6	119,6(2)	119,35	R ²	0,999	

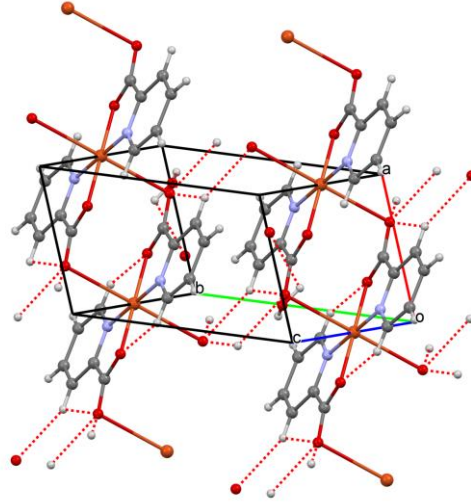
Tablo 4.15. [Cu(pic)₂] \cdot 2H₂O kompleksinde gözlenen hidrojen bağı etkileşmeleri (Å, °)

<i>D</i> —H \cdots <i>A</i>	<i>D</i> —H	H \cdots <i>A</i>	<i>D</i> \cdots <i>A</i>	<i>D</i> —H \cdots <i>A</i>
C3—H3 \cdots O1 ⁱⁱ	0,93	2,41	3,226(3)	146,5
C6—H6 \cdots O2 ⁱ	0,93	2,65	3,128(3)	112,5
O3—H1W \cdots O1	0,795(19)	2,34(5)	2,924(3)	132,0(5)

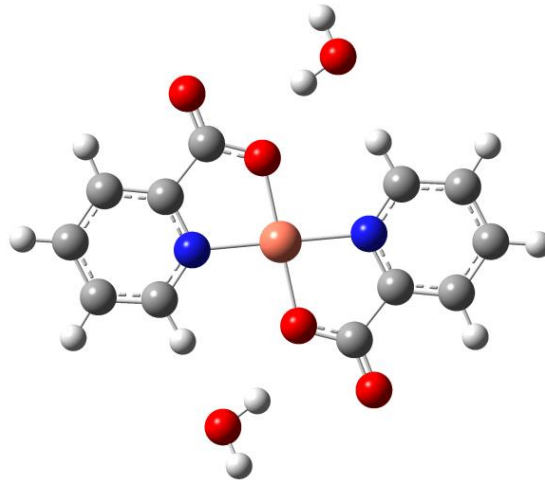
Simetri kodu: (i) $-x, -y+2, -z+1$; (ii) $-x+2, -y+1, -z+1$.



Şekil 4.13. $[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tek kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP III diyagramı



Şekil 4.14. $[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri



Şekil 4.15. $[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen geometrik yapı

4.1.6. [Cu(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksinin yapı tayini

[Cu(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksi için kristal yapı parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 4.16'da verilmektedir. a=17,792(2) Å, b=17,190(2) Å, c=16,128(2) Å, β=118,387(7) ve Z=4 kristal yapı parametrelerine sahip olan Cu(II) kompleksi C12/c1 uzay grubunda ve monoklinik sistemde kristalleşmiştir. [Cu(pic)₂(phen)]•2H₂O kompleksi için %50 olasılıklı elipsoidlerle çizilmiş bir ORTEP III diyagramı Şekil 4.16'da verilmiştir. [Cu(pic)₂(phen)]•2H₂O kompleksi için bağ uzunluğu ve bağ açıları gibi kristal yapı parametreleri ise Tablo 4.17'de verilmektedir. Şekil 4.16'dan görülebileceği gibi, pikolinat ligandları elektron sağlayıcı N ve O atomları üzerinden Cu(II) iyonuna ikişer dişli koordine olarak beş üyeli şelat halkaları oluşturmuşlardır. Bunun yanı sıra, fenantrolin ligandının N atomları üzerinden iki dişli koordine olmasıyla bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresine sahip bir kristal yapı oluşturulmuştur.

Zhang ve arkadaşları (2005) [Cu(PCA)₂(H₂O)₂] kompleksini sentezleyerek kristal yapısını rapor etmişlerdir (PCA: piridin-2-karboksilat). Bu kristalde C-O bağ uzunlukları 1,230(4) ve 1,282(4) Å olarak gözlenmiştir. [Cu(pic)₂(phen)]•H₂O kristalinde tek bağ karakterli olan C13-O1 ve C19-O4 bağ uzunlukları 1,259(6) ve 1,247(5) Å olarak, çift bağ karakterli C13-O2 ve C19-O3 bağ uzunlukları ise 1,240(6) ve 1,234(6) Å olarak gözlenmiştir. C-O bağ uzunlukları arasında gözlenen bu fark pikolinat ligandlarının O1 ve O4 atomları üzerinden Cu(II) iyonuna koordine olduğunun göstergesidir. Literatürde daha önce sentezlenen benzer Cu(II) kompleksleri için pikolinat C-N bağ uzunlukları 1,327(4)-1,349(4) Å (Zhang ve ark., 2005) ve 1,320(7)-1,343(6) Å (Luo ve ark., 2005) aralığında rapor edilirken, fenantrolin ligandına ait C-N bağ uzunlukları 1,31(2)-1,39(2) Å (Perez ve ark., 2007) aralığında rapor edilmiştir. [Cu(pic)₂(phen)]•H₂O kristalinde, pikolinat ligandı C-N bağ uzunlukları 1,331(6)-1,349(6) Å aralığında gözlenirken, fenantrolin C-N bağ uzunlukları ise 1,325(7)-1,367(6) Å aralığında gözlenmiştir. [Zn(3-Me-pic)₂(phen)]•5H₂O (3-Me-pic: 3-Metilpiridin-2-pikolinat) kompleksi için Zn-N_{phen} bağ uzunlukları 2,157(3) ve 2,178(3) Å, Zn-O_{pic} bağ uzunlukları 2,058(2) ve 2,102(2) Å ve Zn-N_{pic} bağ uzunlukları 2,133(3) ve 2,136(3) Å olarak rapor edilmiştir.

(Seng ve ark., 2010). $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristalinde, Cu1-N2, Cu1-N1, Cu1-N3 ve Cu1-N4 bağ uzunlukları sırasıyla 2,017(4), 2,020(3), 2,024(4) ve 2,044(4) Å olarak gözlenmiştir. Cu1-N_{pic} bağ uzunluklarının Cu1-N_{phen} bağ uzunluklarında daha kısa olması piridin halkası üzerindeki π elektronların N atomu etrafında yoğunlaşmasından kaynaklanmaktadır. Karboksil O atomları ve Cu(II) iyonu arasındaki bağ uzunlukları (Cu1-O1 ve Cu1-O4) sırasıyla 2,239(4) ve 2,268(3) Å olarak gözlenmiştir. Aksiyel eksendeki Cu1-O1 ve Cu1-O4 bağ uzunluklarının ekvatorial eksendeki C-N ve C-O bağ uzunluklarından daha büyük olması Jahn-Teller etkisi ile kolayca açıklanabilmektedir (Yan ve Zheng, 2010).

$[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristali için kaydedilen N1-Cu1-N3, N2-Cu1-N4 ve O1-Cu1-O4 bağ açıları sırasıyla 164,35(16)°, 166,63(16)° ve 170,43(13)° olarak gözlenmiştir. N2-Cu1-N1, N4-Cu1-O1 ve N3-Cu1-O4 bağ açıları ise 92,00(15)°, 90,05(15)° ve 89,06(14)° olarak gözlenmiştir. Bu değerler incelendiğinde, $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde pikolinat ve fenantrolin ligandlarının birbirlerine göre dik konumlarda koordine oldukları görülmektedir.

Şekil 4.17'de, $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşmeleri kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Kristal içerisinde zayıf (C—H \cdots O) ve kuvvetli (O—H \cdots O) olmak üzere iki tür hidrojen bağı gözlenmiştir. Hidrojen bağları serbest H₂O molekülleri, pikolinat ligandının karboksil oksijenleri ve piridin halkası C atomları arasında oluşmuşlardır. Tablo 4.18'de hidrojen bağlarına ait bağ uzunlukları ve simetri kodları verilmiştir.

$[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin B3LYP//6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi ile elde edilen taban durumu enerji seviyesindeki kararlı hal geometrisi Şekil 4.18'de sunulurken, elde edilen teorik bağ uzunluğu ve bağ açıları, X-ışını kırınım yöntemi ile elde edilen deneysel karşılıkları ile birlikte Tablo 4.17'de verilmektedir. $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin taban durumundaki toplan enerjisi -86030,9791 eV olarak bulunmuştur. Bağ uzunlukları ve bağ açıları için hesaplanan R² değerleri sırasıyla 0,863 ve 0,959 olarak bulunmuştur.

Tablo 4.16. [Cu(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksinin kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

Deneysel Formül	C ₄₈ H ₃₆ Cu ₂ N ₈ O ₁₀
Formül Ağırlığı (g.mol ⁻¹)	1027,93
Sıcaklık (K)	173(2)
Dalgaboyu (Å)	0,71073
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay Grubu	C12/c1
a (Å)	17,792(2)
b (Å)	17,190(2)
c (Å)	16,128(2)
α(°)	90
β(°)	118,387(7)
γ(°)	90
Kristal Boyutları (mm)	0,233 × 0,162 × 0,135
V (Å ³)	4339,5(10)
Z	4
Yoğunluk (g/cm ³)	1,573
μ (mm ⁻¹)	1,055
F(000)	2104
Veri Toplama θ Aralığı (°)	3,30 - 25,68
h/k/l	-13/21, -13/20, -19/15
Toplanan Yansımalar	11698
Bağımsız Yansımalar	4106 [R(int) = 0,0552]
Soğurma Düzeltmesi	Çoklu tarama
Veri/Sınırlama/Parametre	1359 / 6 / 118
Goof (S)	1,042
Son R indisleri [I>2σ(I)]	R ₁ = 0,0609, wR ₂ = 0,1337
R indisleri (Bütün veri)	R ₁ = 0,0993, wR ₂ = 0,1494
En büyük pik ve boşluk (e.Å ⁻³)	0,847 ve -0,748

Fablo 4.17. [Cu(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksi için X-ışını kırınımı ve B3LYP//6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi ile elde edilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ	XRD	DFT//B3LYP	Bağ	XRD	DFT//B3LYP
Bağ Uzunlukları (Å)					
C1-N4	1,326(6)	1,324	C14-C15	1,370(7)	1,393
C1-C2	1,390(8)	1,404	C15-C16	1,403(7)	1,393
C2-C3	1,359(8)	1,376	C16-C17	1,381(8)	1,393
C3-C4	1,398(9)	1,410	C17-C18	1,354(8)	1,391
C4-C11	1,397(8)	1,418	C18-N2	1,349(6)	1,337
C4-C5	1,447(8)	1,434	C19-O3	1,234(6)	1,225
C5-C6	1,342(10)	1,358	C19-O4	1,247(5)	1,290
C6-C7	1,414(10)	1,433	C19-C20	1,520(6)	1,532
C7-C8	1,406(10)	1,410	C20-N1	1,341(6)	1,340
C7-C12	1,407(6)	1,418	C20-C21	1,383(6)	1,395
C8-C9	1,354(10)	1,377	C21-C22	1,373(7)	1,390
C9-C10	1,388(8)	1,407	C22-C23	1,379(7)	1,394
C10-N3	1,325(7)	1,320	C23-C24	1,361(6)	1,391
C11-N4	1,367(6)	1,355	C24-N1	1,331(6)	1,338
C11-C12	1,421(7)	1,450	Cu1-N2	2,017(4)	2,075
C12-N3	1,352(7)	1,348	Cu1-N1	2,020(3)	2,342
C13-O2	1,240(6)	1,232	Cu1-N3	2,024(4)	2,153
C13-O1	1,259(6)	1,282	Cu1-N4	2,044(4)	2,466
C13-C14	1,538(7)	1,529	Cu1-O1	2,239(4)	1,962
C14-N2	1,340(6)	1,344	Cu1-O4	2,268(3)	1,971
R ²	0,863				
Bağ Açılıları (°)					
N4-C1-C2	123,4(5)	123,12	C21-C20-C19	122,6(4)	123,68
C3-C2-C1	119,0(6)	118,70	C22-C21-C20	119,4(4)	118,34
C2-C3-C4	120,1(6)	119,55	C21-C22-C23	119,1(4)	119,60
C11-C4-C3	117,2(5)	117,78	C24-C23-C22	118,7(4)	118,69
C11-C4-C5	117,4(6)	119,87	N1-C24-C23	122,8(4)	121,47
C3-C4-C5	125,4(6)	122,34	N2-Cu1-N1	92,00(15)	98,63
C6-C5-C4	121,6(6)	121,03	N2-Cu1-N3	95,51(17)	96,50
C5-C6-C7	121,7(6)	120,84	N1-Cu1-N3	164,35(16)	162,48
C8-C7-C12	116,9(6)	119,93	N2-Cu1-N4	166,63(16)	163,69
C8-C7-C6	124,6(6)	122,73	N1-Cu1-N4	94,42(15)	93,94
C12-C7-C6	118,4(6)	117,35	N3-Cu1-N4	81,22(17)	72,70
C9-C8-C7	119,3(6)	119,52	N2-Cu1-O1	77,49(15)	77,38
C8-C9-C10	120,6(7)	118,60	N1-Cu1-O1	97,24(13)	98,02

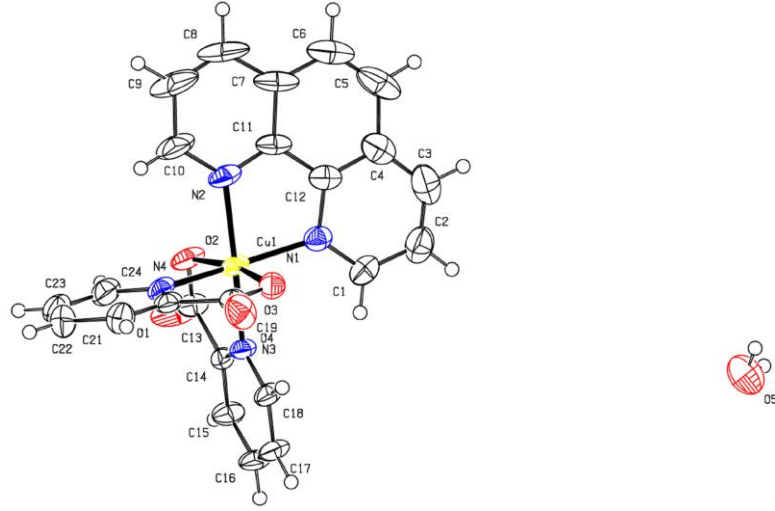
Tablo 4.17. (Devam)

Bağ	XRD	DFT//B3LYP	Bağ	XRD	DFT//B3LYP
Bağ Açılımları (°)					
N3-C10-C9	121,7(7)	123,25	N3-Cu1-O1	97,79(14)	95,98
N4-C11-C4	122,9(5)	121,74	N4-Cu1-O1	90,05(15)	91,02
N4-C11-C12	116,3(5)	119,17	N2-Cu1-O4	95,26(15)	95,09
C4-C11-C12	120,8(5)	119,09	N1-Cu1-O4	76,57(13)	77,38
N3-C12-C7	122,6(5)	122,45	N3-Cu1-O4	89,06(14)	89,44
N3-C12-C11	117,3(4)	118,32	N4-Cu1-O4	97,64(15)	94,11
C7-C12-C11	120,1(5)	119,23	O1-Cu1-O4	170,43(13)	173,45
O2-C13-O1	126,5(5)	126,06	C24-N1-C20	119,1(4)	119,24
O2-C13-C14	117,9(5)	118,08	C24-N1-Cu1	123,3(3)	133,40
O1-C13-C14	115,6(5)	115,86	C20-N1-Cu1	117,5(3)	107,17
N2-C14-C15	121,7(5)	122,04	C14-N2-C18	118,3(5)	120,33
N2-C14-C13	116,0(5)	117,14	C14-N2-Cu1	117,5(3)	111,86
C15-C14-C13	122,3(5)	120,81	C18-N2-Cu1	124,2(4)	127,80
C14-C15-C16	119,6(6)	118,70	C10-N3-C12	118,8(5)	118,83
C17-C16-C15	117,9(6)	119,10	C10-N3-Cu1	128,2(4)	131,16
C18-C17-C16	119,2(5)	118,48	C12-N3-Cu1	112,9(3)	109,96
N2-C18-C17	123,2(6)	122,43	C1-N4-C11	117,4(5)	119,11
O3-C19-O4	126,4(5)	125,79	C1-N4-Cu1	130,4(4)	121,09
O3-C19-C20	117,8(4)	119,58	C11-N4-Cu1	112,2(3)	119,81
O4-C19-C20	115,8(4)	114,63	C13-O1-Cu1	113,4(3)	117,85
N1-C20-C21	120,9(4)	121,58	C19-O4-Cu1	113,1(3)	122,40
N1-C20-C19	116,5(4)	114,75	R ²	0,959	

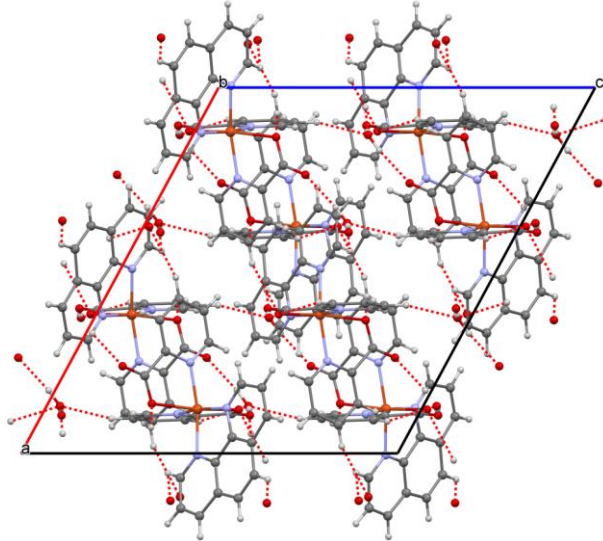
Tablo 4.18. [Cu(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksinde gözlenen hidrojen bağı etkileşimleri (Å, °)

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
C10—H10...O5 ⁱ	0,95	2,49	3,135 (8)	125
C5—H5...O2 ^{vi}	0,95	2,52	3,304(8)	140
C16—H16...O3 ^{vi}	0,95	2,49	3,400(6)	160
C18—H18...O3	0,95	2,6	3,232 (5)	124
C21—H21...O5 ⁱⁱ	0,95	2,63	3,511 (8)	155
C23—H23...O5 ⁱⁱⁱ	0,95	2,29	3,193 (7)	160
C24—H24...O2	0,95	2,56	3,192 (7)	124
O5—H2W...O4 ^{iv}	0,85 (2)	1,95 (2)	2,799 (6)	178 (7)
O5—H1W...O1 ^v	0,83 (2)	1,92 (2)	2,748 (6)	173 (8)

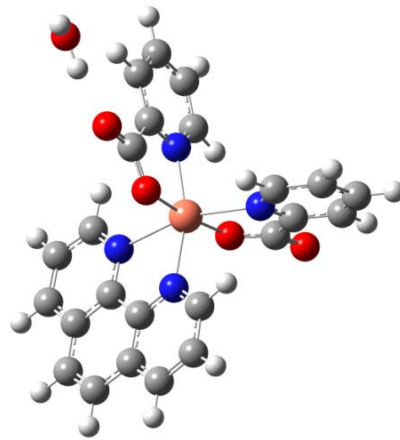
Simetri kodu: (i) $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; (ii) $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$; (iii) $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$; (iv) $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; (v) $x, y, z+1$; (vi) $-x+1, -y+1, -z+1$; (vii) $x-1/2, 3/2-y, z-1/2$



Şekil 4.16. $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ tek kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP III diyagramı



Şekil 4.17. $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri



Şekil 4.18. $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için B3LYP//6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen geometrik yapı

4.1.7. [Mn(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksinin yapı tayini

[Mn(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksi için kristal yapı parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 4.19'da verilmektedir. a=16,2013(6) Å, b=7,9362(3) Å, c=18,6297(8) Å, β=111,124(3) ve Z=4 kristal yapı parametrelerine sahip olan Mn(II) kompleksi P121/c1 uzay grubunda ve monoklinik sistemde kristalleşmiştir. [Mn(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksi için %50 olasılıklı elipsoidlerle çizilmiş bir ORTEP III diyagramı Şekil 4.19'da verilmiştir. [Mn(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksi için X-ışını kırınım yönteminden elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açıları gibi kristal yapı parametreleri ise Tablo 4.20'de verilmektedir. Şekil 4.19'dan görülebileceği gibi, pikolinat ligandları Mn(II) iyonuna N ve O atomları üzerinden ikişer dişli koordine olarak beş üyeli şelat halkaları oluşturmuşlardır. Bunun yanı sıra, fenantrolin ligandının N atomları üzerinden iki dişli koordine olmasıyla bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresine sahip bir yapı oluşturulmuştur.

[Mn(pic)₂(phen)]•H₂O kristali içindeki fenantrolin ligandı C-N bağ uzunlukları 1,322(5)-1,360(4) Å aralığında, pikolinat ligandı C-N bağ uzunlukları ise 1,329(4)-1,341(5) Å aralığında gözlenmiştir. Pikolinat ligandı C-O bağ uzunlukları (C13-O4, C13-O3, C19-O1 ve C19-O2) sırasıyla 1,220(4), 1,281(4), 1,229(5) ve 1,285(5) Å olarak elde edilmiştir. C13-O3 ve C19-O2 bağ uzunluklarının daha uzun olması, karboksil grubunun tek bağ karakterine sahip O2 ve O3 atomları üzerinden Mn(II) iyonuna koordine olduklarının göstergesidir. Fenantrolin ligandı C-C bağ uzunlukları ise 1,345(6)-1,434(5) Å aralığında gözlenmiştir. Bu değerler Ruiz ve arkadaşları (2007) tarafından [Cu(Nor)(phen)(H₂O)](NO₃)•3H₂O (Nor: norfloksasin, phen: fenantrolin) için ve Yilmaz ve arkadaşları (2001) tarafından [Mn(phen)₂(H₂O)₂](sac)₂•H₂O (sac: sakarinat) için rapor edilen C-C bağ uzunlukları ile uyum içerisindedir. Pikolinat ligandı C-C bağ uzunlukları ise 1,358(6)-1,506(5) Å aralığında kaydedilmiştir ve bu değerler literatürde daha önce rapor edilen Mn(II)-pikolinat kompleksleri (Sun ve ark., 2003, Heren ve ark., 2006a; Yang ve ark., 2014) ile uyum içindedir. Mn1-N1, Mn1-N3, Mn1-N2 ve Mn1-N4 bağ uzunlukları sırasıyla 2,260(3), 2,264(3), 2,274(3) ve 2,287(3) Å olarak gözlenmiştir. Mn1-N1 ve Mn1-N3 bağ uzunluklarının diğerlerinden daha kısa olması N1 ve N3 atomları etrafında

elektron yoğunluğunun daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Karboksilat grubu ile Mn(II) iyonu arasındaki bağ uzunlukları (Mn1-O2 ve Mn1-O3) sırasıyla 2,099(3) ve 2,125(3) Å olarak bulunmuştur. Bu bağ uzunlukları incelendiğinde, pikolinat grubunun koordinasyon yeteneğinin piridin halkası ve fenantrolin ligandından daha iyi olduğu görülmektedir.

[Mn(pic)₂(phen)]•H₂O kristalinde, O2-Mn1-O3, N1-Mn1-N3 ve N2-Mn1-N4 bağ açıları sırasıyla 157,45(10), 161,64(11) ve 161,20(11)° olarak gözlenirken O3-Mn1-N3, N3-Mn1-N2, O2-Mn1-N4 ve N1-Mn1-N4 bağ açıları ise 92,49(11), 92,33(10), 90,87(10) ve 92,52(11)° olarak gözlenmiştir. Mn(II) kompleksi için elde edilen açı değerleri, pikolinat ve fenantrolin ligandlarının birbirlerine göre dik konumlarda koordine olduklarını göstermiştir. [Mn(pic)₂(phen)]•H₂O için gözlenen bağ açıları literatürde rapor edilen Mn(II) pikolinat kompleksleri ile uyum içerisindedir.

Şekil 4.20'de [Mn(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Kristal içerisinde zayıf (C—H···O) ve kuvvetli (O—H···O) olmak üzere iki tür hidrojen bağı gözlenmiştir. Hidrojen bağları serbest H₂O molekülleri ve pikolinat ligandının karboksil grubu O ve piridin halkası C atomları arasında oluşmuşlardır. Tablo 4.21'de hidrojen bağlarına ait bağ uzunlukları ve simetri kodları verilmiştir.

[Mn(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksinin B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ yöntemi ile elde edilen taban durumu enerji seviyesindeki kararlı hal geometrisi Şekil 4.21'de verilmiştir. Mn(II) kompleksinin taban durumundaki toplam enerjisi -72712,2253 eV olarak hesaplanmıştır. B3LYP ve X-ışını kırınım yöntemleri ile elde edilen bağ uzunlukları ve bağ açıları için R² değerleri 0,992 ve 0,931 olarak elde edilmiştir. B3LYP yöntemi ile elde edilen geometrik parametreler deneysel karşılıkları ile birlikte Tablo 4.20'de sunulmuştur.

Tablo 4.19. $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

Deneysel Formül	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{MnN}_4\text{O}_5$
Formül Ağırlığı ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	497,36
Sıcaklık (K)	300(2)
Dalgaboyu (Å)	0,71073
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay Grubu	$P121/c1$
a (Å)	16,2013(6)
b (Å)	7,9362(3)
c (Å)	18,6297(8)
α ($^\circ$)	90
β ($^\circ$)	111,124(3)
γ ($^\circ$)	90
Kristal Boyutları (mm)	$0,083 \times 0,111 \times 0,184$
V (Å^3)	2234,39(16)
Z	4
Yoğunluk (g/cm^3)	1,479
μ (mm^{-1})	0,635
F(000)	1020
Veri Toplama θ Aralığı ($^\circ$)	2,94 - 25,68
h/k/l	-19/19, -9/9, -21/22
Toplanan Yansımalar	24017
Bağımsız Yansımalar	4228 [R(int) = 0,0808]
Soğurma Düzeltmesi	Çoklu tarama
Veri/Sınırlama/Parametre	4228 / 2 / 313
Goof (S)	1,021
Son R indisleri [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0541, wR2 = 0,1112
R indisleri (Bütün veri)	R1 = 0,1068, wR2 = 0,1326
En büyük pik ve boşluk ($e\cdot\text{Å}^{-3}$)	0,906 ve -0,355

Tablo 4.20. [Mn(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksi için X-ışını kırınımı ve DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi ile elde edilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ	XRD	DFT//B3LYP	Bağ	XRD	DFT//B3LYP
Bağ Uzunlukları (Å)					
C1-N2	1,322(5)	1,336	C14-C15	1,385(5)	1,391
C1-C2	1,390(5)	1,399	C15-C16	1,359(5)	1,393
C2-C3	1,352(6)	1,384	C16-C17	1,366(5)	1,393
C3-C4	1,397(6)	1,406	C17-C18	1,380(5)	1,390
C4-C12	1,402(5)	1,413	C18-N4	1,329(4)	1,344
C4-C5	1,421(5)	1,436	C19-O1	1,229(5)	1,223
C5-C6	1,344(6)	1,361	C19-O2	1,285(5)	1,295
C6-C7	1,431(6)	1,436	C19-C20	1,505(5)	1,521
C7-C8	1,402(6)	1,406	C20-N3	1,334(4)	1,351
C7-C11	1,408(5)	1,413	C20-C21	1,376(5)	1,390
C8-C9	1,345(6)	1,384	C21-C22	1,378(6)	1,391
C9-C10	1,386(6)	1,399	C22-C23	1,358(6)	1,394
C10-N1	1,330(5)	1,336	C23-C24	1,375(5)	1,390
C11-N1	1,358(4)	1,365	C24-N3	1,341(5)	1,345
C11-C12	1,434(5)	1,419	Mn1-O2	2,099(3)	1,972
C12-N2	1,360(4)	1,365	Mn1-O3	2,125(3)	1,979
C13-O4	1,220(4)	1,231	Mn1-N1	2,260(3)	2,023
C13-O3	1,281(4)	1,286	Mn1-N3	2,264(3)	2,033
C13-C14	1,506(5)	1,520	Mn1-N2	2,274(3)	2,025
C14-N4	1,337(4)	1,353	Mn1-N4	2,287(3)	2,032
R ²	0,992				
Bağ Açılırları (°)					
N2-C1-C2	123,8(4)	122,99	C21-C20-C19	121,2(4)	122,91
C3-C2-C1	119,0(4)	119,81	C20-C21-C22	118,9(4)	118,94
C2-C3-C4	119,8(4)	118,92	C23-C22-C21	119,0(4)	118,81
C3-C4-C12	117,6(4)	117,32	C22-C23C24	119,7(4)	119,17
C3-C4-C5	123,1(4)	124,31	N3-C24-C23	121,7(4)	121,94
C12-C4-C5	119,3(4)	118,36	O2-Mn1-O3	157,45(10)	172,37
C6-C5-C4	121,2(4)	121,20	O2-Mn1-N1	96,90(11)	92,52
C5-C6-C7	121,1(4)	121,24	O3-Mn1-N1	100,23(11)	93,15
C8-C7-C11	117,5(4)	117,33	O2-Mn1-N3	74,76(10)	80,85
C8-C7-C6	123,3(4)	124,30	O3-Mn1-N3	92,49(11)	93,82
C11-C7-C6	119,2(4)	118,37	N1-Mn1-N3	161,64(11)	172,30
C9-C8-C7	119,7(4)	118,89	O2-Mn1-N2	102,85(11)	92,57

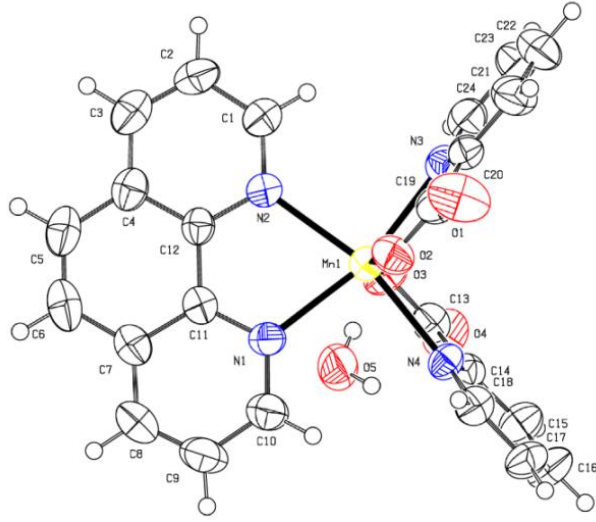
Tablo 4.20. (Devam)

Bağ	XRD	DFT//B3LYP	Bağ	XRD	DFT//B3LYP
Bağ Açılımları (Å)					
C8-C9-C10	119,4(4)	119,85	O3-Mn1-N2	96,07(10)	93,41
N1-C10-C9	123,7(4)	123,00	N1-Mn1-N2	73,33(11)	80,46
N1-C11-C7	122,5(4)	123,63	N3-Mn1-N2	92,33(10)	92,57
N1-C11-C12	118,3(3)	115,97	O2-Mn1-N4	90,87(10)	94,06
C7-C11-C12	119,2(3)	120,40	O3-Mn1-N4	73,90(10)	80,28
N2-C12-C4	122,6(3)	123,59	N1-Mn1-N4	92,52(11)	95,83
N2-C12-C11	117,5(3)	115,980	N3-Mn1-N4	103,77(10)	88,58
C4-C12-C11	119,9(3)	120,43	N2-Mn1-N4	161,20(11)	172,54
O4-C13-O3	126,0(4)	125,84	C10-N1-C11	117,1(3)	117,30
O4-C13-C14	119,1(4)	120,66	C10-N1-Mn1	127,3(3)	128,86
O3-C13-C14	114,9(3)	133,49	C11-N1-Mn1	115,5(2)	113,81
N4-C14-C15	121,4(3)	122,06	C1-N2-C12	117,2(3)	117,35
N4-C14-C13	117,1(3)	114,12	C1-N2-Mn1	127,5(2)	128,90
C15-C14-C13	121,5(3)	123,82	C12-N2-Mn1	115,3(2)	113,75
C16-C15-C14	119,2(4)	118,66	C20-N3-C24	118,6(3)	119,03
C15-C16-C17	120,1(4)	119,12	C20-N3-Mn1	112,5(2)	112,86
C16-C17-C18	117,9(4)	119,10	C24-N3-Mn1	128,9(3)	128,11
N4-C18-C17	123,0(4)	121,91	C18-N4-C14	118,4(3)	119,16
O1-C19-O2	125,6(4)	127,21	C18-N4-Mn1	129,2(2)	127,24
O1-C19-C20	119,1(4)	119,80	C14-N4-Mn1	112,3(2)	113,60
O2-C19-C20	115,3(4)	112,99	C19-O2-Mn1	120,8(2)	118,49
N3-C20-C21	122,1(4)	122,11	C13-O3-Mn1	121,5(2)	118,28
N3-C20-C19	116,6(3)	114,98	R ²	0,931	

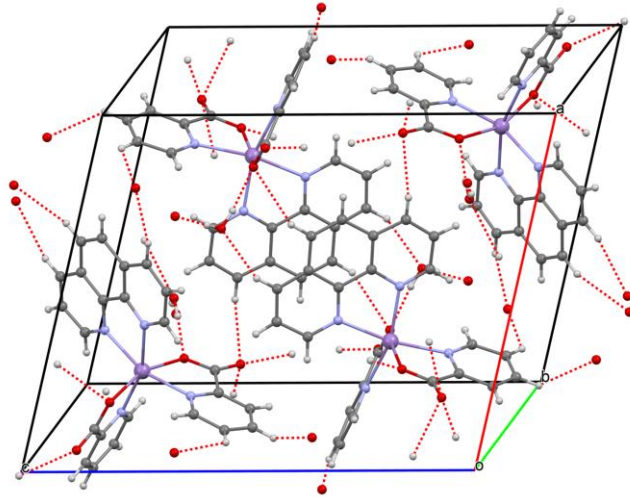
Tablo 4.21. [Mn(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksinde gözlenen hidrojen bağı etkileşimleri (Å, °)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C17—H17...O4 ⁱ	0,93	2,64	3,269 (5)	126
O5—H2W...O3 ⁱ	0,85 (2)	1,95 (2)	2,797 (4)	177 (5)
O5—H1W...O2	0,84 (2)	1,95 (2)	2,777 (4)	171 (5)
C3—H3...O5 ⁱⁱ	0,93	2,50	3,358(5)	154
C16—H16...O1 ⁱⁱⁱ	0,93	2,42	3,152(5)	136
C22—H22...O4 ^{iv}	0,93	2,51	3,353(6)	150
C8—H8...O4 ^v	0,93	2,59	3,496(6)	166

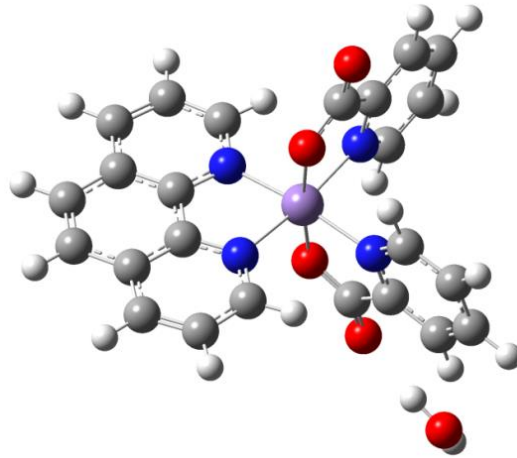
Simetri kodu: (i) x, y+1, z; (ii) 1-x, 1-y, 1-z; (iii) x, 3/2-y, -1/2+z; (iv) -x, 1/2+y, 1/2-z; (v) 1-x, 1/2+y, 1/2-z



Şekil 4.19. $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ tek kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP III diyagramı



Şekil 4.20. $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri



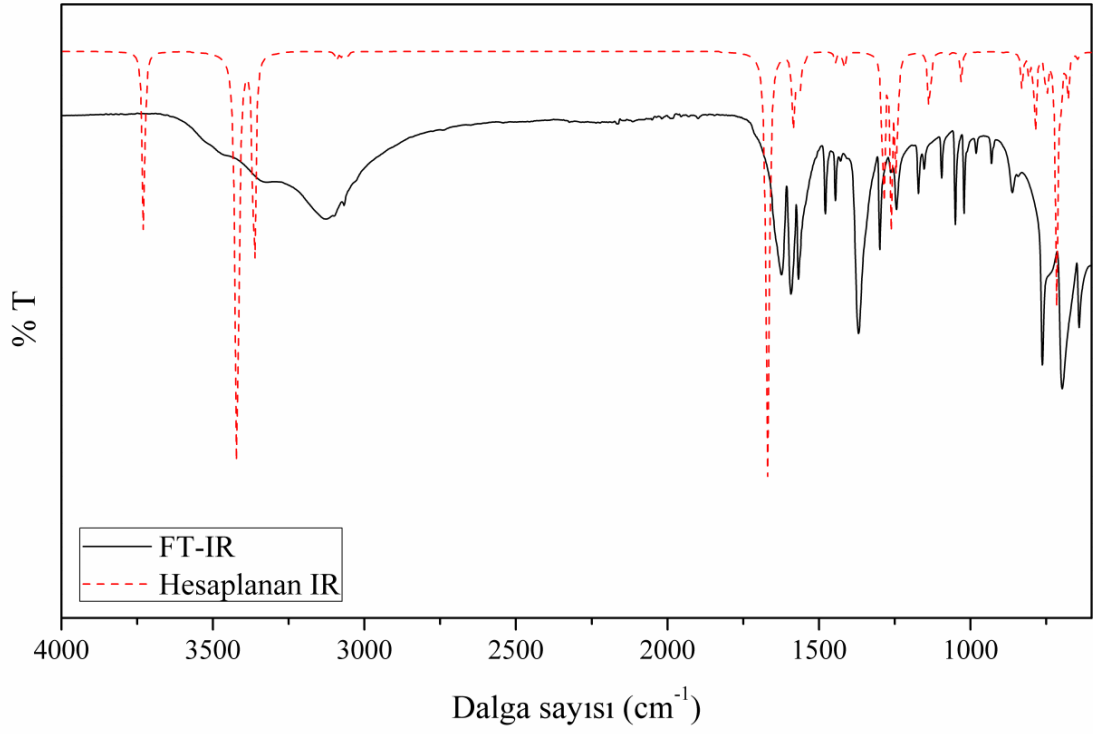
Şekil 4.21. $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen geometrik yapı

4.2. Titreşim Spektrumu Çalışmaları

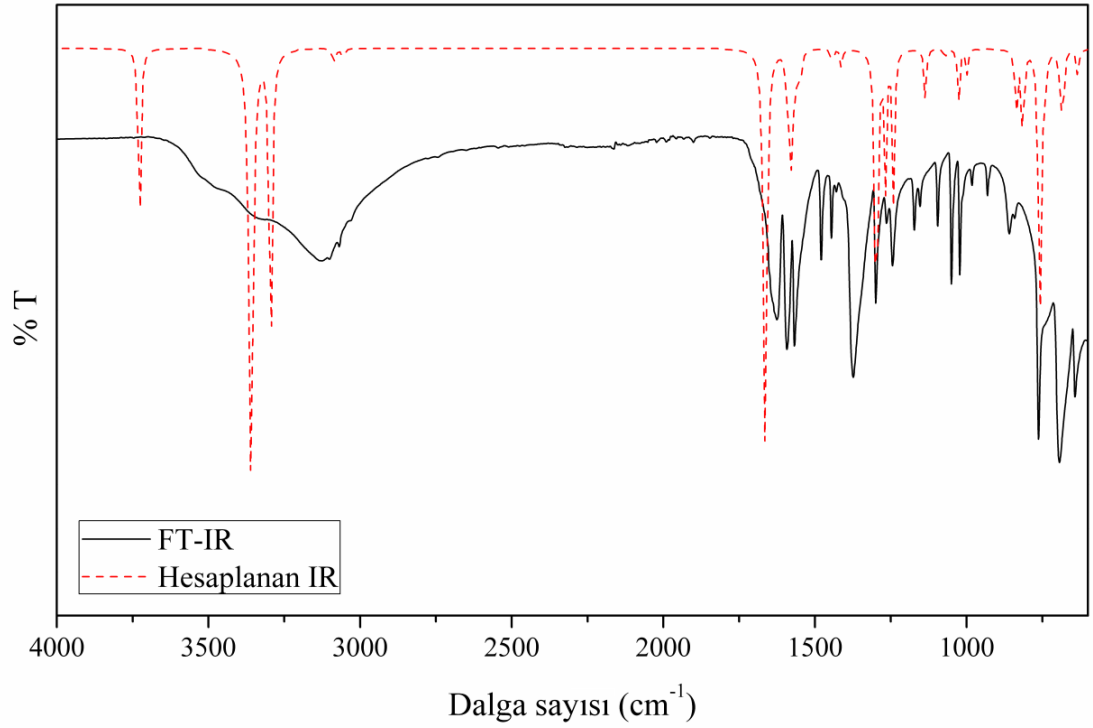
Tezin bu bölümünde, sentezlenen pikolinat komplekslerinin IR ve Raman spektrumları hem deneysel hem de DFT yöntemi ile incelenmiştir. DFT metodları, anharmoniklik, elektron korelasyonu ve temel set eksikliği nedeniyle, dalga sayılarını deneysel değerlerinden bir miktar büyük hesaplamaktadır. Bu yüzden, DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen titreşim dalga sayıları 0,9614 (Foresman ve Frisch, 1996) ile çarpılarak deneysel değerlere yaklaştırılmıştır.

Lewandowski ve arkadaşları (2005), pikolinik asit içeren bazı alkali metal komplekslerinin IR spektrumlarını rapor etmişlerdir. Koczoń ve arkadaşları (2006) pikolinik asit içeren lityum, sodyum, potasyum, rubidyum ve sezyum komplekslerinin IR spektrumlarını incelemişlerdir. Świderski ve arkadaşları (2006), magnezyum, kalsiyum, stronsiyum, ve baryum içeren pikolinat kompleksleri sentezleyerek titreşim spektrumlarını rapor etmişlerdir. Bunların haricinde, bazı geçiş metal iyonlarını içeren pikolinik asit komplekslerine ait FT-IR spektrumları farklı araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir (Kalinowska ve ark., 2007; Koczon ve ark., 2003a; Koczon ve ark., 2003b; Paşaoğlu ve ark., 2006; Heren ve ark., 2006a).

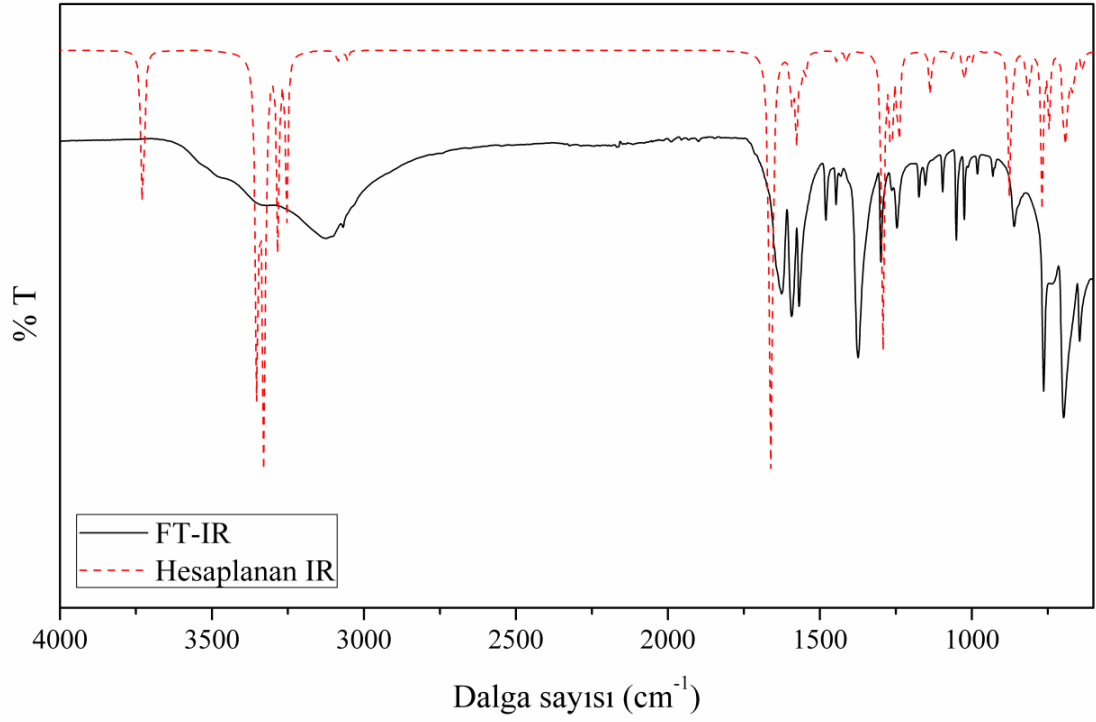
$[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerine ait deneysel ve teorik olarak elde edilen titreşim dalga sayıları Tablo 4.22'de, $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ komplekslerine ait titreşim dalga sayıları ise Tablo 4.23'de verilmiştir. Sentezlenen her bir kompleks için elde edilen teorik ve deneysel IR grafikleri Şekil 4.22-28'de, Raman grafikleri ise Şekil 4.29-35'de verilmektedir. Sentezlenen pikolinat kompleksleri için kaydedilen titreşim spektrumları kullanılarak hem metal iyonlarının koordinasyon çevreleri hakkında hemde elektronik yapıları hakkında bilgi edinilmiştir. Simetrik ve asimetrik karboksil grubu gerilme titreşimleri arasındaki frekans aralığı karboksil grubunun metal iyonuna koordinasyonu hakkında bilgi verirken, bu titreşim piklerinin şiddetli olması krsital içerisindeki yük hareketliliği ve kutuplanabilirliğin yüksek olduğunu göstermektedir.



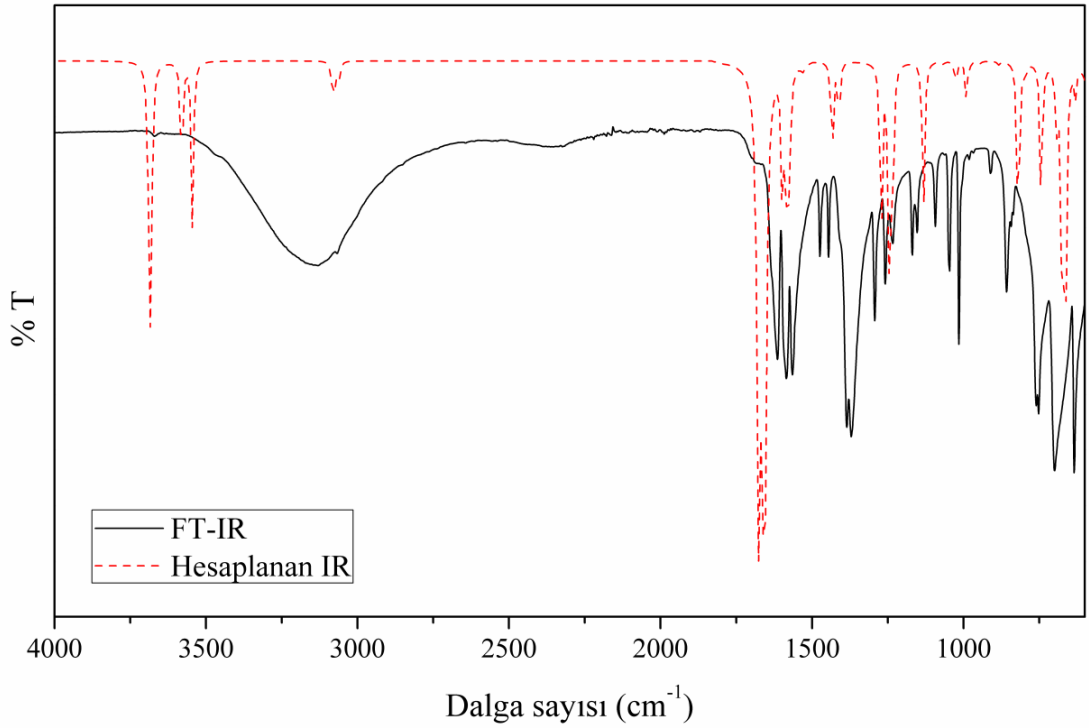
Şekil 4.22. $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için FT-IR ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) IR grafikleri



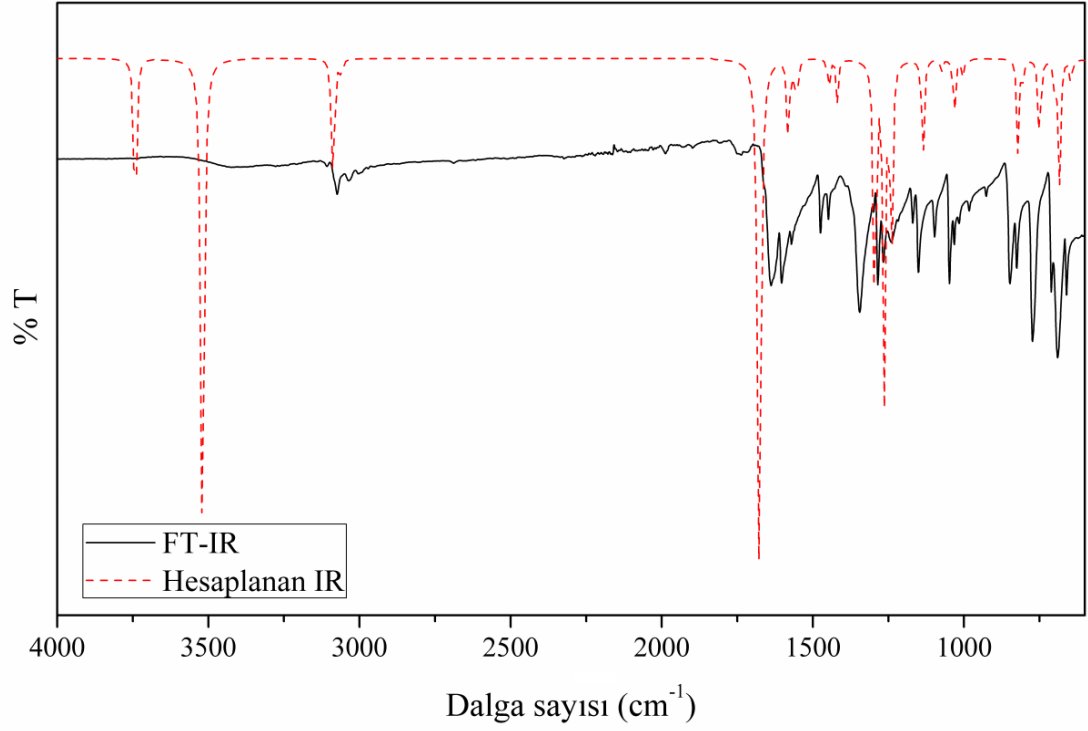
Şekil 4.23. $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için FT-IR ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) IR grafikleri



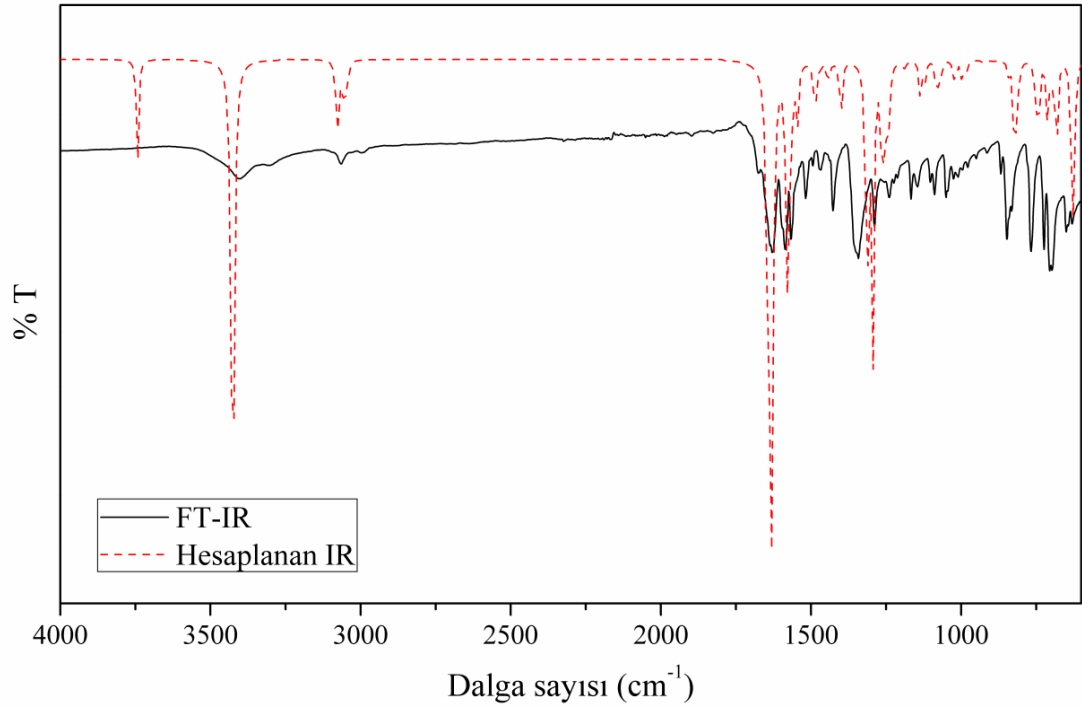
Şekil 4.24. $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için FT-IR ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) IR grafikleri



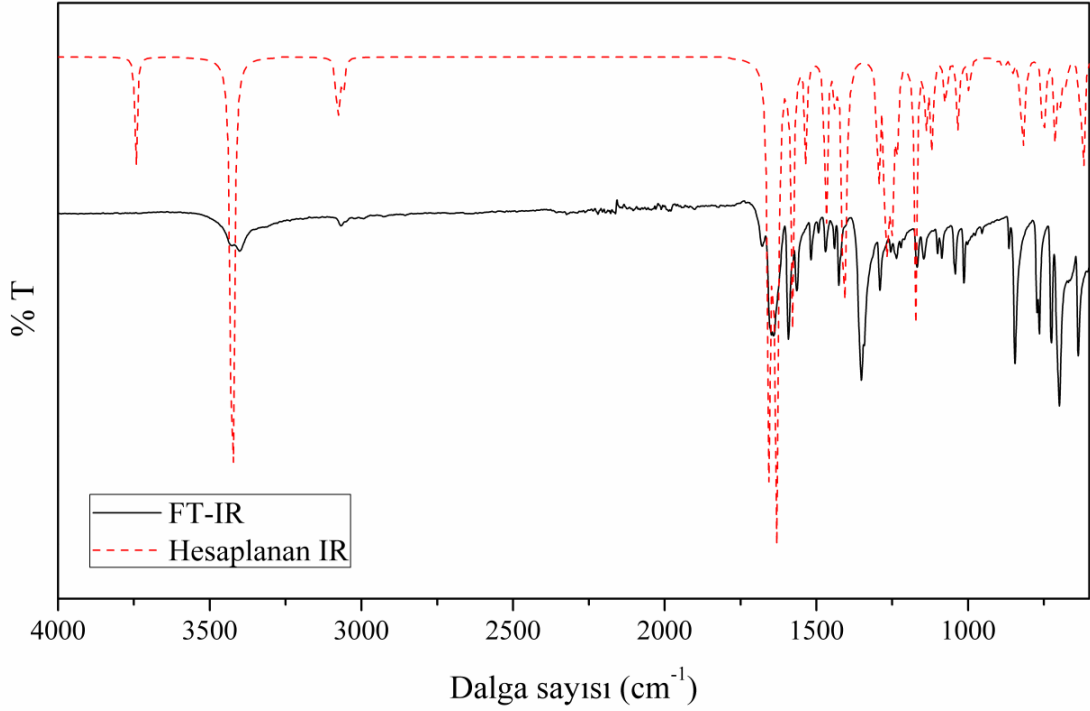
Şekil 4.25. $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi için FT-IR ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) IR grafikleri



Şekil 4.26. [Cu(pic)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için FT-IR ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) IR grafikleri



Şekil 4.27. [Cu(pic)₂(phen)] \cdot H₂O kompleksi için FT-IR ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) IR grafikleri

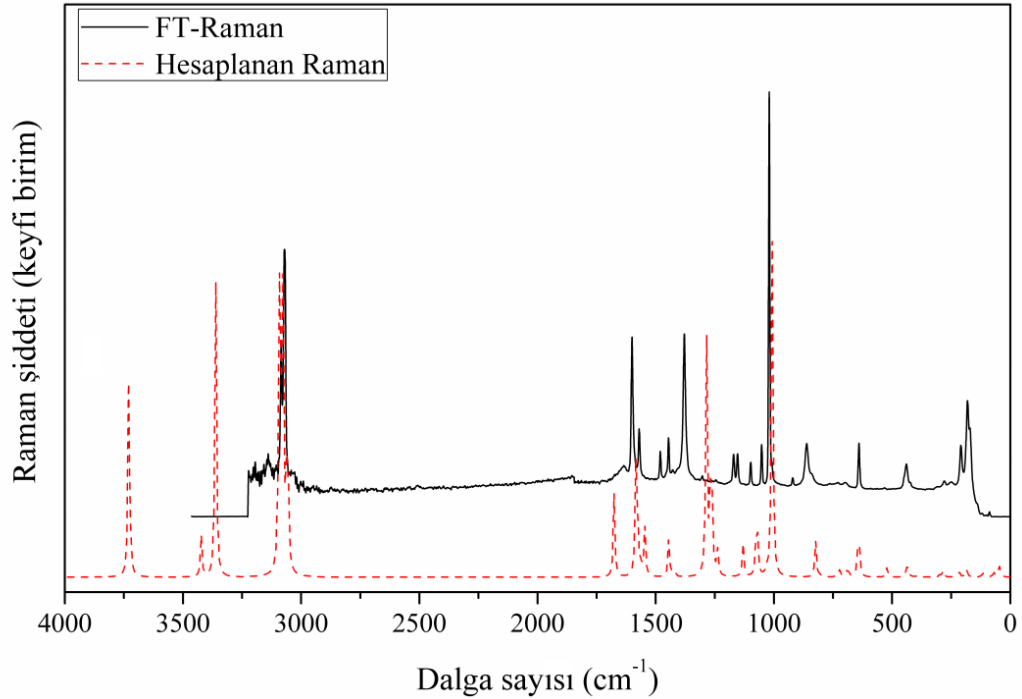


Şekil 4.28. $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için FT-IR ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) IR grafikleri

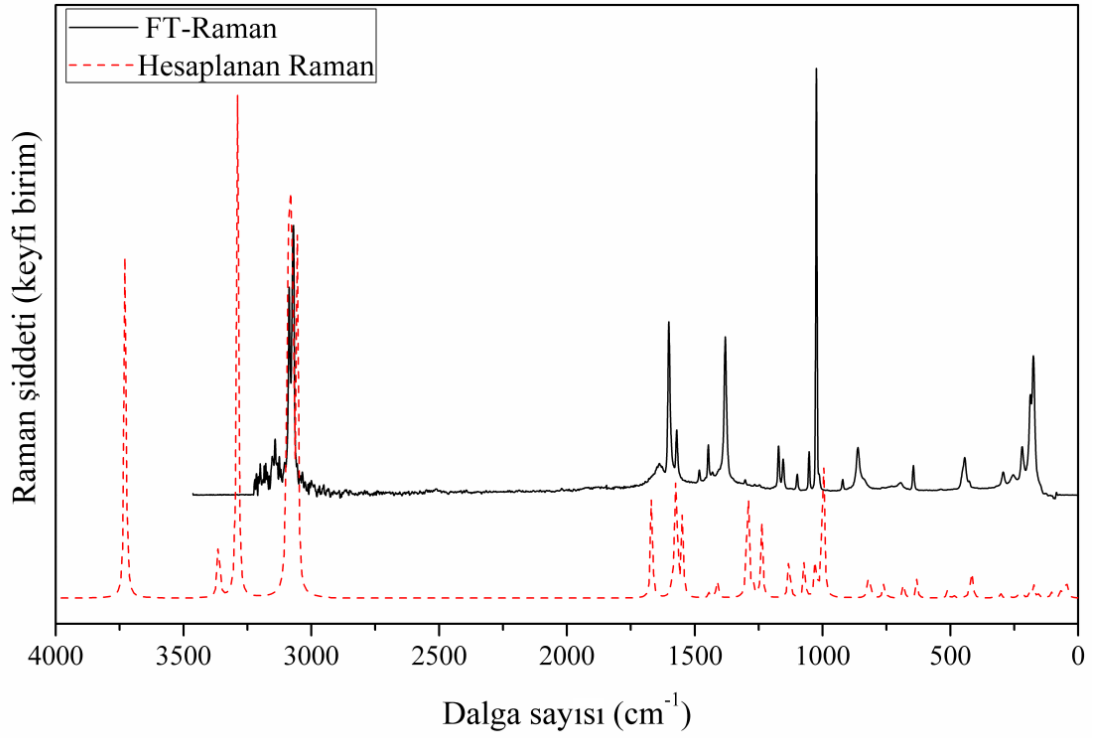
Literatürde geçiş metal iyonları içeren pikolinat türevleri için OH gerilme titreşimleri 3544 cm^{-1} (Vural ve ark., 2014), 3598 cm^{-1} (Gao ve ark., 2006), $3235\text{-}3425\text{ cm}^{-1}$ (Çolak ve ark., 2009), $3501\text{-}3610\text{ cm}^{-1}$ (Uçar ve ark., 2013) aralığında rapor edilmiştir. Sentezlenen pikolinat komplekslerine ait FT-IR spektrumlarında $3479\text{-}3403\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen titreşim pikleri kristal örgü ve koordine sulara ait asimetric OH gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Simetric OH gerilme titreşimleri ise beklendiği gibi asimetric gerilmelerden daha küçük dalga sayısında ve $3303\text{-}3402\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Bu piklerin geniş ve nispeten düşük frekanslarda gözlenmesi kompleksler içinde gerçekleşen hidrojen bağı etkileşmelerinin bir göstergesidir.

Pikolinat iyonu için CH gerilme titreşimleri, $3060\text{-}3095\text{ cm}^{-1}$ (Paşaoğlu ve ark., 2006), $3113\text{-}2930\text{ cm}^{-1}$ (Świderski ve ark., 2006) ve $3120\text{-}3080\text{ cm}^{-1}$ (Huang ve ark., 2004) aralığında rapor edilmiştir. $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{pic})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri için CH gerilme titreşimleri $2999\text{-}3130\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiş ve B3LYP yöntemi ile

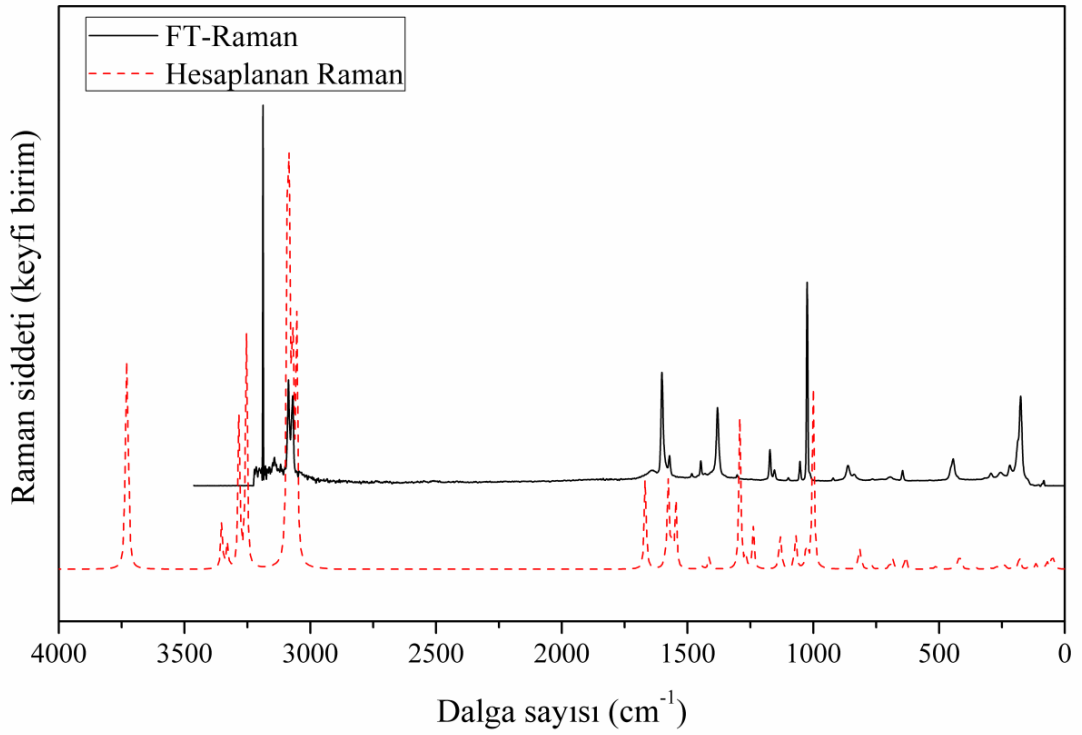
3054-3093 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır. $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ karışık ligandlı pikolinat komplekslerinde, pikolinat ligandı için CH gerileme titreşimleri 3094-2998 cm^{-1} aralığında, fenantrolin ligandı için CH gerileme titreşimleri 3065-3067 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Bu piklerin Raman spektrumundaki karşılıkları 3094-3023 cm^{-1} ve 3081-3050 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Literatürde daha önce rapor edilen metal-pikolinat kompleksleri için düzlem-içi CH eğilme titreşimlerinin 1322-1045 cm^{-1} (Świdorski ve ark., 2006), 1299-1022 cm^{-1} (Kalinowska ve ark., 2007) aralığında gözlendiği bildirilirken, düzlem-dışı CH eğilme titreşimlerinin 1028-750 cm^{-1} (Świdorski ve ark., 2006) ve 751-777 cm^{-1} (Kalinowska ve ark., 2007) aralığında gözlendiği rapor edilmiştir. Sentezlenen pikolinat kompleksleri için düzlem-içi CH eğilme titreşimleri FT-IR spektrumunda 1448-1093 cm^{-1} aralığında, Raman spektrumunda 1470-1066 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Sentezlenen karışık ligandlı pikolinat komplekslerindeki fenantrolin ligandı için düzlem-içi CH eğilme titreşimleri 1470-1100 cm^{-1} (FT-IR), 1359-1103 cm^{-1} (Raman) ve 1470-1117 cm^{-1} (B3LYP) aralığında bulunmuştur. Pikolinat ligandı için düzlem-dışı CH eğilme titreşimleri 982-710 cm^{-1} (FT-IR), 977-706 cm^{-1} (Raman) ve 997-742 cm^{-1} (B3LYP) aralığında elde edilmiştir.



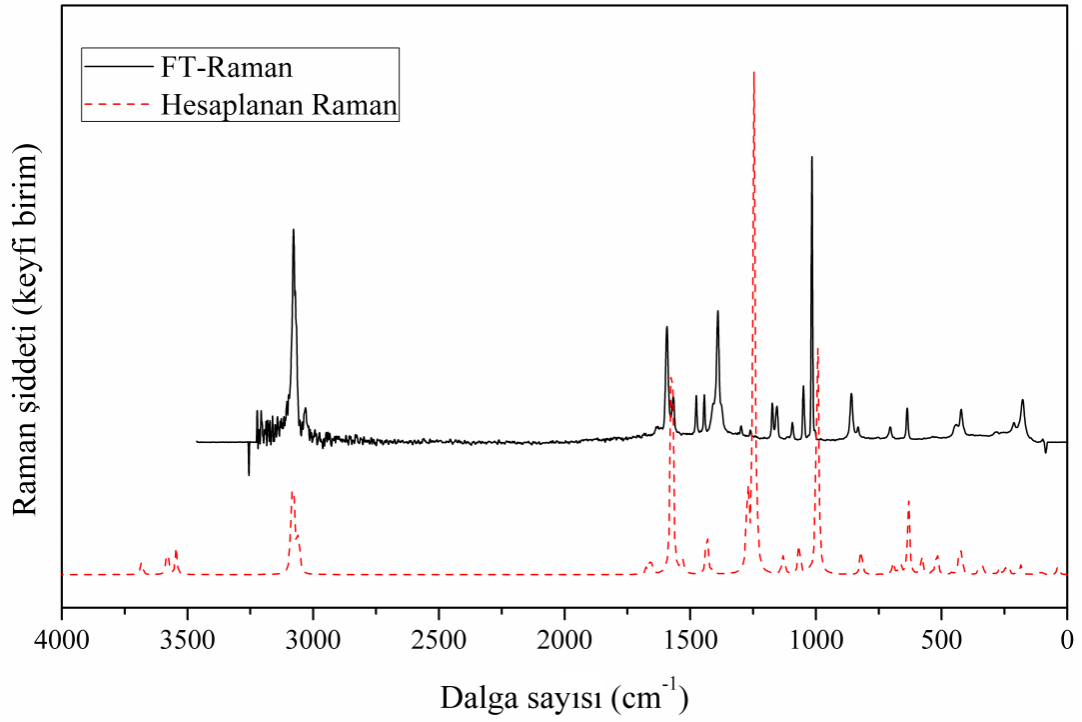
Şekil 4.29. $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için FT-Raman ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) Raman grafikleri



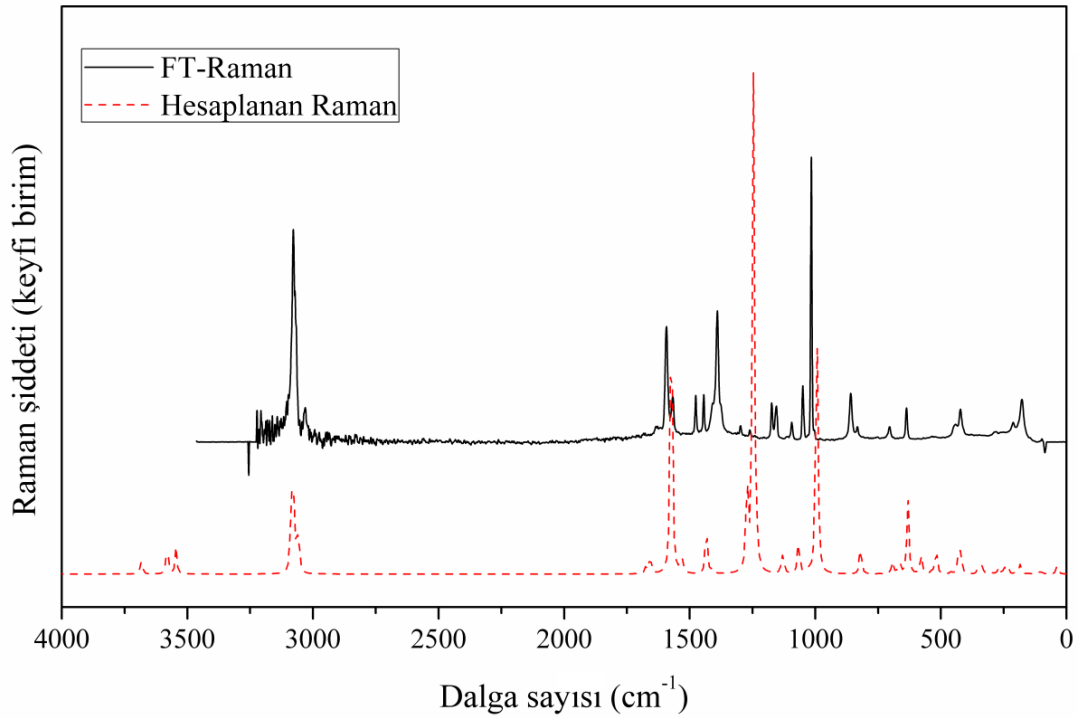
Şekil 4.30. [Zn(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için FT-Raman ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) Raman grafikleri



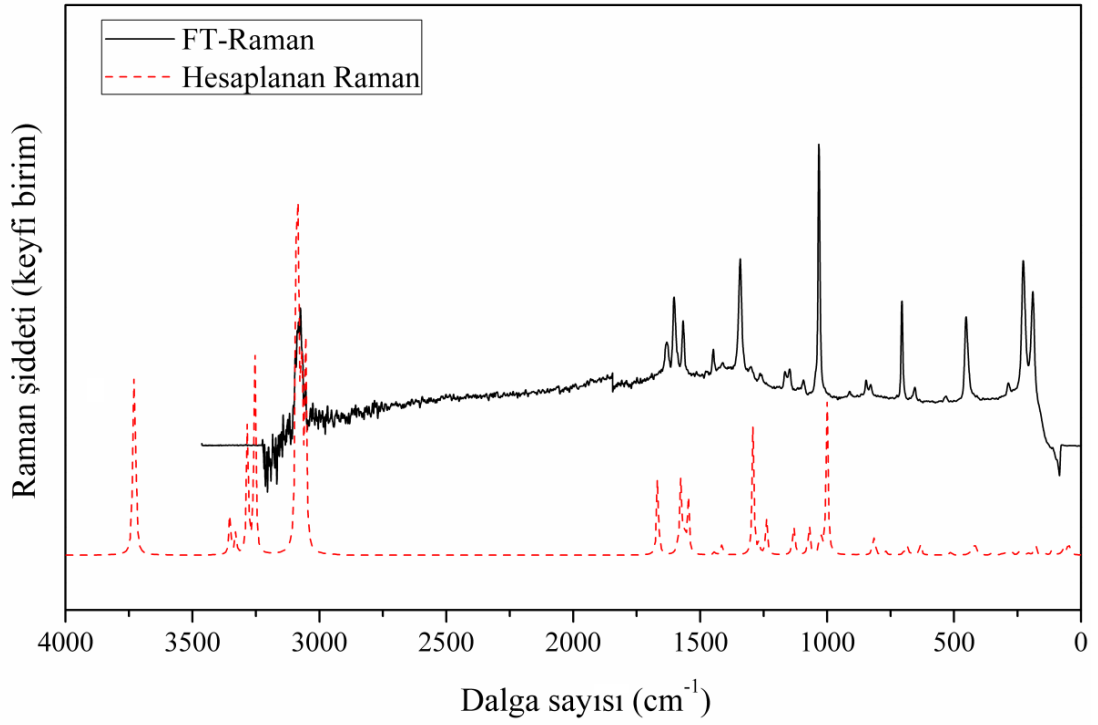
Şekil 4.31. [Ni(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için FT-Raman ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) Raman grafikleri



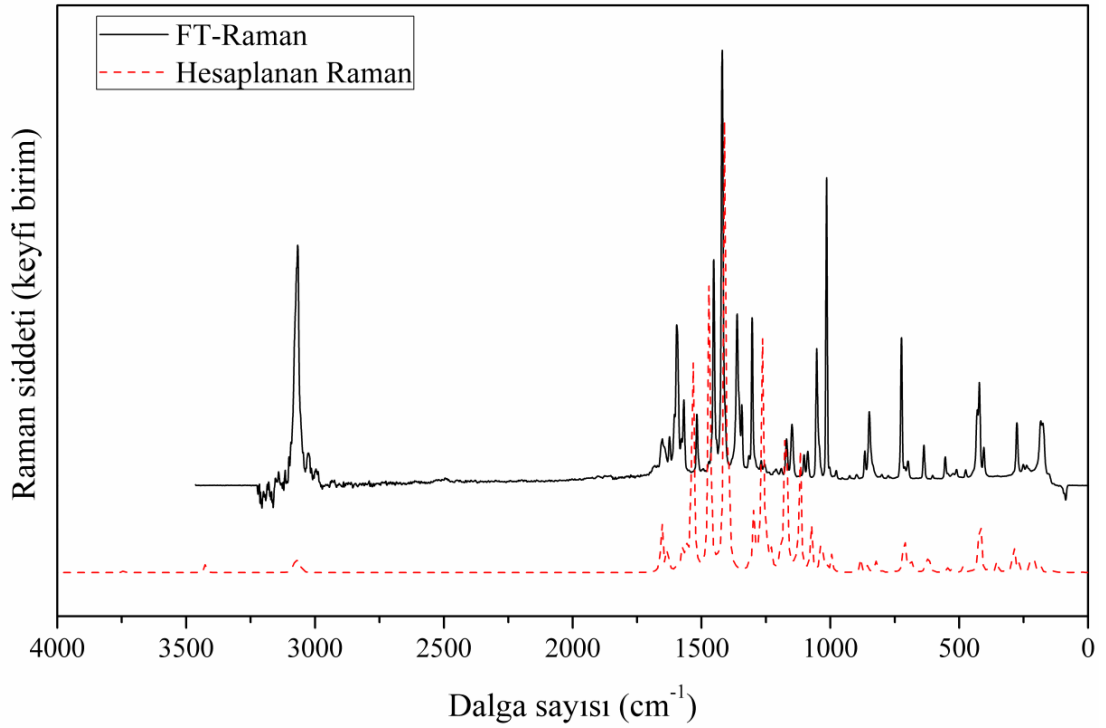
Şekil 4.32. [Mn(pic)₂(H₂O)₂] kompleksi için FT-Raman ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) Raman grafikleri



Şekil 4.33. [Cu(pic)₂]₂·2H₂O kompleksi için FT-Raman ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) Raman grafikleri



Şekil 4.34. [Cu(pic)₂(phen)]·H₂O kompleksi için FT-Raman ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) Raman grafikleri



Şekil 4.35. [Mn(pic)₂(phen)]·H₂O kompleksi için FT-Raman ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) Raman grafikleri

Karboksil grubu C=O gerilme titreşimleri 1700–1730 cm^{-1} aralığında gözlemlendiği bilinmektedir (Nakamoto, 1970; Ghosh ve ark., 1981; Gipson ve ark., 2014). Hidrojen bağı etkileşmelerine katılan karboksil grubunda C=O asimetrik gerilme titreşimi normal değerinden daha düşük frekanslarda gözlenmektedir. Sentezlenen pikolinat kompleksleri için asimetrik C=O gerilme titreşimleri IR spektrumunda 1614–1679 cm^{-1} aralığında, Raman spektrumunda ise 1600–1654 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. B3LYP yöntemi ile hesaplanan IR spektrumlarında ise asimetrik C=O gerilme pikleri 1644–1677 cm^{-1} aralığında ve daha önce literatürde rapor edilen teorik değerler (Tamer ve ark., 2011; Tamer ve ark., 2012) ile uyumlu olarak bulunmuştur. Gözlenen değerlerin serbest pikolinik asit için rapor edilen değerden küçük olması karboksil grubu üzerinden merkez metal iyonlarına koordine olduğunun bir göstergesidir. Świderski ve arkadaşları (2006) tarafından, simetrik C=O gerilmeleri 1392–1400 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Sentezlenen pikolinat kompleksleri için bu gerilme titreşimleri IR spektrumunda 1284–1300 cm^{-1} aralığında, Raman spektrumunda ise 1286–1303 cm^{-1} aralığında bulunmuştur. Simetrik ve asimetrik C=O gerilmeleri arasındaki fark ölçülerek karboksilat grubunun metal iyonuna koordinasyonu hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir (Hnatejko ve ark., 2013). Karboksil grubunun merkez metal iyonuna bir dişli koordine olduğu durumlarda bu farkın 253–271 cm^{-1} olduğu rapor edilmiştir (Deacon ve Phillips, 1980; Nakamoto, 1986). Girginova ve arkadaşları (2005) 3-hidroksipikolinik asit içeren iki farklı metal kompleksinde simetrik ve asimetrik C=O gerilmeleri arasındaki farkı 319–327 cm^{-1} aralığında bulmuşlardır. Sentezlenen pikolinat kompleksleri için ise bu fark 322–389 cm^{-1} aralığında gözlenmiş olup, elde edilen veriler X-ışını kırınım verileri ve B3LYP yöntemi ile elde edilen geometri ile uyum içindedir. Pikolinat kompleksleri için karboksilat grubunun düzlem-içi eğilme titreşimleri 845–861 cm^{-1} (FT-IR), 846–861 cm^{-1} (Raman) ve 836–806 cm^{-1} (B3LYP) aralığında tespit edilmiştir. Sentezlenen komplekslerde, metal iyonunun değişimi asimetrik CO gerilme titreşimlerinde belirgin bir değişime neden olduğu görülmüştür. Sadece pikolinat ligandı içeren komplekslerinin FT-IR spektrumlarında gözlenen asimetrik CO gerilme titreşimlerinin büyüklükleri karşılaştırıldığında, en yüksek dalgasayısında Cu(II) kompleksi pik verirken (1637 cm^{-1}) en düşük dalgasayısında (1614 cm^{-1}) Mn(II) kompleksi pik vermiştir. Karışık ligandlı

[Cu(pic)₂(phen)]•H₂O ve [Mn(pic)₂(phen)]•H₂O komplekslerinin FT-IR spektrumlarında benzer bir durum gözlenmiş olup, Cu(II) kompleksi için kaydedilen asimetric CO gerilmeleri Mn(II) kompleksinden daha büyük frekanslarda elde edilmiştir.

[Co(pic)₂(H₂O)₂]•2H₂O, [Zn(pic)₂(H₂O)₂]•2H₂O, [Ni(pic)₂(H₂O)₂]•2H₂O, [Mn(pic)₂(H₂O)₂] ve [Cu(pic)₂]•2H₂O kompleksleri için CC gerilme titreşimleri IR ve Raman spektrumunda 1603–1150 cm⁻¹ aralığında, teorik IR spektrumlarında ise 1586–1135 cm⁻¹ aralığında bulunmuştur. [Cu(pic)₂(phen)]•H₂O ve [Mn(pic)₂(phen)]•H₂O karışık ligandlı pikolinat komplekslerinde, pikolinat ligandı CC gerilme titreşimleri 1567–1042 cm⁻¹ aralığında, fenantrolin ligandı CC gerilme titreşimleri 1518–1086 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir. Koczoń ve arkadaşları (2006), lityum, sodyum, potasyum, rubidyum ve sezyum içeren pikolinat kompleksleri için CN gerilme titreşimlerini FT-IR spektrumunda 1229–1240 cm⁻¹, Raman spektrumunda ise 1231–1239 cm⁻¹ aralığında bulunduğunu rapor etmişlerdir. Sentezlenen pikolinat kompleksleri için CN gerilme titreşimleri FT-IR spektrumunda 1233–1244 cm⁻¹ aralığında, B3LYP yöntemi ile elde edilen titreşim spektrumunda ise 1192–1248 cm⁻¹ aralığında bulunmuştur.

Piridin gibi serbest elektron çiftine sahip N atomu içeren halkalı yapılarda N atomu üzerinden metal iyonlarına koordine olduğunda halka soluklanmasına ait soğurma bandında kayma olduğu bilinmektedir (Kaştaş, 2010). Paşaoğlu ve arkadaşları (2006), pikolinat ligandı için halka soluklanma titreşimlerini 993–1054 cm⁻¹ aralığında bulunduğunu rapor etmişlerdir. Sentezlenen komplekslere ait halka soluklanma titreşimleri FT-IR spektrumunda 1021 cm⁻¹ ([Co(pic)₂(H₂O)₂]•2H₂O), 1023 cm⁻¹ ([Zn(pic)₂(H₂O)₂]•2H₂O), 1025 cm⁻¹ ([Ni(pic)₂(H₂O)₂]•2H₂O), 1015 cm⁻¹ ([Mn(pic)₂(H₂O)₂]), 1032 cm⁻¹ ([Cu(pic)₂]•2H₂O), 1010 cm⁻¹ ([Cu(pic)₂(phen)]•H₂O) ve 1014 cm⁻¹ (Mn(pic)₂(phen)]•H₂O) olarak gözlenmiştir. Fenantrolin ligandı halka soluklanma titreşimleri ise FT-IR spektrumunda 978 cm⁻¹, B3LY yöntemi ile elde edilen titreşim spektrumunda ise 995–997 cm⁻¹ olarak bulunmuştur.

Serbest pikolinik asit için rapor edilen titreşim spektumu ile sentezlenen pikolinat ligandı içeren geçiş metal kompleksleri için kaydedilen titreşim spektrumları karşılaştırıldığında, spektrumların düşük dalgaboyu kısmında zayıf şiddette yeni bantlar ortaya çıktığı gözlenmiştir. Raman spektrumlarında, 404–452 cm^{-1} aralığında gözlenen bu yeni soğurma bantlarının M-N (M: Co, Zn, Ni, Mn, Cu) gerilme titreşimlerinden kaynakandığı GaussView 5 programı yardımıyla belirlenmiştir. Bu sayede merkez metal iyonlarına piridin N atomları üzerinden de koordine olunduğu gösterilmiştir (Gaber ve ark., 2005; Sarı ve Yüzüak 2006; Shauib ve ark., 2006). Farklı metal iyonları için gözlenen M-N gerilme titreşimleri karşılaştırıldığında, metal iyonunun değişimiyle titreşim frekansında da değişim olduğu gözlenmiştir. Sadece pikolinat ligandı içeren $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinde, en düşük frekansa sahip M-N gerilme frekansı Mn(II) kompleksinde (422 cm^{-1}), en yüksek gerilme frekansı ise Cu(II) kompleksinde (451 cm^{-1}) gözlenmiştir. Karışık ligandlı pikolinat komplekslerinde de benzer bir duruma rastlanmıştır. En yüksek M-N gerilmesi $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinde (452 cm^{-1}), düşük olan ise yine $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinde (404 cm^{-1}) gözlenmiştir. Benzer bir duruma komplekslerin FT-IR titreşim spektrumlarında gözlenen asimetric CO gerilmelerinde de rastlanmıştır (Tablo 4.22).

Tablo 4.22. [Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O, [Zn(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O, [Ni(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O, [Mn(pic)₂(H₂O)₂], [Cu(pic)₂] \cdot 2H₂O kompleksleri için FT-IR, deneysel Raman ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) titreşim frekansları (cm⁻¹)

Titreşimler	[Co(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O			[Zn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O			[Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O			[Mn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]			[Cu(pic) ₂] \cdot 2H ₂ O		
	FT-IR	Raman	B3LYP	FT-IR	Raman	B3LYP	FT-IR	Raman	B3LYP	FT-IR	Raman	B3LYP	FT-IR	Raman	B3LYP
ν_{as} OH	3474		3729	3475		3728	3479	3488	3733	3468		3686	3427		3742
ν_s OH	3334		3420	3343		3359	3343	3380	3329		3222	3545			3519
ν CH	3127	3138	3093	3126	3135	3092	3125	3191	3090	3130	3140	3087	3107	3143	3091
ν CH	3097	3087	3076	3096	3097	3082	3101	3164	3081			3079	3074	3080	3089
ν CH	3067	3069		3065	3083	3070	3068		3069	3067	3078	3066	3033		3080
ν CH	3025			3028		3054	3030		3054			3053	2999		3059
ν_{as} CO	1624	1600	1669	1626	1602	1664	1626	1639	1660	1614	1602	1657	1637	1604	1677
ν CC	1592	1568	1586	1593	1570	1576	1593	1603	1578	1585		1571	1603	1570	1581
δ H ₂ O	1568		1564	1568		1565	1569		1564	1565	1568	1581	1570		1559
ν CC			1548			1549			1549			1528			1548
ν CC	1479	1481		1480	1482		1480	1501		1474	1479		1474	1479	1447
β CH	1446	1445	1445	1446	1447	1445	1447	1470	1445	1445	1442	1434	1448	1449	1418
β CH	1429		1417			1412			1414			1412			1417
ν CC										1385	1391				1366
ν CC	1369	1379		1374	1380		1374	1346		1370			1344	1346	
ν_s CO	1299	1302	1286	1300	1301	1297	1299	1286	1293	1292		1272	1284	1297	1294
β CH	1263		1260	1264		1267			1265	1258		1247	1266	1267	1263
ν CN	1244		1243	1244		1240	1246		1241	1233		1235			1192

ν : gerilme, β : düzlem-içi eğilme, γ : düzlem-dışı eğilme, Hs: halka soluklanması, ω : burulma, δ : makaslama, s: simetrik, as: asimetrik

Tablo 4.22. (Devam)

Titreşimler	[Co(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O			[Zn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O			[Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O			[Mn (pic) ₂ (H ₂ O) ₂]			[Cu(pic) ₂] \cdot 2H ₂ O		
	FT-IR	Raman	B3LYP	FT-IR	Raman	B3LYP	FT-IR	Raman	B3LYP	FT-IR	Raman	B3LYP	FT-IR	Raman	B3LYP
v CN			1239			1237			1238			1231			
β CH	1171			1173	1170		1174	1175		1169	1168		1169	1171	
v CC	1153	1154	1135	1154	1152	1137	1153		1137	1153	1150	1134	1150	1154	1135
β CH			1130			1129		1112	1129			1128		1142	1132
β CH	1095	1097	1072	1095	1098	1072	1096	1066	1072	1093		1069	1097	1100	1075
β CC	1050	1051	1030	1050	1052	1027	1051	1044	1027	1046	1046	1027	1047	1048	1032
Hs	1021	1021	1007	1023	1025	999	1025		999	1015	1012	995	1032	1034	1004
γ CH	981		982	982		986	982		985	981		976	982	977	997
γ CH	930	921	958	931	921	955	931		952	911		942	927	918	903
β COO ⁻	860	861	806	859	861	836	861	850	820	857	856	821	848	855	821
ω H ₂ O	763		786	763		759	764		768	759		744	773	763	749
γ CH										752		742	710	706	747
ω CC	697		700	694	694	689	698	709	684	699	705	690	690		697
ω CC	642	641	645	643	642	634	645	653	633	634	637	633	660	655	645
v MN		440	454		443	419		435	426		422	422		451	449

v: gerilme, β : düzlem-içi eğilme, γ : düzlem-dışı eğilme, Hs: halka soluklanması, ω : burulma, δ : makaslama, s: simetrik, as: asimetric

Tablo 4.23. [Cu(pic)₂(phen)]•H₂O ve [Mn(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksleri için FT-IR, deneysel Raman ve hesaplanan (DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) titreşim frekansları (cm⁻¹)

Titreşimler	[Cu(pic) ₂ (phen)]•H ₂ O			Mn(pic) ₂ (phen)]•H ₂ O		
	FT-IR	Raman	B3LYP	FT-IR	Raman	B3LYP
v _{as} OH	3403		3743	3427		3744
v _s OH	3303		3425	3402		3426
v CH _{pic}		3094	3078		3094	3080
v CH _{phen}	3065	3081	3060	3067	3066	3062
v CH _{pic}	2998	3072	3053	2993	3023	3056
v CH _{phen}		3050	3049			3054
v CH _{phen}			3039			3046
v _{as} CO	1629	1630	1644	1679	1654	1655
v CC _{phen}	1586	1596	1592	1641	1596	1595
δ H ₂ O			1580	1592	1568	1579
v CC _{pic}	1567	1569	1566	1565		1570
v CC _{phen}	1518	1515	1546	1518	1519	1533
v CC _{phen}	1494		1486	1493		1468
β CH _{phen}	1468		1470	1470		1463
β CH _{pic}	1427	1446	1445	1439	1449	1440
β CH _{pic}		1408	1406	1426	1421	1409
β CH _{phen}			1399			1396
v CC _{phen}	1342	1343	1369	1352	1359	1395
v _s CO	1288	1295	1313	1290	1303	1296
v CN _{phen}			1293			1293
β CH _{pic}		1259	1259	1255	1261	1263
v CN _{pic}	1239		1248	1236		1239
β CH _{phen}			1186			1194
v CC _{phen}	1167	1167	1177	1168	1173	1186
β CH _{pic}	1143	1144	1133	1146	1147	1143
β CH _{phen}	1103		1118	1100	1103	1117
v CC _{phen}	1089	1091	1080	1086	1084	1073
β CC _{pic}	1050	1030	1026	1042	1052	1031
Hs _{pic}	1010		1011	1014	1012	1013
Hs _{phen}	978		997			995
γ CH _{pic}			984			993
γ CH _{phen}	950		933	954		949

v: gerilme, β: düzlem-içi eğilme, γ: düzlem-dışı eğilme, Hs: halka soluklanması, ω: burulma, δ: makaslama, s: simetrik, as: asimetrik

Tablo 4.23. (Devam)

Titreşimler	[Cu(pic) ₂ (phen)]•H ₂ O			[Mn(pic) ₂ (phen)]•H ₂ O		
	FT-IR	Raman	B3LYP	FT-IR	Raman	B3LYP
γ CH _{pic}	914	911	910			905
γ CH _{phen}	868		822	865	866	0
β COO ⁻	848	846	813	845	847	828
γ CH _{pic}	823	823	806			804
γ CH _{phen}	772		782	775		795
γ CH _{pic}			751	765		755
γ CH _{phen}	716		714			742
ω ring _{phen}	706	705	710	725	724	713
ω ring _{phen}	695		692	699	699	708
γ ring _{pic}	656	655	682	670		674
γ H ₂ O	626		626	637	640	632
γ ring _{phen}			589	605	603	595
v MN		452	426		404	367

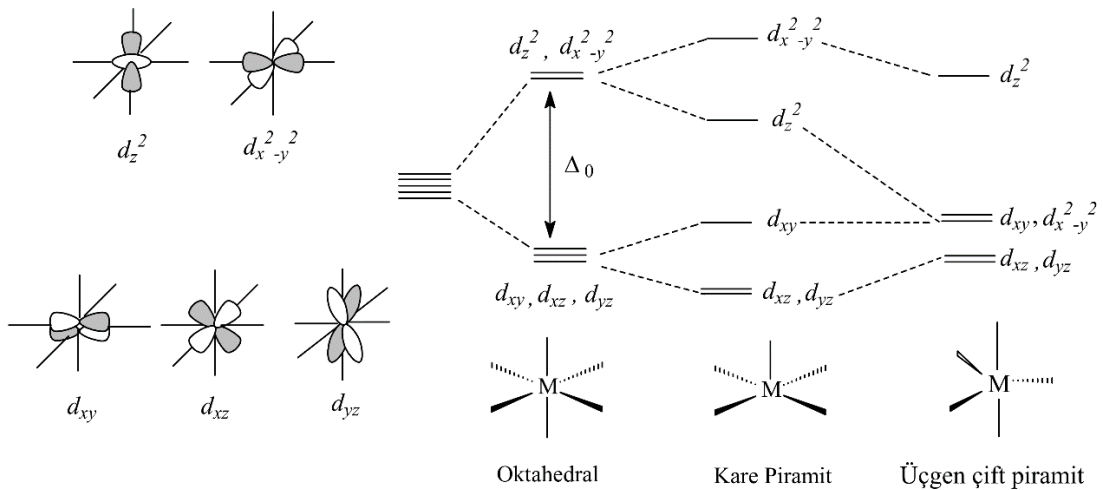
v: gerilme, β: düzlem-içi eğilme, γ: düzlem-dışı eğilme, Hs: halka soluklanması, ω: burulma, δ: makaslama, s: simetrik, as: asimetrik

4.3. UV-Vis Çalışmaları

Bu bölümde sentezlenen [Co(pic)₂(H₂O)₂]•2H₂O, [Zn(pic)₂(H₂O)₂]•2H₂O, [Ni(pic)₂(H₂O)₂]•2H₂O, [Mn(pic)₂(H₂O)₂], [Cu(pic)₂]•2H₂O, [Cu(pic)₂(phen)]•H₂O ve [Mn(pic)₂(phen)]•H₂O komplekslerinin UV-Vis çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla, sentezlenen pikolinat ligandı içeren geçiş metal komplekslerinin etanol çözücüsü içerisinde 1100-200 nm aralığında UV-Vis spektrumları kaydedilmiştir. Daha sonra minimum enerjili yapılar temel alınarak gaz fazında TD-B3LYP yöntemi ve etanol çözücüsü içerisinde TD-B3LYP/CPCM yöntemi kullanılarak UV-Vis spektrumları hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda temel set olarak, C, H, N ve O atomları için 6-311++G(d,p), metal iyonları için ise LanL2DZ kullanılmıştır. Elde edilen deneysel ve hesaplanan elektronik soğurma dalga boyları ve bu geçişlere moleküler orbitallerden gelen önemli katkılar Tablo 4.24'de, elektronik soğurma spektrumları ise Şekil 4.38-44'de sunulmuştur. Komplekslerin UV-Vis spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, 225-330 nm aralığında ligandlar arasında gerçekleşen yüksek enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri, 330-400 nm aralığında

ligand-metal yük aktarım geçişleri (LMCT) ve 450-1150 nm aralığında düşük şiddette ve yayvan $d-d$ geçişleri gözlenmiştir. $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksleri için dublet-dublet, $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için singlet-singlet ve $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için triplet-triplet spin geçişleri gaz fazında ve etanol çözücüsü içerisinde hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda, PCM (Mennucci Tomasi, 1997; Miertus ve Tomasi, 1982; Tomasi ve ark., 1999) modeli kullanılarak çözücü (etanol) etkisi dikkate alınmıştır. Elektronik geçişlere en büyük katkıların hangi moleküler orbitallerden geldiği SWizard programı (Gorelsky, 2010) kullanılarak belirlendi.

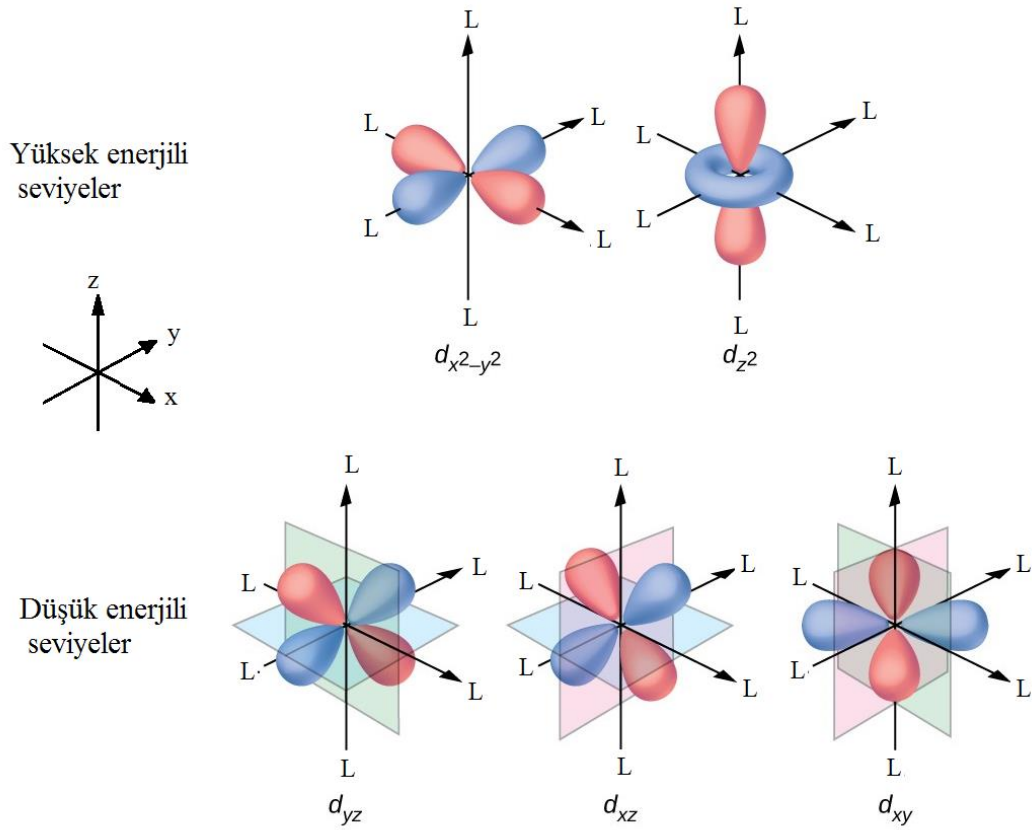
Kristal alan teorisine (KAT) göre, belli bir yükseltgenme basamağındaki bir metal iyonu, bir grup ligand ile çevrelenmiş koordinasyon küresinin merkezine konursa, kompleks içerisindeki metalin d orbitallerinin enerji seviyesi serbest metal iyonlarınınkinden daha farklı olacaktır. Şekil 4.36'da farklı geometrilerde koordine olan metal iyonlarına ait d orbitallerinin kristal alan içerisindeki yarılmaları verilmiştir.



Şekil 4.36. Üç farklı kristal alanda d orbitallerinin enerji düzeyleri (Uçar, 2007)

Oktahedral bir komplekste, sistemin elektronik yapısını sistematik olarak incelemek için öncelikle metalin d orbitallerinin eksenlere yönelimleri bilinmesi gerekir. Kompleks oluşmadan önce bu orbitaller dejenere haldedir. Şekil 4.37'de, altı

ligandın oktahedral kompleks oluşturmak üzere metalin d orbitallerine yaklaşmaları görülmektedir. İlk olarak yaklaşım yönleri eksenler boyunca olsun. Bu durumda x , y ve z eksenleri yönündeki $dx^2 - y^2$ ve dz^2 orbitalleri ligand alanları ile kuvvetli etkileşecektir. Bunun sonucunda bu iki orbitalin enerjisi yükselecek, diğer üç orbital, dxy , dyz ve dxz ligand alanından daha az etkilenecek ve enerjileride o kadar düşecektir. Bu orbital gruplarından birincisine e_g orbitalleri, ikincisine t_{2g} orbitalleri denir.

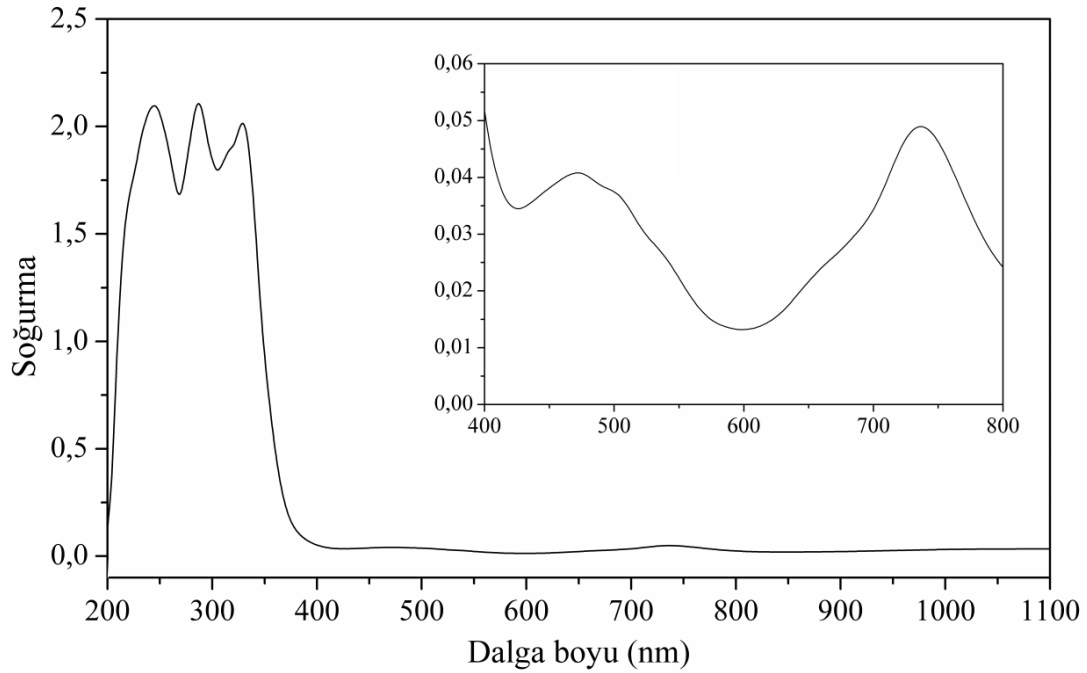


Şekil 4.37. Oktahedral kristal alanda d orbitallerinin enerji düzeyleri

En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO), sınır moleküler orbitalleri olarak bilinirler. HOMO molekülün elektron verme, LUMO ise elektron çekme yeteneklerini temsil etmektedir. En basit şekilde, molekül elektron verdiğinde elektron HOMO'dan ayrılırken, molekül elektron aldığı anda ise elektron LUMO'ya yerleşir. Moleküler orbitallerin kuantum mekaniksel hesaplamalar ile görüntülenmesi moleküllerin kimyasal reaksiyonlarının ve UV-Vis

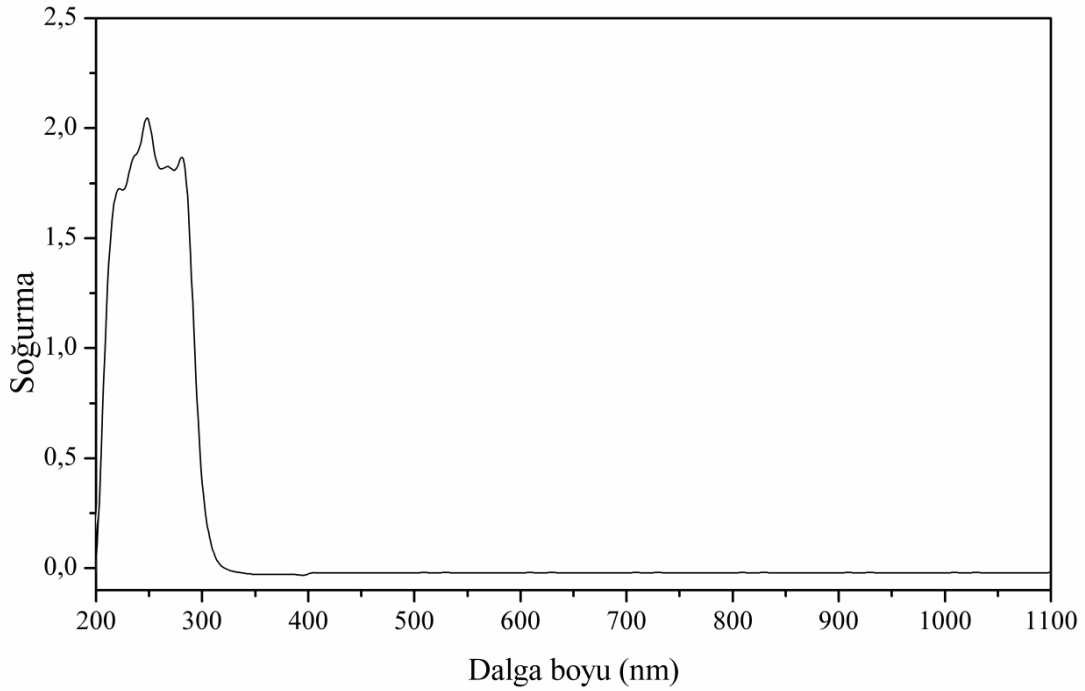
spektrumunun anlaşılmasında, optik ve elektrostatik özelliklerinin belirlenmesinde önemlidir (Fleming, 1976). Moleküler orbital şekillerini belirlemeye yönelik çalışmalarda çoğunlukla elektronların bulunduğu yüksek enerjili bölgeler (HOMO) ve elektronlarının geçiş yapabileceği düşük enerjili bölgeler (LUMO) tanımlanmaya çalışılır. Bu sayede, basit bir yaklaşımla HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı kullanılarak UV-Vis spektrumundaki geçişler tanımlanabilmektedir. Hesaplamalı yöntemlerle elde edilen sonuçların deneysel olarak elde edilen UV-Vis spektrumu ile yeterli uyumu sağlaması, uyarılmış durumları da dikkate alan metodların kullanılması ile mümkün olur (Lewars, 2003). HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki farka bakarak moleküler sistemlerin reaktiviteleri hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir. HOMO-LUMO enerji aralığı geniş olan moleküller kendi kendileri dimerleşme, polimerleşme gibi reaksiyon vermezler. HOMO enerjisi çok düşük olan moleküller, elektron eksikliği olan moleküller (Lewis asitleri) ile reaksiyona girmezler. LUMO enerjileri çok yüksek olan moleküller ise elektron fazlalığı olan (Lewis bazları) moleküller ile reaksiyon vermezler (Uludağ 2014).

Yüksek spinli, oktahedral geometrili ve d^7 elektron dizilişine sahip Co(II) kompleksine ait UV-Vis spektrumu Şekil 4.38’de verilmiştir. UV-Vis spektrumunda, beklendiği gibi $d - d$ geçişlerinden kaynaklanan üç band gözlenmiştir. 437, 737 ve 1074 nm’de gözlenen soğurma bantlarının ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ ve ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ geçişlerine karşılık geldiği düşünülmektedir. UV-Vis spektrumunda, 246 ve 289 nm’de gözlenen soğurma bantları pikolinat ligandları arasında gerçekleşen $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelirken, 330 nm’de gözlenen soğurma bandının ligand metal yük aktarım geçişine karşılık geldiği düşünülmektedir. TD-B3LYP yöntemi ile gaz fazında hesaplanan UV-Vis spektrumunda, 422, 707 ve 1058 nm’de bulunan çok düşük şiddetli soğurma bantları $d - d$ spin geçişlerinden kaynaklanmaktadır. TD-B3LYP/CPCM yöntemi ile etanol çözücüsü içerisinde hesaplanan UV-Vis spektrumunda ise bu soğurma bantları 470, 718 ve 1067 nm’de gözlenmiştir. 707 nm’de hesaplanan soğurma bandı, $H \rightarrow L+4$ α (%65) ve $H-1 \rightarrow L+4$ α (%20) moleküler orbital geçişlerinden, 1058 nm’de hesaplanan soğurma bandı ise $H-2 \rightarrow L+5$ β (%39), $H-5 \rightarrow L+4$ α (%26) ve $H-3 \rightarrow L+4$ α (%19) moleküler orbital geçişlerinden kaynaklanmaktadır.



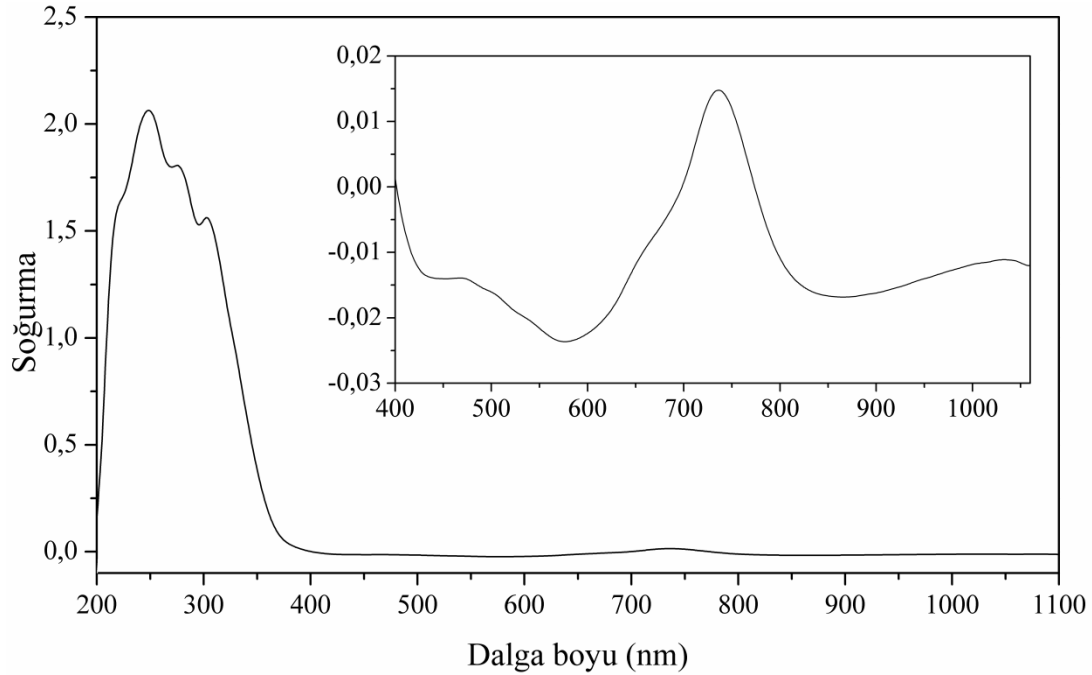
Şekil 4.38. $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin etanol çözücüsünde kaydedilen UV-Vis spektrumu

Oktahedral geometriye sahip ve d^{10} elektron dizilişine sahip olan $\text{Zn}(\text{II})$ kompleksi için etanol çözücüsünde kaydedilen UV-Vis spektrumu Şekil 4.39’da verilmiştir. $\text{Zn}(\text{II})$ kompleksinin UV-Vis spektrumunda, $d - d$ geçişleri hem spin hem de orbital yasaklıdır. Bu nedenle görünür bölgede $d - d$ geçişi yoktur. $\text{Zn}(\text{II})$ kompleksi için kaydedilen UV-Vis spektrumunun yüksek enerji bölgesinde 225, 245 ve 275 nm’de gözlenen üç adet soğurma bandının yüksek enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine, 381 nm’de gözlenen bandın ise ligand metal yük aktarım geçişine karşılık geldiği düşünülmektedir. Elde edilen elektronik soğurma dalga boyları daha önce benzer kompleksler için rapor edilen değerler ile uyum içerisindedir (Mishra ve ark., 2014; El-Gammal ve ark., 2014; Thamilarasan ve ark., 2015a). $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde, 225–381 nm aralığında gözlenen soğurma bantları, TD-B3LYP yöntemi ile 242–320 nm ve TD-B3LYP/CPCM yöntemi ile 230–293 nm aralığında hesaplanmıştır. 381 nm’de gözlenen ligand metal yük aktarım geçişi TD-B3LYP ve TD-B3LYP/CPCM yöntemi ile 320 ve 293 nm’de hesaplanmıştır. Bu geçişe en büyük katkının sınır moleküler orbitallerden geldiği bulunmuştur ($\text{H} \rightarrow \text{L} (+71\%)$).



Şekil 4.39. $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin etanol çözücüsünde kaydedilen UV-Vis spektrumu

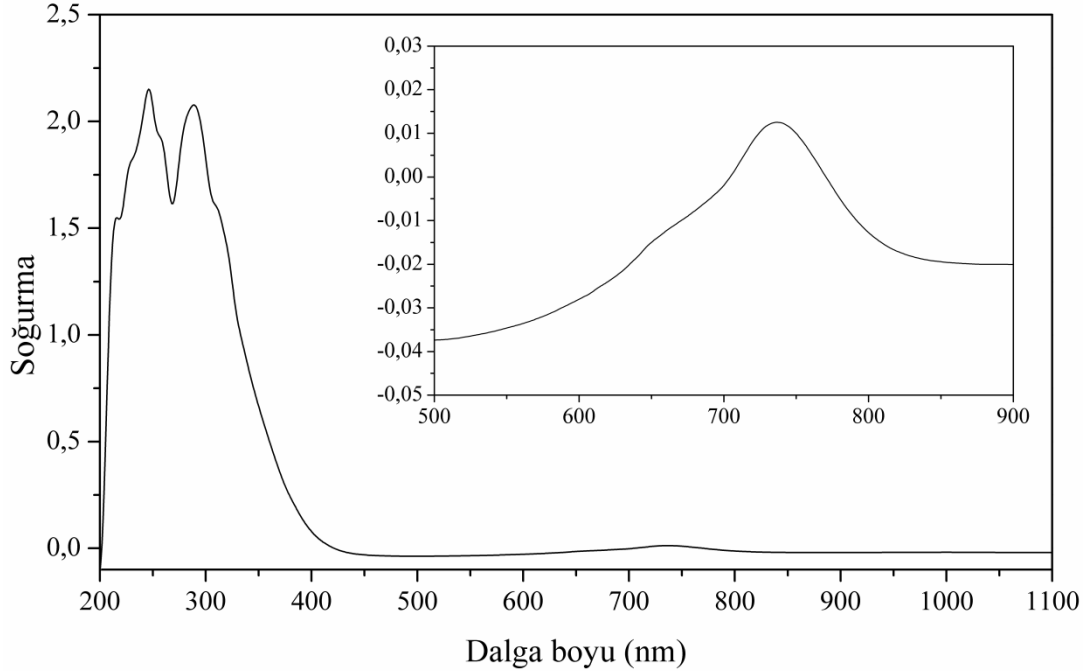
$[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için kaydedilen UV-Vis spektrumu Şekil 4.40'da verilmiştir. Genellikle, oktahedral geometrili Ni(II) komplekslerinde 1428–769, 909–500 ve 526–370 nm dalga boyu aralıklarında gözlenen üç soğurma bandı beklenir ve bu bantlar ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}({}^3\text{F})$, ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$ ve ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P})$ olarak isimlendirilirler (Çerençe Gürkan ve Gündüz, 1989; González ve ark., 2007; Schweinfurth ve ark., 2013). $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde, d^8 elektron dizilişine sahip olan Ni(II) iyonunun oktahedral geometriye sahip olduğu X-ışını kırınımı çalışmalarından elde edilmişti. Ni(II) kompleksine ait UV-Vis spektrumu incelendiğinde, 345, 734 ve 987 nm'de gözlenen soğurma bantlarının $d - d$ elektron geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ni(II) kompleksine ait UV-Vis spektrumunda, yüksek enerji bölgesinde 242 ve 247 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenirken, 285 nm'de ligand metal yük aktarım geçişleri gözlenmiştir. $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde gözlenen $d - d$ geçişleri TD-B3LYP yöntemi ile 450, 650 ve 919 nm'de çok zayıf şiddete sahip soğurma bantları olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.40. $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin etanol çözücüsünde kaydedilen UV-Vis spektrumu

Oktahedral geometrili ve d^5 elektron dizilişine sahip olan Mn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumunda 285 ve 310 nm'de ligandlar arası $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ elektron geçişlerinin gözlemlendiği bilinmektedir (Singh ve ark., 2014). Şekil 4.41'de verilen $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi için kaydedilen UV-Vis spektrumunda 246 ve 286 nm'de yüksek enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmiştir. 312 nm'de gözlenen soğurma bandının ligand metal yük aktarım geçişinden ($\text{O}(\pi)/\text{N}(\pi) \rightarrow \text{Mn}(d)$) kaynaklandığı düşünülmektedir (Bera ve ark., 2004; Thamilarasan ve ark., 2015b). Oktahedral geometrili Mn(II) komplekslerinin elektronik soğurma spektrumunda 648 nm (Singh ve ark., 2014), 536-602 nm (Thamilarasan ve ark., 2015b) değerlerinde ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{G})$ ve ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{G})$ geçişlerinin gözlemlendiği rapor edilmiştir. Sentezlenen Mn(II) kompleksinde 736 nm'de gözlenen soğurma bandının ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Mn(II) kompleksi için kaydedilen UV-vis spektrumu literatürde daha önce rapor edilen çalışmalar ile uyum içerisindedir (Bera ve ark., 2004; Matzapetakis ve ark., 2000). Deneysel UV-Vis spektrumunda 736 nm'de gözlenen $d-d$ soğurma bandı B3LYP yöntemi ile 746 nm (TD-B3LYP) ve 723 nm (TD-B3LYP/CPCM) olarak hesaplanmıştır. Bu soğurma bandının H \rightarrow L β (%21), H \rightarrow L+5

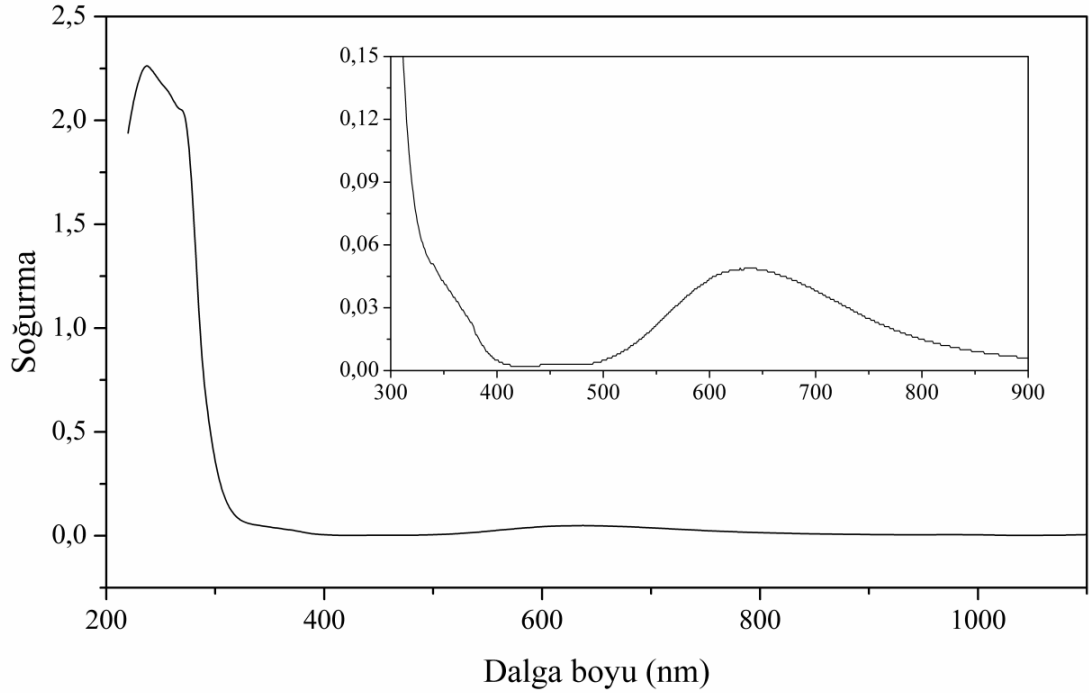
α (%20) ve $H \rightarrow L+8$ α (%14) moleküler orbital geçişlerinin katkısıyla oluştuğu bulunmuştur.



Şekil 4.41. $[Mn(pic)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin etanol çözücüsünde kaydedilen UV-Vis spektrumu

Liang ve arkadaşları (2013) tarafından sentezlenen $[Cu(Pcba)_3]_n$ kompleksinin UV-Vis spektrumunda 227 ve 303 nm’de gözlenen soğurma bantlarının yüksek enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı bildirilmiştir. (Pcba = 2-pirazin karboksilik asit). Oktahedral geometri ve d^9 elektron dizilişine sahip olan Cu(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu Şekil 4.42’de verilmektedir. Şekil 4.42’de, 237 ve 270 nm’de gözlenen soğurma bantları, ligandlar arası yüksek enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini, 366 nm’de gözlenen soğurma bandı ise ligand metal yük aktarım geçişini temsil etmektedir. 640 nm’de gözlenen soğurma bandı ise metal iyonunun $d-d$ elektron geçişlerinden kaynaklanan ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ geçişidir. Elde edilen bu değerler oktahedral geometriye sahip olan ve Jahn-Teller etkisi gösteren Cu(II) kompleksleri ile uyum içindedirler (Zheng ve ark., 2005; Veitía ve ark., 2009). $[Cu(pic)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksi için hesaplanan UV-Vis spektrumlarında, yük aktarım geçişlerinin 374 nm (TD-B3LYP) ve 338 nm (TD-B3LYP/CPCM) değerlerinde ve β spin sınır moleküler orbitalleri arasındaki geçişlerden ($H \rightarrow L$ β (%98)) kaynaklandığı gösterilmiştir. Deneysel UV-Vis spektrumunda en yüksek dalga boyuna sahip

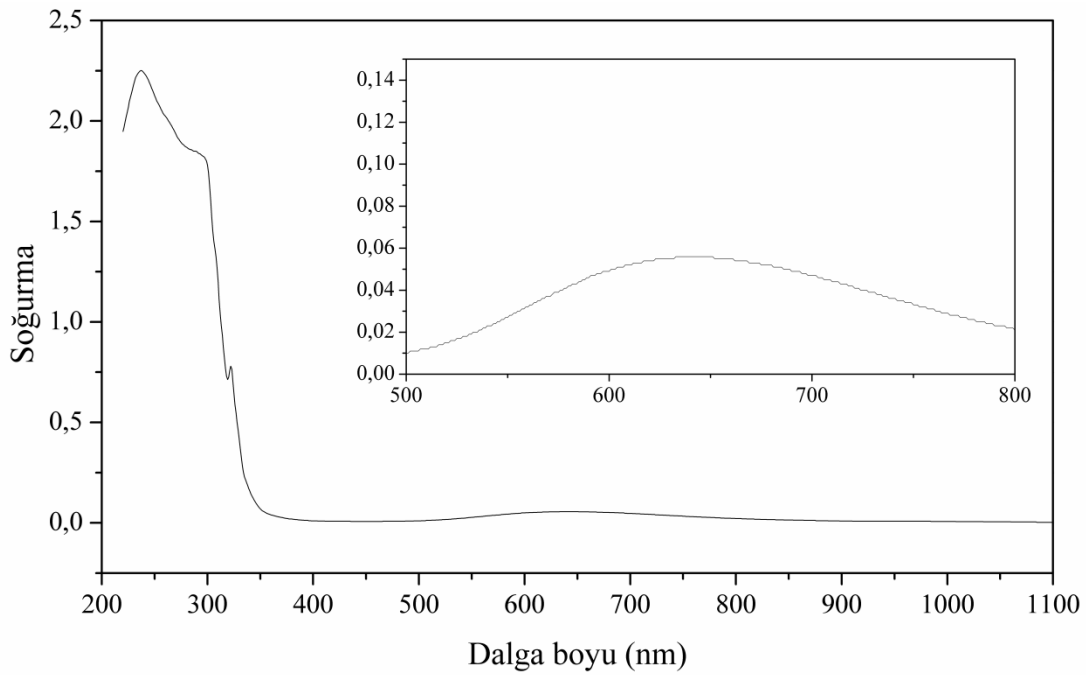
soğurma (640 nm), B3LYP yöntemi ile 585 nm (TD-B3LYP) 580 nm (TD-B3LYP/CPCM) olarak hesaplanmıştır. Bu soğurma bantları temel olarak H-2→L β (%48) ve H-17→L β (%21) moleküler orbitalleri arasındaki geçişlerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.42. [Cu(pic)₂] \cdot 2H₂O kompleksinin etanol çözücüsünde kaydedilen UV-Vis spektrumu

Bozulmuş oktahedral geometrili [Cu(dmp)(dpc)] \cdot 0,8H₂O kompleksinin farklı çözücüler içerisindeki UV-Vis spektrumları rapor edilmiştir (Tamer ve ark., 2011). Etanol çözücüsü içerisinde, 220, 264 ve 728 nm’de gözlenen soğurma bandlarından ilk iki tanesinin $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine, sonuncunun ise $d - d$ elektron geçişlerine karşılık geldiği bildirilmiştir. [Cu(pic)₂(phen)] \cdot H₂O kompleksinin etanol çözücüsü içerisindeki UV-Vis spektrumu Şekil 4.43’de verilmiştir. Karışık ligandlı Cu(II) kompleksinin UV-Vis spektrumunda, 237, 265 ve 296 nm’de gözlenen şiddetli piklerin yüksek enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 321 nm’de gözlenen daha küçük şiddetli keskin soğurma bandının ise ligand metal yük aktarım geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. [Cu(pic)₂(phen)] \cdot H₂O kompleksinin elektronik soğurma spektrumunda 639 nm’de gözlenen zayıf ve yayvan soğurma bandının ise metal iyonunun $d - d$ elektron

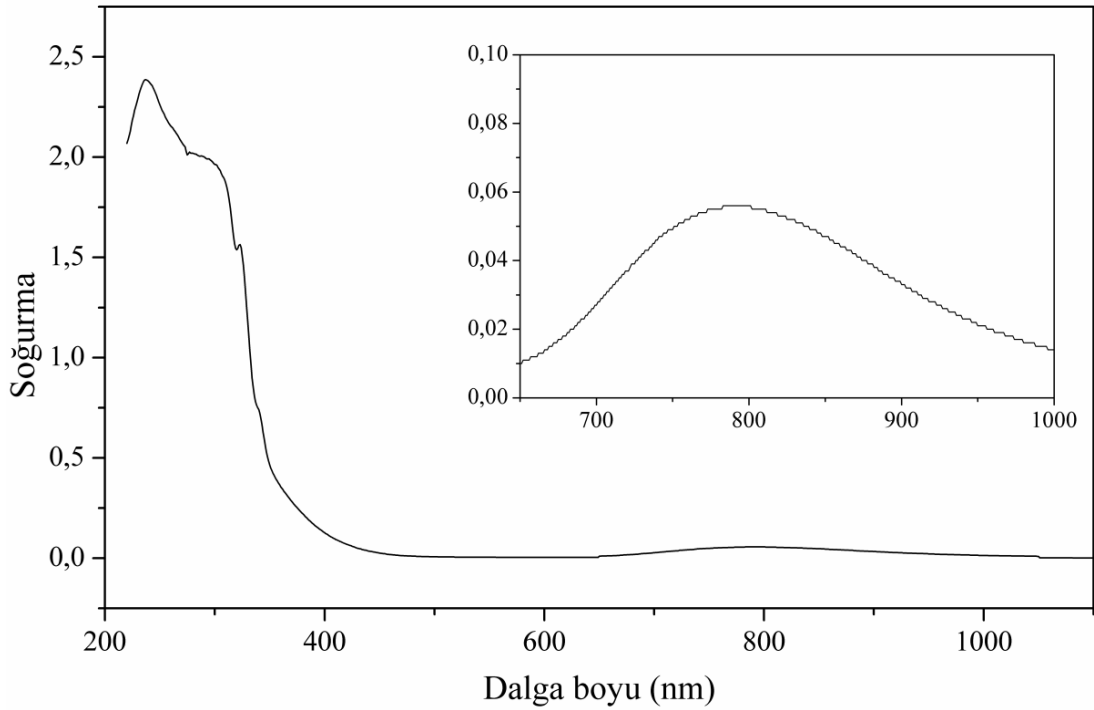
geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Teorik hesaplamalar sonucunda, ligand metal yük aktarım geçişleri 374 ve 338 nm, $d - d$ elektron geçişlerine ait soğurma bandı ise 585 nm (TD-B3LYP) ve 580 nm (TD-B3LYP/CPCM) olarak bulunmuştur. Deneysel ve teorik spektrumda en yüksek dalga boyuna sahip olan soğurma bandının H-11 \rightarrow L β (%46) ve H-18 \rightarrow L β (%20) moleküler orbital geçişlerinden kaynaklandığı görülmektedir.



Şekil 4.43. [Cu(pic)₂(phen)]·H₂O kompleksinin etanol çözücüsünde kaydedilen UV-Vis spektrumu

[Mn(pic)₂(phen)]·H₂O kompleksi için kaydedilen UV-Vis spektrumu Şekil 4.44'de verilmiştir. Karışık ligandlı Mn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumunda, yüksek enerji bölgesinde (237 ve 293 nm) ligandlar arası yüksek enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenirken, 323 nm'de ligand metal yük aktarım geçişleri gözlenmiştir. 790 nm'de gözlenen soğurma bandı ise ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ olarak isimlendirilen metalin $d - d$ elektron geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Altürk ve arkadaşları (2015) [Mn(tda)(phen)] kompleksini sentezleyerek, IR, Raman ve UV-Vis spektrumlarını rapor etmişlerdir (tda: 1,3-Tiazolidin-2,4-dikarboksilik asit; Mn: Manganeze (II); phen: 1,10 phenantrolin). [Mn(tda)(phen)] kompleksinin UV-Vis spektrumunda, 732,74–608,49 nm aralığında gözlenen zayıf soğurma bantlarının $d - d$ elektron

geçişlerinden kaynaklandığı bildirilmiştir. $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için hesaplanan UV-Vis spektrumunun yüksek enerji bölgesinde herhangi bir elektronik geçiş bulunmazken, düşük enerji bölgesinde $d-d$ geçişlerinden kaynaklanan soğurma bantları 648–967 nm (TD-B3LYP) ve 633–999 nm (TD-B3LYP/CPCM) aralığında hesaplanmıştır. Bu geçişlerin tamamında β spin orbitalleri etkin rol almışlardır. B3LYP yöntemi ile gaz fazında elde edilen UV-Vis spektrumunda 794 nm’de gözlenen soğurma bandının temel olarak $\text{H-1} \rightarrow \text{L+3}$ β (%74) geçişinden kaynaklandığı görülmüştür.



Şekil 4.44. $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin etanol çözücüsünde kaydedilen UV-Vis spektrumu

Sentezlenen yedi adet pikolinat kompleksi için etanol çözücüsü içerisinde kaydedilen elektronik soğurma dalgaboyları, TD-B3LYP ve TD-B3LYP/CPCM yöntemleri ile sırasıyla gaz fazında ve etanol çözücüsü içerisinde hesaplanan dalgaboyları Tablo 4.24’de verilmektedir. Komplekslerin UV-Vis spektrumlarında gözlenen elektronik geçişlere moleküler orbitallerden gelen önemli katkılar da Tablo 4.24’de verilmiştir.

Tablo 4.24. Pikolinat kompleksleri için deneysel ve hesaplanan (TD-DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ) elektronik soğurma dalgaboyları (nm) ve önemli katkılar

Kristal	Deneysel (Etanol)	TD-B3LYP (Gaz)	TD-B3LYP/CPCM (Etanol)		Önemli Katkılar
	λ (nm)	λ (nm)	Osilatör Şiddeti	λ (nm) Osilatör Şiddeti	
[Co(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O	246	367	0,0050	387	0,0001> H-1 \rightarrow L α (%93)
	289	370	0,0064		H \rightarrow L α (%94)
	330	396	0,0262	403	0,0048 H-1 \rightarrow L β (%83)
	437	422	0,0037	470	0,0001> H \rightarrow L β (%97)
	737	707	0,0001>	718	0,0001> H \rightarrow L+4 α (%65) H-1 \rightarrow L+4 α (%20)
	1074	1058	0,0001>	1067	0,0001> H-2 \rightarrow L+5 β (%39) H-5 \rightarrow L+4 α (%26) H-3 \rightarrow L+4 α (%19)
[Zn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O	225	242	0,0012	230	0,0046 H-1 \rightarrow L+3(+74%) H-0 \rightarrow L+2(+18%)
	245	244	0,0840	240	0,2976 H-2 \rightarrow L+0(+60%) H-3 \rightarrow L+1(18%) H-4 \rightarrow L+0(+10%)
	275	275	0,0001	245	0,0007 H-1 \rightarrow L+1(+53%) H-0 \rightarrow L+0(25%) H-4 \rightarrow L+0(10%)
	381	320	0,0009	293	0,0014 H \rightarrow L(+71%) H-1 \rightarrow L+1(+24%)
[Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O	248	274	0,0009	321	0,0001 H-2 \rightarrow L α (30) H \rightarrow L+2 α (21) H-1 \rightarrow L+1 α (16)
	278	282	0,0014	329	0,0001 H-1 \rightarrow L β (22) H-6 \rightarrow L α (15)
	304	298	0,0002	333	0,0002 H \rightarrow L+2 α (+36%) H-3 \rightarrow L+1 α (36%)
	470	339	0,0001>	370	0,0002 H \rightarrow L α (84)
	737	650	0,0001>	648	0,0001> H-8 \rightarrow L+3 α (%81)
[Mn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]	246	451	0,0798	538	0,0002 H \rightarrow L+3 β (%26) H-1 \rightarrow L α (%26) H \rightarrow L+1 α (%24)
	286	464	0,0191	603	0,0018 H \rightarrow L+4 β (%59) H \rightarrow L+1 α (%20)
	316	485	0,0010	625	0,0220 H-1 \rightarrow L+2 β (%79)
	736	746	0,0029	723	0,0035 H \rightarrow L β (%21) H \rightarrow L+5 α (%20) H \rightarrow L+8 α (%14)

H: HOMO, L: LUMO

Tablo 4.24. (Devam)

Kristal	Deneysel	TD-B3LYP	TD-B3LYP/CPCM	Önemli Katkılar				
	(Etanol)	(Gaz)	(Etanol)					
	λ (nm)	λ (nm)	Osilatör Şiddeti	λ (nm)	Osilatör Şiddeti			
[Cu(pic) ₂] \cdot 2H ₂ O	237	321	0,0143	321	0,0001>	H-1 \rightarrow L+1 β (%26)	H-3 \rightarrow L β (%25)	H-8 \rightarrow L β (%16)
	270	341	0,0002	327	0,0001>	H-4 \rightarrow L β (%66)	H-7 \rightarrow L β (%31)	
	366	374	0,0497	338	0,0731	H \rightarrow L β (%98)		
	640	585	0,0001>	580	0,0001>	H-2 \rightarrow L β (%48)	H-17 \rightarrow L β (%21)	
[Cu(pic) ₂ (phen)] \cdot H ₂ O	237	368	0,0002	338	0,0033	H \rightarrow L+1 α (%79)		
	265	389	0,0028	346	0,0236	H \rightarrow L α (%79)		
	296	395	0,0168	370	0,0003	H \rightarrow L β (%41)	H-1 \rightarrow L β (%36)	
	321	400	0,0001	376	0,0013	H \rightarrow L+1 β (%57)	H \rightarrow L+2 β (%11)	H-1 \rightarrow L+1 β (%11)
	639	634	0,0005	675	0,0012	H-11 \rightarrow L β (%46)	H-18 \rightarrow L β (%20)	
Mn(pic) ₂ (phen)] \cdot H ₂ O	239	648	0,0005	633	0,0283	H-1 \rightarrow L β (%85)		
	278	722	0,0041	732	0,0061	H-1 \rightarrow L+2 β (%84)		
	295	794	0,0011	766	0,0048	H-1 \rightarrow L+3 β (%74)		
	323	902	0,0006	978	0,0080	H \rightarrow L+18 β (%23)	H \rightarrow L+3 β (%19)	H \rightarrow L+13 β (%17)
	790	967	0,0092	999	0,0406	H \rightarrow L β (%78)	H \rightarrow L+7 β (%14)	

H: HOMO, L: LUMO

Sınır moleküler orbitaller, malzemelerin optik ve elektriksel özelliklerinin yanı sıra kuantum kimyasında ve UV-Vis spektrumunda önemli rol oynarlar. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı, malzemelerin kimyasal reaktivite, kinetik kararlılık, biyolojik aktivite gibi parametrelerinin karakterize edilmesinde bir ölçüt olarak kullanılmaktadır. Yumuşak moleküller olarak bilinen küçük HOMO-LUMO enerji aralığına sahip sistemler, yüksek kimyasal reaktivite ve düşük kinetik kararlılıkları ile tanınırlar. Kimyasal sertlik (η) parametresi, kimyasal sistemlerin elektronik dağılımlarını değiştirilmesine karşı gösterdiği direnç olarak bilinmektedir (Pearson, 1992). χ ve η parametreleri kimyasal reaktivite ve sistemlerin kararlılıklarının birer göstergeleridir (Faundez-Gutierrez ve ark., 2014). Kimyasal potansiyel (φ), denge durumundaki bir sistemden elektron salınması eğilimini karakterize eder ve kimyasal süreçlerdeki elektronik yükün yeniden düzenlenmesi ile ilişkilendirilir (Chattaraj ve Giri, 2009). Tablo 4.25'den görülebileceği gibi, φ parametresi η 'nin tersi bir davranışa sahiptir. χ , iki moleküler sistem karşılaştırıldığında hangisinin daha elektronegatif olduğunu gösteren bir parametre olarak kullanılmaktadır.

Pikolinat komplekslerinin elektronik spektrumları, kararlı hal geometrileri üzerinden gaz fazında ve etanol çözücüsü içerisinde zamana bağlı B3LYP (TD-B3LYP) metodu kullanılarak hesaplandı. En yüksek dolu molekül orbital enerjileri (E_{HOMO}) ve en düşük boş molekül orbital enerjileri (E_{LUMO}) denge durumunda B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p)-LanL2DZ temel setleri ile incelendi. Bu enerjiler kullanılarak kimyasal sertlik (η),

$$\eta = \frac{(IE - EA)}{2} \quad (4.1)$$

elektronegatiflik (χ),

$$\chi = \frac{(IE + EA)}{2} \quad (4.2)$$

kimyasal potansiyel (φ),

$$\varphi = -\frac{(IE + EA)}{2} \quad (4.3)$$

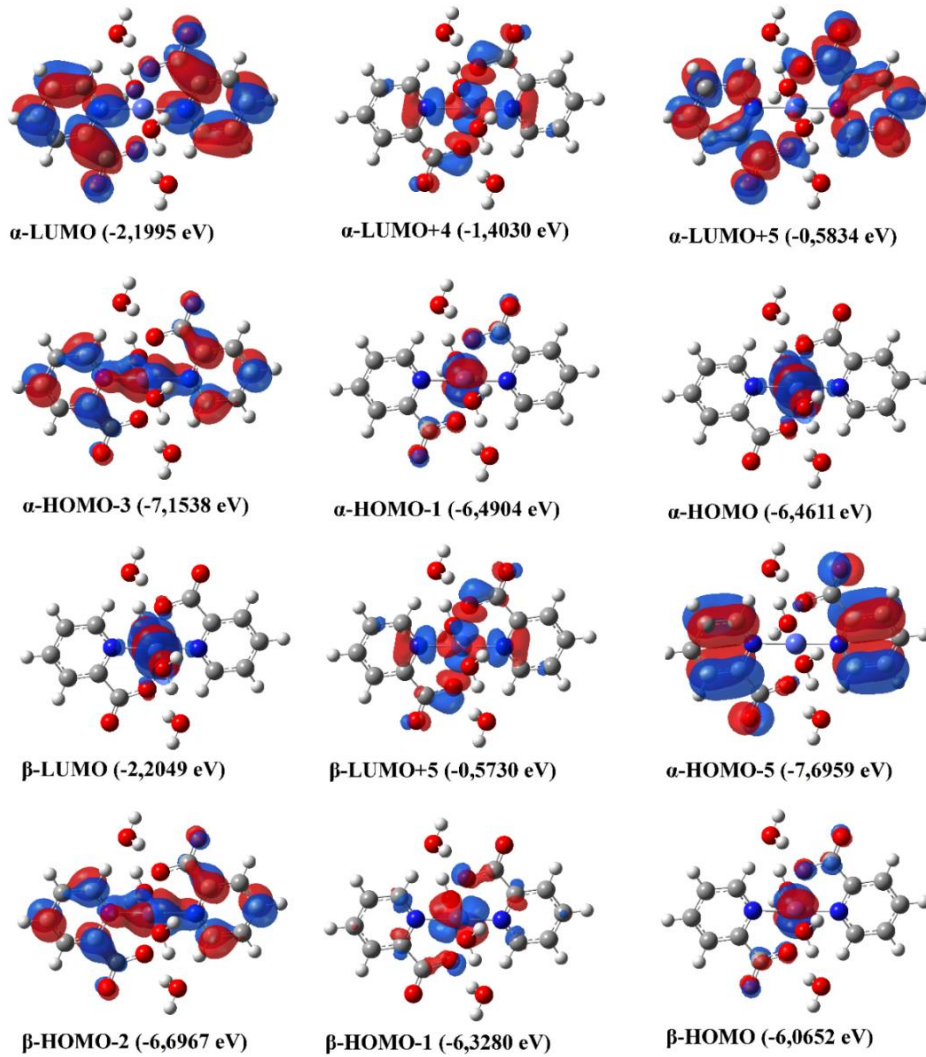
kimyasal yumuşaklık (s),

$$s = \frac{1}{\eta} \quad (4.4)$$

denklemleri kullanılarak hesaplandı. Burada IE iyonlaşma enerjisi ve EA elektron ilgisi olmak üzere $IE \sim -E_{HOMO}$ ve $EA \sim -E_{LUMO}$ eşitlikleri ile tanımlanırlar (Pir ve ark., 2013; Tamer ve ark., 2014; Tamer ve ark., 2015c).

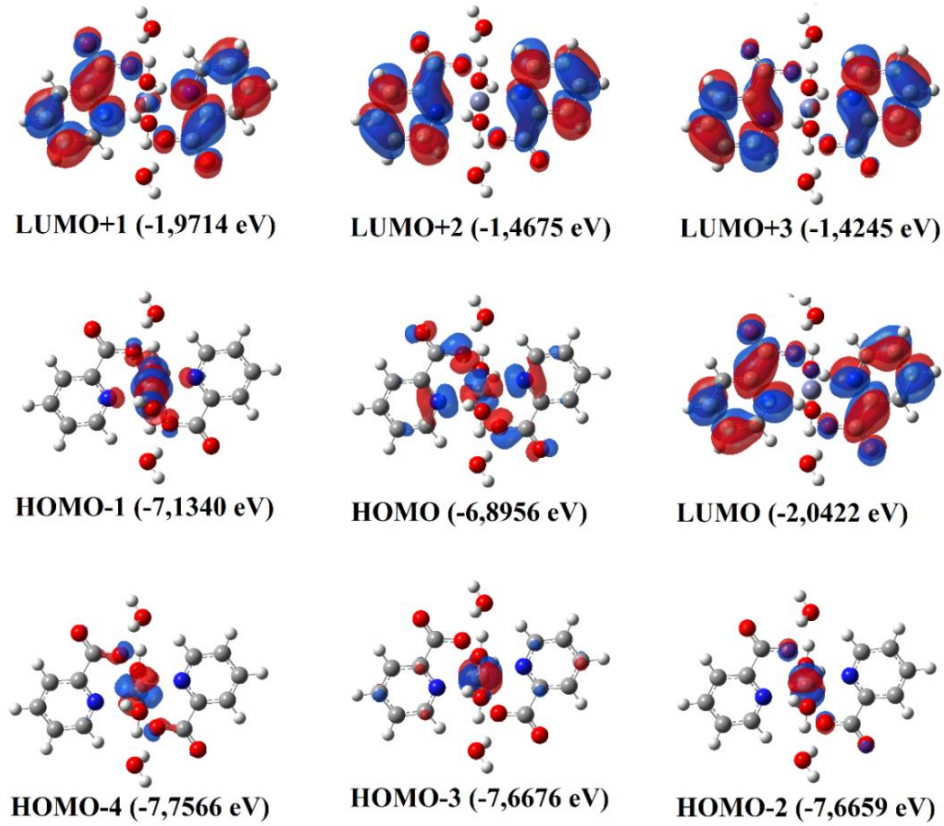
[Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O, [Zn(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O, [Ni(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O, [Mn(pic)₂(H₂O)₂], [Cu(pic)₂] \cdot 2H₂O, [Cu(pic)₂(phen)] \cdot H₂O ve [Mn(pic)₂(phen)] \cdot H₂O komplekslerinin HOMO ve LUMO enerjileri, HOMO-LUMO enerji aralıkları ve kompleksin taban durumu toplan enerjileri Tablo 4.25'de sunulmuştur. HOMO ve LUMO enerjileri kullanılarak η , χ , μ ve s parametreleri elde edilmiştir. [Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O, [Zn(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O, [Ni(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O, [Mn(pic)₂(H₂O)₂], [Cu(pic)₂] \cdot 2H₂O, [Cu(pic)₂(phen)] \cdot H₂O ve [Mn(pic)₂(phen)] \cdot H₂O kompleksleri için hesaplanan HOMO ve LUMO moleküler orbitalleri arasındaki enerji farkı sırasıyla, 4,4189, 4,8534, 4,3518, 3,4667, 4,5451, 3,8140 ve 3,2782 eV olarak elde edilmiştir. Sentezlenen diğer pikolinat komplekslerine göre daha yüksek simetriye sahip olan yapılar {[Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O, [Zn(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O, [Ni(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O ve [Cu(pic)₂] \cdot 2H₂O} için hesaplanan HOMO ve LUMO enerji farkının daha büyük olduğu görülmektedir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı daha küçük olan komplekslerin {[Mn(pic)₂(H₂O)₂], [Cu(pic)₂(phen)] \cdot H₂O ve [Mn(pic)₂(phen)] \cdot H₂O} ise yüksek simetrik kompleksler ile karşılaştırıldığında daha reaktif olduğu görülmektedir. Bu kompleksler diğerlerine göre daha düşük enerjili ışınlar ile uyarılabilirler ve bu sayede kutuplanabilirlikleri diğer komplekslere oranla daha yüksek olduğu bilinmektedir. η parametresi HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı ile doğru orantılı olarak değişmektedir.

[Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için kaydedilen elektronik soğurma spektrumunda aktif rol oynayan α ve β spin moleküler orbitaller Şekil 4.45’de verilmektedir. Co(II) kompleksi için HOMO ve LUMO enerjileri sırasıyla -6,4611 ve -2,1995 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı 4,4189 eV olarak bulunmuş olup, bu değer Co(II) kompleksinin küçük bir enerji ile kutuplu hale getirilebileceği anlamına gelmektedir. UV-Vis spektrumunun yüksek enerji bölgesinde α spin moleküler orbitalleri arasındaki elektronik geçişler görülürken, düşük enerji bölgesinde α ve β spin moleküler orbitallerinin her ikisinde etkindir. Hem α hem de β spin sınır moleküler orbitallerinin ağırlıklı olarak Co(II) iyonu ve akua ligandları üzerine yerleştikleri Şekil 4.45’den görülmektedir.



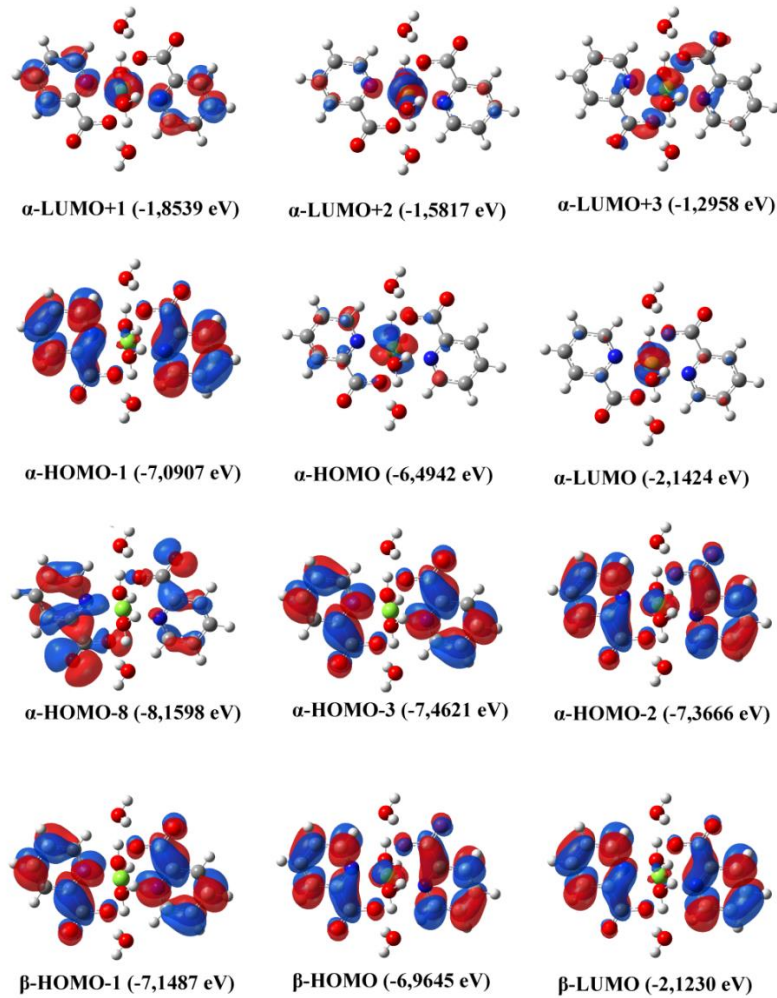
Şekil 4.45. [Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan α ve β spin moleküler orbitaller

[Zn(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksinin elektronik soğurma spektrumunda aktif rol alan moleküler orbitaller ve enerjileri Şekil 4.46’da sunulmaktadır. Zn(II) iyonu d^{10} elektron dağılımına sahip olduğu için α ve β spinleri birbirinden ayrılmamıştır. Zn(II) kompleksi için HOMO ve LUMO enerjileri sırasıyla -6,5956 ve -2,0422 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı ise 4,8534 eV olarak bulunmuştur. Deneysel olarak 381 nm’de gözlenen ve ligand metal yük aktarım geçişi olduğu düşünülen soğurma bandı H \rightarrow L(+71%) ve H-1 \rightarrow L+1(+24%) moleküler orbital geçişlerinden kaynaklanmaktadır. HOMO-1 moleküler orbitali genel olarak Zn(II) iyonu ve akua ligandları üzerine yerleşirken, HOMO moleküler orbitali Zn(II) iyonu ve kısmen elektronegatif N/O atomları üzerine yerleşmişlerdir. LUMO moleküler orbitalleri pikolinat ligandları, LUMO+1 ise su molekülleri haricinde tüm Zn(II) kompleksi üzerine yayılmışlardır. Buradan, 381 nm’de gözlenen soğurma bandının $d_{Zn}/\pi_N/\pi_O \rightarrow \pi^*_N/\pi^*_O$ elektronik geçişlerinden kaynaklandığı görülmektedir.



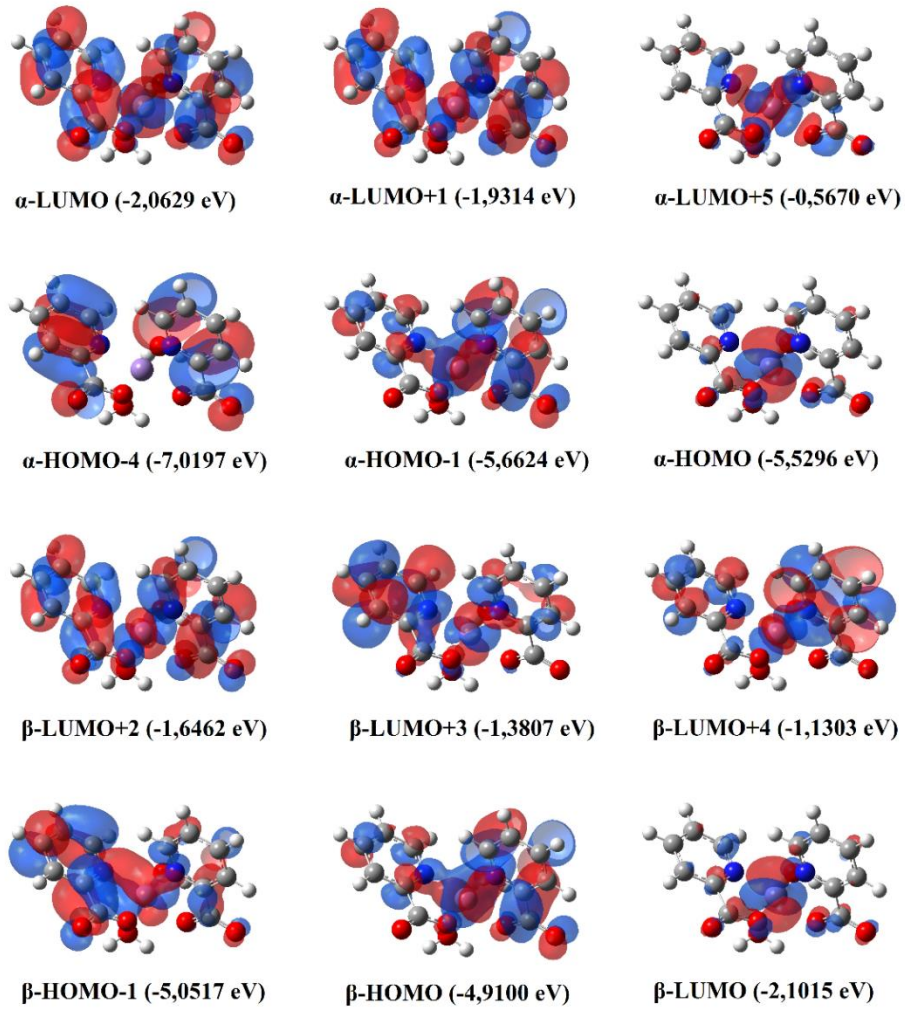
Şekil 4.46. [Zn(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan moleküler orbitaller

[Ni(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksinin UV-Vis spektrumunda aktif olan bazı α ve β spin moleküler orbitalleri ve enerjileri Şekil 4.47’de sunulmaktadır. Ni(II) kompleksi için HOMO ve LUMO enerjileri -6,4943 ve -2,1424 eV olarak hesaplanmış, ve HOMO-LUMO enerji aralığı 4,3519 eV olarak bulunmuştur. Ni(II) kompleksinin UV-Vis spektrumunda 304 nm’de gözlenen ligand metal yük aktarım bandının bazı α -spin moleküler orbitalleri arasındaki geçişlerden (H \rightarrow L+2 α (+36%) ve H-3 \rightarrow L+1 α (36%)) kaynaklandığı görülmüştür. α -HOMO ve α -LUMO+2 moleküler orbitalleri Ni(II) iyonu etrafında yoğunlaşırken, α -HOMO-3 ve α -LUMO+1 moleküler orbitallerinin bütün Ni(II) kompleksi üzerine yayıldığı görülmektedir. Şekil 4.47 incelendiğinde, özellikle H-3 \rightarrow L+1 α (36%) geçişinin ligand metal yük aktarım geçişini temsil ettiği açıkça görülmektedir.



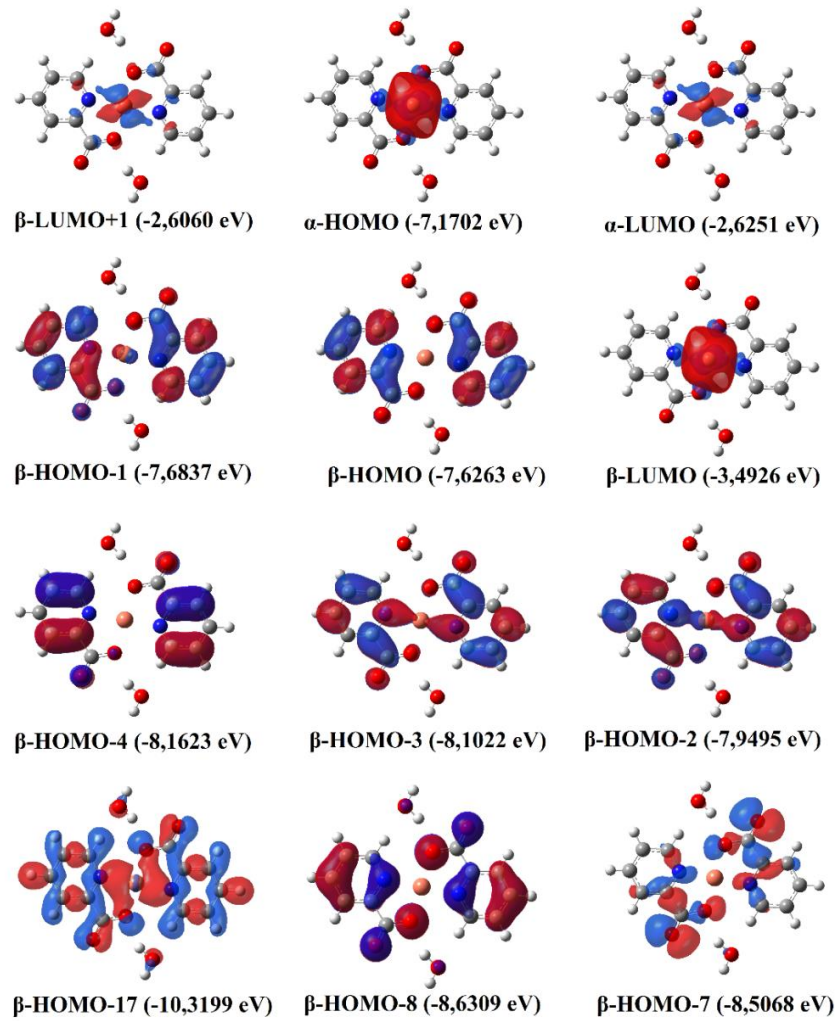
Şekil 4.47. [Ni(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan α ve β spin moleküler orbitaller

[Mn(pic)₂(H₂O)₂] kompleksi için kaydedilen sınır moleküler orbitaller ve UV-vis spektrumunda etkin olan diğer moleküler orbitaller Şekil 4.48’de verilmektedir. Mn(II) kompleksi için HOMO ve LUMO enerjileri sırasıyla -5,5296 ve -2,0629 eV olarak hesaplanmış, HOMO-LUMO enerji aralığı ise 3,4667 eV olarak bulunmuştur. Mn(II) kompleksi için kaydedilen elektronik soğurma geçişlerine hem α hem de β spin moleküler orbitallerinden katkı gelmektedir. Mn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumunda en yüksek dalga boyuna sahip olan soğurma bandı (736 nm), H \rightarrow L β (%21), H \rightarrow L+5 α (%20) ve H \rightarrow L+8 α (%14) moleküler orbital geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Özellikle H \rightarrow L+5 α (%20) moleküler orbital geçişinin, Mn(II) metal iyonunun *d* orbitalleri arasında oluştuğu Şekil 4.48’den açıkça görülmektedir.



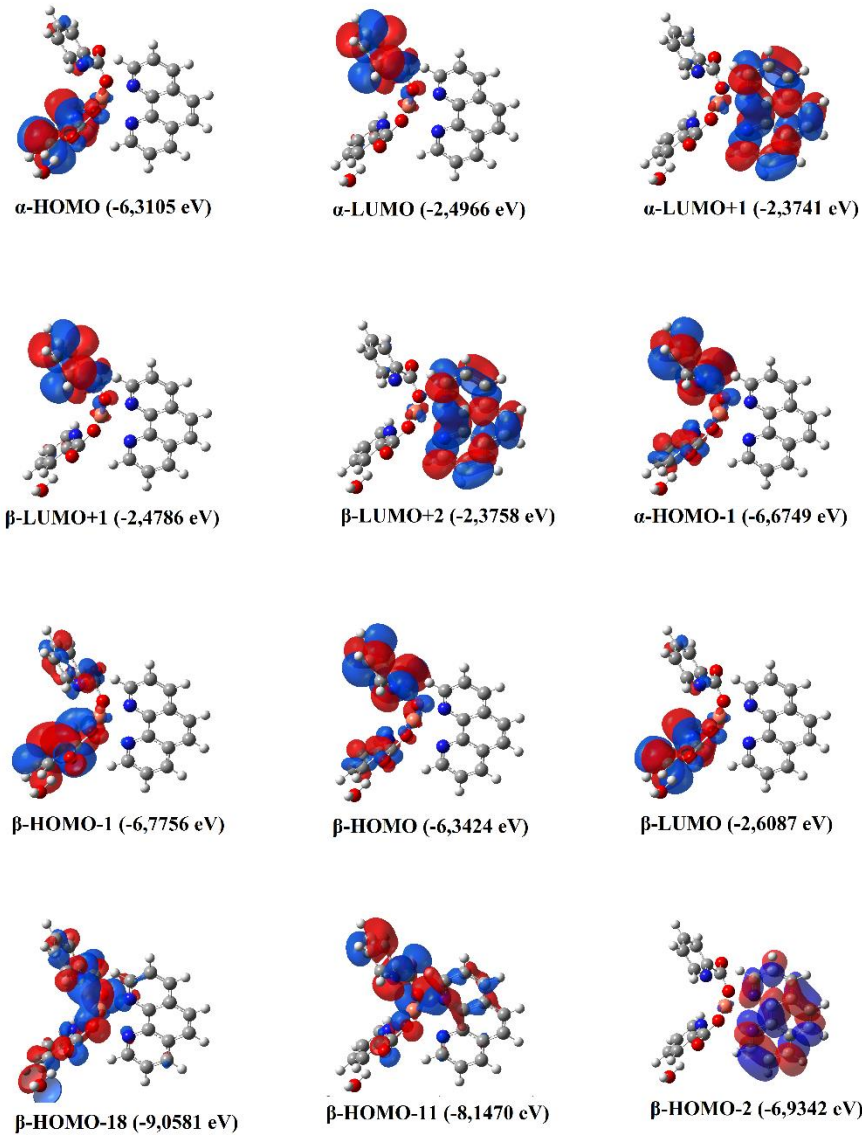
Şekil 4.48. [Mn(pic)₂(H₂O)₂] kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan α ve β spin moleküler orbitaller

[Cu(pic)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için kaydedilen α ve β spin moleküler orbitalleri ve enerjileri Şekil 4.49'da verilmektedir. Tablo 4.24'den görüldüğü gibi, [Cu(pic)₂] \cdot 2H₂O kompleksinin elektronik soğurma geçişlerinde yalnızca β spin moleküler orbitaller aktif rol almaktadır. Cu(II) kompleksi için HOMO ve LUMO enerjileri sırasıyla -7,1702 ve -2,6251 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı ise 4,5451 eV olarak bulunmuştur. UV-Vis spektrumunda 366 nm'de gözlenen ligand metal yük aktarım bandının saf β spin sınır moleküler orbitalleri (H \rightarrow L β (%98)) arasındaki geçişlerden kaynaklandığı bulunmuştur. β -HOMO moleküler orbitalleri pikolinat ligandları üzerine yerleşirken, β -LUMO moleküler orbitalleri Cu(II) iyonu çevresinde yoğunlaşmıştır. Buradan, 366 nm'de gözlenen soğurma bandının $\pi_{\text{pic}} \rightarrow d_{\text{Cu}}$ karakterine sahip olduğu açıkça görülmektedir.



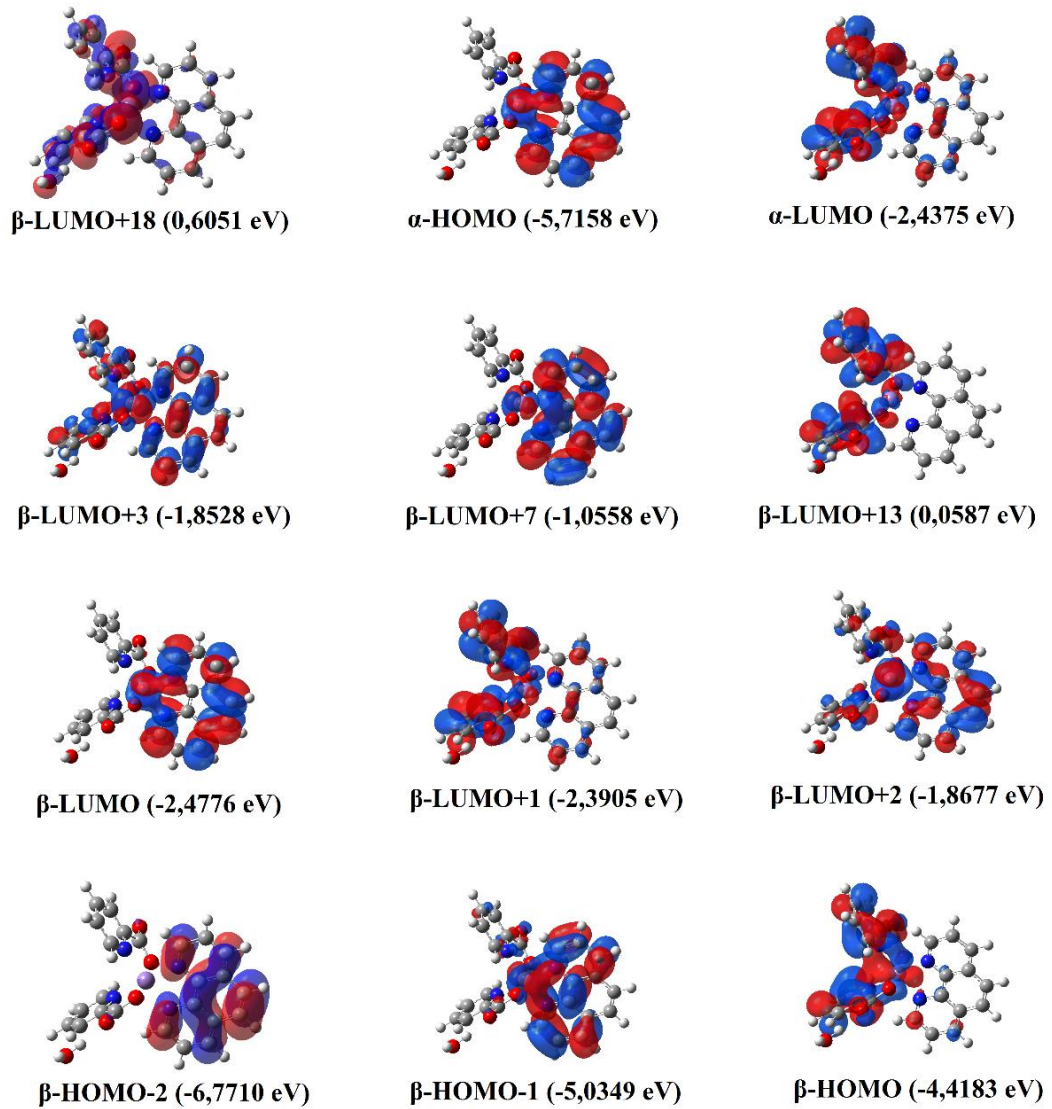
Şekil 4.49. [Cu(pic)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan α ve β spin moleküler orbitaller

[Cu(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksinin UV-Vis spektrumunda aktif olan α ve β spin moleküler orbitalleri ve enerjileri Şekil 4.50’de verilmektedir. Cu(II) kompleksi için HOMO ve LUMO enerjileri sırasıyla -6,3105 ve -2,4966 eV olarak hesaplanmıştır. Cu(II) kompleksi için hesaplanan HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı ise 3,8139 eV olarak bulunmuştur. [Cu(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksinin UV-Vis spektrumunda 237 ve 265 nm’de gözlenen soğurma bantları sırasıyla H→L+1 α (%79) ve H→L α (%79) moleküler orbital geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.50’de, bu geçişlerin temel olarak sırasıyla $\pi_{\text{pic}} \rightarrow \pi_{\text{phen}}^*$ ve $\pi_{\text{pic}} \rightarrow \pi_{\text{pic}}^*$ şeklinde ligandlar arası geçişlere karşılık geldikleri görülmektedir.



Şekil 4.50. [Cu(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan α ve β spin moleküler orbitaller

[Mn(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksi için hesaplanan α ve β spin moleküler orbitalleri ve enerjileri Şekil 4.51’de verilmiştir. Mn(II) kompleksinin elektronik soğurma spektrumunda yalnızca β spin moleküler orbitalleri aktif rol almaktadır. [Mn(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksi için HOMO ve LUMO enerjileri sırasıyla -5,7158 ve -2,4375 eV olarak hesaplanırken, HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı 3,2781 eV olarak bulunmuştur. β -HOMO moleküler orbitalleri pikolinat ligandları ve Mn(II) iyonu üzerine yerleşirken, β -LUMO moleküler orbitalleri fenantrolin ligandı ve Mn(II) iyonu üzerinde yoğunlaşmıştır.



Şekil 4.51. [Mn(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan α ve β spin moleküler orbitaller

Tablo 4.25. Pikolinat kompleksleri için DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ seviyesi ile hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve ilgili bazı parametreler (eV)

Parametre	[Co(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O	[Zn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O	[Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O	[Mn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]	[Cu(pic) ₂] \cdot 2H ₂ O	[Cu(pic) ₂ (phen)] \cdot H ₂ O	[Mn(pic) ₂ (phen)] \cdot H ₂ O
E _{HOMO}	-6,4611	-6,8956	-6,4942	-5,5296	-7,1702	-6,3106	-5,7158
E _{LUMO}	-2,1995	-2,0422	-2,1424	-2,0629	-2,6251	-2,4966	-2,4375
$\Delta E(\alpha)$	4,4189	4,8534	4,3518	3,4667	4,5451	3,8140	3,2782
η	2,2095	2,4267	2,1759	1,7334	2,2726	1,9070	1,6392
χ	4,2517	4,4689	4,3183	3,7963	4,8977	4,4036	4,0767
μ	-4,2517	-4,4689	-4,3183	-3,7963	-4,8977	-4,4036	-4,0767
S	0,4526	0,4121	0,4596	0,5770	0,4400	0,5244	0,6101
E	-69703,0190	-80494,4209	-73119,2851	-59233,3858	-72553,6233	-86030,9786	-72712,2253

4.4. Doğal Bağ Orbital (NBO) Çalışmaları

NBO analizi kullanılarak molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşmeler, bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki etkileşmelere ek olarak yük transferi ve konjugatif etkileşmeler hakkında detaylı bilgiler elde edilebilmektedir (Weinhold ve Landis, 2005). Sentezlenen pikolinat komplekslerinin içerisindeki molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri daha iyi anlayabilmek için B3LYP hibrit yoğunluk fonksiyonu metodu ile 6-311++G(d,p) ve LanL2DZ temel setleri kullanılarak NBO analizi yapılmıştır. Bunun için, bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki bütün etkileşmeler hesaba katılmıştır. Hiperkonjugatif etkileşim enerjisi, ikinci-mertebe pertürbasyon yaklaşımından türetilmiştir (Reed ve ark., 1988; Reed ve Weinhold, 1983; Foster ve Weinhold, 1980). Her bir elektron sağlayıcı (i) ve elektron çekici (j) için, kararlılık enerjisi $E^{(2)}$;

$$E^{(2)} = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (4.5)$$

denklemiyle ifade edilir. Burada, q_i elektron sağlayıcı nüfus yoğunluğunu, ε_i ve ε_j NBO Fock matrisinin köşegen elemanlarını, $F(i,j)$ ise köşegen olmayan elemanlarını simgelemektedir. NBO analizinde, büyük $E^{(2)}$ değerleri bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki kuvvetli etkileşimleri gösterir ve buda tüm moleküler sistemin konjugasyonunun bir ölçüsüdür. $E^{(2)}$ değerlerinin büyük olması, molekül içi ve moleküller arası yük geçişlerinin fazla olduğunun bir göstergesidir. Geçiş metal iyonları boş d orbitalleri sayesinde elektrofilik olarak bilinirlerken, pikolinat ligandları mevcut olan eşlenmemiş elektronları sayesinde nükleofilik olarak bilinirler.

[Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için elde edilen kararlı hal yapısı üzerinden NBO analizi yapılarak bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki yüksek enerjili etkileşmeler Tablo 4.26'da sunulmuştur. NBO sonuçlarına göre, 17,99492 iç kabuk elektronu, 8,18343 değerlik elektronu ve 0,04251 Rydberg elektronu ile toplamda 26,22086 elektrona sahip olan Co(II) iyonunun elektronik dağılımı

[çekirdek] $4s^{(0,12)}3d^{(4,25)}4p^{(0,20)}4d^{(0,02)}$ şeklindedir. Co(II) metal iyonunun serbest durumda +2 olarak bilinen yükü ise NBO analizi ile +0,77914 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen doğal yük pikolinat ligadlarından merkez Co(II) iyonuna yük geçişlerinin, Co(II) iyonundan pikolinat ligandına geçişlerden daha fazla olduğu anlamına gelmektedir. NBO analizine göre, azot ve oksijen atomlarının eşlenmemiş elektronları ile Co(II) iyonunun eşlenmemiş elektron orbitalleri arasındaki etkileşimler Co(II) iyonunun koordinasyon küresinin şekillenmesinde önemli rol oynamışlardır. Tablo 4.26'dan görülebileceği gibi, LP(1) N1 \rightarrow LP*(5) Co1 ve LP(2) O2 \rightarrow LP(6)* Co1 etkileşim enerjileri 29,24 ve 19,06 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu $E^{(2)}$ değerlerinin büyük olması Co(II) iyonuna N ve O atomları üzerinden koordinasyonun bir göstergesidir. Benzer şekilde, akua ligandının Co(II) iyonuna koordine olması 14,30 kcal/mol olarak hesaplanan LP(2) O3 \rightarrow LP(9)* Co1 etkileşimi ile açıklanabilmektedir. Kompleks içerisinde oluşan hidrojen bağı etkileşimleri NBO analizi kullanılarak açıklanabilmektedir. Co(II) kompleksinde, LP(2) O4 \rightarrow σ^* (O3#1-H) etkileşim enerjisi 5,53 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu enerji değeri ile O—H \cdots O tipi hidrojen bağı etkileşmesinin var olduğu kanıtlamaktadır. Co(II) kompleksi için hesaplanan diğer büyük $E^{(2)}$ değerleri molekül içi ve moleküller arası yük geçişlerinin varlığının bir göstergesidir.

Tablo 4.26. [Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan yüksek enerjili bağı ve antibağı orbital etkileşimleri

Tip	Bağı	Tip	Antibağı	$E^{(2)}$ (kcal/mol)
π	C5-C6	π	C3-C4	10,77
π	C3-C4	π	N1-C2	16,22
π	N1-C2	π	C5-C6	11,90
LP(2)	O1	σ	C1-O2	12,86
LP(3)	O2	π	C1-O1	31,93
LP(2)	O4	σ	O3#1-H	5,53
LP(2)	O4#1	σ	O3-H	5,56
LP(1)	N1	LP(5)	Co1	29,24
LP(2)	O2	LP(6)	Co1	19,06
LP(1)	N1#1	LP(5)	Co1	29,25
LP(2)	O2#1	LP(7)	Co1	19,87
LP(2)	O3#1	LP(9)	Co1	14,31
LP(2)	O3	LP(9)	Co1	14,30

NBO analizine göre, Zn(II) iyonunun elektronik düzeni [çekirdek] $4s^{(0,31)}3d^{(9,97)}4p^{(0,43)}4d^{(0,01)}$ şeklindedir. Zn(II) iyonu, 17,99738 iç kabuk elektronu, 10,71234 değerlik elektronu ve 0,02382 Rydberg elektronu ile toplamda 28,73354 elektrona sahiptir. NBO analizi ile Mn(II) iyonunun doğal yükü 1,26646 olarak elde edilmiştir. Kompleks içerisindeki Zn (II) iyonunun yükü, serbest Zn(II) iyonunun yükü olan +2 den daha küçük olması, pikolinat ligadlarından merkez Zn(II) iyonuna yük geçişlerinin, Zn(II) iyonundan pikolinat ligandına geçişlerden daha fazla olduğu anlamına gelmektedir. Bir başka ifade ile, kompleks içerisinde gerçekleşen yük atarım geçişlerinde, pikolinat ligandından metal iyonuna olan yük geçişlerinin daha baskın olduğu görülmektedir.

[Zn(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için hesaplanan bağ ve antibağ orbitalleri arasında gerçekleşen etkileşim enerjileri Tablo 4.27’de verilmektedir. Elektrofilik olarak bilinen *d* orbitalleri ile nükleofilik olarak bilinen N ve O atomlarının eşlenmemiş elektron orbitalleri arasındaki etkileşmelerin oldukça yüksek enerjilere sahip olduğu Tablo 4.27’de görülmektedir. LP(1) N1 \rightarrow LP(6)* Zn, LP(2) O2 \rightarrow LP(7)* Zn ve LP(2) O3 \rightarrow LP(9)* Zn etkileşim enerjileri sırasıyla 47,83, 49,67 ve 27,27 kcal/mol olarak hesaplanmış ve bu değerler Zn(II) metal iyonuna N ve O atomları üzerinden koordine olunduğunun bir göstergesidir. Elde edilen bu sonuçlar X-ışını kırınımı ve geometri optimizasyon hesabından elde edilen kristal yapıları desteklemektedir. LP(1) O2 \rightarrow σ^* (O4-H) etkileşim enerjisi 5,21 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu etkileşim enerjisi ile karboksil grubu O atomu ve su molekülü arasında oluşan hidrojen bağı etkileşmesi (O4—H \cdots O2) açık bir şekilde belirtilmiştir. LP(1) C3 \rightarrow π^* (C2-N1), LP(1) C6 \rightarrow π^* (C4-C5) ve LP(3) O2 \rightarrow π^* (C1-O1) etkileşim enerjileri sırasıyla 126,95, 57,97 ve 65,87 kcal/mol olarak bulunmuştur. [Zn(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için hesaplanan bağ ve antibağ orbitalleri arasında gerçekleşen yüksek enerjili etkileşmeler, kompleks içinde yük geçişlerinin olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.27. $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan yüksek enerjili bağ ve antibağ orbital etkileşimleri

Tip	Bağ	Tip	Antibağ	$E^{(2)}$ (kcal/mol)
π	C2-N1	π	C1-O1	9,45
π	C2-N1	LP(1)	C6	48,56
π	C2-N1	LP(1)	C3	23,17
π	C4-C5	LP(1)	C6	59,55
LP(1)	C3	π	C2-N1	126,95
LP(1)	C6	π	C4-C5	57,97
LP(2)	O1	σ	C1-C2	20,04
LP(2)	O1	σ	C1-O2	25,44
LP(3)	O2	π	C1-O1	65,87
LP(1)	O2	σ	O4-H	5,21
LP(1)	N1	LP(6)	Zn	47,83
LP(1)	O2	LP(7)	Zn	13,53
LP(2)	O2	LP(7)	Zn	49,67
LP(2)	O3	LP(9)	Zn	27,27

NBO analizine göre, Ni(II) iyonu $[\text{çekirdek}]4s^{(0,24)}3d^{(8,29)}4p^{(0,43)}4d^{(0,03)}$ elektron dizilimine sahiptir. Buna göre Ni(II) iyonu 17,99730 iç kabuk elektronu, 8,96459 değerlik elektrtonu ve 0,03200 Rydberg elektronu ile toplamda 26,99388 elektrona sahiptir ve doğal yükü 1,00612 olarak elde edilmiştir. Elde edilen doğal yük, pikolinat ligadlarından merkez Ni(II) iyonuna yük geçişlerinin, Ni(II) iyonundan pikolinat ligandına geçişlerden daha fazla olduğu anlamına gelmektedir. $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için elde edilen bağ ve antibağ orbitalleri arasında gerçekleşen etkileşim enerjileri Tablo 4.28'de verilmektedir. LP(1) N1 \rightarrow LP(4)* Ni1, LP(2) O2 \rightarrow LP(5)* Ni1 ve LP(2) O1 \rightarrow LP(6)* Ni1 etkileşim enerjileri sırasıyla 17,04, 20,44 ve 18,54 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Elde edilen etkileşim enerjileri, Ni(II) iyonuna piridin N atomları, karboksil O atomları ve akua ligandı O atomları üzerinden koordine olunduğunun bir göstergesidir. $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde bağ orbitali π (C5-N1) ile antibağ orbitalleri π^* (C1-C2), π^* (C3-C4) ve π^* (C6-O3) arasında gerçekleşen etkileşim enerjileri sırasıyla 40,97, 51,71 ve 26,21 kcal/mol olarak bulunmuştur. Ni(II) kompleksinde, karboksil grubu O atomlarının eşlenmemiş elektronları ile π ve σ antibağ orbitalleri arasında da yüksek enerjili etkileşimler olduğu görülmüştür. LP(2) O3 \rightarrow σ^* (C6-O2) ve LP(3) O2 \rightarrow π^*

(C6-O3) etkileşim enerjileri 12,06 ve 33,81 kcal/mol olarak elde edilmiştir. Ni(II) kompleksi için elde edilen yüksek etkileşim enerjileri, kompleks içinde gerçekleşen yük geçişlerinin bir göstergesidir.

Tablo 4.28. [Ni(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan yüksek enerjili bağ ve antibağ orbital etkileşimleri

Tip	Bağ	Tip	Antibağ	E ⁽²⁾ (kcal/mol)
π	C3-C4	π	C5-N1	15,91
π	C5-N1	π	C1-C2	11,79
LP(2)	O3	σ	C6-O2	12,06
LP(3)	O2	π	C6-O3	33,81
π	C5-N1	π	C1-C2	40,97
π	C5-N1	π	C3-C4	51,71
π	C5-N1	π	C6-O3	26,21
LP(1)	N1	LP(4)	Ni1	17,04
LP(2)	O2	LP(5)	Ni1	20,44
LP(1)	N1#1	LP(4)	Ni1	24,05
LP(2)	O2#1	LP(5)	Ni1	20,01
LP(2)	O1#1	LP(6)	Ni1	19,00
LP(2)	O1	LP(6)	Ni1	18,54

[Mn(pic)₂(H₂O)₂] kompleksi için hesaplanan bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki etkileşim enerjileri Tablo 4.29'da verilmektedir. Kompleks içerisindeki Mn(II) iyonu, 17,99281 iç kabuk elektronu, 6,34024 değerlik elektronu ve 0,05922 Rydberg elektronu ile toplamda 24,39226 elektrona sahiptir. NBO analizine göre, Mn(II) iyonu [çekirdek]4s^(0,22)3d^(5,64)4p^(0,48)4d^(0,05) elektron dizilişine sahiptir ve doğal yükü +0,60774 olarak bulunmuştur. Mn(II) iyonunun beklenen yükü +2'dir. Elde edilen doğal yükün daha küçük olması, Mn(II) metal iyonundan pikolinat ligandlarına geçişlerin, tersi yöndeki geçişlerden daha küçük olduğunu göstermektedir. Tablo 4.29'da verilen büyük E⁽²⁾ değerleri bağ ve antibağ orbitalleri arasında daha yoğun etkileşimler olduğu anlamına gelmektedir. N ve O atomlarının eşlenmemiş elektron orbitalleri ile Mn(II) iyonunun boş d orbitalleri arasındaki yüksek enerjili etkileşimler, Mn(II) iyonunun koordinasyon simetrisi hakkında bilgi sağlamaktadır. LP(1) N1 \rightarrow LP(4)* Mn1 ve LP(1)* N2 \rightarrow LP(5)* Mn1 etkileşim enerjileri 53,77 ve 45,42 kcal/mol olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde, LP(2) O6 \rightarrow LP(8)* Mn1 ve

LP(2) O5 → LP(9)* Mn1 etkileşim enerjileri sırasıyla 21,73 ve 19,80 kcal/mol olarak bulunmuştur. B3LYP yöntemi ile hesaplanan yüksek enerjili etkileşimler, Mn(II) iyonunun bozulmuş oktahedral simetrikli koordinasyon küresine sahip olduğunu doğrulamaktadır. π (C5-C6) → π^* (C3-C4) orbitalleri arasında gerçekleşen etkileşimin kararlılık enerjisi 94,34 kcal/mol olarak elde edilmiş olup, bu değer kompleks içindeki yük geçişlerinin bir göstergesidir.

Tablo 4.29. [Mn(pic)₂(H₂O)₂] kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan yüksek enerjili bağ ve antibağ orbital etkileşimleri

Tip	Bağ	Tip	Antibağ	E ⁽²⁾ (kcal/mol)
π	C11-C12	π	C9-C10	10,04
π	C11-C12	π	C8-N2	8,11
π	C9-C10	π	C8-N2	15,65
π	C3-C4	π	C2-N1	15,74
π	C2-N1	π	C3-C4	47,72
π	C2-N1	π	C5-C6	46,75
π	C5-C6	π	C3-C4	94,34
LP(2)	O3	π	C7-O4	11,20
LP(2)	O4	σ	C7-O3	12,96
LP(2)	O1	σ	C1-C2	10,01
LP(3)	O2	π	C1-O1	33,91
LP(1)	N2	LP(5)	Mn1	45,42
LP(1)	O3	LP(4)	Mn1	22,52
LP(1)	N1	LP(4)	Mn1	53,77
LP(2)	O2	LP(5)	Mn1	40,00
LP(2)	O6	LP(8)	Mn1	21,73
LP(2)	O5	LP(9)	Mn1	19,80

[Cu(pic)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için hesaplanan bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki etkileşim enerjileri Tablo 4.30'da verilmektedir. NBO analizine göre, Cu(II) iyonu 17,99709 iç kabuk elektronu, 9,92416 değerlik elektronu ve 0,01310 Rydberg elektronu olmak üzere toplam 27,93435 elektronu vardır. Cu(II) iyonu [çekirdek]4s^(0,32)3d^(9,32)4p^(0,29)4d^(0,01) elektron dizilimine sahiptir ve doğal yükü 1,06565 olarak elde edilmiştir. Buna göre, pikolinat ligandlarından Cu(II) metal iyonuna yük geçişlerinin, Cu(II) iyonundan pikolinat ligandına geçişlerden daha fazla olduğu görülmektedir. LP(2) O2 → LP(7)* Cu1 ve LP(1) N1 → LP(8)* Cu1

etkileşim enerjileri sırasıyla 27,31 ve 23,25 kcal/mol olarak elde edilmiş olup, bu değerler Cu(II) iyonuna N ve O atomları üzerinden koordine olunduğunun bir göstergesidir. π (C3-C4) \rightarrow π^* (C2-N1) ve LP(2) O2 \rightarrow π^* (C1-O2) şeklinde gerçekleşen bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki etkileşim enerjileri 16,10 ve 34,83 kcal/mol olarak bulunmuştur. Elde edilen yüksek enerjili etkileşimler, Cu(II) kompleksi içinde gerçekleşen yük aktarım geçişlerinin birer göstergeleridir.

Tablo 4.30. [Cu(pic)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan yüksek enerjili bağ ve antibağ orbital etkileşimleri

Tip	Bağ	Tip	Antibağ	E ⁽²⁾ (kcal/mol)
π	C3-C4	π	C2-N1	17,20
π	C2-N1	π	C5-C6	12,19
π	C5-C6	π	C3-C4	10,67
LP(2)	O1	σ	C1-O13	12,66
LP(2)	O2	π	C1-O2	34,83
LP(2)	O1	σ	C1-O2	12,66
LP(2)	O1	σ	C1-C2	9,88
LP(1)	O2	LP(7)	Cu1	11,95
LP(2)	O2	LP(7)	Cu1	27,31
LP(1)	N1	LP(6)	Cu1	20,98
LP(1)	N1	LP(8)	Cu1	23,25

[Cu(pic)₂(phen)] \cdot H₂O kompleksi için bağ ve antibağ orbitalleri arasında gerçekleşen konjugatif etkileşimler ve enerjileri Tablo 4.31'de verilmektedir. NBO analizine göre Cu(II) iyonu, 17,99758 iç kabuk elektronu, 9,97127 değerlik elektronu ve 0,02963 Rydberg elektronu ile toplam 27,99848 elektrona sahiptir ve net doğal yükü 1,00152 olarak hesaplanmıştır. Buna göre, pikolinat ve fenantrolin ligandlarından Cu(II) iyonuna yük geçişleri, tersi yöndeki yük geçişlerinden daha fazladır. Cu (II) iyonu için elektron dizilişi [çekirdek]4s^(0,28)3d^(9,28)4p^(0,41)4d^(0,02) olarak elde edilmiştir.

LP(1) N3 \rightarrow LP(6)* Cu ve LP(1) N4 \rightarrow LP(6)* Cu konjugatif etkileşim enerjileri sırasıyla 10,32 ve 7,09 kcal/mol olarak bulunmuştur. LP(2) O4 \rightarrow LP(7)* Cu, LP(1) N2 \rightarrow LP(6)* Cu, LP(1) O1 \rightarrow LP(6)* Cu ve LP(1) N1 \rightarrow LP(9)* Cu etkileşim enerjileri ise sırasıyla 19,61, 16,07, 19,48 ve 16,47 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, fenantrolin ligandının N3 ve N4 atomları, pikolinat ligandlarının ise N1,

N2, O1 ve O4 atomları üzerinden Cu(II) iyonuna koordine olduklarını göstermektedir. Elde edilen NBO sonuçları X-ışını kırınım sonuçları ve geometri optimizasyon sonuçları ile uyum çerisindedir. LP(1) N4 \rightarrow π^* (C4-C5) ve LP(1) N3 \rightarrow π^* (C4-C5) konjugatif etkileşim enerjileri 1344,03 ve 711,69 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Elde edilen diğer yüksek enerjili etkileşimler Tablo 4.31’de verilmektedir. Bu değerler incelendiğinde pikolinat komplekslerine fenantrolin ligandının eklenmesiyle konjugatif etkileşimlerin daha yoğun ve yüksek enerjili olarak gözlemlendiği görülmektedir. Bunun başlıca sebebi, fenantrolin ligandının π elektronlarının serbest hareket edebileceği uzun konjuge bir sistem olmasıdır. [Cu(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksinde yük aktarım etkileşimlerinin yüksek olduğu ve bu sayede kutuplanabilirliğinin yüksek olduğu söylenebilir.

Tablo 4.31. [Cu(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan yüksek enerjili bağ ve antibağ orbital etkileşimleri

Tip	Bağ	Tip	Antibağ	E ⁽²⁾ (kcal/mol)
π	C15-C16	π	C14-N2	12,45
σ	C14-N2	σ	C13-O2	17,70
σ	C18-N2	σ	C4-C5	337,13
σ	C18-N2	π	C12-N3	21,43
σ	C14-N2	σ	C4-C5	688,94
σ	C14-C13	σ	C4-C5	420,52
σ	N1-C20	σ	C4-C5	372,29
σ	N1-C24	σ	C4-C5	51,42
σ	C22-H	σ	C4-C5	165,37
π	N1-C20	π	C23-C24	13,73
π	C12-N3	π	C13-O2	30,62
σ	C11-N4	σ	C4-C5	111,02
σ	C1-H	σ	C4-C5	445,15
σ	C10-N3	σ	C4-C5	201,71
LP(3)	O4	π	C13-O2	10,46
LP(3)	O4	π	C19-O3	32,13
LP(1)	N2	π	C13-O2	14,88
LP(2)	O2	σ	C13-O1	22,41
LP(1)	N2	σ	C4-C5	791,07
LP(2)	O4	π	C5-C6	17,96
LP(3)	O4	π	C12-N3	37,78
LP(1)	O3	σ	C4-C5	267,93
LP(1)	N3	π	C13-O2	17,51
LP(1)	N4	π	C4-C5	1344,03
LP(1)	N3	π	C4-C5	711,69

Tablo 4.31. (Devam)

Tip	Bağ	Tip	Antibağ	E ⁽²⁾ (kcal/mol)
LP(2)	O5	π	C5-C6	109,55
LP(7)	Cu	σ	C13-O1	24,06
LP(1)	Cu	π	C34-C38	339,31
LP(2)	O4	LP(7)	Cu	19,61
LP(1)	N2	LP(6)	Cu	16,07
LP(1)	O1	LP(6)	Cu	19,48
LP(1)	N1	LP(9)	Cu	16,47
LP(1)	N3	LP(6)	Cu	10,32
LP(1)	N4	LP(6)	Cu	7,09

[Mn(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksi için hesaplanan bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki konjugatif etkileşimler ve enerjileri Tablo 4.32’de verilmektedir. NBO analizine göre, Mn(II) iyonu [çekirdek]4s^(0,25)3d^(5,67)4p^(0,53)4d^(0,08) elektron dizilimine sahiptir. Mn(II) iyonu 17,99163 iç kabuk elektronu, 6,45354 değerlik elektronu ve 0,08236 Rydberg elektronu ile toplam 24,52753 elektrona sahiptir ve net doğal yükü +0,47247 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen NBO sonuçlarına göre, pikolinat ve fenantrolin ligandlarından Mn(II) iyonuna gerçekleşen yük geçişlerinin, Mn(II) iyonundan ligandlara olan geçişlerden daha fazla olduğu görülmektedir. Yani, Mn(II) kompleksi içerisinde gerçekleşen yük aktarım geçişlerinde, metalden liganda yük geçişlerinin daha baskın olduğu görülmektedir.

LP(1) N1 → LP(4)* Mn, LP(1) N2 → LP(4)* Mn konjugatif etkileşimlerine ait enerjiler 36,33 ve 35,47 kcal/mol olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde, LP(2) O3 → LP(5)* Mn, LP(1) N4 → LP(4)* Mn, LP(1) N3 → LP(4)* Mn ve LP(2) O2 → LP(5)* Mn konjugatif etkileşim enerjileri sırasıyla 43,50, 37,50, 36,72 ve 40,16 kcal/mol olarak elde edilmiştir. Bu değerler, fenantrolin ligandının N atomları, pikolinat ligandlarında N ve O atomları üzerinden Mn(II) iyonuna koordine olduklarını göstermektedir. NBO analizinden elde edilen sonuçlar, X-ışını kırınımı çalışmalarında elde edilen oktahedral koordinasyon küresine sahip olan [Mn(pic)₂(phen)]•H₂O kristali ile uyum içerisindedir. Mn(II) kompleksi içinde gerçekleşen σ (C1-C2) → σ^* (C5-C6), σ (C15-C16) → σ^* (C7-C11), σ (C15-C16) → σ^* (C8-H) konjugatif etkileşim enerjileri sırasıyla 8052,03, 2505,95 ve 2438,32 kcal/mol olarak elde edilmiştir. Mn(II) kompleksi için hesaplanan bu yüksek enerjili etkileşimler, kompleks içerisinde bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki etkileşimlerin

oldukça yoğun olduğu anlamına gelmektedir. Bu sayede karışık ligatlı Mn(II) kompleksinin kutuplanabilirliğinin de oldukça yüksek olduğu söylenebilir.

Tablo 4.32. [Mn(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan yüksek enerjili bağ ve antibağ orbital etkileşimleri

Tip	Bağ	Tip	Antibağ	E ⁽²⁾ (kcal/mol)
π	C21-C22	π	C20-N3	15,91
π	C20-N3	π	C23-C24	10,49
σ	C24-H	σ	N1-C11	618,23
σ	C24-H	σ	C1-C2	402,84
σ	C20-C21	σ	C8-C9	25,68
σ	C21-H	σ	C10-N1	317,58
σ	C19-C20	σ	C10-N1	33,84
σ	C19-O1	σ	C10-N1	234,76
σ	C1-C2	σ	C5-C6	8052,03
σ	C8-C9	σ	O5-H	246,04
σ	C15-C16	π	C13-O4	19,92
σ	C18-H	σ	C10-N1	87,92
σ	C15-C16	σ	C7-C11	2505,95
σ	C15-C16	σ	C8-H	2438,32
σ	C15-C16	σ	C2-C3	586,13
π	C9-C10	π	C13-O4	35,41
σ	C9-C10	σ	C10-N1	428,78
σ	C9-C10	σ	C10-H	154,72
σ	C9-C10	σ	C11-C7	1135,08
σ	C5-C6	σ	C10-N1	321,34
LP(2)	O1	σ	C20-O2	11,95
LP(3)	O2	π	C20-O1	38,63
LP(2)	O3	π	C13-O4	45,58
LP(1)	N1	LP(4)	Mn	36,33
LP(1)	N2	LP(4)	Mn	35,47
LP(2)	O3	LP(5)	Mn	43,50
LP(1)	N4	LP(4)	Mn	37,50
LP(1)	N3	LP(4)	Mn	36,72
LP(2)	O2	LP(5)	Mn	40,16

4.5. Moleküler Yüzey Çalışmaları

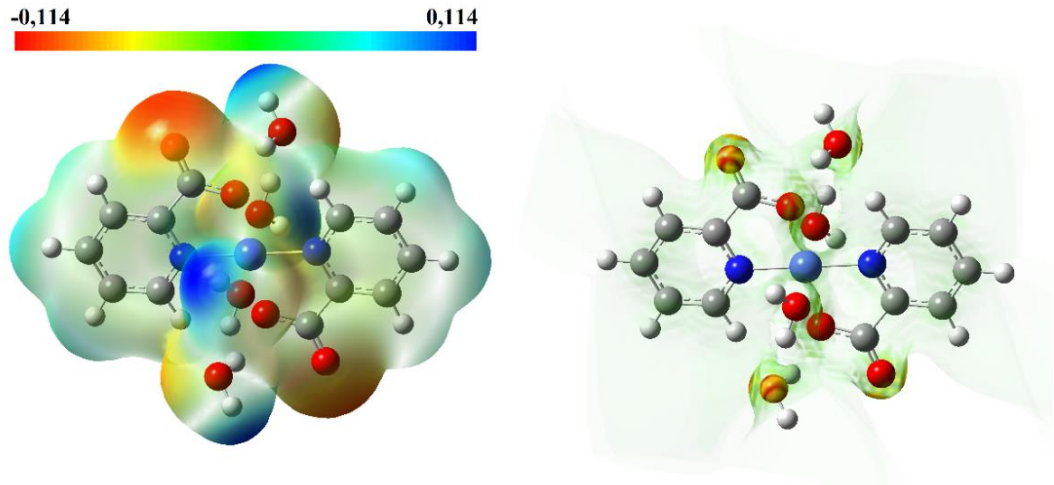
Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), moleküler bir sistemin çevresi ile etkileşimini incelemek için kullanılan yararlı bir yöntemdir. MEP, moleküllerin üç boyutlu yük dağılım diyagramları ve yük ile ilişkili diğer özellikleri hakkında bilgi sağlamaktadır. MEP yüzeyi, küçük kimyasal sistemlerin moleküler özellikleri ve moleküller arası etkileşimleri, ilaç moleküllerinin aksiyonları, hemoglobinin biyolojik fonksiyonu ve enzim katalizi gibi önemli süreçler hakkında bilgi sağlayan önemli bir araçtır (Weinstein ve ark., 1975; Perutz, 1978; Warshel, 1981; Politzer ve ark., 1985). Ligand ve protein arasındaki elektrostatik etkileşmelerin optimizasyonuna yardım eden MEP yüzeyleri, bilgisayar destekli ilaç tasarımında değerli bir araç olarak kullanılmaktadır. Moleküler elektrostatik potansiyel, moleküldeki elektrofilik ve nükleofilik tepkimelerin olabileceği bölgelerin belirlenmesinde ve molekül içi hidrojen bağı oluşumu hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bir moleküle ait MEP haritası, moleküldeki atomlar üzerine dağılmış olan yüklerin pozitif bir nokta yük ile etkileşimini tanımlamaktadır. Bilgisayar programları MEP haritalarını oluştururken hayali pozitif bir test yükünü incelenen molekülün çevresinde hareket ettirir. Molekül üzerinde itme ve çekme kuvvetlerini hesaplayarak bölgeleri farklı renklerle kodlarlar. Çekme etkisi moleküldeki elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeyi (kısmi negatif) ve itme etkisi elektron yoğunluğunun az olduğu bölgeyi (kısmi pozitif) belirlemeye yardımcı olur (Scrocco ve Tomasi, 1979; Politzer ve Murray, 1991).

Moleküler elektrostatik potansiyel $V(r)$, incelenen molekülün etrafında bir $r(x, y, z)$ noktasına yerleştirilmiş pozitif bir deneme yükü ile incelenen molekül arasındaki etkileşim enerjisi olarak tanımlanmaktadır. Herhangi bir sistem için $V(r)$, sadece elektronik dağılımı gösteren elektron yoğunluğu fonksiyonunun aksine hem çekirdek hem de elektronik dağılımdan gelen katkıların toplamından oluşur (Scrocco ve Tomasi, 1978).

$$V(\mathbf{r}) = \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (4.6)$$

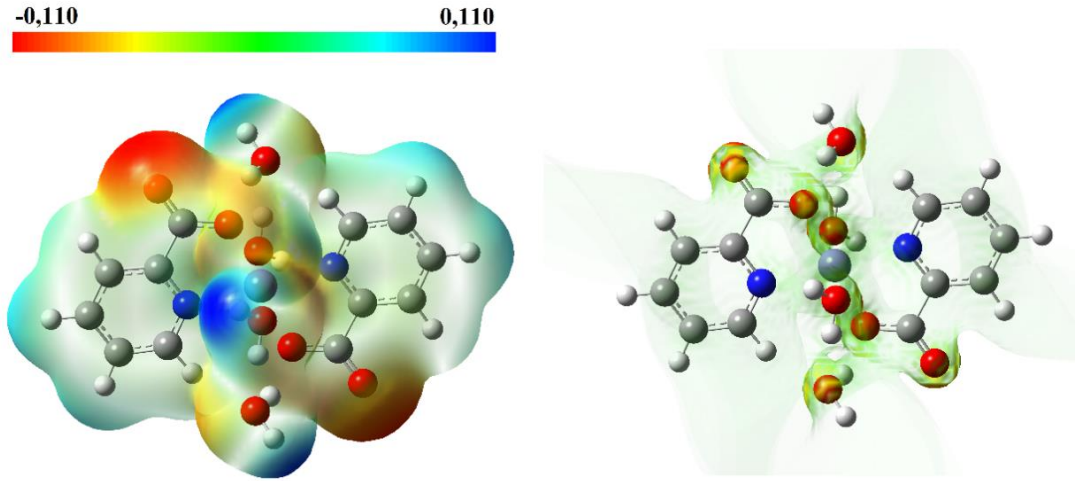
Burada R_A , çekirdek konumu, Z_A çekirdeğin yükü, $\rho(r')$ molekülün elektron yoğunluğu ve r' keyfi bir integral değişkeni olmak üzere, ilk terim çekirdeklerin katkısını ve ikinci terim elektronlardan gelen katkıyı ifade eder. MEP yüzeyinde, elektronca zengin bölgeler için kırmızı, kısmen elektron zengini bölgeler için sarı, elektron eksikliği olan bölgeler için mavi, kısmen elektron eksikliği olan bölgeler için açık mavi ve nötr bölgeler için yeşil renk kullanılmaktadır. Bir MEP yüzeyinde ne kadar fazla kırmızı ve mavi renk varsa incelenen molekül o kadar kutuplu bir molekülken, MEP yüzeyi renksiz veya sarı ve açık mavi renkler ile kaplanmışsa molekülün kutuplanabilirliği o derece azalmaktadır.

[Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için hesaplanan MEP yüzeyi Şekil 4.52'de sunulmaktadır. Co(II) kompleksinde negatif potansiyel karboksil grubu O atomları üzerinde, pozitif yük yoğunluğu ise akua ligandı ve H₂O moleküllerine ait H atomları üzerinde yoğunlaşmıştır. Açık mavi renk ile çevrelenen piridin halkasındaki H atomları kısmen pozitif yük yoğunluğuna sahiptirler. MEP ve ESP yüzeyleri, kompleks içinde gerçekleşen O—H \cdots O tipi hidrojen bağı etkileşmelerini açık bir şekilde göstermektedirler. Co(II) kompleksi için hesaplanan ESP yüzeyi incelendiğinde, negatif potansiyelin elektron sağlayıcı N ve O atomları üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir.



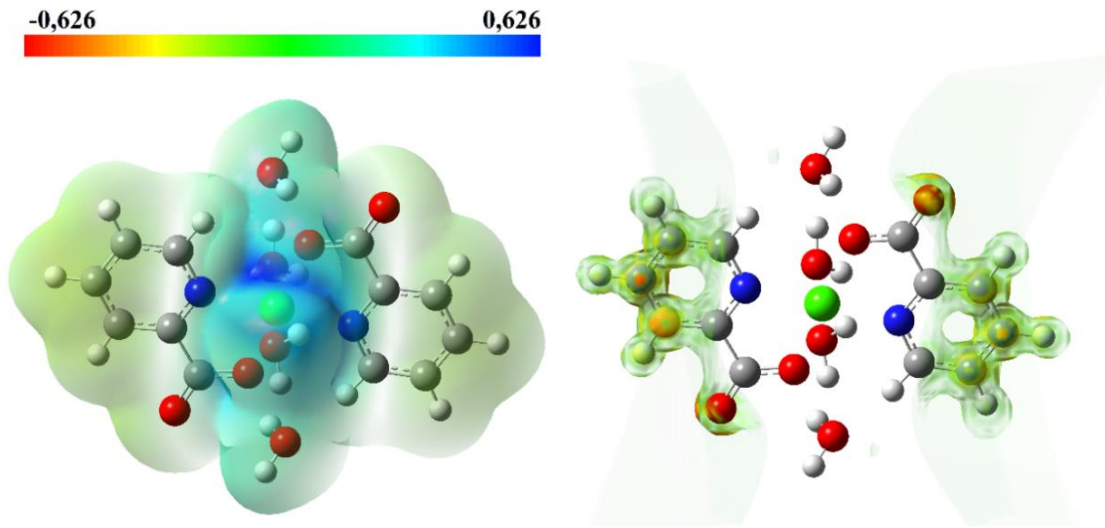
Şekil 4.52. [Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan MEP ve ESP yüzeyleri

[Zn(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için hesaplanan MEP ve ESP yüzeyleri Şekil 4.53'de sunulmaktadır. Burada, en yüksek negatif potansiyel karboksil grubunun Zn(II) iyonuna koordine olmayan O atomları üzerindeyken, en yüksek pozitif potansiyel kristal su moleküllerine ait H atomları çevresinde yoğunlaşmıştır. Bu durum, Zn(II) kompleksi içerisinde gerçekleşen O—H \cdots O tipi hidrojen bağı etkileşmelerinin oluşumunu açık bir şekilde ifade etmektedir.



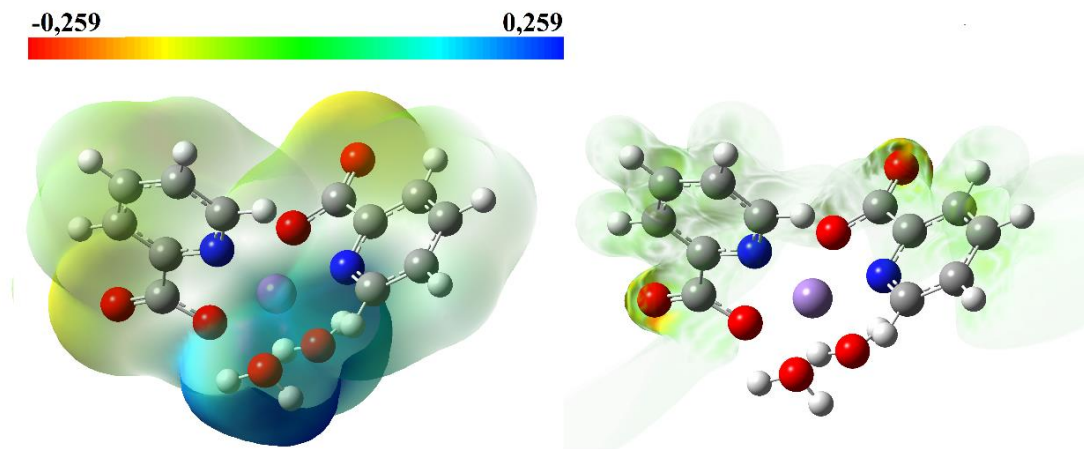
Şekil 4.53. [Zn(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan MEP ve ESP yüzeyleri

[Ni(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için hesaplanan MEP ve ESP yüzeyleri Şekil 4.54'de sunulmaktadır. Burada, pozitif yük yoğunluğunun Ni(II) iyonu etrafında toplandığı görülmektedir. O ve N atomlarının da elektronegatif atomlar oldukları göz önünde bulundurulduğunda, Ni(II) kompleksinin koordinasyon simetrisi hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir. Ni(II) kompleksi için kaydedilen MEP ve ESP yüzeyleri incelendiğinde, piridin C atomları ve karboksil grubu O atomlarının kısmen negatif potansiyele sahip oldukları görülmektedir. Benzer şekilde, akua ligandı ve kristal su moleküllerine ait olan H atomlarının da kısmen pozitif potansiye sahip oldukları görülmektedir.



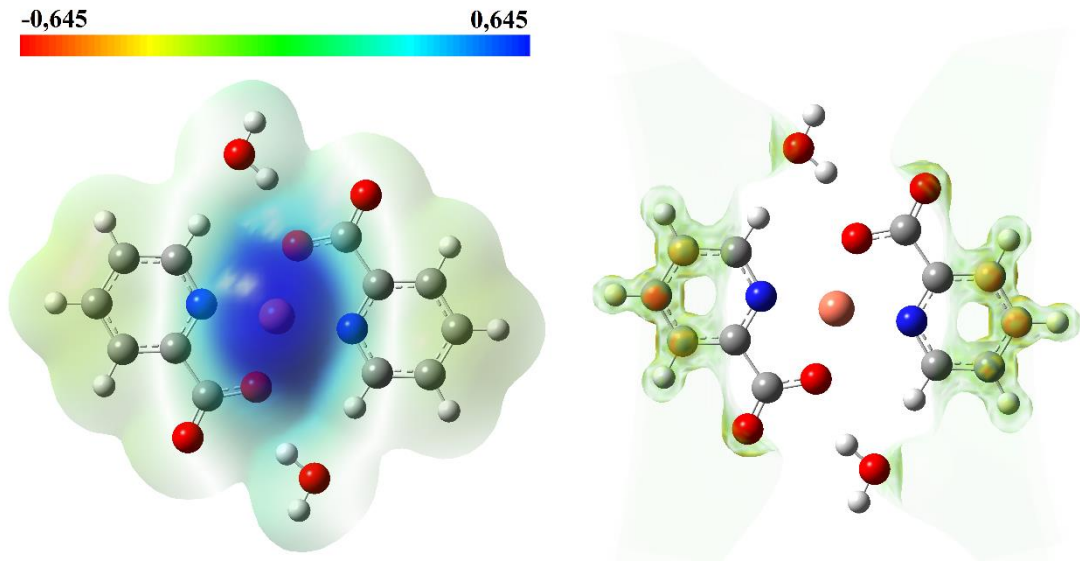
Şekil 4.54. $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan MEP ve ESP yüzeyleri

$[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi için hesaplanan MEP ve ESP yüzeyleri Şekil 4.55'de sunulmaktadır. MEP yüzeyine göre, en yüksek pozitif potansiyel akua ligandı H atomları üzerine yerleşmiştir. ESP yüzeyi incelendiğinde ise, en yüksek negatif potansiyelin karboksil grubu O atomları üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Buradan, hem $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ tipi hidrojen bağı etkileşmeleri, hem de Mn(II) iyonuna N ve O atomları üzerinde koordine olunması açıklanabilir. Mn(II) kompleksi için elde edilen MEP ve ESP yüzeyleri, X-ışını kırınım yönteminden elde edilen kristal yapıyı desteklemektedir.



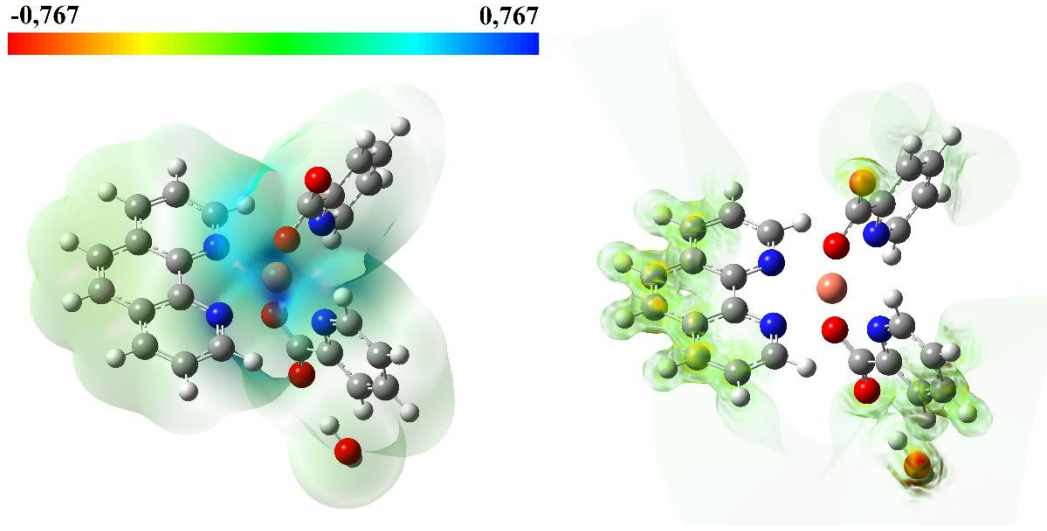
Şekil 4.55. $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan MEP ve ESP yüzeyleri

[Cu(pic)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için hesaplanan MEP ve ESP yüzeyleri Şekil 4.56'da sunulmaktadır. Cu(II) kompleksi için kaydedilen MEP yüzeyi incelendiğinde, elektronegatif N ve O atomlarının merkezinde bulunan Cu(II) iyonunun en yüksek pozitif potansiyele sahip olduğu görülmektedir. Bu sayede, N ve O atomlarının Cu(II) iyonuna koordine olacağı tahmin edilebilmektedir. ESP yüzeyi incelendiğinde ise, piridin halkası C atomları ve O atomlarının kısmen negatif potansiyele sahip oldukları görülmektedir.



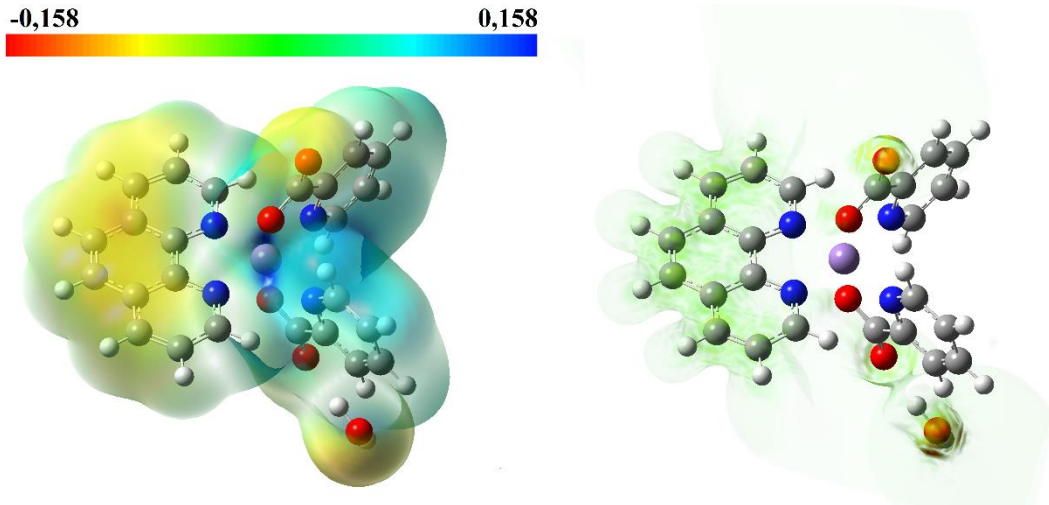
Şekil 4.56. [Cu(pic)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan MEP ve ESP yüzeyleri

[Cu(pic)₂(phen)] \cdot H₂O kompleksi için hesaplanan MEP ve ESP yüzeyleri Şekil 4.57'de sunulmaktadır. Kompleks içindeki en yüksek pozitif potansiyel Cu(II) iyonu etrafında yoğunlaşmıştır. Pikolinat ve fenantrolin ligandlarının elektron sağlayıcı N ve O atomları üzerinden Cu(II) iyonuna koordine olmaları beklenmektedir. [Cu(pic)₂(phen)] \cdot H₂O kompleksi için kaydedilen ESP yüzeyi incelendiğinde, fenantrolin C atomları ve karboksilat grubu O atomlarının kısmen negatif yük yoğunluğuna sahip oldukları görülmektedir. Benzer şekilde, fenantrolin ve pikolinat H atomlarının da kısmen pozitif potansiyele sahip oldukları görülmektedir.



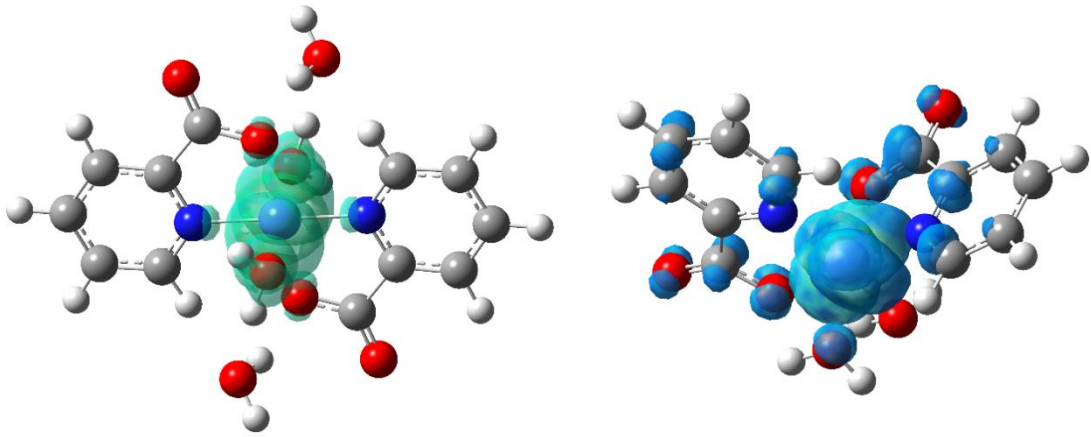
Şekil 4.57. [Cu(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan MEP ve ESP yüzeyleri

[Mn(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksi için hesaplanan MEP ve ESP yüzeyleri Şekil 4.58'de sunulmaktadır. Mn(II) kompleksi için kaydedilen MEP yüzeyi incelendiğinde, merkez metal iyonunun pozitif potansiyele, karboksil grubu O atomlarının da negatif potansiyele sahip oldukları belirlenmiştir. Buradan, pikolinat ligandlarının karboksil grubu O atomları üzerinden Mn(II) iyonuna koordinasyonları açıklanabilmektedir. MEP ve ESP yüzeylerinden, fenantrolin ligandı C atomlarının da kısmen negatif potansiyele, pikolinat H atomlarının ise kısmen pozitif potansiyele sahip oldukları görülmektedir.



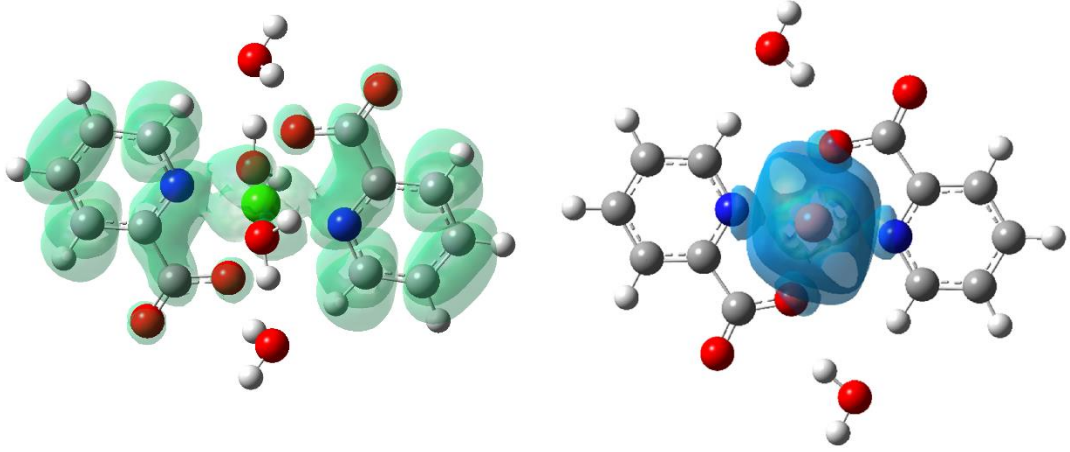
Şekil 4.58. [Mn(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan MEP ve ESP yüzeyleri

[Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O, [Ni(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O, [Mn(pic)₂(H₂O)₂], [Cu(pic)₂] \cdot 2H₂O, [Cu(pic)₂(phen)] \cdot H₂O ve [Mn(pic)₂(phen)] \cdot H₂O kompleksleri için hesaplanan spin yoğunlukları Şekil 4.59-61’de verilmişlerdir. Şekil 4.59’dan görüleceği gibi, [Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O ve [Mn(pic)₂(H₂O)₂] komplekslerinde pozitif spin yoğunluğunun merkez metal iyonu çevresinde yerleştiği görülmektedir. Buna ek olarak Co(II) ve Mn(II) iyonuna koordine elektron sağlayıcı O ve N atomları üzerinde de spin yoğunlukları bulunmuştur. [Mn(pic)₂(H₂O)₂] kompleksinde, spin yoğunluğunun bazı C atomları üzerinde de bulunduğu gözlenmiştir.



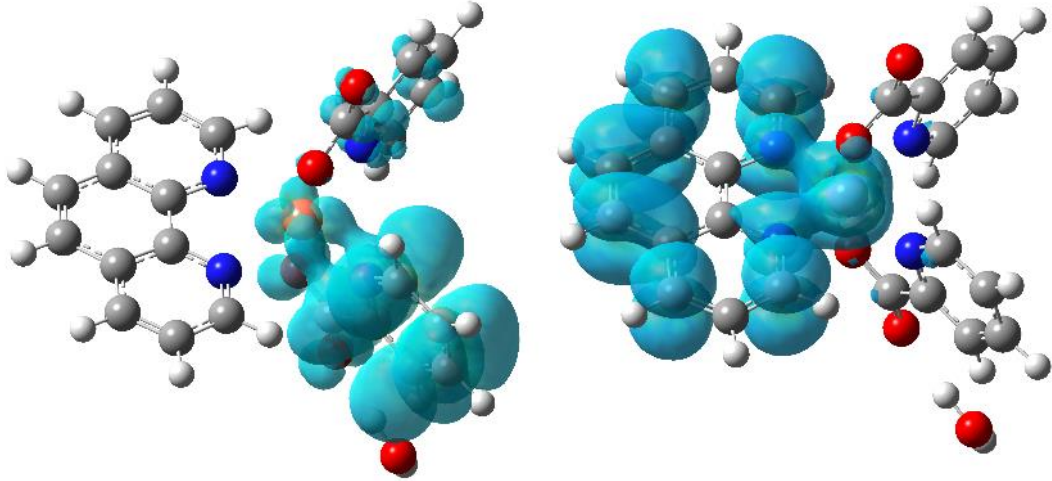
Şekil 4.59. [Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O ve [Mn(pic)₂(H₂O)₂] komplekslerinin DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan spin yoğunluk dağılımları

[Ni(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O ve [Cu(pic)₂] \cdot 2H₂O kompleksleri için B3LYP metodu ile hesaplanan spin yoğunluk dağılımları Şekil 4.60’da verilmiştir. [Cu(pic)₂] \cdot 2H₂O kompleksi içindeki spin dağılımı, merkez Cu(II) iyonuna ek olarak pikolinat ligandlarının elektron sağlayıcı N ve O atomları üzerinde toplanmıştır. [Ni(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksinde ise spin yoğunluğu serbest H₂O moleküllerinin haricinde tüm kompleks üzerine dağıldığı görülmektedir. Bu durumun Ni(II) kompleksi için teorik hesaplamaların spin çokluğu 3 olan triplet durumda yapılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.60. $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(\text{pic})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan spin yoğunluk dağılımları

$[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksleri için B3LYP metodu ile hesaplanan spin yoğunluk dağılımları Şekil 4.61’de verilmiştir. $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinde spin yoğunluğunun Cu(II) iyonu ve pikolinat ligandları üzerinde bulunmuştur. $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinde ise spin yoğunluğunun Mn(II) iyonu ve fenantrolin ligandı üzerinde bulunduğu görülmüştür.



Şekil 4.61. $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan spin yoğunluk dağılımları

4.6. Mulliken, NBO ve APT Popülasyon Analizi

Popülasyon analiz metodları sisteme ait elektron yoğunluğunun çekirdekler arasında paylaşımını ifade eder. Bu sayede, her bir çekirdek üzerindeki atom yükünün

hesaplanması sağlanır. Atomik yük için kullanılacak herhangi bir kuantum mekaniksel işlemci olmadığından yük dağılım işlemi keyfidir (Leach, 2001). Bu yüzden birçok yöntem geliştirilmiştir. Mulliken yük analizi, popülasyon analizi yöntemlerinden en eski olan ve hala en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. İki atom arasındaki toplam yük, atom tipi ve elektronegatiflik gibi özelliklerine bakılmaksızın atomlar arasında eşit olarak paylaşılır. Mulliken yükleri, hesaplamalarda kullanılan farklı temel setler ile çok fazla değişik sonuçlar vermesine rağmen hesaplama açısından kolay olduğundan dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır (Sigfridsson ve Ryde, 1998; Avcı, 2009; Lowe ve Peterson, 2011; Cramer, 2013).

Bir atomunda yerleşmiş tüm atomik orbitallerden gelen katkıların toplamı ilgili atomdaki elektron sayısını verir. Bu durumda, farklı atomlar üzerindeki baz fonksiyonlarını içeren bir katkının nasıl paylaşılacağını belirleyen bir yaklaşımın bulunması gerekmektedir. Mulliken analizinde kullanılan ve bilinen en basit yol, katkıyı iki atom arasında eşit olarak paylaşmaktır (Mulliken, 1955; Jensen, 2007). Başka bir deyişle, köşegen olmayan elemanların, katkıda bulunan atomik merkezler arasında eşit olarak dağıtılması Mulliken popülasyon analizinin temel kabulüdür (Jensen, 2007).

Kuantum kimyasının başlangıcından bu yana, Mulliken (Mulliken, 1955) ve Lowdin (Lowdin, 1950; Lowdin, 1970) popülasyon analizleri gibi birçok yöntem geliştirilmiştir. Şu sıralar ise, temeli dalga fonksiyonunu yada elektronik yoğunluğu paylaştırmaya dayalı olan doğal bağ orbital (NBO) (Reed ve ark., 1985; Reed ve ark., 1988) ve Hirshfeld (Hirshfeld, 1977) popülasyon analizleri geliştirilmiştir. Deneysel olarak ölçülebilir özellikler olmadıkları için bütün bu yöntemlerin kendilerine özgü zayıflıkları vardır. Bu yüzden, yukarıdaki yöntemlerin güvenilirlikleri deneysel sonuçlar ile karşılaştırılarak kanıtlanamaz.

Son zamanlarda, moleküler yük dağılımı ve titreşim hareketleri sırasındaki yük hareketliliğine dayalı IR şiddetlerinin yorumlanması için bazı modeller geliştirilmiştir (Person ve Zerbi, 1982). Bu modeller arasında, atomik polar tensör (APT) yöntemi (Biarge ve ark., 1961) sıkça kullanılmaktadır. Bu yöntem ilk

zamanlarda moleküldeki yük dağılımını belirlemek yerine yalnızca titreşim şiddetlerini parametrize etmek ve yorumlamak için kullanılmaktaydı. Molekül içindeki atomların yük dağılımlarındaki başarısı kanıtlandıktan sonra birçok fiziksel ve kimyasal özelliklerin belirlenmesinde aktif olarak kullanılmaya başlandı (Gussoni ve ark., 1990).

[Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için B3LYP yöntemi kullanılarak hesaplanan Mulliken, NBO ve APT yükleri Şekil 4.62’de verilmektedir. Co(II) kompleksi için, NBO ve APT yöntemleri birbirine yakın sonuçlar vermiştir. [Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksinde, Co(II) iyonuna ek olarak elektronegatif O atomlarına bağlı olan C1 ve C1#1 atomları en yüksek pozitif yüklere sahip oldukları bulunmuştur. NBO ve APT yöntemlerine göre, elektronegatif O ve N atomları negatif yüke sahiplerdir. Şekil 4.62’de verilmeyen H atomlarının hepsi pozitif yüklüken, C atomlarının bazıları pozitif bazıları da negatif yüklüdürler.

[Zn(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için B3LYP yöntemi ile hesaplanan atomik yük değerleri Şekil 4.63’de verilmektedir. NBO ve APT yükleri dikkate alındığında, elektronegatif N atomlarına bağlı olan C2 ve C6 atomları pozitif yüklüken, diğer karbon atomları (C3, C4 ve C5) negatif yüklüdürler. Benzer şekilde, elektronegatif O atomlarına bağlı olan C1 atomları, Zn(II) iyonundan sonra en yüksek pozitif yüke sahiptir. Zn(II) kompleksindeki bütün H atomları pozitif yük taşımaktadırlar.

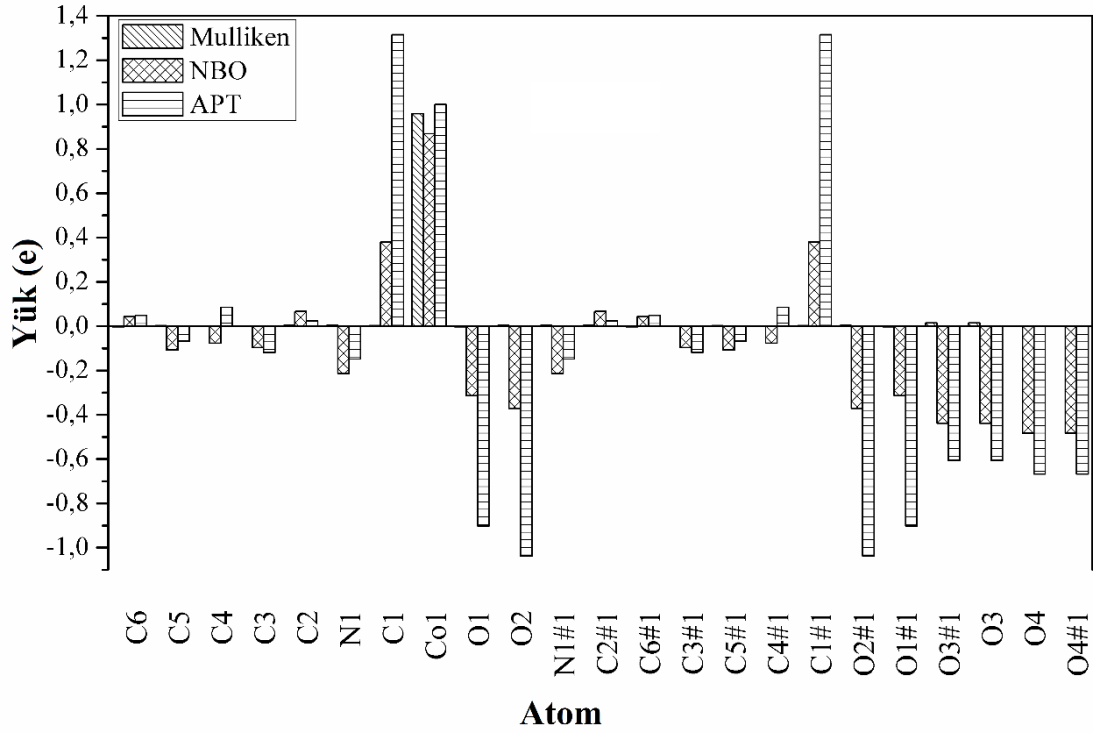
[Ni(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O kompleksi için B3LYP yöntemi ile hesaplanan atomik yük değerleri Şekil 4.64’de verilmektedir. Mulliken, NBO ve APT yük analizlerine göre, en yüksek pozitif yük merkez Ni(II) iyonu üzerindedir. Elektronegatif O atomlarına bağlı olan C6 atomu ve elektronegatif N atomuna bağlı olan C1 ve C5 atomları pozitif yüklere sahiptirler. NBO ve APT yük analizine göre, elektronegatif O ve N atomları negatif yüklere sahiptirler. APT yük analizine göre, karboksil grubu O atomları arasında Ni(II) iyonuna koordine olan O2 atomu daha büyük bir negatif yüke sahiptir. Bunların haricinde, Ni(II) kompleksinde bulunan bütün H atomları pozitif yüke sahiptirler.

[Mn(pic)₂(H₂O)₂] kompleksi için Mulliken, NBO ve APT atomik yükleri B3LYP yöntemiyle hesaplanarak Şekil 4.65’de verilmiştir. Mn(II) kompleksinde en yüksek pozitif yük karboksil grubu C atomları üzerinde ve merkez Mn(II) iyonu üzerindedir. Mulliken ve APT yük analizine göre N atomları pozitif yüklü atomlarken, NBO yük analizine göre N atomları negatif yüklüdürler. N atomlarının elektronegatif atomlar olduğu göz önünde bulundurulduğunda, NBO yük analizinin [Mn(pic)₂(H₂O)₂] kompleksi için diğer yöntemlere göre daha doğru sonuçlar verdiği düşünülmektedir. NBO ve APT analizlerine göre, elektronegatif O atomlarının hepsi negatif yük taşımaktadırlar.

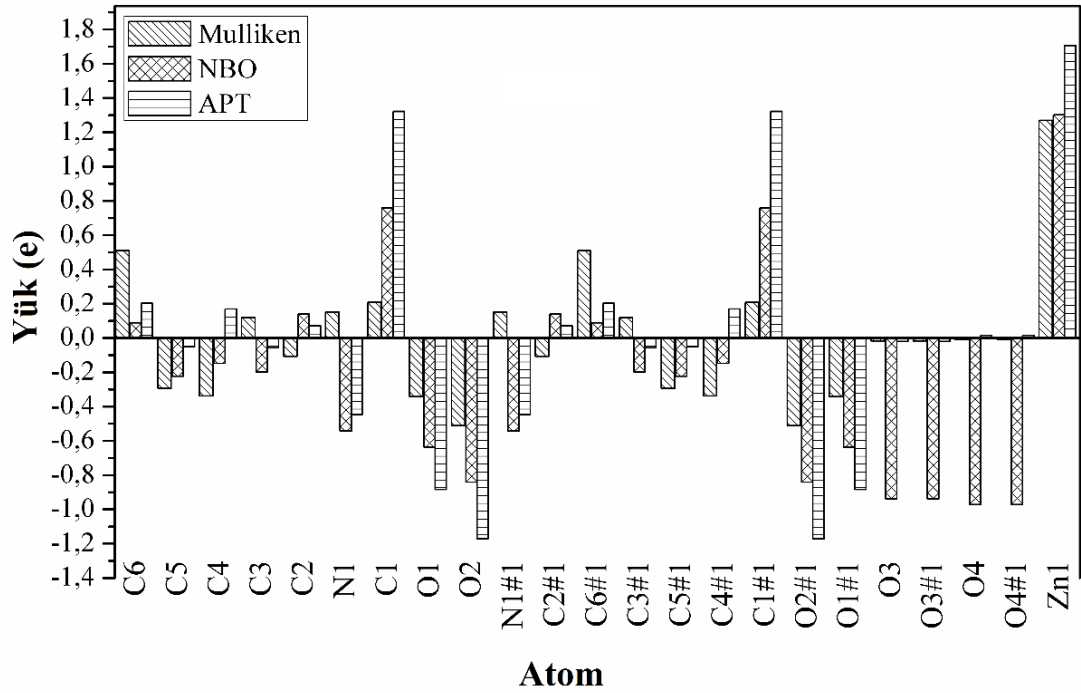
[Cu(pic)₂].2H₂O kompleksi için B3LYP yöntemi ile hesaplanan Mulliken, NBO ve APT atomik yükleri Şekil 4.66’da verilmektedir. APT atomik yük analizine göre, elektron sağlayıcı N atomuna bağlı olan C2 ve C6 atomları pozitif yüklere, diğer C atomları (C3, C4 ve C5) ise negatif yüklere sahiptirler. Elektronegatif O ve N atomları negatif yüklere sahipken, elektronegatif O atomlarına bağlı olan karboksil C atomu en yüksek pozitif yüke sahiptir. Karboksil grubu O atomları arasında, Cu(II) iyonuna koordine olan O atomu daha yüksek bir negatif yüke sahip olduğu gözlenmiştir. Kullanılan her üç yöntem ile Cu(II) iyonu ve H atomları pozitif yüklü atomlar olarak hesaplanmışlardır.

[Cu(pic)₂(phen)].H₂O kompleksi için B3LYP yöntemi kullanılarak hesaplanan Mulliken, NBO ve APT yükleri Şekil 4.67’de verilmektedir. Mulliken, NBO ve APT atomik yük analizlerine göre en büyük pozitif yük, merkez Cu(II) iyonu üzerindedir. APT atomik yük analizine göre, O ve N atomları negatif yüklere sahiptirler. C atomları arasında, O atomlarına koordine olan C13 ve C19 atomları en yüksek pozitif yüke sahiplerken, elektronegatif N atomlarına koordine olan C1, C10, C11, C12, C14, C18, C20 ve C24 atomlarının da pozitif yüklere sahip oldukları bulunmuştur. Diğer C atomları negatif yüklü, H atomları ise pozitif yüklü atomlar olarak bulunmuştur. [Cu(pic)₂(phen)].H₂O kompleksi için APT ve NBO popülasyon analizi yöntemlerinin Mulliken yöntemine karşın daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir.

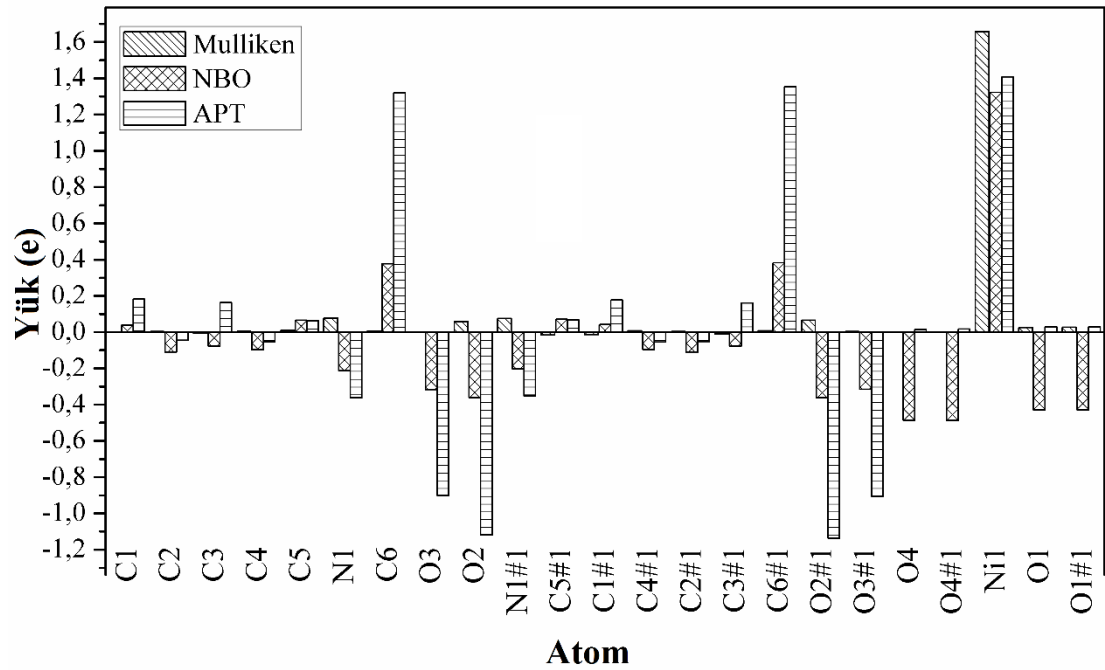
[Mn(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksi için B3LYP yöntemi ile hesaplanan Mulliken, NBO ve APT atomik yük değerleri Şekil 4.68'de verilmektedir. Mn(II) kompleksi için, NBO ve APT atomik yük analiz yöntemleri benzer ve Mulliken yönteminden daha iyi sonuçlar vermiştir. APT atomik yük analizine göre, en büyük negatif yük serbest H₂O molekülü O atomu üzerindeyken, en büyük pozitif yük Mn(II) iyonu üzerindedir. C atomları arasında, karboksilat grubu C atomlarının (C13 ve C19) en büyük pozitif yüklere sahip oldukları bulunmuştur. Elektronegatif O ve N atomları ise negatif yüklere sahiptirler. [Mn(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksindeki H atomlarının tamamı pozitif yüklü atomlardır.



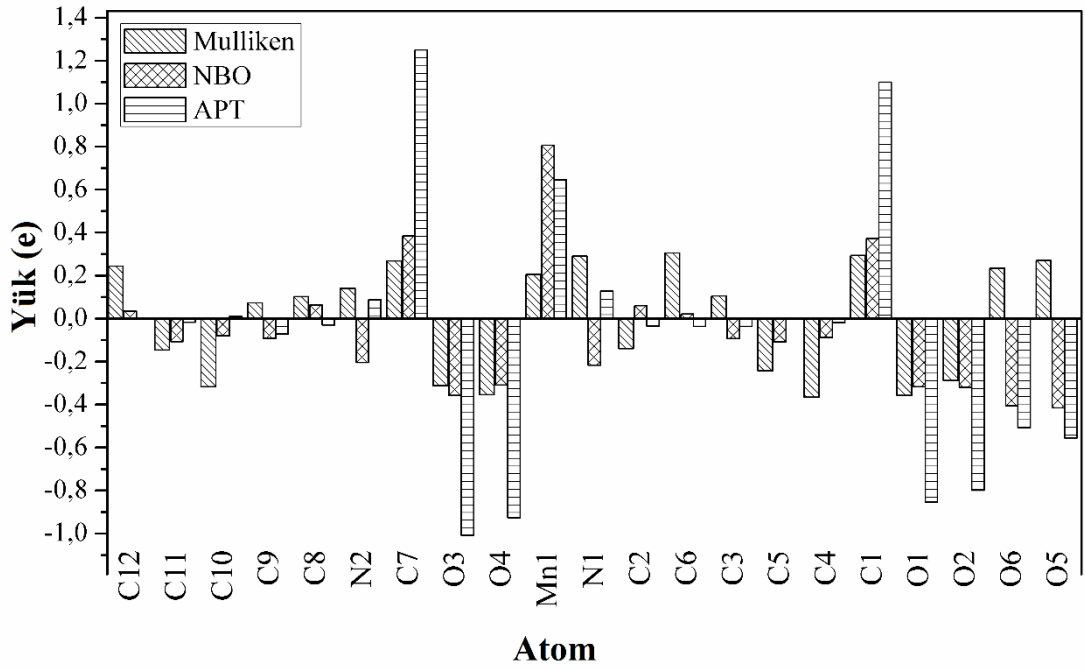
Şekil 4.62. [Co(pic)₂(H₂O)₂]•2H₂O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan Mulliken, NBO ve APT atomik yükler



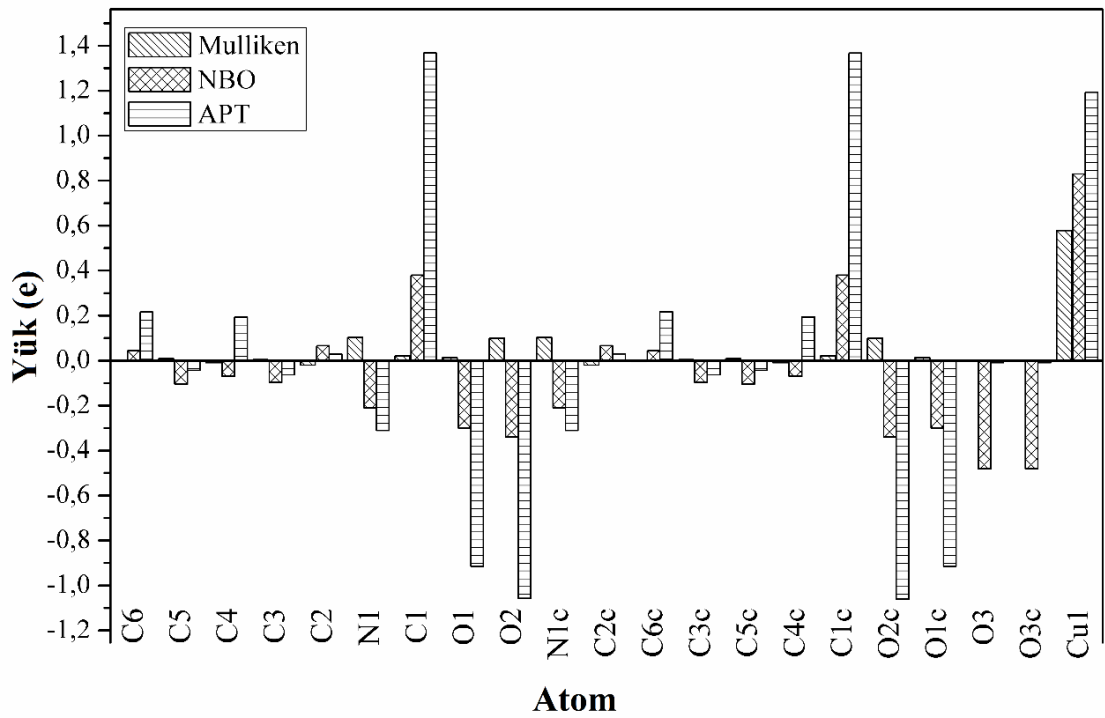
Şekil 4.63. $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan Mulliken, NBO ve APT atomik yükler



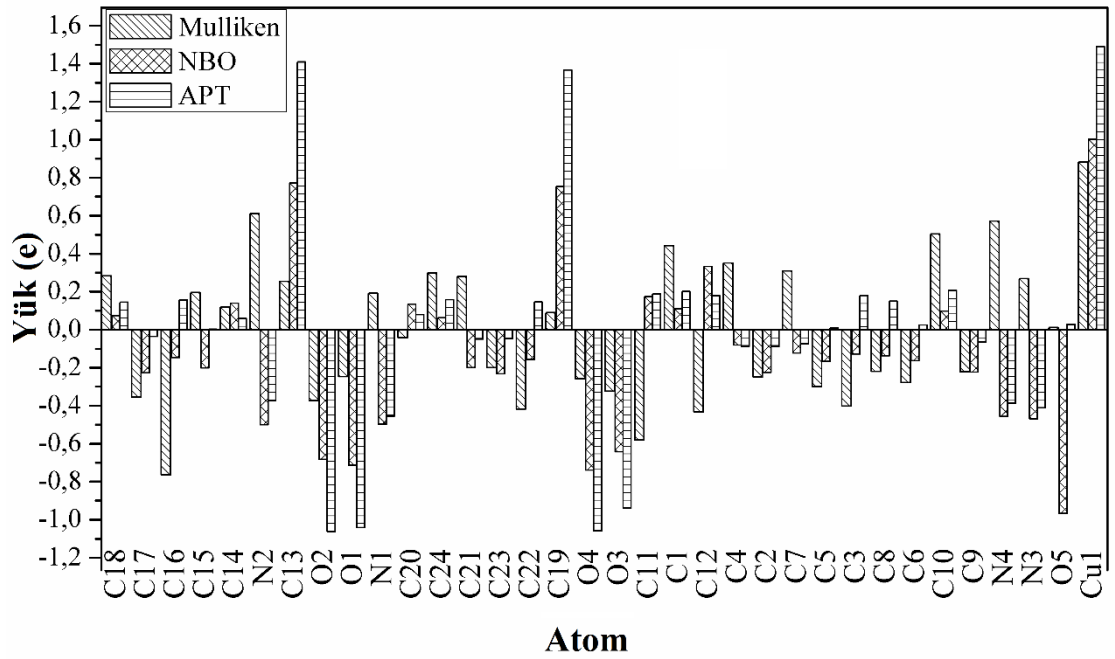
Şekil 4.64. $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan Mulliken, NBO ve APT atomik yükler



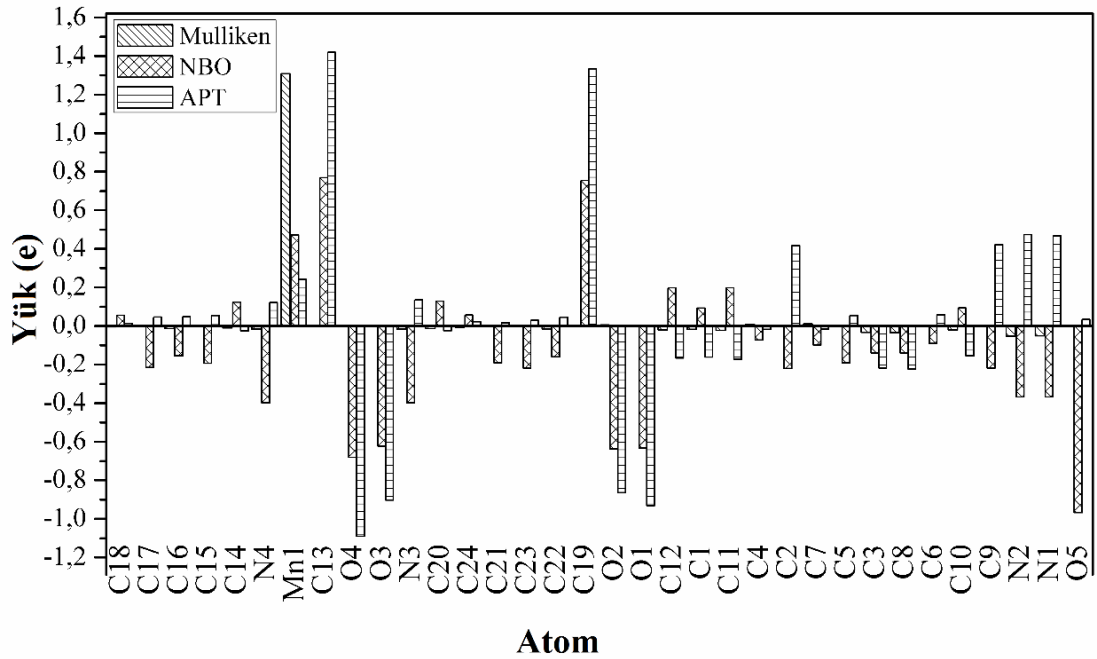
Şekil 4.65. [Mn(pic)₂(H₂O)₂] kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan Mulliken, NBO ve APT atomik yükler



Şekil 4.66. [Cu(pic)₂]₂·2H₂O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan Mulliken, NBO ve APT atomik yükler



Şekil 4.67. [Cu(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan Mulliken, NBO ve APT atomik yükler



Şekil 4.68. [Mn(pic)₂(phen)]•H₂O kompleksi için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan Mulliken, NBO ve APT atomik yükler

4.7. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Çalışmaları

Doğrusal olmayan optik etkisi, yoğun bir ışık demetinin elektrik alanına karşı dielektrik malzemenin atomik seviyede verdiği tepki olarak bilinmektedir. Işığın bir malzeme boyunca yayılması sırasında, elektronlar ve atomlar ışık dalgasının elektromanyetik alanı ile etkileştikçe yük dağılımında konumsal ve zamansal değişimler meydana gelir (Zyss, 1991; Bloembergen, 1996).

Alan tarafından yüklü parçacıklar üzerine uygulanan kuvvetin temel etkisi değerlik elektronlarının normal orbitallerinden yer değiştirilmeleri şeklinde olur. Bu tedirginlik, makroskobik boyuttaki karşılığı kutuplanma olan elektrik dipollerini oluşturur. Kutuplanabilirlik, moleküler sistemin yük yoğunluğu ve elektronik dağılımı gibi özelliklerinin bir ölçüsü olduğundan, moleküler optik ve spektroskopide kullanılan önemli bir niceliktir. Sonuç olarak doğrusal olmayan optik, giriş dalgasından faz, frekans veya genlik olarak farklı dalgalar üretmek için elektromanyetik dalga ile malzemenin etkileşimini inceleyen çalışma alanıdır (Boyd, 2003).

Son yıllarda, özellikle telekomünikasyon ve optoelektronik teknolojide; frekans değiştirme, optik modülasyon, optik odaklanma, optik mantık ve hafıza, optik iletişim ve optik anahtarlama gibi değişik uygulama alanlarıyla NLO özelliklerin incelenmesi dikkatleri üzerine çekmiştir. Doğrusal olmayan optik çalışmalarında, bilinen deneysel tekniklere ek olarak DFT yöntemi de yoğun olarak kullanılmaktadır (Avcı ve ark., 2010; Avcı ve ark., 2008; Avcı, 2011).

Tezin bu kısmında, $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin kararlı yapıları temel alınarak, dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle \alpha \rangle$), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta \alpha$) ve birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle \beta \rangle$) parametreleri, kuantum kimyasal hesaplama yöntemlerinden B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p)-LanL2DZ

temel setleri kullanılarak teorik olarak incelendi (Tamer ve ark., 2015a; Tamer ve ark., 2015b; Tamer ve ark., 2016).

Bilindiği gibi, dipol moment, moleküler kutuplanabilirlik ve yüksek mertebe kutuplanabilirlik değerleri ne kadar yüksek olursa incelenen moleküler sistemin NLO özellikleri aynı oranda daha yüksek olacaktır. Dipol moment, molekül boyunca yük hareketinin bir göstergesi olduğu için molekülün elektriksel özellikleri için önemli bir parametredir. Dipol momentin yönelimi, moleküldeki pozitif ve negatif yük merkezlerine bağlıdır. $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksleri için hesaplanan dipol moment değerleri Tablo 4.33'de verilmektedir. $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri için dipol moment değerleri sırasıyla 0,0027, 0,0006 ve 0,0026 Debye olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu küçük dipol moment değerlerinin, sistemlerin yüksek simetrilerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ komplekslerinde, pikolinat ligandlarına ek olarak fenantrolin ligandının eklenmesi sistemin toplam dipol momentinde ciddi bir artış meydana getirmiştir. $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinde ise pikolinat ligandlarının simetrik olarak koordine olmamasından dolayı, sistem yüksek bir dipol momente sahip olmuştur.

Sentezlenen komplekslere ait kutuplanabilirlik değerleri Tablo 4.33'de sunulmaktadır. Yalnızca, pikolinat ligandı içeren kompleksler için $\langle \alpha \rangle$ değerleri $33,4818 \times 10^{-24} - 30,7443 \times 10^{-24}$ esu aralığında hesaplanmıştır. $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksleri için ise $\langle \alpha \rangle$ değerleri sırasıyla $52,7105 \times 10^{-24}$ ve $65,0396 \times 10^{-24}$ esu olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, elektronların kolayca hareket edebileceği konjuge π halka sistemlerinin eklenmesi, $\langle \alpha \rangle$ değerlerinde önemli bir artışa sebep olmuştur. Sentezlenen komplekslerin NLO özellikleri deneysel olarak literatürde yer almadığı için, literatürde prototip NLO materyali olarak sıklıkla kullanılan para-Nitro-Anilin (pNA) molekülü referans değerleri olarak kullanılmıştır. $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksleri için hesaplanan $\langle \alpha \rangle$ değerleri pNA için rapor edilen değerlerden sırasıyla 2,4 ve 3 kat daha büyük olarak

elde edilmiştir. Sentezlenen diğer kompleksler için hesaplanan $\langle\alpha\rangle$ değerleri ise pNA için rapor edilen değerden 1,4–1,5 aralığında daha büyüktür.

Sentezlenen kompleksler için NLO aktifliğin en önemli göstergelerinden birisi olan birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik parametreleri hesaplanarak Tablo 4.34’de sunulmuştur. Moleküllerin yüksek simetrilere sahip olmaları doğrusal olmayan optik özelliklerinin azalmasına neden olduğu bilinmektedir. Bu bağlamda, $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(\text{pic})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri için hesaplanan β değerleri pNA molekülü için rapor edilen değerler ile karşılaştırıldığında, oldukça küçük oldukları görülmektedir. Kompleksin simetrisi azaldıkça, β değerlerinde de bir artış gözlenmektedir. $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi için β parametresi $26,8763\times 10^{-30}$ esu olarak hesaplanmış olup, bu değer pNA için rapor edilen değer yaklaşık 1,8 katıdır. $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksleri için β parametresi ise $328,927\times 10^{-30}$ esu olarak hesaplanmıştır. Mn(II) kompleksinde gözlenen bu artışın farklı sebepleri olduğu belirtilebilir. Bunlardan ilki, kompleks yapıya pikolinat ligandlarına ek olarak aromatik π halkalarına sahip olan fenantrolin ligandının eklenmesidir. Bu sayede serbest π elektronlarının hareket edebileceği konjuge uzunluk artmış ve dolayısıyla kompleksin kutuplanabilirliğinde bir artış gözlenmiştir. İkinci sebep ise, fenentrolin ligandının eklenmesiyle doğrusal olmayan optik özellikleri yok eden merkezi simetrik yapı bozulmuştur.

Sentezlenen pikolinat kompleksleri için hesaplanan η parametleri, $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O} > [\text{Cu}(\text{pic})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O} > [\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O} > [\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})\cdot \text{H}_2\text{O} > [\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] > [\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ şeklinde sıralanmıştı. Kompleksler için hesaplanan β parametreleri karşılaştırıldığında ise, β parametresinin η parametresi ile ters orantılı olarak değiştiği görülmüştür (Tamer ve ark., 2015d).

Tablo 4.33. Pikolinat kompleksleri için DFT metodu ile hesaplanan dipol moment (μ , Debye), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$, esu), yönelime bağı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$, esu) değerleri

Parametre	[Co(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O	[Zn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O	[Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O	[Mn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]	[Cu(pic) ₂] \cdot 2H ₂ O	[Cu(pic) ₂ (phen)] \cdot H ₂ O	Mn(pic) ₂ (phen)] \cdot H ₂ O
μ_x	0,0009	-0,0001	2,2835	-4,6353	-0,0003	4,2951	3,4163
μ_y	-0,0005	-0,0001	-0,4746	2,0657	0,0001	1,2541	0,9981
μ_z	-0,0025	-0,0006	-0,0948	-8,4637	0,0026	0,7650	1,0166
μ	0,0027	0,0006	2,3342	9,8685	0,0026	4,5394	3,7015
μ^*				2.44			
α_{xx}	$4,45298 \times 10^{-23}$	$3,92127 \times 10^{-23}$	$4,10761 \times 10^{-23}$	$4,44927 \times 10^{-23}$	$4,09689 \times 10^{-23}$	$5,45968 \times 10^{-23}$	$8,49276 \times 10^{-23}$
α_{yy}	$3,44705 \times 10^{-23}$	$3,4469 \times 10^{-23}$	$3,47135 \times 10^{-23}$	$2,91914 \times 10^{-23}$	$3,3211 \times 10^{-23}$	$5,64937 \times 10^{-23}$	$6,38092 \times 10^{-23}$
α_{zz}	$2,1445 \times 10^{-23}$	$2,07405 \times 10^{-23}$	$2,08814 \times 10^{-23}$	$2,55154 \times 10^{-23}$	$1,80529 \times 10^{-23}$	$4,70408 \times 10^{-23}$	$4,63818 \times 10^{-23}$
$\langle\alpha\rangle$	$33,4818 \times 10^{-24}$	$31,4741 \times 10^{-24}$	$32,2237 \times 10^{-24}$	$33,0665 \times 10^{-24}$	$30,7443 \times 10^{-24}$	$52,7105 \times 10^{-24}$	$65,0396 \times 10^{-24}$
$\Delta\alpha$	$200,469 \times 10^{-24}$	$166,162 \times 10^{-24}$	$178,834 \times 10^{-24}$	$174,324 \times 10^{-24}$	$201,878 \times 10^{-24}$	$86,6169 \times 10^{-24}$	$334,326 \times 10^{-24}$
$\langle\alpha\rangle^*$				22×10^{-24}			

* Cheng ve ark., (1991); Kaatz ve ark., (1998)

Tablo 4.34. Pikolinat kompleksleri için DFT metodu ile hesaplanan birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$, esu) değerleri

Parametre	[Co(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O	[Zn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O	[Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O	[Mn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]	[Cu(pic) ₂] \cdot 2H ₂ O	[Cu(pic) ₂ (phen)] \cdot H ₂ O	Mn(pic) ₂ (phen)] \cdot H ₂ O
β_{xxx}	$1,10759 \times 10^{-33}$	$-8,3931 \times 10^{-36}$	$-8,787 \times 10^{-31}$	$-1,8673 \times 10^{-29}$	$-9,7962 \times 10^{-34}$	$-1,1067 \times 10^{-30}$	$2,73272 \times 10^{-28}$
β_{yyy}	$3,71394 \times 10^{-34}$	$6,97192 \times 10^{-37}$	$3,78515 \times 10^{-32}$	$1,7816 \times 10^{-29}$	$-6,9149 \times 10^{-35}$	$6,74489 \times 10^{-31}$	$-6,3742 \times 10^{-29}$
β_{xyy}	$-9,1162 \times 10^{-36}$	$-8,0968 \times 10^{-36}$	$-1,0635 \times 10^{-31}$	$5,06951 \times 10^{-30}$	$-1,596 \times 10^{-34}$	$1,486 \times 10^{-30}$	$2,91161 \times 10^{-29}$
β_{yxx}	$7,36328 \times 10^{-35}$	$2,29546 \times 10^{-35}$	$-9,7752 \times 10^{-32}$	$4,37524 \times 10^{-30}$	$-6,7428 \times 10^{-34}$	$-2,1139 \times 10^{-30}$	$-1,39 \times 10^{-29}$
β_{zzz}	$1,41858 \times 10^{-33}$	$1,51499 \times 10^{-35}$	$-1,4057 \times 10^{-31}$	$-3,6161 \times 10^{-30}$	$3,51322 \times 10^{-34}$	$-8,0397 \times 10^{-31}$	$-1,39 \times 10^{-29}$
β_{xyz}	$-6,1114 \times 10^{-36}$	$3,12656 \times 10^{-36}$	$-5,3652 \times 10^{-33}$	$-7,6277 \times 10^{-32}$	$1,63827 \times 10^{-35}$	$-1,1056 \times 10^{-30}$	$9,29576 \times 10^{-30}$
β_{zyy}	$-7,9961 \times 10^{-35}$	$5,76673 \times 10^{-36}$	$5,45753 \times 10^{-32}$	$-1,0535 \times 10^{-30}$	$1,1384 \times 10^{-34}$	$1,53049 \times 10^{-30}$	$-5,0999 \times 10^{-30}$
β_{xzz}	$4,70755 \times 10^{-36}$	$-6,2324 \times 10^{-36}$	$-5,3079 \times 10^{-32}$	$-2,7762 \times 10^{-33}$	$1,5067 \times 10^{-34}$	$1,10297 \times 10^{-30}$	$1,65494 \times 10^{-29}$
β_{yzz}	$-1,1208 \times 10^{-35}$	$-5,5723 \times 10^{-36}$	$-2,3477 \times 10^{-33}$	$-7,3013 \times 10^{-32}$	$-3,2895 \times 10^{-34}$	$-4,1273 \times 10^{-31}$	$-1,3576 \times 10^{-30}$
β_{zxx}	$2,54076 \times 10^{-34}$	$2,20544 \times 10^{-35}$	$-1,3642 \times 10^{-32}$	$-2,2578 \times 10^{-30}$	$-4,067 \times 10^{-34}$	$4,06817 \times 10^{-31}$	$3,79138 \times 10^{-30}$
β_x	$1,10318 \times 10^{-33}$	$-2,2722 \times 10^{-35}$	$-1,0381 \times 10^{-30}$	$-1,3606 \times 10^{-29}$	$-9,8855 \times 10^{-34}$	$1,48229 \times 10^{-30}$	$3,18937 \times 10^{-28}$
β_y	$4,33819 \times 10^{-34}$	$1,80795 \times 10^{-35}$	$-6,2248 \times 10^{-32}$	$2,21182 \times 10^{-29}$	$-1,0724 \times 10^{-33}$	$-1,8521 \times 10^{-30}$	$-7,8999 \times 10^{-29}$
β_z	$1,59269 \times 10^{-33}$	$4,2971 \times 10^{-35}$	$-9,9633 \times 10^{-32}$	$-6,9275 \times 10^{-30}$	$5,84596 \times 10^{-35}$	$1,13334 \times 10^{-30}$	$-1,5208 \times 10^{-29}$
$\langle\beta\rangle$	$0,00199 \times 10^{-30}$	$0,00005 \times 10^{-30}$	$1,04476 \times 10^{-30}$	$26,8763 \times 10^{-30}$	$0,00146 \times 10^{-30}$	$2,62908 \times 10^{-30}$	$328,927 \times 10^{-30}$
$\langle\beta\rangle^*$				15×10^{-30}			
$\langle\beta\rangle^{**}$				$0,13 \times 10^{-30}$			

* Cheng ve ark., (1991); Kaatz ve ark., (1998)

** Adant ve ark., (1995)

BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

5.1.1. X – ışını kırınımı ve geometrik optimizasyon çalışmaları

Bu çalışmada pikolinik asit ligandı içeren yedi adet geçiş metal kompleksi sentezlenmiş ve kristal yapıları X-ışını kırınım yöntemi yardımıyla belirlenmiştir. $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri daha önce farklı araştırmacılar tarafından da sentezlenerek bazı özellikleri rapor edilmiştir. Ancak bu kompleksler için deneysel Raman ve elektronik soğurma spektrumlarının yanı sıra geometri optimizasyonu, titreşim frekansları, elektronik soğurma dalga boyları, HOMO ve LUMO enerjileri, doğal bağ orbital analizi, doğrusal olmayan optik özellikler ve moleküler yüzeyler gibi DFT hesaplamaları günümüze kadar yapılmamıştır. $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksleri ise ilk kez sentezlenmiş olup, kristal yapı analizleri yapılmıştır.

Sentezlenen komplekslerin X-ışını kırınım yöntemi kullanılarak kristal yapıları aydınlatılmıştır. Buradan, pikolinat komplekslerinin bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresine sahip oldukları belirlenmiştir. $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristal yapılarında ekvatorial düzleme iki adet pikolinat ligandı yerleşirken aksiyel eksen iki adet H_2O ligandı tarafında işgal edilmiştir. Bu kristallerde, serbest halde bulunan iki H_2O molekülü gözlenmiştir. $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinde, yaklaşık olarak birbirine göre dik eksenlere yerleşen pikolinat ve H_2O ligandlarının N ve O atomları üzerinden Mn(II) iyonuna koordine olmalarıyla bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresine sahip kristal elde edilmiştir. $[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalinde, ekvatorial düzleme yerleşen

iki adet pikolinat ligandı Cu(II) iyonuna ikişer dişli olarak koordine olmuştur. Buna ek olarak iki adet komşu pikolinat ligandının da karboksil O atomu üzerinden Cu(II) iyonuna koordine olmasıyla bozulmuş oktahedral geometrili Cu(II) kristali elde edilmiştir. Dolayısıyla, pikolinat ligandı burada köprü ligandı olarak görev yapmıştır ve bu sayede bir boyutlu polimerik bir zincirli kristal oluşturulmuştur. $[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristal yapısında, iki adet serbest H_2O molekülü bulunmaktadır. $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristal yapılarında ise, iki adet pikolinat ligandı ve bir adet fenantrolin ligandının Cu(II) ve Mn(II) iyonlarına koordine olmasıyla bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon kürelerine sahip kristallerin oluşması sağlanmıştır. Sentezlenen kristallerde, $N_{\text{pic-M}}$ [M: Co, Zn, Ni, Mn] bağ uzunlukları karşılaştırıldığında, $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2,125(3)-2,287(3) Å) $>$ $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2,2601(15)-2,2772(15) Å) $>$ $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,1218(12) Å) $>$ $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,1161(17) Å) $>$ $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,0641(14) Å) $>$ $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2,024(4)-2,044(4) Å) $>$ $[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,9594(18) Å) sıralaması elde edilmiştir.

5.1.2. Komplekslerin titreşim spektrumları

Sentezlenen komplekslerin 4000-600 cm^{-1} aralığında FT-IR ve 3500-0 cm^{-1} aralığında Raman spektrumları kaydedilmiştir. Daha sonra, minimum enerjili yapılar esas alınarak DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemiyle titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen deneysel ve teorik titreşim frekansları karşılaştırıldığında aralarında iyi bir uyum olduğu görülmektedir. IR spektroskopi çalışmalarında, pikolinik asitin tüm komplekslerdeki karakteristik titreşim frekansları belirlenmiştir. Pikolinat ligandına ait karboksil (COO^-), halka gerilmesi ve halka soluklanması gibi titreşim frekanslarındaki değişimler ilgili kompleksin koordinasyon tipini açıklamada kullanılmıştır. Sentezlenen komplekslere ait OH gerilme bandları 3303-3479 cm^{-1} (FT-IR) ve 3359-3742 cm^{-1} (B3LYP) aralığında bulunmuştur. $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalinde için kaydedilen Raman spektrumunda, simetrik ve asimetrik OH gerilme titreşimleri sırasıyla 3380 ve 3488 cm^{-1} 'de gözlenmişlerdir. Diğer kristaller için kaydedilen Raman spektrumlarında OH gerilme titreşimlerine rastlanmamıştır. Kompleksler için kaydedilen FT-IR spektrumlarında, pikolinat

ligandı için kaydedilen CH gerilme titreşimleri 3130-2993 cm^{-1} aralığında, fenantrolin ligandı için kaydedilen CH gerilme titreşimleri ise 3067 cm^{-1} değerinde gözlenmiştir. Pikolinat komplekslerinin FT-IR spektrumlarında, simetrik ve asimetrik COO^- gerilme titreşim frekansları arasındaki fark 322-389 cm^{-1} aralığında bulunmuştur. Buradan, karboksil grubu üzerinden metal iyonlarına tek dişli koordine olduğu gösterilmiştir. Sentezlenen pikolinat kompleksleri, COO^- gerilme titreşim frekansları arasındaki farka göre $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (389 cm^{-1}) > $[\text{Cu}(\text{pic})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (353 cm^{-1}) > $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (341 cm^{-1}) > $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (327 cm^{-1}) > $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (326 cm^{-1}) > $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (325 cm^{-1}) > $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (322 cm^{-1}) şeklinde sıralanmaktadır.

5.1.3. Komplekslerin elektronik soğurma çalışmaları

Sentezlenen komplekslerin etanol çözücüsünde ve 1100–200 nm aralığında UV-Vis spektrumları kaydedilmiştir. Daha sonra, minimum enerjili yapılar temel alınarak, gaz fazında ve etanol çözücüsü içerisindeki UV-Vis spektrumları TD-B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ seviyesi kullanılarak hesaplanmıştır. Pikolinat kompleksleri için kaydedilen UV-Vis spektrumlarının yüksek enerji bölgesinde $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenirken, düşük enerji bölgesine doğru ilerledikçe ligand metal yük aktarım geçişleri ve $d-d$ geçişleri gözlenmiştir. Zn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumunda, $d-d$ geçişleri hem spin hem de orbital yasaklı olduğu için görünür bölgede $d-d$ geçişi yoktur. SWizard programı yardımıyla, elektronik soğurma bantlarına moleküler orbitallerden gelen önemli katkılar hesaplanmıştır. Daha sonra, pikolinat kompleksleri için HOMO ve LUMO enerjilerinin yanı sıra χ , η , μ ve s gibi kuantum mekaniksel parametreler hesaplanmıştır. Pikolinat kompleksleri HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki farka göre $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ > $[\text{Cu}(\text{pic})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ > $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ > $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ > $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ > $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ > $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ şeklinde sıralanmaktadır. Buradan, kimyasal reaktifliği ve biyolojik aktivitesi en yüksek olan kristalin $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ olduğu söylenebilir. HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark ile η doğru orantılıdır. Yani, HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark ne

kadar büyük olursa kompleksin kimyasal sertliğide orantılı olarak artacaktır. Sentezlenen pikolinat kompleksleri arasında, kimyasal olarak en kararlı kompleks $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en kararsız kompleks ise $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ olarak bulunmuştur. Buradan, HOMO'dan LUMO'ya bir elektron geçişi oluşturmak için gereken enerji $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksi için en düşükken, $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için en yüksektir.

5.1.4. Doğal bağ orbital (NBO) analizi

Pikolinat kompleksleri için, bağ, antibağ ve eşlenmemiş elektron orbitalleri arasında gerçekleşen yüksek enerjili etkileşimler DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Metal iyonu ve elektron sağlayıcı N ve O atomları arasındaki etkileşme enerjileri kullanılarak, merkez metal iyonunun koordinasyon çevresi hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Yüksek enerjili LP N \rightarrow LP* M ve LP O \rightarrow LP* M [M: Co, Zn, Ni, Mn, Cu, Mn] etkileşimleri metal iyonlarına N ve O atomları üzerinden koordine olunduğunun bir göstergesidir. Elde edilen yüksek enerjili etkileşimler, kompleksler içerisinde gerçekleşen yük aktarım geçişlerinin de bir göstergesidir. Bu bağlamda, yük hareketliliği en yüksek olan kompleks $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, en düşük olanlar ise $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksleridir. Kompleks içerisindeki yük hareketliliği, kutuplanabilirliğin bir ölçüsü olduğu bilinmektedir. Buradan, bağ ve antibağ orbitalleri arasında gerçekleşen en yüksek etkileşme enerjisine sahip olan $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin en büyük yük hareketliliğine ve dolayısıyla en büyük kutuplanabilirliğe sahip olduğu söylenebilir. Benzer şekilde, bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki etkileşim enerjilerinin büyük olması, hesaplanan β parametrelerinde de artışa neden olmuştur. Bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki etkileşim enerjisi en yüksek olan $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksi, en büyük β parametresine de sahiptir. NBO analizi kullanılarak, kompleks içerisinde gerçekleşen hidrojen bağı etkileşimleri de belirlenebilmektedir. $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde LP(1) O2 \rightarrow σ^* O4-H etkileşimi, 5,21 kcal/mol enerjiye sahiptir. Buda, O4—H \cdots O2 hidrojen bağı etkileşmesinin varlığını göstermektedir.

5.1.5. Moleküler yüzey çalışmaları

Pikolinat kompleksleri için, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyler DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ seviyesi kullanılarak hesaplanmıştır. Genel olarak, karboksilat O atomları negatif potansiyeli simgeleyen kırmızı renk ile çevrelenmişken, H₂O ligandlarına ait H atomları pozitif potansiyeli simgeleyen mavi renkle çevrelenmiştir. Bu sayede, MEP yüzeyleri kullanılarak hidrojen bağı etkileşmelerinin oluşumu kolaylıkla açıklanabilmektedir. Ayrıca, merkez metal iyonlarının da pozitif potansiyeye sahip oldukları düşünüldüğünde, karboksil grubu ve H₂O ligandları ile metal iyonları arasındaki koordinasyon açıklanabilmektedir. Pikolinat kompleksleri için elde edilen ESP yüzeyleri incelendiğinde, negatif potansiyelin karboksil O atomları ve H₂O ligandı O atomları üzerine yerleştiği görülmüştür. [Co(pic)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O, [Mn(pic)₂(H₂O)₂] ve [Cu(pic)₂] \cdot 2H₂O kompleksleri için yapılan spin yoğunluk hesaplamaları metale bağlı ligandların (N ve O atomları) pozitif spin yoğunluklarına sahip olduğunu göstermiştir. Buna göre spin yoğunluğu ligand bağlarına doğru yayılır. Buna karşın karbon atomları spin delokalizasyonuna sahip değildir ve negatif spin yoğunluğu taşırlar. [Cu(pic)₂(phen)] \cdot H₂O ve [Mn(pic)₂(phen)] \cdot H₂O komplekslerinde ise spin yoğunlukları metal iyonlarına ek olarak ligandların bazı kısımlarında dağılmıştır.

5.1.6. Mulliken, NBO ve APT popülasyon analizi

Pikolinat kompleksleri için Mulliken, NBO ve APT atomik yükleri DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ seviyesi kullanılarak hesaplanmıştır. Beklendiği gibi, NBO ve APT popülasyon analizleri birbirine yakın sonuçlar verirken, Mulliken popülasyon analizi diğer yöntemlere göre biraz uzak değerler vermiştir. NBO ve APT popülasyon analizine göre, genellikle en yüksek pozitif yük merkez metal iyonları üzerinde bulunurken, en büyük negatif yükler karboksil O atomları, piridin ve fenantrolin N atomları üzerinde bulunmuştur. Buradan, metal iyonunun koordinasyon geometrisi hakkında bilgi edinilmiştir. Mulliken, NBO ve APT yük analizlerine göre, H atomlarının tamamı pozitif yüklere sahipken, C atomlarının bazıları pozitif bazıları da negatif yüke sahiptirler.

5.1.7. Doğrusal olmayan optik (NLO) çalışmaları

Pikolinat komplekslerinin kararlı yapıları temel alınarak, dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) ve birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$) parametreleri, kuantum kimyasal hesaplama yöntemlerinden B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p)/LanL2DZ temel setleri kullanılarak teorik olarak incelendi. Kompleks içerisindeki yük hareketliliğinin göstergesi olan μ parametresi, $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] > [\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O} > [\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O} > [\text{Cu}(\text{pic})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O} > [\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O} > [\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ şeklinde sıralanmaktadır. Pikolinat kompleksleri için hesaplanan ortalama kutuplanabilirlik değerleri, pNA molekülü için rapor edilen değer (Cheng ve ark., (1991); Kaatz ve ark., (1998)) ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek oldukları görülmüştür. $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(\text{pic})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri için hesaplanan birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerleri pNA (Cheng ve ark., 1991; Kaatz ve ark., 1998) ve üre (Adant ve ark., 1995) için rapor edilen değerler ile karşılaştırıldığında, pNA değerinden oldukça küçükken, üre ile karşılaştırılabilir boyutta oldukları bulunmuştur. $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri için $\langle\beta\rangle$ değerleri sırasıyla $2,62908\times 10^{-30}$ ve $1,04476\times 10^{-30}$ esu olarak hesaplanmıştır. $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri için $\langle\beta\rangle$ değerleri $26,8763\times 10^{-30}$ ve $328,927\times 10^{-30}$ esu olarak elde edilmiştir. Pikolinat kompleksleri $\langle\beta\rangle$ parametrelerine göre $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O} > [\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] > [\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O} > [\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O} > [\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O} > [\text{Cu}(\text{pic})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O} > [\text{Zn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ şeklinde sıralanmaktadır. Bu sıralamaya göre, HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı ne kadar düşükse, kompleksin $\langle\beta\rangle$ parametreleri o kadar yüksek olmaktadır. Yani, düşük HOMO-LUMO enerji aralığı daha kararsız bir kompleks anlamına gelmekle birlikte, kompleks içerisindeki yük hareketlerinin fazla olduğunu göstermektedir. Pikolinat kompleksleri içerisindeki yük hareketliliğinin de, $\langle\beta\rangle$ parametreleri ile doğru orantılı olarak değiştiği görülmüştür. NBO analizinde bağ ve antibağ orbitalleri arasında gerçekleşen en yüksek enerjili etkileşimler $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde bulunmuştur.

Buradan, kompleks içerisinde oluşan yüksek enerjili konjugatif etkileşmelerin, kompleksin $\langle\beta\rangle$ parametresinde önemli bir artış sağladığı görülmüştür.

5.2. Öneriler

Bu tez çalışması boyunca yoğun uğraşlar sonucu farklı nötral ligandlar kullanılmasına rağmen ancak beş adet pikolinat-metal ve iki adet pikolinat-metal-fenantrolin kompleksi elde edilebilmiştir. Farklı kristallendirme teknikleri kullanılarak, karışık ligandlı pikolinat komplekslerinin sayısı arttırılabilir. Buradan farklı ligandların, moleküler yapı, spektroskopik, elektronik ve doğrusal olmayan optik özellikler üzerine etkileri incelenebilir. Ayrıca paramanyetik olan Cu(II), Mn(II) ve Co(II) komplekslerinin manyetik özellikleri araştırılabileceği gibi iletkenlik özellikleri de incelenebilir. Bu tez çalışması kapsamında yapılan teorik çalışmalar genellikle gaz fazında yapılan çalışmalardır. Buna ek olarak, komplekslerin değişik çözeltilerde gösterebileceği farklılıklar ve ayrıca uyarılmış durumdaki davranışları araştırılabilir. Pikolinik asitin vücut metabolizmasında çok farklı süreçlerde rol aldığı, besinlerde katkı maddesi olarak kullanıldığı ve biyolojik olarak aktif bir ligand olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla, sentezlenen pikolinat komplekslerinin antimikrobiyal, antitümör ve DNA bağlanma özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Abe, S. Hu, W., Ishibashi, H., Hasumi, K., Yamaguchi, H. 2004. Augmented inhibition of *Candida albicans* growth by murine neutrophils in the presence of a tryptophan metabolite, picolinic acid. *Journal of infection and chemotherapy*, 10(3): 181-184.
- Adams, H. Bailey, N. A., Crane, J. D., Fenton, D. E., Latour, J. M., Williams, J. M. 1990. Manganese (II) and iron (III) complexes of the tridentate ligands bis (benzimidazol-2-ylmethyl)-amine (L^1) and-methylamine (L^2). Crystal structures of $[MnL^1(CH_3CO_2)_2]$, $[FeL^2Cl_3]$, and $[Fe_2L^1_2(\mu-O)\{\mu-(CH_3)_3CCO_2\}_2][ClO_4]_2$. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (5): 1727-1735.
- Adant, C. Dupuis, M., Bredas, J. L. 1995. Ab initio study of the nonlinear optical properties of urea: Electron correlation and dispersion effects. *International Journal of Quantum Chemistry*, 56(S29): 497-507.
- Akbay. A. 2010. ibuprofen molekülünün oda sıcaklığındaki kararlı konformerlerinin belirlenmesi ve deneysel titreşimsel spektrumlarının analizi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi
- Altürk, S. Tamer, Ö., Avcı, D., Atalay, Y. 2015. Synthesis, spectroscopic characterization, second and third-order nonlinear optical properties, and DFT calculations of a novel Mn (II) complex. *Journal of Organometallic Chemistry*, 797, 110-119.
- Alvarez-Larena, A. Piniella, J. F., Pons, J., March, R., Casabó, J. 1994. Crystal structure of catena $\{bis[\mu-(2\text{-pyridinecarboxylato-}\mu\text{-O}_2, \text{O}_1, \text{N})] \text{mercury (II)}\}$, $Hg((C_5H_4N)(CO_2))_2$. *Zeitschrift fur Kristallographie*, 209, 695-695.
- Amirthaganesan, G, Sethuram, M. 2016. Synthesis, spectral, structural, thermal and optical studies on dimethylammonium 4-nitrobenzoate–an organic charge transfer complex. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 127(1): 336-340.
- Anbu, S. Shanmugaraju, S., Kandaswamy, M. 2012. Electrochemical, phosphate hydrolysis, DNA binding and DNA cleavage properties of new polyaza macrobicyclic dinickel (II) complexes. *RSC Advances*, 2(12): 5349-5357.
- Arizaga, L. Gancheff, J. S., Faccio, R., Cañón-Mancisidor, W., González, R., Kremer, C., Chiozzone, R. (2014). Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a novel tetranuclear oxo-bridged iron (III) butterfly. *Journal of Molecular Structure*, 1058, 149-154.
- Arslan, T. 2010. X-ışınları ve kullanım alanları. Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi, Fizik Eğitimi, Bitirme Tezi.

- Atkins, P.W., Friedman, R.S., 2005. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press Inc., 588 s, New York.
- Avcı, D. 2009. Heteroatom içeren bazı aromatik moleküllerin lineer olmayan optik ve spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- 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.
- Avcı, D. Başoğlu, A., Atalay, Y. 2010. Ab initio HF and DFT calculations on an organic non-linear optical material. *Structural Chemistry*, 21(1): 213-219.
- Avcı, D. Cömert, H., Atalay, Y. 2008. Ab initio Hartree-Fock calculations on linear and second-order nonlinear optical properties of new acridine-benzothiazolylamine chromophores. *Journal of Molecular Modeling*, 14(2): 161-169.
- Barral, M. C. Jiménez-Aparicio, R., Royer, E. C., Saucedo, M. J., Urbanos, F. A., Gutiérrez-Puebla, E., Ruíz-valero, C. 1991. Reaction of tetraacetatochlorodiruthenium (II,III) with pyridine-2-carboxylic acid. X-Ray crystal structures of tris (pyridine-2-carboxylato- κ N,O) ruthenium (III) monohydrate and trans-bis (pyridine-2-carboxylato- κ N,O) bis (triphenylphosphine) ruthenium(II)-methanol (1/2). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (6): 1609-1613.
- Barton, D. H. R. Beviere, S. D., Chavasiri, W., Doller, D., LIU, W. G., Reibenspies, J. H. 1992. The functionalization of saturated hydrocarbons. XXII: Studies on the iron species present in gif-type systems. *New journal of chemistry*, 16(11): 1019-1029.
- Basu, S. Peng, S. M., Lee, G. H., Bhattacharya, S. 2005. Synthesis, structure and electrochemical properties of tris-picolinate complexes of rhodium and iridium. *Polyhedron*, 24(1): 157-163.
- Batten, S. R. 2001. Topology of interpenetration. *CrystEngComm*, 3(18): 67-72.
- Becke, A. D. 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, 98(7): 5648-5652.
- Bera, M. Biradha, K., Ray, D. 2004. Central imidazolidine ring hydrolysis of a binucleating amine phenol ligand during complex formation with manganese(III): synthesis, structure and electron transfer properties of mononuclear MnN_4O_2 complex. *Inorganica chimica acta*, 357(12): 3556-3562.
- Biarge, J. F. Herranz, J., Morcillo, J. 1961. *An. Real Sot, Esp. Fis. Quim. Ser. A*, 57: 81-92.
- Biswas, A. Estarellas, C., Frontera, A., Ballester, P., Drew, M. G., Gamez, P., Ghosh, A. 2012. Effect of a methyl group on the spontaneous resolution of a square-pyramidal coordination compound: crystal packing and conglomerate formation. *CrystEngComm*, 14(18): 5854-5861.
- Biswas, C. Mukherjee, P., Drew, M. G., Gómez-García, C. J., Clemente-Juan, J. M., Ghosh, A. 2007. Anion-directed synthesis of metal-organic frameworks based

on 2-picolinate Cu (II) complexes: A ferromagnetic alternating chain and two unprecedented ferromagnetic fish backbone chains. *Inorganic chemistry*, 46(25): 10771-10780.

Bloembergen, N. 1996. *Nonlinear optics*. World Scientific.

Bluhm, M. E. Ciesielski, M., Görls, H., Walter, O., Döring, M. 2003. Complexes of Schiff Bases and Intermediates in the Copper-Catalyzed Oxidative Heterocyclization by Atmospheric Oxygen[§]. *Inorganic chemistry*, 42(26): 8878-8885.

Born, M. Oppenheimer, J.R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.*, 84, 457-484.

Bortolotto, T. Silva, P. P., Neves, A., Pereira-Maia, E. C., Terenzi, H. 2011. Photoinduced DNA Cleavage promoted by two Copper (II) complexes of tetracyclines and 1,10-Phenanthroline. *Inorganic chemistry*, 50(21): 10519-10521.

Boyd, R. W. 2003. *Nonlinear optics*. Academic press.

Brandi-Blanco, M. P. Choquesillo-Lazarte, D., González-Pérez, J. M., Castiñeiras, A., Niclós-Gutiérrez, J. 2005. Mixed-ligand Complexes with 2,6-Pyridinedicarboxylato(2-) and 4,7-Diphenyl-1,10-Phenanthroline Ligands, $[M^{II}(\text{pdc})(\text{DPphen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (M= Co or Cu). *Synthesis, Crystal Structures and Properties. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 631(11): 2081-2085.

Broadhurst, C. L. Domenico, P. 2006. Clinical studies on chromium picolinate supplementation in diabetes mellitus-a review. *Diabetes technology therapeutics*, 8(6): 677-687.

Buckingham, A. D. 1967. 2. Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces. *Adv Chem Phys*, 12: 107-142.

Caglar, S. Heren, Z., Yıldırım, M. H. 2011. Synthesis, characterization, and crystal structures of a novel $[\text{Zn}_3(\text{bba})_6(3\text{-pic})_2]$ complex (bba= 2-Benzoylbenzoat, 3-pic= 3-Picoline). *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 41(8): 1022-1027.

Canty, A. J. Traill, P. R., Skelton, B. W., White, A. H. 1997. Alkene analogues of bis (N-donor) ketone ligands: ruthenium (II) complexes containing 1-(pyridin-2-yl)-1-(N-methylimidazol-2-yl) ethene and 1,1-bis (N-methylimidazol-2-yl) ethene $((\text{mim})_2\text{C}_7\text{CH}_2)$, and structural studies of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\{(\text{mim})_2\text{C}_7\text{CH}_2\}][\text{PF}_6]_2$ (bpy= 2,2'-bipyridine) and the pyridine-2-carboxylate (pyCO_2^-) complex $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pyCO}_2)][\text{PF}_6]$. *Inorganica chimica acta*, 255(1): 117-123.

Chandler, B. D. Cramb, D. T., Shimizu, G. K. 2006. Microporous metal-organic frameworks formed in a stepwise manner from luminescent building blocks. *Journal of the American Chemical Society*, 128(32): 10403-10412.

Chandra, A.K. Uchimar, T., 2001. Hardness profile: A critical study, *J. Phys. Chem. A*, 105: 3578-3582.

- Chang, S. C. Ma, J. T. H., Wang, J. T., Li, N. C. 1972. Picolinate metal complexes of Cr (III) ions. *J. Coord. Chem*, 2, 31.
- Chattaraj, P. K. Giri, S. 2009. Electrophilicity index within a conceptual DFT framework. *Annual Reports Section "C"(Physical Chemistry)*: 105, 13-39.
- Chatterjee, M. Ghosh, S., Nandib, A. K. 1997. Synthesis, structure determination and reactivity of a highly stable vanadium (III) complex. *Polyhedron*, 16(17): 2917-2923.
- Chen, B. Q., Han, L., Xu, Y., Wu, B. L., Hong, M. C. 2004. Aquanitritobis (picolinato- κ^2 N,O) cobalt (III). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 60(10): 1376-1378.
- Cheng, J. W. Zheng, S. T., Ma, E., Yang, G. Y. 2007. $\{Ln^{III} [\mu_5-\kappa^2, \kappa^1, \kappa^1, \kappa^1, \kappa^1-1, 2-(CO_2)_2C_6H_4][isonicotine][H_2O]\}_2Cu^I \cdot X$ (Ln= Eu, Sm, Nd; X= ClO_4^- , Cl): A New Pillared-Layer Approach to Heterobimetallic 3d-4f 3D-Network Solids. *Inorganic chemistry*, 46(25): 10534-10538.
- 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.
- Cramer, C. J. 2004. *Essentials of Computational Chemistry*. John Wiley and Sons, 2. Baskı, 596 s, London.
- Crans, D. C. Smee, J. J., Gaidamauskas, E., Yang, L. 2004. The chemistry and biochemistry of vanadium and the biological activities exerted by vanadium compounds. *Chemical reviews*, 104(2): 849-902.
- Croitor, L. Chisca, D., Coropceanu, E. B., Fonari, M. S. 2013. Diaquabis (pyridine-2-carboxylato- κ^2 N,O) zinc dimethylformamide hemisolvate. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 69(8): 454-454.
- Çerençe Gürkan P. Gündüz N. 1989. The Investigation of Substituent Effects on Some Ligand-field Parameters of some Pseudo-Octahedral Nickel(II) Complexes". *Commun.Fac.Sci.Univ.Ank.Series B*, 35(53).
- Çolak, A. T. Çolak, F., Akduman, D., Yeşilel, O. Z., Büyükgüngör, O. 2009. Syntheses, crystal structures, spectral and thermal analysis and biological activities of copper(II)-pyridine-2,5-dicarboxylate complexes with 4-methylimidazole, imidazole, and 3, 4-dimethylpyridine. *Solid State Sciences*, 11(11): 1908-1918.
- De Farias, R. F. Airoidi, C. 2003. Some structural features of MoO_3 -1,10-phenanthroline intercalation compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(11): 2199-2204.
- Deacon, G. B. Phillips, R. J. 1980. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*, 33(3): 227-250.
- Deloffre, A. Halut, S., Salles, L., Brégeault, J. M., Gregorio, J. R., Denise, B., Rudler, H. 1999. Synthesis, structural characterization and catalytic properties of a novel monomeric rhenium(V)methyl(oxo)bis(η^2 -picolinato)

- complex: $[\text{CH}_3\text{Re}(\text{O})(\text{pic})_2]^+$. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, (17): 2897-2898.
- Deloume, J. P. Loiseleur, H. 1974. Structure cristalline du pyridine-2 carboxylate de cadmium. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 30(3): 607-609.
- Deloume, J. P. Loiseleur, H., Thomas, G. 1973. Structure du picolate de magnésium dihydraté. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 29(4): 668-673.
- Demadis, K. D. Katarachia, S. D. 2004. Metal-phosphonate chemistry: Synthesis, crystal structure of calcium-amino tris-(methylene phosphonate) and inhibition of CaCO_3 crystal growth. Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 179(3): 627-648.
- Desiraju, G. R. Parshall, G. W. 1989. Crystal engineering: the design of organic solids. Materials science monographs, 54.
- Devereux, M. McCann, M., Leon, V., McKee, V., Ball, R. J. 2002. Synthesis and catalytic activity of manganese (II) complexes of heterocyclic carboxylic acids: X-ray crystal structures of $[\text{Mn}(\text{pyr})_2]_n$, $[\text{Mn}(\text{dipic})(\text{bipy})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Mn}(\text{chedam})(\text{bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pyr= 2-pyrazinecarboxylic acid; dipic= pyridine-2,6-dicarboxylic acid; chedam= chelidamic acid (4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid); bipy= 2, 2'-bipyridine). Polyhedron, 21(11): 1063-1071.
- Di Marco, V. B. Tapparo, A., Dolmella, A., Bombi, G. G. 2004. Complexation of 2-hydroxynicotinic and 3-hydroxypicolinic acids with zinc (II). Solution state study and crystal structure of trans-diaqua-bis-(3-hydroxypicolinato) zinc (II). Inorganica chimica acta, 357(1): 135-142.
- Driessen, W. L. De Graaff, R. A. G., Parlevliet, F. J., Reedijk, J., De Vos, R. M. 1994. Transition metal compounds of the tridentate pyrazole substituted amine ligand bis (2-(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl) ethyl) ethylamine (ddae). X-ray structures of $[\text{Co}(\text{ddae})(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Cu}(\text{ddae})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ and $[\text{Cu}(\text{ddae})(\text{Cl})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Inorganica chimica acta, 216(1): 43-49.
- Durlu, T.N. 1996. Katihal Fiziğine Giriş, Zirve Ofset, 311s., Ankara / Türkiye.
- El-Gammal, O. A. Rakha, T. H., Metwally, H. M., El-Reash, G. A. 2014. Synthesis, characterization, DFT and biological studies of isatinpicolinohydrazone and its Zn (II), Cd (II) and Hg (II) complexes. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 127, 144-156.
- Enthaler, S. Wu, X. F., Weidauer, M., Irran, E., Döhlert, P. 2014. Exploring the coordination chemistry of 2-picolinic acid to zinc and application of the complexes in catalytic oxidation chemistry. Inorganic Chemistry Communications, 46, 320-323.
- Erdik, E. 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. 4. Baskı, Gazi Büro Kitabevi Tic. Ltd. Şti., 531.
- Erdik, E. 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 531 s.

- Evans, G. W. Johnson, E. C. 1980a Zinc absorption in rats fed a low-protein diet and a lowprotein diet supplemented with tryptophan or picolinic acid. *J. Nutr.* 110, 1076-1080
- Evans, G. W. Johnson, E. C. 1980b Zinc concentration of liver and kidneys from rat pups nursing dams fed supplemental zinc dipicolinate or zinc acetate. *J. Nutr.* 110, 2121-2124.
- Evans, G. W. Johnson, E. C. 1980c Growth stimulating effect of picolinic acid added to ratdiets. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 165, 457-461.
- Evans, G. W. Johnson, E. C. 1981. Effect of iron, vitamin B-6 and picolinic acid on zinc absorption in the rat. *J Nutr*, 111(1): 68-75.
- Evans, O. R. Lin, W. 2002. Crystal engineering of NLO materials based on metal-organic coordination networks. *Accounts of chemical research*, 35(7): 511-522.
- Fan, L. Q. Chen, Y., Wu, J. H., Huang, Y. F. 2011. Synthesis, crystal structures and luminescent properties of two 4d–4f Ln–Ag heterometallic coordination polymers based on anion template. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(4): 899-904.
- Faundez-Gutierrez, R. Macleod-Carey, D., Zarate, X., Bustos, C., Molins, E., Schott, E. 2014. Synthesis, characterization and DFT study of a new family of pyrazole derivatives. *Polyhedron*, 81, 414-420.
- Faure, R. Loiseleur, H., Thomas-David, G. 1973. Nouvel affinement de la structure cristalline du bis (pyridine-2 carboxylato) cuivre (II) hydraté. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 29(9): 1890-1893.
- Fernandez-Pol, J. A. Bono, V. H., Johnson, G. S. 1977. Control of growth by picolinic acid: differential response of normal and transformed cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 74(7): 2889-2893.
- Fernandez-Pol, J. A. Klos, D. J., Hamilton, P. D. 2000. Antiviral, cytotoxic and apoptotic activities of picolinic acid on human immunodeficiency virus-1 and human herpes simplex virus-2 infected cells. *Anticancer research*, 21(6A): 3773-3776.
- Figgis, B. N. Raston, C. L., Sharma, R. P., White, A. H. 1978. Crystal structure of Tris (pyridine-2-carboxylato) manganese (III) monohydrate. *Australian Journal of Chemistry*, 31(11): 2545-2548.
- Fleming, I. 1976. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. Willey, London.
- Foresman, J. Frish, E. 1996. *Exploring chemistry*. Gaussian Inc., Pittsburg, USA.
- Foster, J. P. Weinhold, F. 1980. Natural hybrid orbitals. *Journal of the American Chemical Society*, 102(24): 7211-7218.
- Gaber, M. Ayad, M. M., El-Sayed, Y. S. Y. 2005. Synthesis, spectral and thermal studies of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes 1-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-ylazo)-naphthalen-2-ol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 62(1): 694-702.

- Gao, H. L. Yi, L., Zhao, B., Zhao, X. Q., Cheng, P., Liao, D. Z., Yan, S. P. 2006. Synthesis and characterization of metal-organic frameworks based on 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid and pyridine-2,6-dicarboxylic acid ligands. *Inorganic chemistry*, 45(15): 5980-5988.
- Garza-Ortiz, A. Maheswari, P. U., Siegler, M., Spek, A. L., Reedijk, J. 2013. A new family of Ru (II) complexes with a tridentate pyridine Schiff-base ligand and bidentate co-ligands: synthesis, characterization, structure and in vitro cytotoxicity studies. *New Journal of Chemistry*, 37(11): 3450-3460.
- Gass, J. D. M. 1973. Nicotinic acid maculopathy. *American journal of ophthalmology*, 76(4): 500-510.
- Gauss, J. 2000. Molecular properties, published in modern methods and algorithms of quantum chemistry, Proceedings. Second Edition, J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, Vol. 3, pp. 541-592.
- Ghadermazi, M. Soleimannejad, J., Sheshmani, S., Shamsipur, M., Ghanbari, M., Eslami, M. R. 2012. Characterization, crystal structures and solution studies of Zn(II), Cd(II) and Mg(II) complexes obtained from a proton transfer compound including pyridine-2-carboxylic acid and piperazine. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 9(4): 579-589.
- Gharah, N. Drew, M. G., Bhattacharyya, R. 2009. Synthesis and catalytic epoxidation potentiality of oxodiperoxo molybdenum (VI) complexes with pyridine-2-carboxaldoxime and pyridine-2-carboxylate: the crystal structure of $\text{PMePh}_3[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{PyCO})]$. *Transition metal chemistry*, 34(5): 549-557.
- Ghosh, S. Ray, P. K., Bandyopadhyay, T. K., Deb, A. K. 1981. New Stable Manganese (III) Chelates of Some Pyridine Carboxylic Acids. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 36(10): 1270-1272.
- Gipson, K. Stevens, K., Brown, P., Ballato, J. 2014. Infrared Spectroscopic Characterization of Photoluminescent Polymer Nanocomposites. *Journal of Spectroscopy*.
- Girginova, P. I. Paz, F. A. A., Nogueira, H. I., Silva, N. J., Amaral, V. S., Klinowski, J., Trindade, T. 2005. Synthesis, characterisation and magnetic properties of copper (II) complexes with 3-hydroxypicolinic acid (HpicOH): the crystal structure of $[\text{Cu}(\text{picOH})_2(\text{BPE})]_2 \cdot [\text{Cu}(\text{picOH})_2(\text{BPE})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Journal of molecular structure*, 737(2): 221-229.
- González, E. Rodrigue-Witchel, A., Reber, C. 2007. Absorption spectroscopy of octahedral nickel (II) complexes: A case study of interactions between multiple electronic excited states. *Coordination chemistry reviews*, 251(3): 351-363.
- Gorelsky, S. I. 2010. SWizard program. University of Ottawa, Ottawa, Canada.
- Grant, R. S. Coggan, S. E., Smythe, G. A. 2009. The physiological action of picolinic acid in the human brain. *International journal of tryptophan research: IJTR*, 2, 71.
- Griffiths, E.D.J. 1995. Introduction to Quantum Mechanics. Prentice Hall, 394 s, Engelwood Cliffs, New Jersey.

- Grob, F. Müller-Hartmann, A., Vahrenkamp, H. 2000. Diphosphate– Zinc Complexes with Tridentate Coligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2000(11): 2363-2370.
- Gunter, P. (Ed.). 2012. *Nonlinear optical effects and materials (Vol. 72)*. Springer.
- Gussoni, M. Castiglioni, C., Ramos, M. N., Rui, M., Zerbi, G. 1990. Infrared intensities: from intensity parameters to an overall understanding of the spectrum. *Journal of Molecular Structure*, 224: 445-470.
- Gündüz, T. 2004. *İnstrümental Analiz. 7. Baskı*, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., 1357.
- Güntepe, F. 2011. Bazı tiyazol bileşiklerinin kristal yapılarının x- ışınları ile aydınlatılması ve teorik hesaplama yöntemleriyle bulunan sonuçların karşılaştırılması. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Doktora Tezi.
- Hardy, A. M. LaDuca, R. L. 2009. Synthesis and structure of a cobalt dicyanamide chain coordination polymer incorporating a long-spanning hydrogen-bonding capable diimine with a novel binodal (4,6)-connected supramolecular topology. *Inorganic Chemistry Communications*, 12(4): 308-311.
- Heren, Z. Keser, C., Ersanlı, C. C., Yeşilel, O. Z., Büyükgüngör, O. 2006b. Synthesis, Spectral and Thermal Studies, and Crystal Structure of cis-Bis(imidazole)bis(picolinato)copper(II) Dihydrate $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{im})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 61(9): 1072-1078.
- Heren, Z. Keser, C., Ersanlı, C. C., Yeşilel, O. Z., Ocak, N. 2006c. Synthesis, Spectral and Thermal Studies, and Crystal Structure of cis-Bis(4-methylimidazole)bis(picolinato)copper(II) $[\text{Cu}(\text{pic})_2(4\text{-MeIm})_2]$. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 61(10): 1217-1221.
- Heren, Z. Paşaoğlu, H., Kaştaş, G., Keser, C., Yeşilel, O. Z., Büyükgüngör, O. 2006a. The Novel Polymeric Complex of Manganese (II) with Picolinic Acid, $[\text{Mn}(\text{pic})_2]_n$, a New Coordination Mode for Picolinic Acid. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 632(8-9): 1578-1581.
- Hirohama, T. Kuranuki, Y., Ebina, E., Sugizaki, T., Arii, H., Chikira, M., Selvi, P.T., Palaniandavar, M. 2005. Copper (II) complexes of 1,10-phenanthroline-derived ligands: studies on DNA binding properties and nuclease activity. *Journal of inorganic biochemistry*, 99(5): 1205-1219.
- Hirshfeld, F. L. 1977. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica chimica acta*, 44(2): 129-138.
- Hnatejko, Z. Dutkiewicz, G., Kubicki, M., Lis, S. 2013. New complexes of cobalt (II) ions with pyridinecarboxylic acid N-oxides and 4,4'-byp. *Journal of Molecular Structure*, 1034, 128-133.
- Hoffer, A. Osmond, H., Callbeck, M. J., Kahan, I. 1957. Treatment of schizophrenia with nicotinic acid and nicotinamide. *Journal of Clinical & Experimental Psychopathology*.
- House, D. A. 1987. Ammonia and amines. *Comprehensive coordination chemistry*, 2, 23.

- Huang, D. Wang, W., Zhang, X., Chen, C., Chen, F., Liu, Q., Liao, D., Li, L., Sun, L. 2004. Synthesis, Structural Characterizations and Magnetic Properties of a Series of Mono-, Di- and Polynuclear Manganese Pyridinecarboxylate Compounds. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2004(7): 1454-1464.
- Huang, Y. G. Jiang, F. L., Hong, M. C. 2009. Magnetic lanthanide-transition-metal organic-inorganic hybrid materials: From discrete clusters to extended frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 253(23): 2814-2834.
- Icel, C. Yilmaz, V. T., Golcu, A., Ulukaya, E., Buyukgungor, O. 2013. Synthesis, crystal structures, DNA binding and cytotoxicity of two novel platinum (II) complexes containing 2-(hydroxymethyl) pyridine and pyridine-2-carboxylate ligands. *Bioorganic medicinal chemistry letters*, 23(7): 2117-2122.
- Jensen, F. 2007. *Introduction to Computational Chemistry*. 2nd Edition, John Wiley & Sons Inc., 599 s, Chichester, UK.
- Jung, O. S. Park, S. H., Kim, K. M., Jang, H. G. 1998. Solvent-dependent structures of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ with 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene. Interconversion of molecular ladders versus mononuclear complexes. *Inorganic Chemistry*, 37(22): 5781-5785.
- Kaatz, P. Donley, E. A., Shelton, D. P. 1998. A comparison of molecular hyperpolarizabilities from gas and liquid phase measurements. *The Journal of chemical physics*, 108(3): 849-856.
- Kalinowska, M. Borawska, M., Świsłocka, R., Piekut, J., Lewandowski, W. 2007. Spectroscopic (IR, Raman, UV, ^1H and ^{13}C NMR) and microbiological studies of Fe(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Ag(I) picolinate. *Journal of molecular structure*, 834, 419-425.
- Kaşaş, G. 2010. Histamin içeren karışık ligandlı metal bileşiklerin spektroskopik, yapısal ve hesaplamalı yöntemlerle incelenmesi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Kawade, V. A. Kumbhar, A. A., Kumbhar, A. S., Näther, C., Erxleben, A., Sonawane, U. B., Joshi, R. R. 2011. Mixed ligand cobalt (II) picolinate complexes: synthesis, characterization, DNA binding and photocleavage. *Dalton Transactions*, 40(3): 639-650.
- Keser, C. 2007. Bazi pikolinik asit metal komplekslerinin sentezi, yapisi, spektroskopik ve termik özellikleri. Ondokuz Mayıs Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Kirin, S. I. Happel, C. M., Hrubanova, S., Weyhermüller, T., Klein, C., Metzler-Nolte, N. 2004. Synthesis, structure and comparison of the DNA cleavage ability of metal complexes $\text{M}(\text{II})\text{L}$ with the N-(2-ethoxyethanol)-bis(2-picoyl) amine ligand L (M= Co, Ni, Cu and Zn). *Dalton Transactions*, (8): 1201-1207.
- Kitagawa, S. Kitaura, R., Noro, S. I. 2004. Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(18): 2334-2375.
- Kittel, C. 2004. *Introduction to Solid State Physics*. 8th edition, John Wiley & Sons, Inc., 704 s, New York, USA.

- Koch, W. Holthausen, M.C., 2001. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2nd Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, 293 s, Weinheim, Germany.
- Koczoń, P. Dobrowolski, J. C., Lewandowski, W., Mazurek, A. P. 2003a. Experimental and theoretical IR and Raman spectra of picolinic, nicotinic and isonicotinic acids. *Journal of molecular structure*, 655(1): 89-95.
- Koczoń, P. Piekut, J., Borawska, M., Lewandowski, W. 2003b. Vibrational structure and antimicrobial activity of selected isonicotines, potassium picolinate and nicotinate. *Journal of molecular structure*, 651, 651-656.
- Koczoń, P. Piekut, J., Borawska, M., Świsłocka, R., Lewandowski, W. 2006. Vibrational and microbiological study on alkaline metal picolines and o-iodobenzoates. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 384(1): 302-308.
- Krieger, I. 1980. Picolinic acid in the treatment of disorders requiring zinc supplementation. *Nutr. Rev.* 38, 148-150.
- Krieger, I. Evans, G. W. 1980. Acrodermatitis enteropathica without hypozincemia: therapeutic effect of a pancreatic enzyme preparation due to a zinc-binding ligand. *J. Pediatr.* 96, 32-35.
- Kurmoo, M. 2009. Magnetic metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5): 1353-1379.
- Kuroda-Sowa, T. Horino, T., Yamamoto, M., Ohno, Y., Maekawa, M., Munakata, M. 1997. Structural Control of Copper (I) Coordination Polymers: Construction of One-, Two-, and Three-Dimensional Frameworks of Tetrahedral Copper (I) Ions Bridged by Dicyanobenzene Derivatives. *Inorganic Chemistry*, 36(27): 6382-6389.
- Leach, R.A. 2001. *Molecular Modeling: Principles and Applications*. 2nd Edition, Pearson Education Limited, 744 s, England.
- Leung, C. F. Yiu, D. T., Wong, W. T., Peng, S. M., Lau, T. C. 2009. Synthesis and reactivity of osmium (VI) nitrido complexes containing pyridine-carboxylato ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 362(10): 3576-3582.
- Lewandowski, W. Świdorski, G., Świsłocka, R., Wojtulewski, S., Koczoń, P. 2005. Spectroscopic (Raman, FT-IR and NMR) and theoretical study of alkali metal picolines. *Journal of physical organic chemistry*, 18(9): 918-928.
- Lewars, E. 2003. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Kluwer Academic Publishers, 471 s, Dordrecht, NL.
- Li, D. Zhong, G. Q. 2014. Synthesis, Crystal Structure, and Thermal Decomposition of the Cobalt (II) Complex with 2-Picolinic Acid. *The Scientific World Journal*, 2014.
- Li, J. Li, D., Tang, L., Wu, Y., Wang, W., Wang, Y. 2008. A 3D interpenetrating supramolecular compound based on Cu \cdots N weak coordination: synthesis, crystal structure and DFT investigation. *Journal of Coordination Chemistry*, 61(18): 2916-2925.

- Li, J. R. Kuppler, R. J., Zhou, H. C. 2009. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5): 1477-1504.
- Li, Y. Pan, W. C., Hong, P. Z., Zhang, Z. X., Li, K. C. 2014. Synthesis, crystal structure, and third-order non-linear optical properties of a new Cd (II) polymer constructed from pyrazine-2-carboxylic acid. *Journal of Coordination Chemistry*, 67(15): 2630-2642.
- Liang, Y. Li, L., Xu, N. 2013. Synthesis, Crystal Structure, and Characterization of a Novel Supramolecular Coordination Polymer [Cu(Pcba)₃]_n. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 43(1): 96-101
- Liu, D. Huang, X., Huang, C., Huang, G., Chen, J. 2009. Synthesis, crystal structures and properties of three new mixed-ligand d¹⁰ metal complexes constructed from pyridinecarboxylate and in situ generated amino-tetrazole ligand. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(7): 1899-1906.
- Loiseleur, H. 1972. Structure du picolate de nickel, tetrahydrate. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 28(3): 816-820.
- Losier, P. Zaworotko, M. J. 1996. A noninterpenetrated molecular ladder with hydrophobic cavities. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 35(23-24): 2779-2782.
- Lowdin, P. O. 1970. On the Nonorthogonality Problem". *Advances in quantum chemistry*, 5, 185.
- Lowe, J. P. Peterson, K. 2011. *Quantum chemistry*. Academic Press.
- Löwdin, P. O. 1950. On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 18(3): 365-375.
- Lubes, V. 2005. Vanadium (III) complexes with picolinic acid and dipicolinic acid in aqueous solution. *Journal of solution chemistry*, 34(8): 899-915.
- Lumme, P. Lundgren, G., Mark, W. 1969. The Crystal Structure of Zinc Picolinate Tetrahydrate. *Acta Chemica Scandinavica*, 23(9): 3011-3022.
- Luo, J. H. Hong, M. C., Shi, Q., Liang, Y. C., Zhao, Y. J., Wang, R. H., Cao, R. H., Weng, J. B. 2002. Synthesis, structure and magnetic properties of a quasi-two-dimensional compound [Cu(C₅H₄NCOO)₂].2H₂O. *Transition metal chemistry*, 27(3): 311-315.
- Ma, K. Shi, Q., Hu, M., Cai, X., Huang, S. 2009. Two Cd (II) and Ni (II) complexes constructed with dicyanamide and picolinate ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 362(14): 4926-4930.
- Ma, Y. Zhang, L. T., Wang, X. F., He, Y. K., Han, Z. B. 2007. A one-dimensional nickel (II) coordination polymer containing 2,6-dipicolinate and dipyrido [3,2-a:2',3'-c] phenazine. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 63(12): 573-575.

- Manna, S. C. Ribas, J., Zangrando, E., Chaudhuri, N. R. 2007. Supramolecular networks of dinuclear copper (II): Synthesis, crystal structure and magnetic study. *Inorganica chimica acta*, 360(8): 2589-2597.
- Mao, J. G. 2007. Structures and luminescent properties of lanthanide phosphonates. *Coordination chemistry reviews*, 251(11): 1493-1520.
- March, R. Clegg, W., Coxall, R. A., Cucurull-Sánchez, L., Lezama, L., Rojo, T., González-Duarte, P. (2003). Synthesis, characterisation and magnetic properties of cobalt (II) complexes with picolinic acid derivatives: the crystal and molecular structures of $[\text{Co}(\text{MeC}_5\text{H}_3\text{NCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{CoCl}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOPri})_2]$. *Inorganica chimica acta*, 353: 129-138.
- Maroulis, G. 1991. Hyperpolarizability of H_2O *The Journal of chemical physics*, 94(2): 1182-1190.
- Masters, S. B. 2005. *Katzung & Trevor's pharmacology*. New York: Lange Medical Books/McGraw Hill, Medical Pub. Division, 120, 123.
- Masuda, H. Odani, A., Yamauchi, O. 1989. Structure of an L-tyrosyl-L-histidine-copper complex involving an axial copper (II)-phenol OH bonding. Implication for substrate binding at the active site of tyrosinase. *Inorganic Chemistry*, 28(4): 624-625.
- Matzapetakis, M. Karligiano, N., Bino, A., Dakanali, M., Raptopoulou, C. P., Tangoulis, V., Terzis, A., Giapintzakis, J., Salifoglou, A. 2000. Manganese citrate chemistry: syntheses, spectroscopic studies, and structural characterizations of novel mononuclear, water-soluble manganese citrate complexes. *Inorganic chemistry*, 39(18): 4044-4051.
- Maurya, R. C. Bohre, P., Sahu, S., Martin, M. H., Sharma, A. K. 2011. Manganese (II) chelates of bioinorganic and medicinal relevance: Synthesis, characterization, antibacterial activity and 3D-molecular modeling of some penta-coordinated manganese (II) chelates in O,N-donor coordination matrix of β -diketoenolates and picolinate. *Arabian Journal of Chemistry*.
- Mehler, A. H. 1956. Formation of picolinic and quinolinic acids following enzymatic oxidation of 3-hydroxyanthranilic acid. *Journal of Biological Chemistry*, 218(1): 241-254.
- Melník, M. Kabešová, M., Dunaj-Jurčo, M., Holloway, C. E. 1997. Copper (II) coordination compounds: classification and analysis of crystallographic and structural data: I. Mononuclear Tetra—and Pentacoordinate Compounds. *Journal of coordination chemistry*, 41(1-2): 35-182.
- Mennucci, B., & Tomasi, J. (1997). Continuum solvation models: A new approach to the problem of solute's charge distribution and cavity boundaries. *The Journal of chemical physics*, 106(12): 5151-5158.
- Miertus, S., & Tomasi, J. (1982). Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes. *Chemical physics*, 65(2): 239-245.
- Milios, C. J. Kefalloniti, E., Raptopoulou, C. P., Terzis, A., Escuer, A., Vicente, R., Perlepes, S. P. 2004. 2-Pyridinealdoxime [(py)CHNOH] in manganese (II)

- carboxylate chemistry: mononuclear, dinuclear, tetranuclear and polymeric complexes, and partial transformation of (py)CHNOH to picolinate (- 1). *Polyhedron*, 23(1): 83-95.
- Mirochnik, A. G. Bukvetskii, B. V., Zhikhareva, P. A., Karasev, V. E. 2001. Crystal Structure and Luminescence of the [Eu(Phen)₂(NO₃)₃] Complex. The Role of the Ion-Coactivator. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 27(6): 443-448.
- Mishra, M. Tiwari, K., Shukla, S., Mishra, R., Singh, V. P. 2014. Synthesis, structural investigation, DNA and protein binding study of some 3d-metal complexes with N'-(phenyl-pyridin-2-yl-methylene)-thiophene-2-carboxylic acid hydrazide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 132, 452-464.
- Mitra, K. N. Goswami, S., Choudhury, S., Peng, S. M. 1997. A family of mixed ligand complexes of Ru^{II}-L [L=N-aryl-pyridine-2-alimine], their reactions, isolation and characterization. X-ray crystal structure of [Ru(pic)(L¹)₂][ClO₄]. CH₂Cl₂ [pic= 2-picolinate ion]. *Polyhedron*, 16(10): 1605-1614.
- Mittal, M. K. Florin, T., Perrone, J., Delgado, J. H., Osterhoudt, K. C. 2007. Toxicity from the use of niacin to beat urine drug screening. *Annals of emergency medicine*, 50(5): 587-590
- Moghimi, A. Moosavi, S. M., Kordestani, D., Maddah, B., Shamsipur, M., Aghabozorg, H., Ramezanipour, F., Kickelbick, G. 2007. Pyridine-2,6-bis (monothiocarboxylic) acid and 2-aminopyridine as building blocks of a novel proton transfer compound: Solution and X-ray crystal structural studies. *Journal of molecular structure*, 828(1): 38-45.
- Monot, J. Petit, M., Lane, S. M., Guisle, I., Léger, J., Tellier, C., Talham, D. R., Bujoli, B. 2008. Towards zirconium phosphonate-based microarrays for probing DNA– protein interactions: Critical influence of the location of the probe anchoring groups. *Journal of the American Chemical Society*, 130(19): 6243-6251.
- Mulliken, R. S. 1955. Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10): 1841-1846.
- Mulliken, R.S. 1955. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. *J. Chem. Phys.*, 23, 1833-1840.
- Murray, K. S. 2009. Recent advances in molecular magnetic materials. *Australian journal of chemistry*, 62(9): 1081-1101.
- Muthuraja, P. Sethuram, M., Raman, M. S., Dhandapani, M., Amirthaganesan, G. 2013. Synthesis, spectral, thermal, optical, electrical, mechanical and structural characterisations and quantum chemical study of 4-nitrophenol: Urea molecular adduct crystals. *Journal of Molecular Structure*, 1053: 5-14.
- Nakamoto, K. 1986. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. John Wiley & Sons, Ltd. K. Nakamoto, *Infrared Spectra of*

- Inorganic and Coordination Compounds, 2nd ed., Wiley Interscience, New York, 1970, p. 230.
- Natarajan, S. Mahata, P. 2009. Metal–organic framework structures–how closely are they related to classical inorganic structures?. *Chemical Society Reviews*, 38(8): 2304-2318
- Nie, F. M. Chen, J., Li, Z., Lu, F. 2010b. Synthesis and characterization of picolinate-containing nickel (II) complexes with tridentate and tripodal tetradentate ligands. *Journal of Coordination Chemistry*, 63(10): 1711-1719.
- Nie, F. M. Dong, Z. Y. 2011. Metal Ion Interactions with Pyridinecarboxylates in Tripodal tris (2-Aminoethyl) amine Ligand System: Crystal Structures of $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{pic})]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ and $[\text{Co}(\text{tren})(\text{dipic})]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. *Journal of Chemical Crystallography*, 41(1): 1-5.
- Nie, F. M. Lu, F., Shang, W. Y., Chen, J. 2010a. Synthesis and characterization of picolinate and nicotinate cobalt (II) complexes containing tris (2-benzimidazolymethyl) amine. *Journal of Coordination Chemistry*, 63(8): 1348-1357.
- Novitskii, G. Borta, A., Ganzhu, D., Shova, S., Filippova, I. G., Simonov, Y. A. 2009. Chemical transformations of lanthanide nitrate complexes: Synthesis and X-ray diffraction analysis. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 35(5): 381-388.
- Omar, M.A. 1975. *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*. Adison & Wesley, 670 s, Lowell.
- Ölmez, H. Yılmaz, V.T., 2004. *Anorganik Kimya: Temel Kavramlar*. 3. Genişletilmiş Baskı, Otak Form-Ofset Basım San.
- Palancıgiller B. 2012. 2-3-ve 4-aminobenzenesulfanamide moleküllerinin yapılarının titreşim spektroskopisi yöntemiyle deneysel ve teorik olarak incelenmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi
- Papatriantafyllopoulou, C. Raptopoulou, C. P., Terzis, A., Janssens, J. F., Manessi-Zoupa, E., Perlepes, S. P., Plakatouras, J. C. 2007. Assembly of a helical zinc (II) chain and a two-dimensional cadmium (II) coordination polymer using picolinate and sulfate anions as bridging ligands. *Polyhedron*, 26(15): 4053-4064.
- Parr, R.G. Pearson, R.G., 1983. Absolute hardness: Companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, 105: 7512-7516.
- Paşaoğlu, H. Güven, S., Heren, Z., Büyükgüngör, O. 2006. Synthesis, spectroscopic and structural investigation of $\text{ZnI}_2(\text{nicotinamide})_2$, $\text{ZnI}_2(\text{isonicotinamide})_2$ and $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{picolinamide})_2]\text{I}_2$. *Journal of molecular structure*, 794(1): 270-276.
- Pearson, R. G. 1992. The electronic chemical potential and chemical hardness. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 255: 261-270.
- Pearson, R.G. 1986. Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. *Pac. Natl. Acad. Sci., USA*, 83: 8440-8441.

- Perez, D. R. Tarulli, S. H., Quinzani, O. V., Dristas, J., Faccio, R., Suescun, L., Mombrú, A. W. 2007. Synthesis and Spectroscopic Characterization of New Lead (II) Thiosaccharinates. Molecular Structure of Bis (thiosaccharinato) tetrakis (pyridine) dilead (II) and Thiosaccharinato-bis (1,10-phenantroline) lead (II) Thiosaccharinate. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 633(7): 1066-1073.
- Perry Iv, J. J. Perman, J. A., Zaworotko, M. J. 2009. Design and synthesis of metal–organic frameworks using metal–organic polyhedra as supermolecular building blocks. *Chemical Society Reviews*, 38(5): 1400-1417.
- Person, W. B. Zerbi, G. 1982. *Vibrational intensities in infrared and Raman spectroscopy* (Vol. 20). Elsevier Science Ltd.
- Perutz, M. F. 1978. Electrostatic effects in proteins. *Science*, 201(4362): 1187-1191.
- Peterson, G.A. Al-Laham, M.A., 1991. A complete basis set model chemistry. *J. Chem. Phys.*, 94(9): 6081-6090.
- Pir, H. Günay, N., Tamer, Ö., Avcı, D., Atalay, Y. 2013. Theoretical investigation of 5-(2-Acetoxyethyl)-6-methylpyrimidin-2,4-dione: Conformational study, NBO and NLO analysis, molecular structure and NMR spectra. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 112, 331-342.
- Politzer, P. Laurence, P. R., Jayasuriya, K. 1985. Molecular electrostatic potentials: an effective tool for the elucidation of biochemical phenomena. *Environmental health perspectives*, 61, 191.
- Politzer, P. Murray, J. S. 1991. Theoretical biochemistry and molecular biophysics: a comprehensive survey. *Protein. Adenine, Schenectady*, 165-191.
- Prasad, P. N. Williams, D. J. 1991. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. New York, Wiley, pp. 120-131.
- Qiu, S. Zhu, G. 2009. Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal–organic frameworks with multifunctional properties. *Coordination Chemistry Reviews*, 253(23): 2891-2911.
- Reed, A. E. Curtiss, L. A., Weinhold, F. 1988. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*, 88(6): 899-926.
- Reed, A. E. Weinhold, F. 1985. Natural localized molecular orbitals. *The Journal of chemical physics*, 83(4): 1736-1740.
- Reed, A. E. Weinstock, R. B., Weinhold, F. 1985. Natural population analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 83(2): 735-746.
- Reedijk, J. Wilkinson, G., Gillard, R. D., McCleverty, J. A. 1987. *Comprehensive coordination chemistry*. Pergamon, Oxford, 2, 73.
- Robinson, R. A. Green, R. W. 1961. Some Physical Properties of Aqueous Picolinic Acid Solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 65(6): 1084-1084.
- Ruíz, P. Ortiz, R., Perelló, L., Alzuet, G., Gonzalez-Alvarez, M., Liu-González, M., Sanz-Ruiz, F. 2007. Synthesis, structure, and nuclease properties of several

- binary and ternary complexes of copper (II) with norfloxacin and 1, 10 phenanthroline. *Journal of inorganic biochemistry*, 101(5): 831-840.
- Sarı, N. Yüzüak, N. 2006. Synthesis and characterization of novel polymeric-Schiff bases and their complexes. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 16(3): 259-269.
- Schweinfurth, D. Krzystek, J., Schapiro, I., Demeshko, S., Klein, J., Telser, J., Ozarowski, A., Su, C.-Y., Meyer, F., Atanasov, M., Neese, F., Sarkar, B. 2013. Electronic Structures of Octahedral Ni (II) Complexes with “Click” Derived Triazole Ligands: A Combined Structural, Magnetometric, Spectroscopic, and Theoretical Study. *Inorganic chemistry*, 52(12): 6880-6892.
- Scrocco, E. Tomasi, J. 1978. In *Advances in Quantum Chemistry*, ed. P. Löwdin, vol. II.
- Scrocco, E. Tomasi, J. 1979. Interpretation by means of electrostatic molecular potentials. *Advances in quantum chemistry*, 11, 115.
- Seayad, A. M. Antonelli, D. M. 2004. Recent Advances in Hydrogen Storage in Metal-Containing Inorganic Nanostructures and Related Materials. *Advanced Materials*, 16(9-10): 765-777.
- Segl'a, P. Jamnický, M., Koman, M., Šima, J., Glowiak, T. 1998. Metal (II)-promoted hydrolysis of pyridine-2-carbonitrile to pyridine-2-carboxylic acid. The structure of $[\text{Cu}(\text{pyridine-2-carboxylate})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Polyhedron*, 17(25): 4525-4533.
- Seng, H. L. Tan, K. W., Maah, M. J., Ng, S. W., Rahman, R. N. Z. R. A., Caracelli, I., Ng, C. H. 2010. Crystal structure, DNA binding studies, nucleolytic property and topoisomerase I inhibition of zinc complex with 1,10-phenanthroline and 3-methyl-picolinic acid. *Biometals*, 23(1): 99-118.
- Sengupta, P. Dinda, R., Ghosh, S., Sheldrick, W. S. 2001. Synthesis and characterisation of some ruthenium (II) complexes of α -N heterocyclic carboxylic acids—X-ray structures of $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{L}^1)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ and $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{L}^3\text{H})_2]$ ($\text{L}^1\text{H} = \text{pyridine 2-carboxylic acid}$ and $\text{L}^3\text{H} = \text{imidazole 4,5-dicarboxylic acid}$). *Polyhedron*, 20(28): 3349-3354.
- Shauib, N. M. Elassar, A. Z. A., El-Dissouky, A. 2006. Synthesis and spectroscopic characterization of copper (II) complexes with the polydentate chelating ligand 4,4'-[1,4-phenylenedi(nitrilo)dipente-2-one. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 63(3): 714-722.
- Shestopalov, M. A. Efremova, O. A., Smolentsev, A. I., Mironov, Y. V., Fedorov, V. E., Song, Y. W. (2011). A New Germanium Complex Containing Chelating Pyridinecarboxylate Ligands: $\text{cis-Dihydroxybis(pyridine-2-carboxylato-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)\text{ germanium Hydrate (1:2) (cis-}[\text{Ge}(\text{pyca})_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O)}$. *Helvetica Chimica Acta*, 94(10): 1786-1791.
- Siddiqui, K. A. 2012. 1-D Hydrogen bonded water in Cu (II)-picolinate coordination polymer: synthesis, crystal structure, and thermogravimetric analysis. *Journal of Coordination Chemistry*, 65(23): 4168-4176.

- Sigfridsson, E. Ryde, U. 1998. Comparison of methods for deriving atomic charges from the electrostatic potential and moments. *Journal of Computational Chemistry*, 19(4): 377-395.
- Singh, A. Bharty, M. K., Dani, R. K., Singh, S., Kushawaha, S. K., Singh, N. K. 2014. Manganese (II) and zinc (II) complexes of 4-phenyl(2-methoxybenzoyl)-3-thiosemicarbazide: Synthesis, spectral, structural characterization, thermal behavior and DFT study. *Polyhedron*, 73, 98-109.
- Song, R. Kim, K. M., Sohn, Y. S. 1999. Synthesis and properties of (diamine) platinum (II) complexes of pyridine carboxylate isomers and their antitumor activity. *Inorganica Chimica Acta*, 292(2): 238-243.
- Šoralová, S. Breza, M. 2011. DFT study of magnetic coupling in bis (pyridine-2-carboxylate)-copper (II) polymorphs. *Solid State Communications*, 151(24): 1920-1923.
- Sugino, T. Kambe, N., Sonoda, N., Sakaguchi, T., Ohta, K. 1996. Ab initio molecular orbital calculations of the static polarizabilities of xanthone analogues. *Chemical physics letters*, 251(3): 125-131.
- Sun, C. Zheng, X., Jin, L. 2003. Supramolecular formation via hydrogen bonding in the Zn (II), Mn (II) and Cu (II) complexes with 3-hydroxypicolinic acid. *Journal of Molecular Structure*, 646(1): 201-210.
- Sun, Y. Q. Zhang, J., Yang, G. Y. 2006. A series of luminescent lanthanide–cadmium–organic frameworks with helical channels and tubes. *Chemical communications*, (45): 4700-4702.
- Suzuki, K. Yasuda, M., Yamasaki, K. 1957. Stability Constants of Picolinic and Quinaldic Acid Chelates of Bivalent Metals. *The Journal of Physical Chemistry*, 61(2): 229-231.
- Świdorski, G. Kalinowska, M., Wojtulewski, S., Lewandowski, W. 2006. Experimental (FT-IR, FT-Raman, ¹H NMR) and theoretical study of magnesium, calcium, strontium, and barium picolinate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64(1): 24-33.
- Szklarzewicz, J. Makuła, A., Matoga, D., Fawcett, J. 2005. Reactions of cyanooxomolybdates and-tungstates with picolinic acid, 2-pyridinecarboxaldehyde and 2,2'-pyridil: X-ray crystal structure of (PPh₄)₂[Mo(CN)₄O(pic)]•2.5H₂O. *Inorganica chimica acta*, 358(6): 1749-1761.
- Szpakolski, K. B. Latham, K., Rix, C. J., White, J. M. 2011. 2-Picolinic acid and benzoic acid from di-2-pyridyl ketone and acetophenone: A case of two copper catalysed Baeyer–Villiger rearrangements?. *Inorganica Chimica Acta*, 376(1): 628-633
- Şen, F. 2011. Bazi siklobütan türevlerinin Deneysel ve teorik yöntemlerle İncelenmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Takenaka, A. Utsumi, H., Ishihara, N., Furusaki, A., Nitta, I. 1970. Molecular and crystal structures of trans-diaquo-bis-(picolinato) Nickel (II) dihydrate, Ni

- (H₂O)₂(Pc)₂-2H₂O, and trans-diaquo-bis (picolinato) Zinc (II) dihydrate, Zn (H₂O)₂-(Pc)₂. 2H₂O. *Nippon Kagaku Zasshi*, 91(10): 921.
- Tamer, Ö. 2011. Bazı dipikolinik asit komplekslerinin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle incelenmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Tamer, Ö. Avcı, D., Atalay, Y. 2014. Quantum chemical characterization of N-(2-hydroxybenzylidene) acetohydrazide (HBAH): A detailed vibrational and NLO analysis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117, 78-86.
- Tamer, Ö. Avcı, D., Atalay, Y. 2015d. The effects of electronegative substituent atoms on structural, vibrational, electronic and NLO properties of some 4-nitrostilbene derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136: 644-650.
- Tamer, Ö. Dege, N., Avcı, D., Atalay, Y., İlhan, İ. Ö., Çadır, M. 2015c. Synthesis, structural and spectroscopic evaluations and nonlinear optical properties of 3, 5-bis (4-methoxyphenyl)-4, 5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioic O-acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 1387-1396.
- Tamer, Ö. Sarıboğa, B., Uçar, İ. 2012. A combined crystallographic, spectroscopic, antimicrobial, and computational study of novel dipicolinate copper (II) complex with 2-(2-hydroxyethyl) pyridine. *Structural Chemistry*, 23(3): 659-670.
- Tamer, Ö. Sarıboğa, B., Uçar, İ., Büyükgüngör, O. 2011. Spectroscopic characterization, X-ray structure, antimicrobial activity and DFT calculations of novel dipicolinate copper (II) complex with 2, 6-pyridinedimethanol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 84(1): 168-177.
- Tamer, Ö., Avcı, D., Atalay, Y. (2015a). Synthesis, crystal structure, spectroscopic characterization and nonlinear optical properties of Co (II)-picolinate complex. *Materials Chemistry and Physics*, 168, 138-146.
- Tamer, Ö., Avcı, D., Atalay, Y., Çoşut, B., Zorlu, Y., Erkovan, M., Yerli, Y. (2016). Synthesis, crystal structure, spectroscopic characterization and nonlinear optical properties of manganese (II) complex of picolinate: A combined experimental and computational study. *Journal of Molecular Structure*, 1106, 98-107.
- Tamer, Ö., Avcı, D., Atalay, Y., Çoşut, B., Zorlu, Y., Erkovan, M., Yerli, Y. (2015b). Synthesis, X-ray structure, spectroscopic characterization and nonlinear optical properties of triaqua (1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylato) manganese (II) dihydrate: A combined experimental and theoretical study. *Journal of Molecular Structure*, 1100, 605-613.
- Tanak, H. 2010. Schiff Bazı ve Nitril İçeren Bazı Moleküllerin Enerjilerinin, Yapılarının ve Elektriksel Özelliklerinin Deneysel ve Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi

- Thamilarasan, V. Jayamani, A., Sengottuvelan, N. 2015a. Synthesis, molecular structure, biological properties and molecular docking studies on Mn II, Co II and Zn II complexes containing bipyridine–azide ligands. *European journal of medicinal chemistry*, 89, 266-278.
- Thamilarasan, V. Sengottuvelan, N., Sudha, A., Srinivasan, P., Siva, A. 2015b. Synthesis, molecular structure, theoretical calculation, DNA/protein interaction and cytotoxic activity of manganese (III) complex with 8-hydroxyquinoline. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 142, 220-231.
- Tomasi, J. Mennucci, B., Cancès, E. (1999). The IEF version of the PCM solvation method: an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 464(1): 211-226.
- Tomioka, H. Shimizu, T., Tatano, Y. 2007. Effects of picolinic acid on the antimicrobial functions of host macrophages against *Mycobacterium avium* complex. *International journal of antimicrobial agents*, 29(4): 460-464.
- Türker, R. Hasdemir, E., Yıldırım, Y., 1994. *Enstrümantal Analiz Laboratuvarı*. G.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara, 163 s.
- Uçar İ. 2007. Bazı skuarat komplekslerinin sentezlenmesi, yapılarının analizi, spektroskopik ve voltammetrik özelliklerinin incelenmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Doktora Tezi.
- Uçar, İ. Tamer, Ö., Sarıboğa, B., Büyükgüngör, O. 2013. Three novel dipicolinate complexes with the pyridine-2,6-dimethanol A combined structural, spectroscopic, antimicrobial and computational study. *Solid State Sciences*, 15, 7-16.
- Uludağ, L. 2014. Biyolojik aktiviteye sahip bazı N-substitue tiyosemikarbazon türevlerinin ve metal komplekslerinin sentezleri, yapılarının aydınlatılması ve teorik çalışma. Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Umeda, J. Suzuki, M., Kato, M., Moriya, M., Sakamoto, W., Yogo, T. 2010. Proton conductive inorganic–organic hybrid membranes functionalized with phosphonic acid for polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources*, 195(18): 5882-5888.
- Vadavi, R. S. Shenoy, R. V., Badiger, D. S., Gudasi, K. B., Devi, L. G., Nethaji, M. 2011. Crystal structure of nonadentate tricompartamental ligand derived from pyridine-2, 6-dicarboxylic acid: Spectroscopic, electrochemical and thermal investigations of its transition metal (II) complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79(2): 348-355.
- Vaidhyanathan, R. Natarajan, S., Rao, C. N. R. 2002. Hydrogen bonded structures in organic amine oxalates. *Journal of molecular structure*, 608(2): 123-133.
- Veitia, M. S. I. Dumas, F., Morgant, G., Sorenson, J. R., Frapart, Y., Tomas, A. 2009. Synthesis, structural analysis and anticonvulsant activity of a ternary Cu (II) mononuclear complex containing 1, 10-phenanthroline and the leading antiepileptic drug valproic acid. *Biochimie*, 91(10): 1286-1293.

- Vural, H. Uçar, İ., Soylu, M. S. 2014. An experimental and theoretical approach of spectroscopic and structural properties of a new chelidamate copper (II) complex. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 122, 758-766.
- Wang, M. Ma, C. B., Chen, C. N., Liu, Q. T. 2008. Synthesis and characterization of two cobalt complexes derived from the system containing phenylphosphonic acid. *Journal of Molecular Structure*, 891(1): 292-297.
- Wang, Q. Yu, Z., Wang, Q., Li, W., Gao, F., Li, S. 2012. Synthesis, crystal structure and DNA-binding properties of a mononuclear copper complex with pyridine-2-carboxylate ligand. *Inorganica Chimica Acta*, 383, 230-234.
- Wang, S. Luo, Q., Wang, X., Wang, L., Yu, K. 1995. Synthesis, crystal structures and physical properties of μ -oxo- μ -carboxylato-diiron (III) complexes with tripodal polybenzimidazole ligands containing distinct iron sites. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (12): 2045-2055.
- Wang, Y., Zhang, Y., Zhu, D., Ma, K., Ni, H., Tang, G. (2015). Synthesis, structural characterization and theoretical approach of the tri (2-(2, 6-dichlorophenyl)-1H-imidazo [4, 5-f][1, 10] phenanthroline) cobalt (II). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 147, 31-42.
- Warshel, A. 1981. Electrostatic basis of structure-function correlation in proteins. *Accounts of chemical research*, 14(9): 284-290.
- Weidel, H. 1879. Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 12(2): 1989-2012.
- Weinhold, F. Landis, C. R. 2005. Valency and bonding: a natural bond orbital donor-acceptor perspective. Cambridge University Press.
- Weinstein, H. Maayani, S., Srebrenik, S., Cohen, S., Sokolovsky, M. 1975. A theoretical and experimental study of the semirigid cholinergic agonist 3-acetoxyquinuclidine. *Molecular pharmacology*, 11(5): 671-689.
- Woolfson, M. M. 1979. *An Introduction to X-Ray Crystallography*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Wu, A. Q. Guo, G. H., Zheng, F. K., Guo, G. C., Huang, J. S. 2004. Bis (picolinato-2N, O) bis (urea-O) nickel (II) urea disolvate monohydrate. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 60(5): m571-m573.
- Wu, A. Q. Guo, G. H., Zheng, F. K., Wang, M. S., Li, Y., Guo, G. C., Huang, J. S. 2005a. $[\text{SmNi}(\text{pic})_3(\text{H}_2\text{O})_5]_n(\text{ClO}_4)_{2n} \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$, the first Sm-Ni heterometallic complex of picolinic acid ligand showing novel basket weave topology: Synthesis, structure and magnetics. *Inorganic Chemistry Communications*, 8(12): 1078-1081.
- Yan, S. Zheng, X. 2010. Hydrothermal synthesis and crystal structure of new coordination polymers with 2, 2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid. *Journal of Molecular Structure*, 964(1): 52-57.
- Yang, Q. Liu, S. J., Zhang, Y. H. 2014. A Manganese (II) Coordination Polymer with the Ligands Azide and Picolinate: Synthesis, Structure, and Magnetic

- Properties. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 640(8-9): 1555-1558.
- Yilmaz, V. T. Yilmaz, F., Topcu, Y., Andac, Ö., Güven, K. 2001. Crystal structure and physico-chemical properties of diaquabis (1, 10-phenanthroline) manganese (II) disaccharinate monohydrate. *Journal of Molecular Structure*, 560(1): 9-13.
- Yoshioka, N. Inoue, H. 1999. Iron (II) and nickel (II) mixed-ligand complexes containing 1, 10-phenanthroline and 4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline. *Transition Metal Chemistry*, 24(2): 210-217.
- Yurdakul, Ş. 2010. Spektroskopi ve Grup Teorisinin Temelleri (Ders Notları), Gazi Kitabevi, 1-252.
- Zarei, S. A., Piltan, M., Hassanzadeh, K., Akhtari, K., Cinčić, D. (2015). Synthesis, characterization, crystal structure and predicting the second-order optical nonlinearity of a new dicobalt (III) complex with Schiff base ligand. *Journal of Molecular Structure*, 1083, 82-87.
- Zhang, C. Feng, L., Chen, Z. 2007. Synthesis and photophysical processes of a novel 1, 10-phenanthroline-containing p-conjugated chromophores and Zn (II) chelated complex. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66(4): 1204-1207.
- Zhang, C. X. Zhang, Y. Y., Sheng, J. 2005. Synthesis and structure of a novel three-dimensional compound formed by copper (II) and picolinic acid. *Journal of Coordination Chemistry*, 58(2): 189-193.
- Zheng, F. K. Wu, A. Q., Li, Y., Guo, G. C., Wang, M. S., Li, Q., Huang, J. S. 2005. Copper (II), nickel (II) and cobalt (II) complexes of 4-cyanobenzonic acid: syntheses, crystal structures and spectral properties. *Journal of molecular structure*, 740(1): 147-151.
- Zheng, L. Zhang, S., Li, K., Chen, W., Chen, Y., Xu, B., Hu, B., Li, Y., Li, W. 2010. Mixed bridged dinuclear Ni (II) complex incorporating 2-pyridinealdoxime ligand: Synthesis, crystal structure and magnetic property. *Journal of Molecular Structure*, 984(1): 153-156.
- Żurowska, B. 2014. Structural and magnetic characterization of Cu-picolinate and Cu-quinaldinate and their mixed complexes with water or halides. *Inorganica Chimica Acta*, 418, 136-152.
- Żurowska, B. Mroziński, J., Ciunik, Z. 2007a. One-dimensional copper (II) compound with a double out-of-plane carboxylato-bridge—Another polymorphic form of Cu (pyridine-2-carboxylate) 2. *Polyhedron*, 26(6): 1251-1258.
- Żurowska, B. Mroziński, J., Ślepokura, K. 2007b. Structure and magnetic properties of a double out-of-plane carboxylato-bridged Cu (II) compound with pyridine-2-carboxylate. *Polyhedron*, 26(13): 3379-3387.
- Zyss, J. 1991. Octupolar organic systems in quadratic nonlinear optics: molecules and materials. *Nonlinear Optics*, 1(1): 3-18.

ÖZGEÇMİŞ

Ömer Tamer, 10.11.1987'de Sivas'ın Şarkışla ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Şarkışla'da tamamladı. Şarkışla Lisesi'nden 2005 yılında mezun oldu. Aynı yıl başladığı Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü'nü 2009 yılında bitirdi. 2009 yılında başladığı yüksek lisans eğitimini 2011 yılında tamamladı. 2011 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü'nde Doktora eğitimine başladı. 2012 yılında, Sakarya Üniversitesi'nde Uzman olarak çalışmaya başladıktan sonra Doktora eğitimine Sakarya Üniversitesi Fizik Bölümü'nde devam etti. Halen Sakarya Üniversitesi Fizik Bölümü'nde uzman olarak görev yapmaktadır.