**T.C.**
**HARRAN ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

# YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ KULLANILARAK PİRİMİDİN TÜREVİ BAKIR (II) KOMPLEKSİNİN MOLEKÜLER YAPI İNCELEMESİ

**Hatice KARAVELİOĞLU**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA**
**2016**

**T.C.**
**HARRAN ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

# YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ KULLANILARAK PİRİMİDİN TÜREVİ BAKIR (II) KOMPLEKSİNİN MOLEKÜLER YAPI İNCELEMESİ

**Hatice KARAVELİOĞLU**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA**
**2016**

# İÇİNDEKİLER

**Sayfa No**


ÖZET ..…….. i
ABSTRACT ……. ii
TEŞEKKÜR ……. iii
ŞEKİLLER DİZİNİ …….. iv
ÇİZELGELER DİZİNİ ……..... v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ……. vi
1. GİRİŞ …….. 1
1.1. Schiff Bazları..…….. 1
1.2. Molekül titreşim spektroskopisi..…….. 2
1.2.1.Infrared spektroskopisi..…… 2
1.3. Kuantum mekaniği ve kuramsal hesaplamalar…… 9
1.3.1.Schrödinger dalga denklemi..…… 9
1.3.2. Bohrn openheimer yaklaşımı……... 11
1.3.3. Hartree-Fock metotları..…….. 12
1.3.4. Yoğunluk fonksiyonel teori……. 13
1.3.4.1. Hohenberg-Kohn teoremleri……... 15
1.3.4.2. Kohn-Sham eşitliği……. 18
1.3.4.3. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)..…….. 20
1.3.5. B3LYP fonksiyonu ……. 21
1.3.6. Baz setleri …… 22
1.3.7. Potansiyel Enerji Yüzeyi ……. 23
1.3.8. Moleküler Elektrostatik Potansiyel …… 24
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR ..…….. 25
3. MATERYAL VE YÖNTEM ……..... 27
3.1. Kompleks bileşiğin sentezi..……..... 27
3.2. Bileşiğin ınfrared (FT-IR) spektrumlarının alınması……..... 28
3.3. UV-Vis spektrumlarının alınması…..……. 28
3.4. Moleküler hesaplamalar ……. 28
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA ……..……... 29
4.1. Kompleks bileşiğin seçilen optimize geometri parametreleri..…….. 29
4.2. MEP haritası …….. 31
4.3. FT-IR analizi ……. 31
4.4. UV-Vis analizi……..... 35
4.5. HOMO ve LUMO enerji seviyeleri …… 35
4.6. Lineer Olmayan Optik Etkiler (NLO) …… 37
4.7. 4.7. Doğal bağ orbital (DBO) analizi ……. 38
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER …..……... 41
KAYNAKLAR …… 42
ÖZGEÇMİŞ ……. 46

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

**YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ KULLANILARAK PİRİMİDİN TÜREVİ BAKIR (II) KOMPLEKSİNİN MOLEKÜLER YAPI İNCELEMESİ**

**Hatice KARAVELİOĞLU**

**Harran Üniversitesi**
**Fen Edebiyat Fakültesi**
**Fizik Bölümü**

**Danışman: Doç.Dr. Şerife YALÇIN**
**Yıl: 2016 Sayfa: 47**

Pirimidin ve onların türevleri bakteri, virüs ve mantar enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılır. Diğer yandan pirimidin türevi Schiff bazı ligandları ve onların kompleksleri sıtma, bakteri, tümör ve virüs karşıtı aktiviteler içeren biyolojik aktivitelerde yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. Schiff bazları içeren azot (N) vericileri büyük bağlanmalarla metal iyonlar ile kompleksler oluşturur. Bu sebeple bu kompleksler yüksek kararlılığa sahiptir. Çeşitli oksitlenme aşamalarındaki yüksek kararlı komplekslerin çok geniş bir uygulama alanı vardır. Ligand örnekleri ve onların metal kompleksleri tersine çevrilebilir bağlanma gibi ilginç ve önemli özelliklerinden dolayı araştırılmaktadır ve onlar organik bileşiklerin oksitlenmesi ve elektrokimyasal indirgeme reaksiyonları için katalizlerde yaygın bir şekilde kullanılır. Bu çalışmada, $C_{52}H_{40}CuN_6O_{10}$ kimyasal formülü ile verilen N-amino pirimidin salisil aldiminato bakır (II) kompleks bileşiğinin moleküler geometrisi, bağ uzunluk, açı ve torsiyon açı parametreleri Gaussian 09 yazılımı kullanılarak hesaplanmış ve yapı DFT/B3LYP ve B3PW91 yöntemi ile LanL2DZ baz setleri kullanılarak optimize edilmiştir. Bu iki baz seti kendi aralarında karşılaştırılmış ve uyumluluk parametreleri tespit edilmiştir. FT-IR spektrumu teorik olarak Gaussian 09 programında hesaplanmış ve deneysel spektrum veriler ile karşılaştırılmıştır.



**ANAHTAR KELİMELER:** Schiff bazları, Pirimidin, Gaussian 09, Moleküler Hesaplama

## ABSTRACT

**MSc Thesis**

**MOLECULAR STRUCTURE INVESTIGATIONS OF PYRIMIDINE DERIVATIVE COPPER (II) COMPLEX BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY**

**Hatice KARAVELİOĞLU**

**Harran University**
**Graduate School of Art and Science**
**Department of Physics**

**Supervisor: Ass. Prof. Dr. Şerife YALÇIN**
**Year: 2016 Page: 47**

Pyrimidine and their derivatives are used for treatment of bacterial, viral and fungal infections. On the other hand, pyrimidine derived Schiff base ligands and their complexes have been extensively investigated in recent years biological activities, including antimalarial, antibacterial, antitumor, antiviral activities etc. Nitrogen (N) donor containing Schiff bases form complexes with metal ions by binding great. Therefore, these complexes have high stability. The high stable complexes in varied oxidation states increased a wide range of application. This type of ligands and their metal complexes have been searched because of their interesting and important features such as their capability to reversibly bind oxygen and they are commonly used in catalyzes for oxygenation and oxidation of organic compounds and electrochemical reduction reactions. In this work, the molecular geometry, bond lengths, bond angles and torsion angles of $C_{52}H_{40}CuN_6O_{10}$ compound has calculated by using Gaussian 09 software and structure has optimized by using DFT/B3LYP and B3PW91 method with the LanL2DZ basis sets in ground state. This base sets have been compared with each other. FT-IR spectra has been calculated via Gaussian 09 software and compared with experimental IRspectral data.



**KEYWORDS:** Schiff bases, Pyrimidine, Gaussian 09, Molecular Calculation

# TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Doç. Dr. Şerife YALÇIN'a, incelediğimiz örneğin hazırlanmasında emeği geçen Sayın Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ ve Mehmet Emin HACIYUSUFOĞLU'na, moleküler hesaplama için Sayın Yrd. Doç. Dr. Ümit CEYLAN'a en içten teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bana her zaman destek olan çok değerli aileme, İsmail ARISÜT'e ve Ayşe ÇETİNTAŞ 'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

# ŞEKİLLER DİZİNİ

**Sayfa No**


Şekil 1.1. Schiff bazı tepkimesi ..…….. 1
Şekil 1.2. O-Hidroksi Schiff bazları için tautomerik formlar ……... 2
Şekil 1.3. Molekül titreşim türleri ..……... 4
Şekil 1.4. IR spektrum bölgeleri ……... 6
Şekil 1.5. C≡N ve C≡C üçlü-bağ gerilme bölgesi ..……... 7
Şekil 1.6. Karbonil gerilme bölgesi …….. 8
Şekil 1.7. Polarize p ve d kabukları …….. 23
Şekil 3.1. Kompleks bileşik …….. 27
Şekil 4.1. $C_{52}H_{40}CuN_6O_{10}$ ligandının optimizasyon sonrası elde edilen şekli ….……. 29
Şekil 4.2. Bakır (II) kompleksinin MEP haritası ……... 31
Şekil 4.3. $C_{52}H_{40}CuN_6O_{10}$ ligandı için deneysel ve teorik FT-IR spektrumu …….. 33
Şekil 4.4. C52H40CuN6O10 bileşiğinin UV spektrumu …….. 35
Şekil 4.5. C52H40CuN6O10 bileşiğinin Homo-Lumo enerji seviyeleri ……. 36

# ÇİZELGELER DİZİNİ

**Sayfa No**

Çizelge 1.1. Bazı organik grupların frekans aralıkları …… 6
Çizelge 4.1. $C_{52}H_{40}CuN_6O_{10}$ ligandı için YFT B3LYP ve B3PW91 LanL2DZ metodu ile optimizasyonu sonrası elde edilen bağ uzunluk, açı ve torsiyon açı değerleri …… 30
Çizelge 4.2. $C_{52}H_{40}CuN_6O_{10}$ ligandı için deneysel ve teorik FT-IR değerleri (cm-1) ..... 34
Çizelge 4.3. Bileşiğin YFT metodu LanL2DZ baz seti kullanılarak hesaplanan toplam enerji (Hartree), dipol moment (Debye), frontier orbital enerjileri (eV), elektronegatiflik(eV), sertlik(eV), yumuşaklık (eV-1) ve elektrofiliklik indeksi … 37
Çizelge 4.4. Bakır kompleksinin dipole momenti (μ), kutuplanabilirlik (α) ve yüksek kutuplanabilirlik (β) bileşenleri ……. 38
Çizelge 4.5. N-Aminopirimidin Salisillaldiminato Bakır (II) kompleksinin NBO analizi … 39

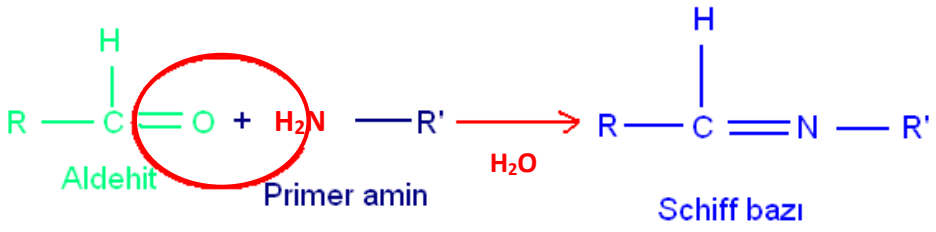
# SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| Simgeler ve Kısaltmalar | Açıklama |
|---|---|
| h | Planck Sabiti |
| H | Hamiltonyen |
| λ | Dalgaboyu |
| ψ | Dalga fonksiyonu |
| ħ | İndirgenmiş Planck sabiti |
| k | Momentum |
| w | Dalga sayısı |
| $E_{top}$ | Açısal Frekans |
| K | Toplam Enerji |
| ρ(r) | Titreşim Enerjisi |
| $v_s$ | Elektron yoğunluğu |
| $v_{as}$ | Simetrik gerilme |
| δ | Asimetrik gerilme |
| $\rho_r$ | Açı bükülme |
| $\delta_s$ | Sallanma |
| W | Makaslama |
| τ | Dalgalanma |
| t | Burulma |
| γ | Kıvrılma |
| μ | Düzlem dışı açı bükülme |
| E | Mikro |
| T | Enerji |
| A | Geçirgenlik |
| B3LYP | Soğurulma |
| HF | Bekenin 3 parametreli LYP fonksiyonu |
| YFT | Hartree-Fock |
| FT-IR | Yoğunluk Fonksiyonel Teori |
| UV | Kızıl ötesi fourier spektroskopisi |
| KS | Ultraviyole |
| YYY | Kohn-Sham |
| | Yerel Yoğunluk Yaklaşımı |

# 1. Giriş

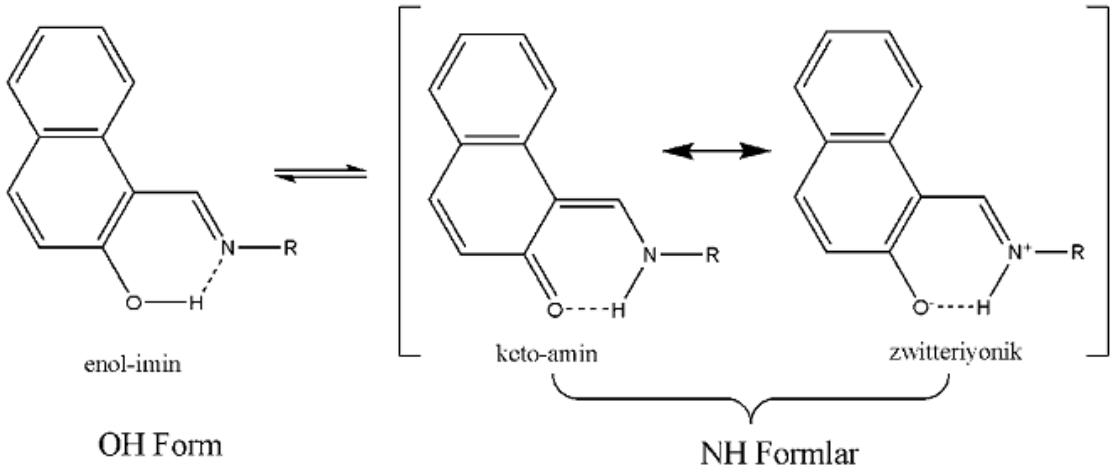
## 1.1. Schiff bazları

Schiff Bazları ilk kez 1864'te Schiff tarafından bir primeramin ve bir aktif karbonil grubunun reaksiyonu sonucunda elde edildi (Şekil 1.1). Çok esnek ve değişken yapısal özelliklerinden dolayı çok sayıda Schiff bazı ve kompleksi sentezlenmiş ve incelenmiştir. Schiff bazları RCH = NR′ genel formülüyle gösterilebilir, bu formülde R ve R′ alkil veya aril yer değiştirenleridirler (sübstitüent). Aldehitler ve ketonlar primer aminler ile ( R′ $NH_2$) tepkime vererek iminler (RCH = NR′ veya RC=NR′) diye adlandırılan karbon-azot ikili bağına sahip bazik bileşikleri oluştururlar (Mangamamba ve ark., 2014).




Şekil 1.1. Schiff bazı tepkimesi

Schiff bazları hakkında yapılan çalışmalar sonucunda özellikle molekül içi hidrojen bağı meydana getiren ve farklı tautomerik yapılara sahip olabilen O-hidroksi Schiff bazları ilgi çekmektedir. O-hidroksi Schiff bazları genellikle iki mümkün tautomerik formda gözlenirler (Şekil 1.2). O-hidroksi Schiff bazlarının enol-imin formu (OH) molekül içi O—H···N hidrojen bağına, keto-amin formu (NH) ise N—H···O hidrojen bağına sahiptir. Bu iki formu hidrojen bağları dışında birbirinden ayırabilmek için tautomerizimden en çok etkilenen bağlar olan C—O ve C—N bağ uzunluklarına bakılır (Baran, 2009; Alpaslan, 2012).




Şekil 1.2. O-Hidroksi Schiff bazları için tautomerik formlar

## 1.2. Molekül titreşim spektroskopisi

Molekül titreşim spektroskopisi moleküllerin yapısının incelenmesinde tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntemle, molekülün simetrisi, bağ uzunluğu, bağ açıları hakkında bilgiler elde edilebilir. Bunun yanı sıra molekülün elektronik dağılımı, bağ kuvvetleri, moleküller arası etkileşmeler gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilgili bilgilere de ulaşılabilmektedir (Tursun, 2015).

### 1.2.1. Infrared spektroskopisi

Infrared (IR) spektroskopisi, araştırılan kimyasal molekül ile ışık ışınları arasındaki etkileşimi temel alarak geliştirilmiş spektroskopik metodlardan birisidir. IR spektroskopisinde elektromanyetik spektrumun belirli bir frekans bölgesindeki ışınımdan yararlanılır. Infrared ışınlarının dalga boyu mikron (μ) ve dalga sayısı ($cm^{-1}$) birimleri ile belirtilir. Elektromanyetik spektrumun 0.78 – 1000 μ arası infrared alan olup, bunun 0.78 – 2.5 μ arasında kalan bölgesi yakın IR, 2.5 – 15 μ aralığında kalan bölge organik kimyada yararlanılan IR bölgesi ve 15 – 1000 μ arasındaki bölge ise uzak IR olarak bilinir. Bir organik molekül tarafından soğurulan yakın infrared alandaki ışınlar o molekülün titreşimsel ve rotasyonel (dönmeye ait) enerjilerini, uzak infrared alandaki ışınlar ise sadece rotasyonel enerjilerini etkiler. Bu nedenle 2.5-15 μ

arasındaki alanda, titreşimsel ve rotasyonel enerji değişikliği için gerekli olan ışınlarının soğurulması neticesinde bunlara ait bantlar görülür. İlişki teorik olarak bu şekilde açıklanırken spektroskopik amaçla etkileşim söz konusu olduğunda, 2.5-15 μ dalga boylu ışınların sadece molekülün titreşim enerjisini etkilediği düşünülebilir. Bantların çıktığı dalga boyu, atomların kütlelerine, bağ kuvveti değişmezine ve atomların geometrisine bağlıdır. Planck eşitliğinde gösterildiği gibi, enerji (E) ile dalga boyu (λ) arasında ters bir orantı olduğu halde, enerji ile frekans (ν) arasında doğru orantı vardır.

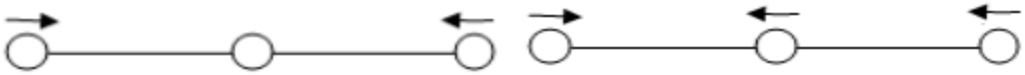
$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\upsilon \qquad (1.1)$$

Burada h, $6.62xl0^{-27}$ erg/sn değerine sahip olan Planck sabitini, c ışık hızını ve λ dalga boyunu göstermektedir. Bantların şiddeti ultraviyoledeki gibi ya geçirgenlik (T) ya da soğurma (A) olarak belirtilir (Boybay ve Arslan, 2010).

Madde ile infrared ışının etkileşimi, titreşimler ve dönmeler ile bağlantılı moleküler dipollerdeki değişimlere göre anlaşılabilir. Örneğin iki atomlu moleküller ötelemeden dolayı üç ve dönmeden dolayı iki serbestlik derecesine sahiptir. Moleküllerdeki atomlar titreşimler olarak tanımlanan hareketler yaparlar. Molekülde gerilme ve eğilme (açı bükülme) olarak adlandırılan iki titreşim türü vardır (Şekil 1.3) (Stuart, 2004).

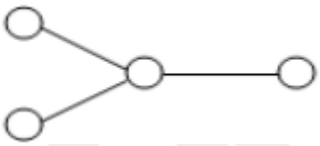
Gerilme titreşimleri iki atomun ortak eksenleri boyunca birbirine yaklaşma ve uzaklaşma hareketli olarak tanımlanır. Gerilme titreşimleri iki atom arasındaki bağların simetrik veya asimetrik gerilmesi sonucunda (bağ uzaması veya kısalması) ortaya çıkar.

Eğilme (açı bükülme) titreşimleri ise atomlar arasındaki bağ açılarının değişimlerinden kaynaklanır ve Makaslama, Sallanma (düzlem dışında), Sallanma (düzlem içinde), Dalgalanma, Kıvrılma, Burulma ve düzlem dışı açı bükülmesi gibi özel durumları içerir (Özden ve ark., 2004, web1, Akyüz, 2015).



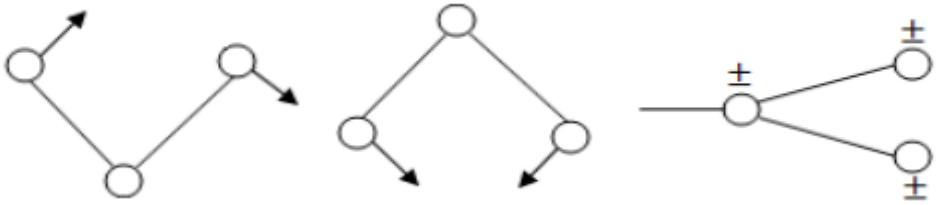
**Simetrik Gerilme ($\nu_s$)** **Asimetrik Gerilme ($\nu_{as}$)**

**(a)**



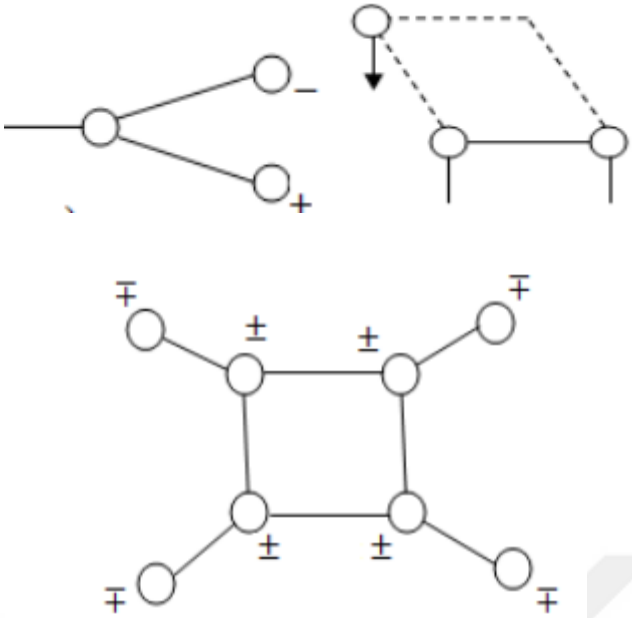
**Açı bükülme ($\gamma$)**

**(b)**



**Sallanma ($\rho_r$)** **Makaslama ($\alpha$)** **Dalgalanma (w)**

**(c)**



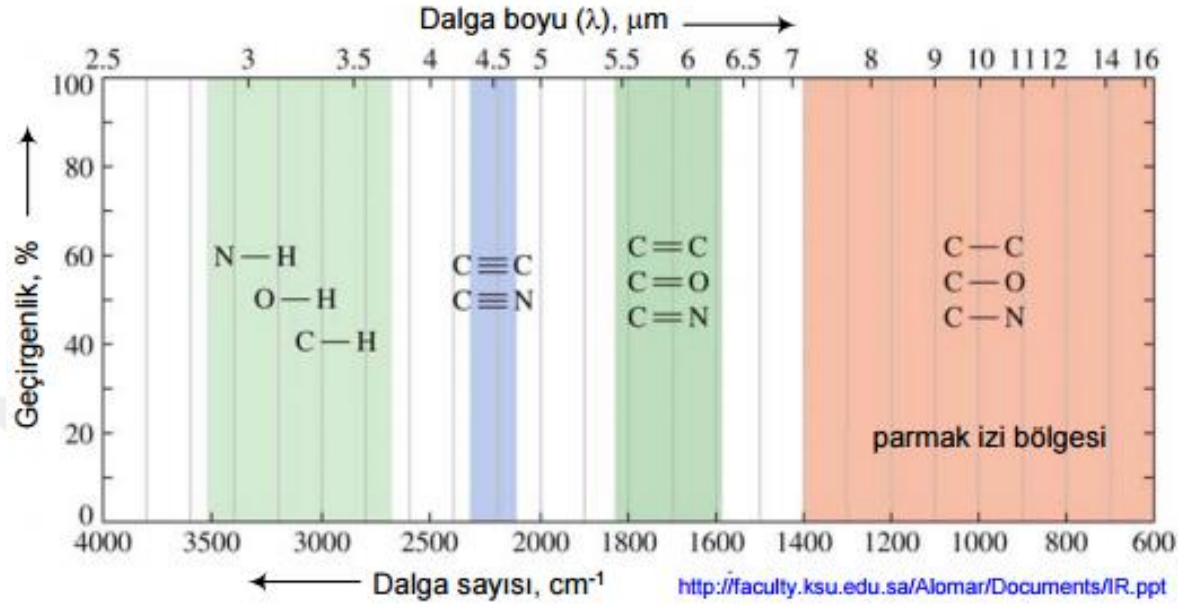
**Kıvrılma (t)** **Burulma(τ)** **Düzlem dışı açı bükülme (γ)**

**(d)**

Şekil 1.3. Molekül titreşim türleri (a) Simetrik ve asimetrik gerilme (b) Açı bükülme (c) Sallanma, Makaslama, Dalgalanma (d) Kıvrılma, Burulma, Düzlem dışı açı bükülme

Organik fonksiyonel grupların (C═O, $CH_3$, C≡≡C gibi) IR ışını soğurdukları yaklaşık frekanslar, atomların kütleleri ve aralarındaki bağın sabiti ile hesaplanabilir. Bunlara grup frekansları denir ve gruptaki atomlardan birinin veya her ikisinin birden diğer titreşimlerden etkilenmesiyle değişebilir. Ancak bu tür etkileşimler çoğu kez zayıf olduğundan, bir fonksiyonel grubun soğurma pikinin bulunabileceği bir tek frekans yerine frekans aralığından söz edilir. Çeşitli fonksiyonel grupların soğuruldukları frekans aralıkları "ilişki çizelgeleri" şeklinde bir araya toplanarak kolay yararlanabilir bir şekle getirilmiştir. İlişki çizelgeleri (Şekil 1.4) bir molekülde hangi fonksiyonel grupların olabileceği konusunda tahmin yapmayı sağlar. IR spektrumu pek çok grup için karakteristik pikler verir. Böylece spektrumunu aldığımız maddede hangi karakteristik gruplar olduğunu öğrenmekte, dolayısıyla maddenin yapısını çözümlemede katkısı vardır. Molekülde hidrojen bağı varsa bu

karakteristik grup pikleri daha yüksek dalga boylarına kayar ve böylece moleküldeki hidrojen bağlarının tespit edilmesinde kolaylık sağlar.




Şekil 1.4. IR spektrum bölgeleri

İlişki çizgisi bileşiğin yapı aydınlatmasında önemli bir yere sahip olmasına karşın grup frekansların birbiri üzerine düşmesi, örneğin fiziksel durumundan oluşan spektral farklılıklar, çalışma koşulları gibi nedenlerle yapı saptamada tek başına yeterli değildir. Bu nedenle yapı belirlenirken tüm spektrumun dikkate alınması gerekir. Çizelge 1.1. de bazı organik gruplara ait frekans aralığı verilmektedir.

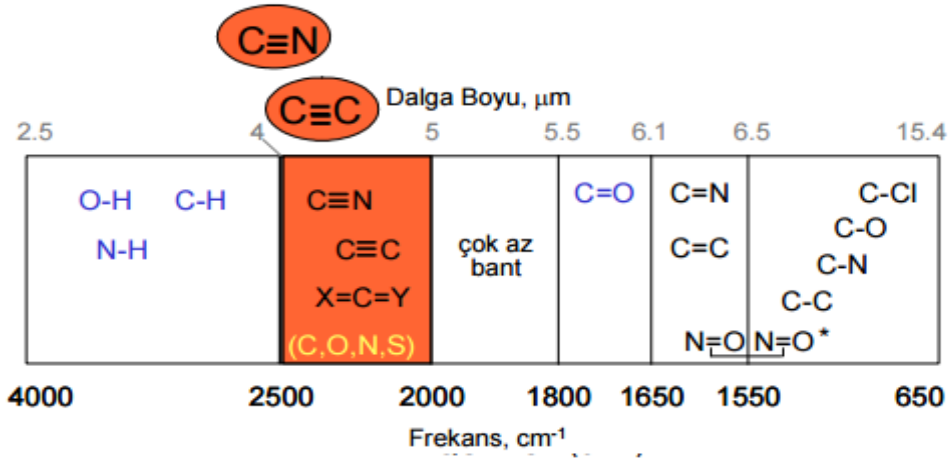
Çizelge1.1. Bazı organik grupların frekans aralıkları

| Bağ | Bileşiğin Tipi | Dalga Sayısı, $cm^{-1}$ | Şiddeti |
|---|---|---|---|
| C—H | Alkan | 2850-2970 | k |
| C—H | Alken (>C=C<) | 3010-3095;675-995 | o, k |
| C—H | Alkin (—C≡C—H) | 3300 | k |
| C—H | Aromatik halka | 3010-3100;690-900 | o, k |
| O—H | Monomerik alkol, fenol | 3590-3650 | d |
| | H—bağlı alkol, fenol | 3200-3600 | d |
| | Monomerik karboksilik asit | 3500-3650 | o |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | H—bağlı karboksilik asit | 2500-2700 | g |
| N—H | Amin, amid | 3300-3500 | o |
| C==C | Alken | 1610-1680 | d |
| C==C | Aromatik halka | 1500-1600 | d |
| C≡≡C | Alkin | 2100-2260 | d |
| C—N | Amin, amid | 1180-1360 | k |
| C≡≡N | Nitril | 2210-2280 | k |
| C—O | Alkol, eter, karboksilik asit, ester | 1050-1300 | k |
| C==O | Aldehit, keton, karboksilik asit, ester | 1690-1760 | k |
| $NO_2$ | Nitro bileşikleri | 1500-1570;1300-1370 | k |
| k: kuvvetli, o: orta, d: değişken, g: geniş | | | |

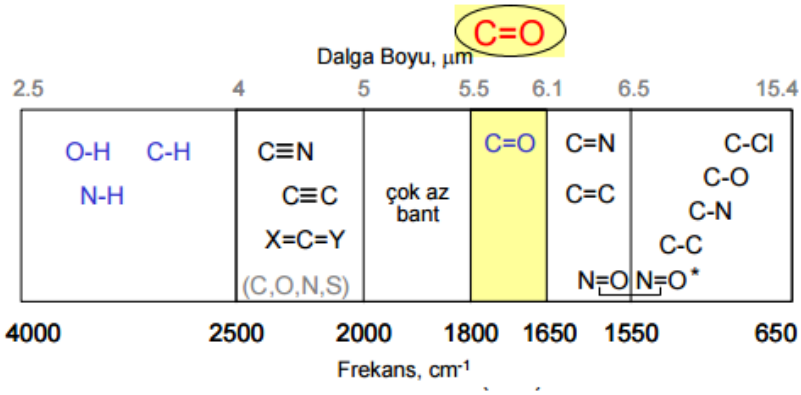
4000—2500 $cm^{-1}$ bölgesi O—H, C—H ve N—H gerilme bölgesini tanımlar. Bu bölgede O—H ve N—H gerilme titreşimleri, 3700—3100 $cm^{-1}$ bölgesindeki absorbsiyon pikleriyle tanımlanır. O—H 'a ait olan pikler daha yüksek dalga sayısında bulunma eğilimindedir. O—H bantları daha geniştir ve sadece seyreltik, polar olmayan çözeltilerde gözlenebilir. Hidrojen bağı oluşumu piklerin genişlemesine neden olur ve daha düşük dalga sayısına kaydırır.

2500—2000 $cm^{-1}$, C≡N ve C≡C üçlü bağ gerilme bölgesini tanımlar. Bu spektral bölgede sınırlı sayıda grubun soğurulması vardır ve bu nedenle de tanınması oldukça kolaydır (Şekil 1.5).




Şekil 1.5. C≡N ve C≡C üçlü bağ gerilme bölgesi

1800—1650 $cm^{-1}$ bölgesi C=O karbonil grubuna ait frekans bölgesidir. Ketonlar, aldehitler, asitler, amidler, ve karbonatlar, esterler, asit klorürler ve asit anhidridleri için C=O spektrumdaki en kuvvetli piktir; bu durum C=O dipol momentinin büyük olmasından ileri gelir (Şekil 1.6).




Şekil 1.6. Karbonil gerilme bölgesi

1650—1550 $cm^{-1}$ bölgesi C=C çift bağ gerilmesinde yer değiştirme derecesi düşük olan aromatik bileşikler 1600, 1580 ve 1460 $cm^{-1}$ civarında dört pik verirler. 1550—650 $cm^{-1}$ bölgesi ise parmak izi bölgesi olarak tanımlanır. Bir molekülün yapısı ve reaksiyonundaki küçük farklılıklar spektrumun bu bölgesindeki soğurma piklerinin dağılımında önemli değişikliklere neden olur. Böylece, bilinmeyen bir örneğin spektrumu, standart spektrumlarla karşılaştırılarak parmak izi bölgesi (diğer bölgeler gibi) birbiri ile aynı olanı saptanır ve bilinmeyen madde bu yöntemle tanımlanabilir. 1550—650 $cm^{-1}$ bölgesi C—O, N=O, C—X gerilmeler ve 1000—650 $cm^{-1}$ bölgesi ise =C—H düzlem dışı bükülmesini tanımlar (web2).

Maddenin fiziki durumu, titreşimsel etkileşme, elektriksel etkiler, molekül içi ve dışı bağlanmalar, rezonans, indüktif etkiler ve hidrojen bağları bantların frekanslarını ve şekillerini etkileyen faktörlerdir. Bu faktörler değiştikçe spektrum çizgilerinin frekansı ve şiddeti değişir (Özden ve ark., 2004).

Bir maddenin katı, sıvı ve gaz fazlarında elde edilen titreşim spektrumları farklıdır. Moleküller gaz fazında serbest şekilde dönebilirler ve dönme enerji

seviyeleri moleküller arası etkileşmeden çok az miktarda etkilendiği için gaz fazında alınan spektrum en iyi spektrumdur. Moleküllerin serbest dönme hareketleri katı veya sıvı fazda kısmen ya da tamamen engellendiği için IR spektrumlarında dönme enerji seviyelerine ait bantlar gözlenmezken titreşim bantları ise keskinleşir. Faz değişimi molekülün titreşim frekanslarında ve şiddetlerinde değişikliklere neden olabilir. Bunun neticesinde titreşim frekanslarında kayma ya da ince yapı oluşur.

Sıcaklık arttıkça temel durumda olan moleküllerin bir bölümü üst örgü durumlarına geçeceğinden, fark bantları düşük frekans omuzu olarak gözlenir. Sıcaklık anharmoniklik etkiyi artırdığından, örgü modlarının uyarılması, çizgi genişliği ve kombinasyon çizgilerinin şiddetinin artmasını sağlar. Sonuç olarak büyük anharmonik terimler için bir çizginin şiddeti sıcaklığa çok bağımlı iken, harmonik durumda şiddet sıcaklıktan bağımsızdır (Kaya, 2013).

## 1.3.Kuantum mekaniği ve kuramsal hesaplamalar

### 1.3.1.Schrödinger dalga denklemi

Kuantum mekaniğinin gelişmesi ile birlikte moleküle ait bazı parametreleri belirlemek için Schrödinger dalga denkleminin çözümüne ihtiyaç duyulmuştur. Tek boyutlu x-uzayında
momentumu p ve kütlesi m olan serbest yani bir potansiyel içinde olmayan bir parçacık için, toplam enerji

$$E = \frac{p^2}{2m} \tag{1.2}$$

ifadesi ile sadece kinetik enerjiye bağlı olarak ifade edilir. Bu parçacığın enerji (E) ve momentum (p) ifadesi dalga paketinin dalga sayısı (k) ve açısal frekansı (w) cinsinden yazılırsa,

$$p = \hbar k \text{ ve } E = \hbar w \tag{1.3}$$

elde edilir. Bir dalga paketinin düzlem dalgalar cinsinden enerji ve momentum kavramlarının yazılması ile elde edilen Fourier açılımı,

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(p)\, e^{\frac{i(px-Et)}{\hbar}} dp \tag{1.4}$$

olur. Bu ifadenin zamana göre birinci ve konuma göre ikinci türevini alırsak,

$$\frac{d\Psi(x,t)}{dt} = \frac{-i}{2\pi\hbar^2}\int_{-\infty}^{\infty} E\varphi(p)\, e^{\frac{i(px-Et)}{\hbar}} dp$$

$$\frac{d^2\Psi(x,t)}{dx^2} = \frac{-1}{2\pi\hbar^3}\int_{-\infty}^{\infty} p^2\varphi(p)\, e^{\frac{i(px-Et)}{\hbar}} dp \tag{1.5}$$

ifadeleri elde edilir. Bu iki ifade karşılaştırıldığında, her bir düzlem dalga bileşeni için $E = \frac{p^2}{2m}$ ifadesinin sağlanabileceği görülür ve

$$i\hbar\frac{d\Psi(x,t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi(x,t)}{dx^2} \tag{1.6}$$

olması gerektiği anlaşılabilir (Karaoğlu, 1998). Klasik mekanikteki enerji korunumu burada da geçerlidir. Kuantum mekaniğinde ise enerji korunumu

$$i\hbar\frac{d}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dx^2}+\frac{d^2}{dy^2}+\frac{d^2}{dz^2}\right) + U(x,y,z) \tag{1.7}$$

ile verilmektedir. Burada $\nabla$

$$\nabla^2 = \left(\frac{d^2}{dx^2}+\frac{d^2}{dy^2}+\frac{d^2}{dz^2}\right) \tag{1.8}$$

şeklinde tanımlanır. Denklem 1.7 Ψ(x,y,z) dalga fonksiyonu ile sağdan çarpıldığında

$$i\hbar\frac{d\psi}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla^2\psi) + U(x,y,z)\psi \tag{1.9}$$

ifadesi elde edilir. Burada,

$$i\hbar\frac{d\psi}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla^2 + U)\psi \tag{1.10}$$

ifadesi yazılabilir. Bu ifade kısaca; özdeğer özfonksiyon denklemi olan

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \tag{1.11}$$

formunda yazılabilir. Burada $\mathcal{H}$ kinetik ve potansiyel enerjilerin toplamını ifade eden hamiltonyen adını alır. Denklem (1.11) için çeşitli çözümler, molekülün farklı durumlarına uymaktadır. Bunlardan en düşük enerjili olanı, taban durumu olarak adlandırılır. Bu denklem parçacık hızlarının ışık hızına yaklaştığı durumlarda geçerlidir (Karakaya, 2012; Aygün ve Zengin, 1998).

Schrödinger dalga denkleminin çözümü $\Psi$ dalga fonksiyonunu verir. Sisteme ait tüm bilgiler $\Psi$ dalga fonksiyonundan elde edilebilir. Schrödinger denkleminin tam çözümü sadece bir elektronlu atomlar için mümkündür. Schrödinger denkleminin çok parçacıklı atomlar için çözülebilir kılınabilmesi için bazı yaklaşımların yapılması gerekir. Bu nedenle Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (YFT) ve Hartree-Fock (HF) gibi metotlar geliştirilmiştir. Bu metotlarda her elektron, çekirdeğin çekici alanı ve diğer elektronlardan ötürü itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan, bir etkin potansiyelde hareket eden parçacık olarak tanımlanır. Etkin potansiyel diğer elektronların etkileşiminden kaynaklanır ve öz uyumlu diye tanımlanır. Bir elektron Hamiltonyeninden Schrödinger denkleminin çözülmesiyle bir elektron eşdurumları elde edilir. Bütün eşdurumların toplamından elektron yoğunluğu elde edilir (Yaman, 2011).

### 1.3.2. Bohrn-Openheimer yaklaşımı

Bir katı, pozitif yüklü parçacıklar (çekirdek) ve negatif yüklü parçacıklardan (elektronlar) oluşur. Eğer bizim N tane çekirdeğimiz varsa biz elektromanyetik

olarak etkileşen çok sayıda parçacık takımı olarak adlandırılan çok cisim problemi ile karşılaşırız. Burada kuantum mekaniğine ihtiyaç duyarız.

Born-Oppenheimer (BO) yaklaşımı Schrödinger dalga denklemini kullanarak bir molekülün, atom çekirdeğinin ve elektronların hareketinin ayrılabilir olduğu varsayımıdır. Matematiksel olarak, bir molekülün dalga fonksiyonunu elektronik ve nükleer (titreşim, dönme) bileşenlerine ayırma imkânı sağlar. Elektronlar çok hafif olduklarından çekirdeklere oranla daha hızlı hareket ederler. Çekirdek gözle görülebilir bir yer değişikliği yapıncaya kadar elektronlar yörüngelerinde birçok kez dönerler. Bu durumda elektron yörüngeleri hesaplanırken çekirdekler durgun kabul edilir. Elektronlar bu sabit yörüngelere yerleştikten sonra çekirdeklerin yavaş hareketlerini sürekli olarak izleyip durumlarını ayarlayabilirler.

Bu yaklaşımın iki önemli sonucu vardır. Birincisi durgun çekirdekler için bulduğumuz $E_i(R)$ enerji düzeyleri hala kullanılabilir. Çekirdekler arasındaki R uzaklığı değiştikçe elektron yörüngeleri bu R değerini takip edebilir ve sistemin enerjisi yine $E_i(R)$ ifadesiyle belirlenebilir. İkincisi ise titreşim enerji düzeylerinin kolayca bulunmasına yardımcı olmasıdır. Çekirdekler içeri ve dışarı yavaş hareket ederken elektronlarını da birlikte götürürler yani çekirdek titreşimi iki atomun birer bütün olarak titreşmeleri olur. Toplam enerji daha önceki enerjiye ek olarak bu titreşimlerin kinetik enerjilerin toplamı olur (Taylor ve Zafaritos, 1996).

$$E_{top} = \mathrm{E}_i(\mathrm{R}) + \mathrm{K}(\text{titreşim}) \tag{1.12}$$

### 1.3.3. Hartree-Fock metotları

Hartree-Fock teorisi her bir elektronun değerlendirilmesinden ve onun bütün diğer elektronlarla ve çekirdekle etkileşiminden ortaya çıkar. Tüm kuantum mekanik Hamiltonyen operatörü her bir elektronun hareketini ve onun gözden geçirilen sistemdeki bütün diğer yüklü parçacıklarla Coulomb etkileşimlerini açıkça tanımlamak için kullanılır.

Hartree-Fock teorisi çok cisim Hamiltoniyen problemini çözmek için ortaya atılan en basit yaklaşım teorilerden biridir. Bu gerçek çok cisim dalga fonksiyonu için dalga fonksiyonu N ortonormal tek parçacık dalga fonksiyonlarının tek bir Slater determinant tarafından verildiği basit bir yaklaşıma dayanmaktadır. Tüm kuantum sayılarını (n,l,$m_l$, ms) içeren $\psi_{nlm_lm_s}$ dalga fonksiyonu

$$\psi_{nlm_lm_s}=\varphi_{nlm_l(r)}\xi_{m_s(s)} \tag{1.13}$$

şeklinde tanımlanabilir. Biz burada $\psi_{nlm_lm_s}=\psi_{\alpha(r)}$ kısaltmasını kullanacağız. Burada $\alpha$ özel bir tek parçacık orbitali için gerekli olan tüm kuantum sayılarını içerir. Bu parçacık için Slater determinantı

$$\psi(r_1,r_2,\ldots,r_N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{bmatrix}\psi_\alpha(r_1) & \psi_\alpha(r_2) & \cdots & \psi_\alpha(r_N)\\ \psi_\beta(r_1) & \psi_\beta(r_2) & & \psi_\beta(r_N)\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots\\ \psi_v(r_1) & \psi_\beta(r_2) & \cdots & \psi_\beta(r_N)\end{bmatrix} \tag{1.14}$$

şeklinde yazılır. Burada $\psi$ dalga fonksiyonu $r_1$, $r_2$, …$r_N$ değişkenli spin koordinatlarını ve parçacık uzayını içerir (Jensen, 2013).

### 1.3.4. Yoğunluk fonksiyonel teori

1920’ li yılların ortalarında kuantum mekaniğinin formülleştirilmesinden kısa bir süre sonra Thomas ve Fermi bir sistemin toplam enerjisini toplam elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade etme fikrini ileri sürdü. Molekül orbitallerinin olmamasından dolayı Schrödinger denkleminin çözülmesi ve molekülün enerjisinin en aza indirilerek moleküler yapıları tayin etmenin mümkün olduğu 1930' lardan bu yana bilinmektedir. Bu tür problemlerin ilgili gerçek sistem için basit bir şekilde çözülebileceği bilgisayarlar ve gerekli matematiğin oluşturulması 1970'lere kadar sürmüştür. Son derece zor olan genel bir problem ise ispat olmuştur. Problemlerden bir diğeri 3N boyutlu bir dalga fonksiyonu ile çalışmaktı. ψ dalga fonksiyonu N elektronlu bir sistemde her bir elektronun

davranışını belirlemek için kullanılmaktadır. Bu doğru çözümler ise son derece zaman alıcıdır.

Yoğunluk fonksiyonu teorisinin arkasındaki temel fikri göstermek için öncelikle bir problem olarak bir elektronu ele alalım. Biliyoruz ki taban-durum enerjisi fonksiyonel bir dalga fonksiyonun yerine yoğunluk fonksiyoneli olarak yazılabilir. Bu fonksiyon

$$E[n] = \frac{1}{8}\int d^3r \frac{|\nabla n|^2}{n} + \int d^3r\, v\,(r) n\,(r) \tag{1.15}$$

denklemi ile ifade edilir. μ kimyasal potansiyel olmak üzere Lagrange çarpanlarını kullanarak yardımcı fonksiyon oluşturursak,

$$H[n] = E[n] - \mu N \tag{1.16}$$

denklemine ulaşırız. Bu denklem minimize edilirse

$$\frac{\delta H}{\delta n(r)} = \frac{\delta T^{\nu w}}{\delta n(r)} + v\,(r) - \mu = 0 \tag{1.17}$$

denklemi ortaya çıkar. (r) ve $\nabla n(r) \rightarrow 0$ sınır koşullar altında

$$\left(-\frac{\nabla^2}{4} + \frac{|\nabla n|^2}{8n^2} + v\,(r)\right) n(r) = \mu n(r) \tag{1.18}$$

denklemi elde edilir. Verilen sınır değer koşulları altında Laplace içerikli terimler kaybolduğu için çözümün bütün alan üzerinde herhangi iki tarafını integre ederek lagrange çarpanlarını belirleyebiliriz.

### 1.3.4.1. Hohenberg-Kohn teoremleri

YFT bir sistemin taban durumdaki toplam enerjisinin sistemin ρ(r) elektronik yoğunluğunun ve herhangi bir ρ′(r) yoğunluğunun bir fonksiyonu olduğunu ifade eden Hohenberg-Kohn teoremine dayanmaktadır. Varyasyon problemi burada uygulanır ki bu da Schrödinger denklemini çözmek için alternatif bir metot olan yoğunluk fonksiyonel teoriyi kullanmayı gerektirir.

N elektronlu bir sistemdeki her bir elektronun davranışını ifade eden üç boyutlu kompleks bir dalga fonksiyonu ψ ile çalışmak yerine YFT bize basit bir üç boyutlu fonksiyon olan toplam elektron yoğunluğu $|\Psi(r)|^2$ ile çalışma fırsatı verir. Buradaki tek problem enerji fonksiyonunun niteliğinin tam olarak bilinmemesidir. Bu nedenle önemli bir çaba enerji fonksiyonlarını yaklaşık olarak belirlemeye harcanmıştır. Hartree-Fock yaklaşımında bulunmayan korelasyon etkisi modern YFT uygulamalarında kullanılan yaklaşık enerji fonksiyonelleri içine ilave edilebilir. Diğer yarı deneysel metotlar için olduğu gibi, süreçlerin çoğu deneme yanılma yaklaşımları ile gerçekleştirilmek zorundadır.

İlk Hohenberg-Kohn teoremi, potansiyel yerine yoğunluğun sistemi tek başına karakterize edecek temel bir fonksiyon olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Yani bir başka deyişle taban durum yoğunluğu n(r) tek başına, keyfi bir sabite kadar, potansiyeli belirler. Orijinal Hohenberg-Kohn çalışmasında bu teorem dejenere olmayan (non-dejenere) taban durumlardaki yoğunluklar için kanıtlanmıştır.

Farklı özelliğe sahip aynı yoğunluğu veren iki potansiyel olduğunu varsayalım. Bu durumda $\psi_1$ ve $\psi_2$ şeklinde iki farklı temel dalga fonksiyonu ortaya çıkacaktır. $\psi_1$ ve $\psi_2$'yi $\hat{v}_{dış,1}(r)$ potansiyeli için deneme dalga fonksiyonu olarak ele alalım. Bu durumda, varyasyonal yöntemle aşağıdaki eşitsizliği yazabiliriz:

$$\langle \psi_2 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{dış,1} | \psi_2 \rangle \geq \langle \psi_1 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{dış,1} | \psi_1 \rangle \qquad (1.19)$$

Burada $\hat{v}_{ee}$ Coulomb itme enerjisi, $\hat{v}_{dış}$ dış potansiyel, $\hat{T}$ kinetik enerji, $\psi_1$ ve $\psi_2$ dalga fonksiyonunu tanımlamaktadır. Her iki dalga fonksiyonu da aynı yoğunluğa sahip olduğu için eşitsizlik şu şekilde değişecektir.

$$\langle\psi_2|\hat{T} + \hat{V}_{ee}|\psi_2\rangle \geq \langle\psi_1|\hat{T} + \hat{V}_{ee}|\psi_1\rangle \tag{1.20}$$

Hangi dalga fonksiyonunu 1, hangisini 2 ile adlandıracağımız değişebilen bir olgudur. Bu durum eşitsizliği tersine çevirir ve iki dalga fonksiyonunu toplam enerjileri aynı olmadıkça, yani dalga fonksiyonları varyasyonal prensipte ve dejenere olmamaları açısından aynı dalga fonksiyonu olmadıkça, eşitsizliği tersine çevirmek bir çelişkiye neden olacaktır. Bu durumda tek elektron söz konusu olduğunda sıkça kullandığımız basit Schrödinger denklemi dönüşümü ile şu denklemi elde ederiz:

$$\sum_{i=1}^{N} \hat{v}_{dış}\ (r_i) = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2\ \psi/\psi\ + \frac{1}{2}\sum_{j\neq i} \frac{1}{|r_i - rj|} \tag{1.21}$$

Konum vektörü r'ye bağlı olan bu denklem kinetik enerji ve Coulomb itme enerjisinin toplamı olarak yazılır ve potansiyeli bir sabite kadar belirler.

Levy'nin dejenere durum için kanıtladığı Hohenberg-Kohn teoremine bakalım.Bunun için belirli bir n(r) yoğunluğunu veren tüm dalga fonksiyonlarını ele alalım. Evrensel fonksiyon olarak tanımlanan F[n] fonksiyonu,

$$F[n] = \min_{\psi\to n}\langle\psi|\hat{T} + \hat{V}_{ee}|\psi\rangle \tag{1.22}$$

şeklinde tanımlanır. Bu fonksiyon n(r) yoğunluğunu veren tüm antisimetrik dalga fonksiyonlarını kapsar. O halde, taban durum enerjisi tüm normalleştirilmiş pozitif yoğunlukları içeren varyasyonel prensipten yola çıkarak,

$$E = \min(F[n] + \int d^3r\ v_{dış}(r)n(r)) \tag{1.23}$$

şeklinde tanımlanır. Herhangi bir n(r) yoğunluğu için, $\hat{T} + \hat{V}_{ee}$ enerji değerine minimum değeri veren tüm dalga fonksiyonları taban durum dalga fonksiyonlarıdır. Tam kinetik enerji fonksiyonunu da şöyle tanımlayabiliriz.

$$T[n] = \langle \psi[n] | \hat{\tau} | \psi[n] \rangle \tag{1.24}$$

Tam elektron-elektron itme fonksiyonu ise;

$$V_{ee}\ [n] = \langle \psi[n] | \hat{v} | \psi[n] \rangle \tag{1.25}$$

şeklinde verilir. İkinci Hohenberg-Kohn teoremi F[n] fonksiyonunun evrensel, yani tüm elektronik yapı problemleri için aynı fonksiyon olduğunu belirtir. Bu durum denklem (1.23) ten görülebilir. Benzer şekilde iki elektronlu durumlarda da Hartree-Fock yaklaşımını kullandığımızda fonksiyonları şu şekilde yaklaştırırız.

$$F[n] \approx F^{HF}[n] = \frac{1}{8}\int d^3r\ \frac{|\nabla n|^2}{n} + \frac{1}{4}\int d^3r \int d^3r'\ \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \tag{1.26}$$

Denklem (1.23) teki enerji fonksiyonellerinin $F^{HF}[n]$ ile minimizasyonu iki elektronlu problemler için Hartree-Fock eşitliğini verir. Önemli olan nokta, F[n] için tek bir formülün herhangi bir iki elektronlu Hartree-Fock problemi için gereken tek formül olduğudur.

Hohenberg-Kohn teoreminde enerji için Euler-Lagrange eşitliği kullanılmaktadır. Önceden verilmiş bir $v_{dış}(r)$ için parçacık numarası sabit kalacak şekilde E[n]'i minimuma indirgemek istediğimizde, μ kimyasal potansiyeli kullanarak E[n] – μN'i minimuma indirger ve Euler-Lagrange denklemini buluruz.

$$\frac{\delta F}{\delta n(r)} + v_{dış}(r) = \mu \tag{1.27}$$

$\mu = \partial E / \partial N$ olduğundan sabit μ'yu sistemin kimyasal potansiyeli olarak tanımlayabiliriz. Tam yoğunluk, F'nin fonksiyonel türevini (belli bir sabite kadar) dış potansiyelin negatifine tam olarak eşit olmasını sağlayan yoğunluktur. F'ye amacımızı gerçekleştirmemize yetecek bir yaklaşım bulabilirsek (1.27) numaralı eşitliği doğrudan çözebiliriz. Bu, kendi içinde tutarlı bir yöntemle çözülebilecek tek bir eşitlik verecektir. Yoğunluk daha sonra normalize edilip taban durum enerjisini elde etmek için E[n] fonksiyonunun içine geri konabilir. Orijinal Hohenberg-Kohn teoremi sadece bir kısım etkileşimli elektronik problemlere ait taban durum yoğunlukları için kanıtlanmıştır.

### 1.3.4.2. Kohn-Sham eşitliği

Bundan sonraki en önemli adım, Kohn-Sham denklemleri ile birlikte yararlı bir araç olarak modern YFT' sini kurmak olmuştur. Kohn-Sham denklemlerinin çözümü hemen hemen tüm kinetik enerjinin tam olarak hesaplanmasına imkan verir. $-\frac{1}{2}\nabla^2$ kinetik enerji terimi, $v_{s(r)}$ Kohn-Sham potansiyeli, $\emptyset_i(r)$ Kohn-Sham dalga fonksiyonu ve $\in_i$ enerji terimi olarak alındığında

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{s(r)}\right\} \emptyset_i(r) = \in_i \emptyset_i(r), \tag{1.28}$$

denklemi yazılabilir.

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N} |\emptyset_i(r)|^2 \tag{1.29}$$

denklemi tek elektron denklemlerini gösterir. Ancak bu denklemlere eşdeğer Euler denklemi yazılırsa;

$$\frac{\delta T_s}{\delta n(r)} + v_s(r) = \mu \tag{1.30}$$

denklemi elde edilir. Burada kullanılan $T_s[n]$ etkileşimsiz kinetik enerji terimi

$$T_S[n] = \min_{\phi \to n} \langle \phi | \hat{T} | \phi \rangle \qquad (1.31)$$

ifadesi ile verilir.

Bu denklemi elde ederken Kohn-Sham dalga fonksiyonunun tek bir slater determinantı olduğunu varsaydık. (1.31) denklem minimize dalga fonksiyonu olarak adlandırılır ve bu denklem Kohn-Sham dalga fonksiyonunun tanımını verir. Bu denklemlerin avantajı özetle şöyle yazılabilir.

• Kohn-Sham (KS) denklemleri kesindir ve tam yoğunluğu verir. Tüm fiziksel sistemler için Kohn-Sham iyi tanımlanmış ve benzersizdir. Bu konuda yaklaşık bir şey yoktur.

• KS denklemleri tek parçacık denklem kümesidir ve özellikle çok sayıda elektronlar için Schrödinger denklemini çözmekten çok daha kolaydır. Ancak karşılığında bilinmeyen değiş-tokuş korelasyon enerjisi yaklaşık olmalıdır.

• KS potansiyeli Hohenberg- Kohn teoremine benzememesine rağmen (etkileşmeyen elektronlara uygulama) böyle bir potansiyel bulunamadığına dair örnekler mevcuttur.

• Thomas Fermi teorisi üzerinde KS denklemlerinin en büyük avantajı hemen hemen tüm kinetik enerjinin işleme alınmasıdır.

• KS orbitalleri moleküller orbital teorisini sağlayan HF orbitallerinin yerini alır. KS teorisi ile orbital hesabının tam enerjiyi nasıl sağlayabildiğini görmek mümkündür.

• KS potansiyeli tek bir orbital için etkileşimsiz Schrödinger denklemi dönüştürülerek kolayca bulunur.

Yoğunluk fonksiyonel teoride değişim enerjisi

$$E_X[n] = \langle \phi[n] | \hat{V}_{ee} | \phi[n] \rangle - U[n] \qquad (1.32)$$

ile tanımlanır. Burada $\langle \phi[n] | \hat{V}_{ee} | \phi[n] \rangle$ etkileşimsiz Coulomb itme enerjisi ve $U[n]$ Hartree enerjisi olarak tanımlanır. Elektron elektron itme kuvveti, KS dalga

fonksiyonu hesaplaması direk katkı ve değişim katkısı sağlar. Artakalan bilinmeyen enerjinin dikkate alınması ile ortaya çıkan korelasyon enerjisi ise

$$E_c[n] = F[n] - T_s[n] - U[n] - E_x[n] \quad (1.33)$$

denklemi ile verilir. Bu denklemde değişim ile korelasyonu ayrı tutmaktansa tek bir nicelik olarak yaklaşık değişim korelasyonunu düşünmek avantajlı olacaktır (Burke et al., 2007).

### 1.3.4.3. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)

Kohn-Sham denklemleri, Ts [n] kinetik enerjiyi doğru bir şekilde içine aldığında bile değ[n] değiş-tokuş korelâsyonu hala belirsizdir. YFT' de değiş-tokuş korelasyon terimini belirlemek için en yaygın kullanılan yaklaşım YYY' dır. Bu yaklaşıma göre aynı spin elektronlarının etkileşimsiz kinetik enerjisi

$$T_s^{loc}[n] = \int_{-\infty}^{\infty} dx t_s(n(x)) \quad (1.34)$$

şeklinde yazılır. Boyutsal analizden kinetik enerji yoğunluğunun $n^3$ ile orantılı olduğu görülür.

$$t_s(n) = a_s n^3 \quad (1.35)$$

burada $a_s = \pi^2/6$ olarak tanımlanır. Tek boyutta en yüksek doluluk oranına sahip olan orbital olarak tanımlanan polarize Fermi dalga vektörü N elektronlu sistem için

$$k_F \frac{N}{\pi} = n\pi \quad (1.36)$$

şeklinde ifade edilir. Buradan,

$$T_s^{yerel}[n] = \int_{-\infty}^{\infty} dx\, n(x)\, T_s\big(n(x)\big), \quad T_s(n) = k_F^2/6 \tag{1.37}$$

yazılabilir. Böylece üç boyuttaki Coulomb etkileşim problemleri için

$$E_{xc}^{yerel}[n] = \int d^3r\ f(n(r)) \tag{1.38}$$

denklemi yazılabilir. Burada f(n) n' nin bir fonksiyonudur. Bu fonksiyon tek tip elektron gazı düşünülerek tanımlanabilir.

YYY'ı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun temel sebebi birçok sistemin deneysel değerlere yakın taban durum özelliklerini (bağ uzunlukları, kohesif enerjileri) belirleyebilmesindendir. Yapılan hesaplamalarda bağ enerji değerleri deneysel değerlerden büyük; örgü sabiti değerleri ise deneysel değerlerden küçük sonuçlar vermektedir. YYY, yüzey, arayüzey ve dinamik hesaplamalar için fonon dispersiyon bağıntısı hesaplamalarında iyi sonuçlar vermektedir (Soyalp,2006; Burke ve ark., 2007).

### 1.3.5. B3LYP fonksiyonu

Becke'nin üç parametreli hibrid fonksiyonu Becke tarafından 1993 yılında keşfedilmiştir.

$$A*E_X^{Slater}+(1-A)*E_X^{HF}+B*\Delta E_X^{Becke}+E_C^{VWN}+C*\Delta E_C^{yerel\ olmayan} \tag{3.1}$$

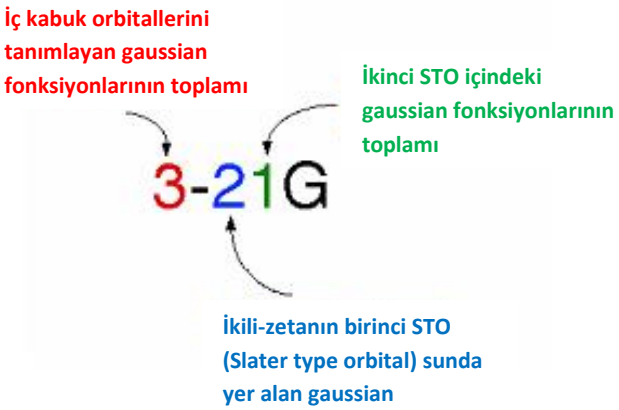
Burada A, B ve C Becke tarafından belirlenen sabitlerdir. Burada bu hibrid fonksiyonellerin değişik varyasyonları mevcuttur. B3LYP, LYP ifadesi tarafından sağlanan yerel olmayan korelasyon kullanır ve yerel korelasyon için VWN III fonksiyonali kullanılır. LYP hem yerel hemde yerel olmayan terimleri içerdiği için, bu korelasyon fonksiyonu

$$C*E_C^{LYP}+(1-C)*E_C^{VWN} \quad (3.2)$$

olarak tanımlanır. VWN ise gerekli yerel korelasyona ulaşmak için kullanılır (web3).

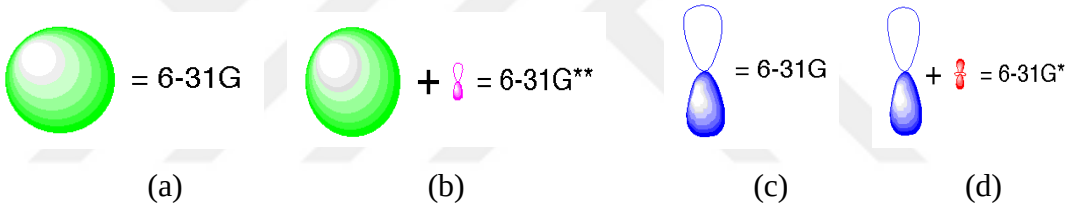
### 1.3.6. Baz setleri

Gaussian baz setleri, atomların kapalı kabuk ve açık kabuk orbitallerinin tanımlanması açısından çeşitlenmektedir. Gaussian baz setleri, Gaussian baz fonksiyonu sayısına bağlı olarak; İkili Zeta (ζ) ve Üçlü Zeta (ζ) olarak iki grupta incelenir. İkili zeta baz setleriyle oluşturulan kapalı kabuk atomik orbitalleri m tane primitif Gaussian fonksiyonundan oluşan bir tane sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile temsil edilir. Açık kabuk orbitalleri ise, birisi n tane primitif Gaussian fonksiyonundan ve diğeri p tane primitif Gaussian fonksiyonundan oluşturulan iki sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile temsil edilir. İkili zetabaz setlere 3-21G, 4-31G, 6-31G baz setleri örnek verilebilir.




Üçlü zeta baz setleriyle oluşturulan kapalı kabuk atomik orbitalleri yine m tane primitif Gaussian fonksiyonundan oluşan bir tane sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile temsil edilir. Açık kabuk orbitalleri ise, birincisi n tane, ikincisi p tane ve üçüncüsü 1 tane primitif Gaussian fonksiyonundan oluşturulan üç tane sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile temsil edilir. Üçlü zeta baz setlere 6-311G, 6-321G baz setleri örnek verilebilir. Bu baz setleri bazen hesaplamalarda yetersiz

kalmaktadır. Bu nedenle difuz fonksiyonlarının dahil edilmesi gerekir. Bu da '+' veya '++' işaretlerinin eklenmesi ile olur. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için '+' işareti, hem ağır atomlar hem hidrojen atomları için '++' işareti ile gösterilir. 6-31+G ve 6-31++G baz kümeleri örnek olarak verilebilir. 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. Bunlara örnek olarak 6-21G(d,p) ve 6-31G(d,p) baz fonksiyonları verilebilir. Polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için 'd', hidrojen atomları için 'p' ve geçiş metalleri için 'f' isimlerini alırlar. Kullanılan baz kümesi ne kadar çok olursa, hesaplamalar da o kadar hassaslaşacaktır. Temel set göstergesinin sonuna bir yıldız işaretinin (*) eklenmesi p orbitalinin, iki yıldız işaretinin eklenmesi f orbitalinin hesaba katıldığını gösterir. Polarize orbitaller p'ye d'nin eklenmesiyle gösterilir (Şekil 3.2) (Yaman, 2011).




Şekil 3.2. Polarize p ve d kabukları, a) orijinal s orbitali, b) modifiye edilmiş s orbitali, c) orijinal p orbitali, d) modifiye edilmiş p orbitali

### 1.3.7. Potansiyel Enerji Yüzeyi

Bir moleküle ait moleküler parametreler molekülün enerjisini etkiler. Bu parametrelerde meydana gelen değişim ise molekülün enerjisinde bir değişim meydana getirir ve moleküle ait farklı şekiller görülmesine neden olur. Moleküldeki enerji değişimini veren yüzey yani mümkün olan atomik dizilişler üzerinden atomların potansiyel enerjisi yoluyla belirlenen çok boyutlu bir yüzey Potansiyel Enerji Yüzeyi (PEY) olarak adlandırılır. Eğer bir molekül için PEY bilinirse, denge durumundaki geometriye karşılık gelen en düşük enerjili noktalar bulunabilir.

### 1.3.8. Moleküler Elektrostatik Potansiyel

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), V(r) , elektronik yoğunlukla ilişkilidir ve hidrojen bağ etkileşimlerini belirlemenin yanısıra moleküller arası etkileşimlerin ve elektrofilik ve nükleofilik olarak adlandırılan kimyasal reaksiyonların belirlenmesinde önemli bir etkiye sahiptir. Bir molekül için MEP fonksiyonu, sadece elektronik dağılımı gösteren elektron yoğunluğu fonksiyonun tersine çekirdek (ilk terim) ve elektronik dağılımdan gelen (ikinci terim) katkıların toplamıyla oluşur (Muray ve Sen, 1996; Meenakshi, 2010; Özdemir ve ark., 2011) ve denklem (3.3) ile ifade edilir.

$$V(r) = \sum \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr' \qquad (3.3)$$

Burada RA çekirdeğin konumunu ve ZA çekirdeğin yükünü ifade eder (Emiroğlu, 2014). Bir moleküle ait MEP haritası, moleküldeki atomlar üzerine dağılmış olan yüklerin, pozitif bir nokta yük ile etkileşimini tanımlamaktadır. Mep haritaları oluşturulurken yüzeydeki elektrostatik potansiyelin farklı değerleri farklı renklerle gösterilir. Elektrostatik potansiyel kırmızı < turuncu < sarı < yeşil < mavi sırasında artar. MEP haritasının negatif (kırmızı) bölgeleri elektrofilik karakter ile bağlantılı iken, pozitif (mavi) bölgeleri nükleofilik karakteri ile ilişkilidir.

En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) kuantum kimyası için çok önemli parametrelerdir. Bir molekülün diğer moleküllerle etkileşiminin bu yollarla belirleriz. Bu orbitallere öncelikli orbitaller denir. Molekülün en dıştaki elektron içeren orbital HOMO elektronları verme eğilimindedir. Diğer taraftan en içteki elektronu olmayan orbital LUMO elektron alma eğilimindedir (web 4).

# 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Schiff bazlarının oldukça geniş çalışma alanları bulunmaktadır (Wang ve ark., 2003; Kumar ve ark., 2009; Anant, ve Adhikari 2011). Bu bileşiklerin metal kompleksleri organik kimyada yeni heterosiklik sistemlerin inşası, karbonil veya amino bileşiklerinin saflaştırılması, bu grupların kompleks oluşumu sırasında korunması gibi bazı uygulamalara sahiptir (Mangamamba ve ark., 2014). Schiff bazı ve geçiş metal kompleksleri ucuz oluşu, kolayca sentezlenmesi, kimyasal ve termal kararlılığının oldukça yüksek olması gibi özelliklerinden dolayı çok tercih edilen komplekslerdir (Karahan ve ark., 2013). Boyarmadde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, katalizör ve dezenfektan maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir (Dede ve Karipcin, 2008). Elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksisubstitue Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla etkin olduğu bulunmuştur. Bazı ilaçlarda Schiff bazlarının serbest ligandlardan daha çok metal kompleksleri olarak yüksek etkinliğe sahip olduğu bilinmektedir. Özellikle, salisilaldehitin çok dişli liganları kullanılarak sentezlenen Schiff bazlarının, geçiş metalleri ile çok kararlı kompleks bileşikler oluşturması özelliğinden yararlanılarak, iyon seçici elektrot yapımında da kullanılmaktadır. Sentezledikleri dört dişli Schiff bazı ligandı ile alüminyum iyon-seçici elektrodun performansını değerlendirmişlerdir (Esen, 2006).

Sönmez ve arkadaşları (2003), 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-one and 3-Hydroxysalicylaldehyde den bir Schiff bazı türevi Cu(II), Co(II), Ni(II), ve Zn(II) komplekslerini sentezlemiş, karakterizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir (Sönmez ve ark., 2003).

Raman ve arkadaşları yürüttükleri çalışma sonunda Schiff bazlarının metal içerikli bileşiklerinin önemli ölçüde antiviral etkisinin olduğunu görmüşlerdir. Ayrıca

bu bileşiklerin serbest Schiff bazlarına göre daha yüksek aktiviteye sahip oldukları da açıklanmıştır (Raman ve ark., 2002, Raman ve ark., 2005).

Raman ve arkadaşlarının (2005) yaptığı bir başka çalışmada sentezlenen yeni nötral Schiff bazları ve bunların Cu(II), Co(II) ve Zn(II) bileşiklerinin S. aureus, Bacillussubtilis, E. coli ve P. aeruginosa ve mantar Aspergillusniger ve Rhizoctoniabataicola üzerinde çukur difüzyon metodu ile aktiviteleri test edilmiş ve metal komplekslerinin serbest ligandlara oranla daha etkili olduğu görülmüştür.

Charki ve arkadaşları (2009), Cu(II) komplekslerini Trypanosomacruzi ve Leishmania (Viannia) peruviana ya karşı potansiyel antiparazitik ajanlar olarak değerlendirmiş ve Bakır (II) komplekslerinin NAD+/ NADH denge seviyesinde ve bozulmaya ve hücre ölümüne neden olan organelmembran düzeyinde parazitlerin enerji metabolizması üzerinde etki ettiğini belirtmiştir (Charki ve ark., 2009).

Budzisz ve arkadaşları (2008), Pt(II), Pd(II) and Cu(II) komplekslerini sentezlemiş, bu bileşiklerin yapı ve HL-60 ve NALM-6 insan lösemi ve melanom WM-115 hücreleri üzerindeki sitotoksik aktivitesini araştırmışlardır (Budzisz ve ark., 2008).

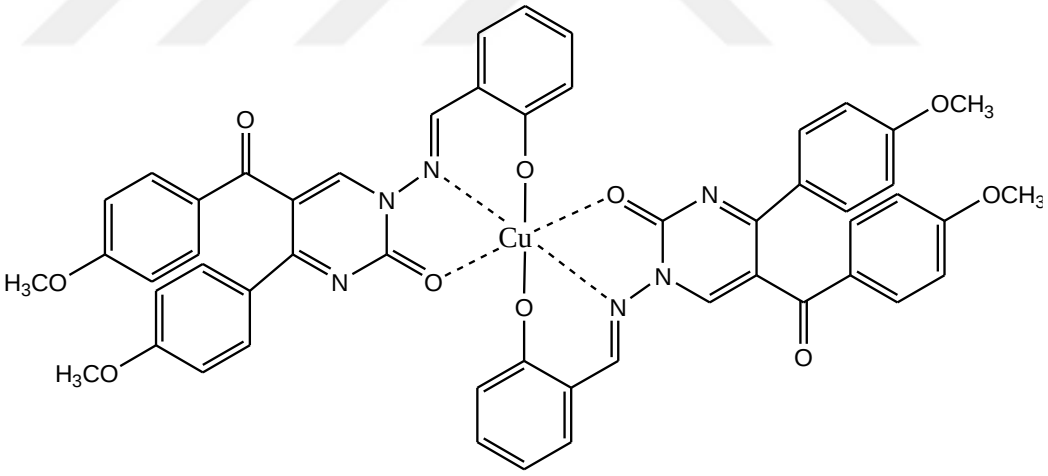
Rasove arkadaşları (2006), İkili bakır (II) arasındaki etkileşimin farklı yollarını araştırmışlardır. Onlar farklı koordinasyon davranışlarını anlama ve özellikle de ilave etkileşimlerin etkisini araştırmak için bu bileşikler arasında karşılaştırmalı bir çalışma gerçekleştirmişlerdir (Raso ve ark., 2006).

Masoud ve arkadaşları (2007), bazı pirimidin türevi Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin termal özelliklerini araştırmışlardır (Masoud ve ark., 2007).

# 3. MATERYAL ve YÖNTEM

## 3.1. Kompleks bileşiğin sentezi

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar ticari olarak elde edilmiş ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. 1 mmol (455 mg) PAS ligand sıcakta 10 ml kloroformda çözülmüş, daha sonra 10 ml metanol ile seyreltilmiştir. 0.5 mmol (100 mg) $Cu(CH_3COO)_2 \bullet H_2O$ sıcakta 10 ml metanolde çözülmüş, reaksiyon 2:1 (ligand: metal) olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu şekilde hazırlanmış olan metal çözeltisi yavaş yavaş ligand çözeltisine ilave edilmiştir. Çözeltinin kırmızı renk aldığı ve bulanıklaştığı görülmüştür. 1 saat 60 $^oC$'de karıştırıldıktan sonra 1 saat soğukta karıştırılmış ve bu durumda da çözelti renginin yeşilimtırak olduğu görülmüştür. Oluşan yeşil renkli çökelek filtre edilerek alınmış, metanol ve eter ile yıkanıp desikatörde kurutularak kompleks bileşik elde edilmiştir (Hacıyusufoğlu, 2015).




Şekil 3.1. Kompleks bileşik

### 3.2. Bileşiğin Infrared (FT-IR) spektrumlarının alınması

Elde edilen bileşiklerin FT-IR (titreşim) spektrumları, Harran Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Perkin Elmer Spektrum FT-IR spektrometresi (400-4000 $cm^{-1}$) kullanılarak KBr pelletleri ile alınmıştır.

### 3.3. UV-Vis spektrumlarının alınması

Kompleks bileşik UV-Vis spektrumları PG T80 UV/Vis spektrometre ile DMF içerisinde 190-800 nm tarama aralığında kaydedilmiştir.

### 3.4. Moleküler hesaplamalar

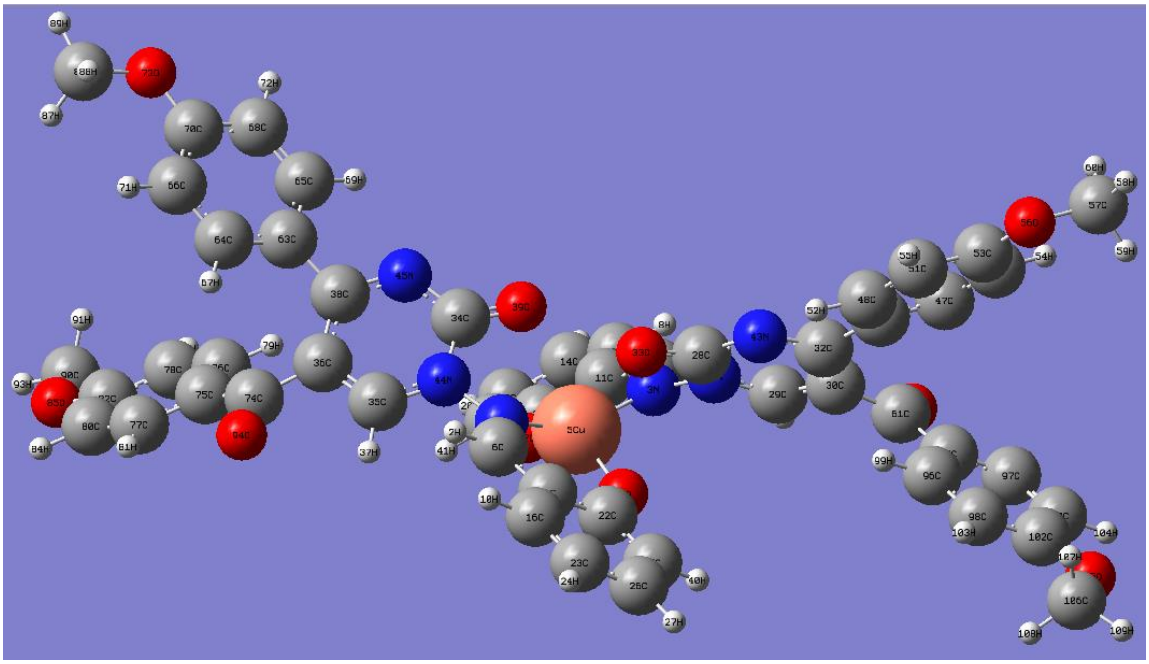
Moleküler hesaplamalar için moleküler mekanik, yarı-deneysel ve ab-initio yöntemlerini içinde bulunduran oldukça kapsamlı bir moleküler modelleme programı olan Gaussian 09 ve Gaussview programı kullanılmıştır. Becke'nin üç parametreli değiş tokuş fonksiyoneli ve Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyonelinin birleşimi olan ve yaygın olarak kullanılan B3LYP ve B3PW91 karma fonksiyoneli kullanılmıştır (Stephens ve ark., 1994). LanL2DZ baz setleri kullanılarak moleküler sistemlere fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Bu program kullanılarak; geometri optimizasyonu yapılmış, gaz fazında atom ve moleküllerin enerjileri ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanmıştır. Gaussian 09W programına dâhil edilmiş olan Gaussview programı ile molekülün üç-boyutlu tasarımı yapılmıştır (Alpaslan, 2012; Yaman, 2011).

# 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

## 4.1.Kompleks bileşiğin seçilen optimize geometri parametreleri

Bu çalışmada, sentezlenen kompleks bileşiğin optimizasyonu Gaussian 09 paket programında B3LYP-B3PW91/LanL2DZ temel setlerini kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Lee ve ark., 1988 ; Becke, 1993; Dennington ve Millam, 2007; Frisch ve ark., 2003). Optimizasyon sonrası elde edilen veriler Çizelge 4.1.' de görülmektedir. Baz setlerinden elde edilen sonuçlar kendi içinde uyumlu olarak gözlenmiştir. Schiff bazı Cu(II) kompleksinde, bakır atomu kare düzlemsel bir kare koordinasyon yerleşimine sahiptir. Merkezdeki Cu atomu 2N ve 2O atomuyla koordinedir.

Yapılan hesaplama sonucu oluşan molekülün grafiği Şekil 4.1'de verilmiştir. B3LYP ile yapılan hesaplamalar B3PW91 e göre biraz daha yüksek çıkmıştır. Fakat çizelge genel olarak incelendiğinde sonuçların birbirleri ile uyumluluk gösterdiği belirlenmiştir.



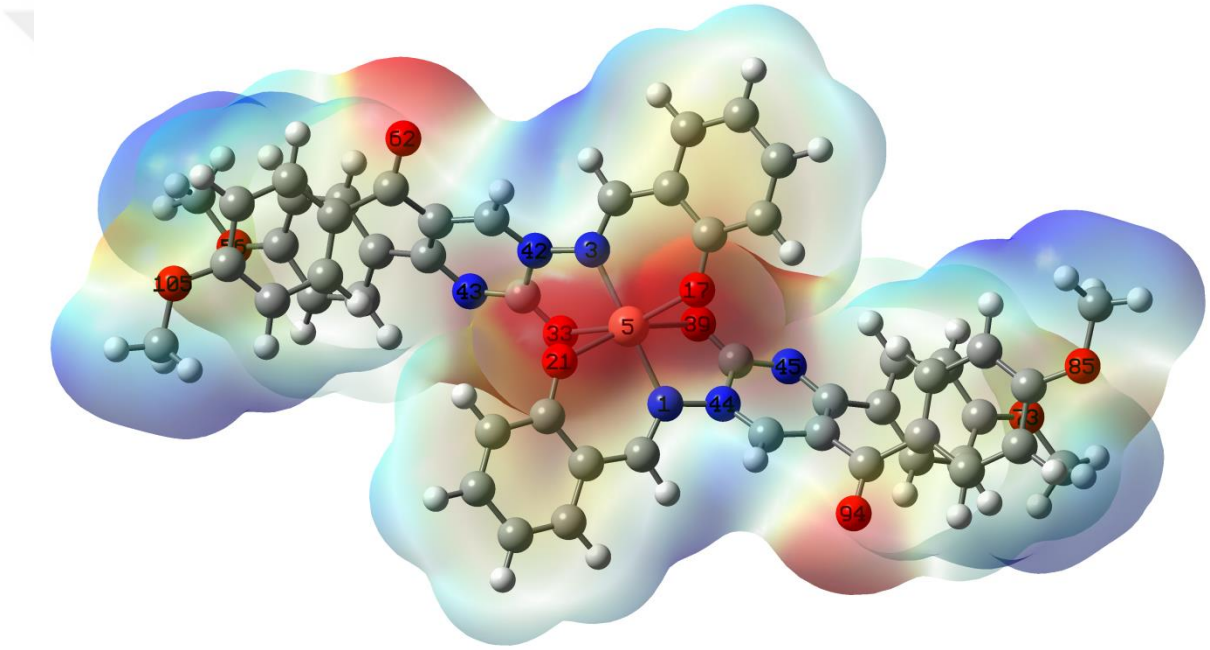
Şekil 4.1. $C_{52}H_{40}CuN_6O_{10}$ ligandının optimizasyon sonrası elde edilen şekli

Çizelge 4.1: $C_{52}H_{40}CuN_6O_{10}$ ligandının YFT B3LYP- B3PW91/LanL2DZ ile optimizasyonu sonrası elde edilen bağ uzunluk, açı ve torsiyon açı değerleri

| Parametreler | B3LYP/LanL2DZ | B3PW91/LanL2DZ |
|---|---|---|
| **Bağ uzunlukları (Å)** | | |
| N1−Cu5 | 1.975 | 1.964 |
| N3−Cu5 | 1.975 | 1.964 |
| Cu5−O17 | 2.021 | 2.021 |
| Cu5−O21 | 2.021 | 2.021 |
| Cu5−O33 | 2.454 | 2.413 |
| Cu5−O39 | 2.455 | 2.414 |
| N1−C6 | 1.327 | 1.325 |
| N1−N44 | 1.415 | 1.406 |
| N3−C7 | 1.327 | 1.325 |
| N3−N42 | 1.415 | 1.406 |
| O21−C22 | 1.315 | 1.311 |
| C28−N42 | 1.456 | 1.450 |
| C53−O56 | 1.390 | 1.385 |
| **Bağ açıları (º)** | | |
| Cu5− N1−C6 | 127.9 | 127.9 |
| Cu5− N1−N44 | 114.6 | 114.6 |
| Cu5−N3−C7 | 127.9 | 127.9 |
| Cu5−N3−N42 | 114.6 | 114.6 |
| N1− Cu5−N3 | 172.6 | 172.9 |
| N1− Cu5−O17 | 93.5 | 93.5 |
| N1− Cu5−O21 | 89.9 | 89.9 |
| N1− Cu5−O33 | 100.8 | 100.3 |
| N1− Cu5−O39 | 73.3 | 74.1 |
| N3− Cu5−O17 | 89.8 | 89.9 |
| O17− Cu5−O39 | 79.7 | 80.6 |
| O21− Cu5−O33 | 79.7 | 80.6 |
| O21− Cu5−O39 | 151.6 | 153.3 |
| O33− Cu5−O39 | 81.1 | 81.5 |
| Cu5−O17−C15 | 128.6 | 128.5 |
| Cu5−O33−C28 | 105.6 | 106.2 |
| Cu5−O39−C34 | 105.6 | 106.2 |
| **Torsiyon açıları (º)** | | |
| C6− N1− Cu5−N3 | -108.5 | -108.9 |
| C6− N1− Cu5−O17 | 134.1 | 132.4 |
| C6− N1− Cu5−O39 | -147.6 | -148.4 |
| N44− N1− Cu5−O33 | 107.3 | 107.0 |
| C7−N3− Cu5−N1 | -108.4 | -108.8 |
| C7−N3− Cu5−O21 | 134.1 | 132.4 |
| N42−N3− Cu5−O17 | -173.1 | -172.6 |
| O21− Cu5−O17−C15 | -103.6 | -104.1 |
| O33− Cu5−O39−C34 | -130.2 | -128.0 |
| C19−C15−O17−Cu5 | -174.1 | -174.0 |
| Cu5−O21−C22−C25 | -174.1 | -174.0 |

## 4.2. MEP haritası

Bu bileşiğin MEP yüzeyleri YFT/LanL2DZ hesaplamaları sonucu elde edilen optimize geometri üzerinden çizdirilen MEP haritası Şekil 4.2' de verilmiştir. Tüm molekül için negatif bölgeler O33 ve O39 atomları üzerinde en fazla, O94 ve O62 atomları üzerinde biraz zayıf ve diğer oksijen atomları üzerinde ise çok zayıftır. Pozitif bölgeler ise, hidrojen atomları üzerinde yoğunlaşmıştır. MEP haritaları negatif pottansiyel bölgelerin elektronegatif oksijen atomları üzerinde olduğunu ve pozitif potansiyel bölgelerin hidrojen atomları civarında olduğunu göstermiştir.



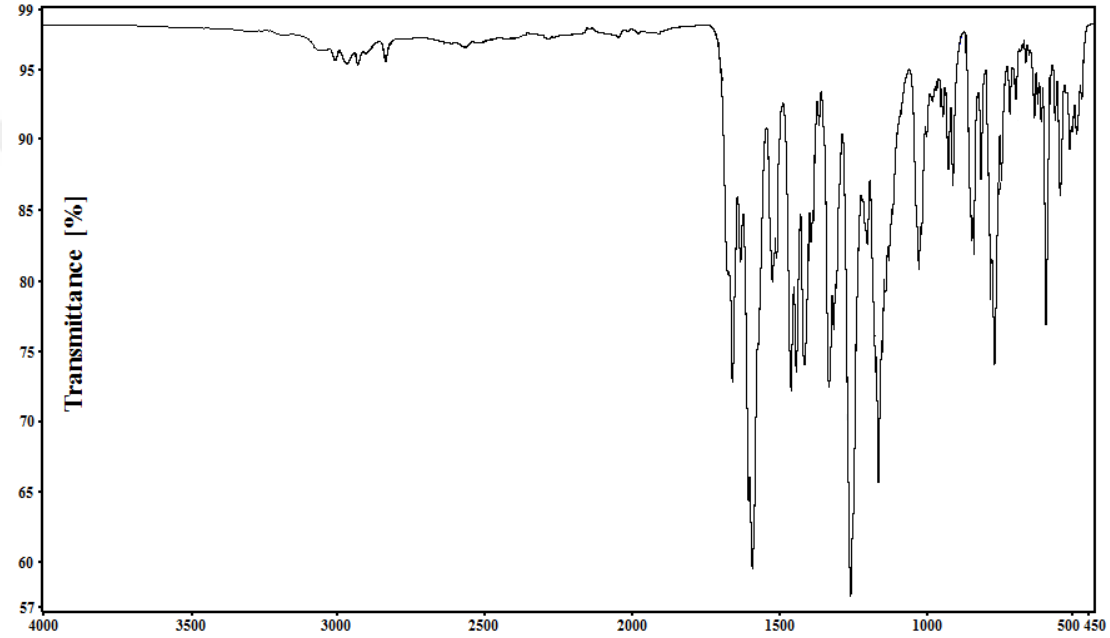

Şekil 4.2 Bakır (II) kompleksinin MEP haritası

## 4.3. FT-IR analizi

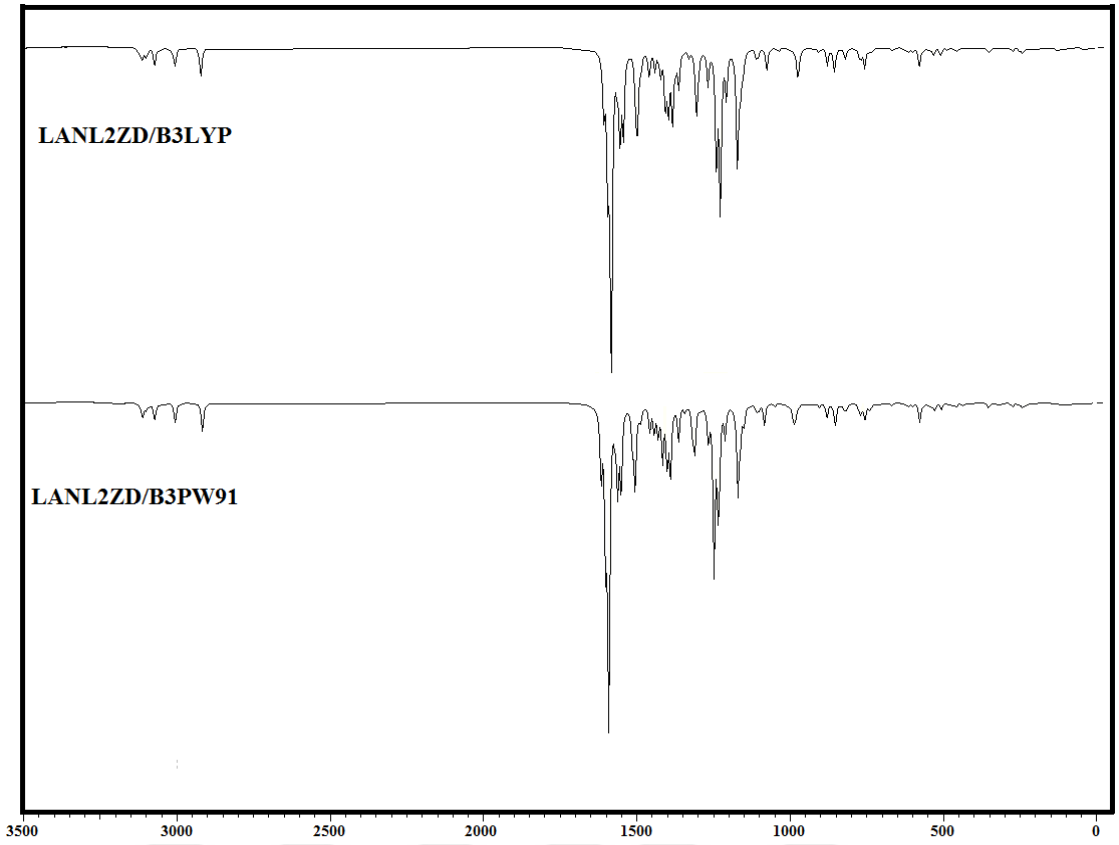
Bakır kompleksinin FT-IR spektrumunda 3040 $cm^{-1}$' de pirimidin halkasına ait (C—H), 2933 $cm^{-1}$' de aromatik halkasına ait (C—H), 2837 $cm^{-1}$'de metoksi gruplarına ait (C—H), 1659 $cm^{-1}$'de pirimidin halkasına ait (C=O), 1630 $cm^{-1}$'de

imin grubuna ait (C=N) ve 1330 $cm^{-1}$'de fenolik gruba ait (C—O) gerilme titreşim bantları görülmektedir (Şekil 4.3).

Bu spektrumda 512 $cm^{-1}$ de yalnız bir Cu—N gerilme ve 440 $cm^{-1}$ de bir Cu—O titreşim görülmüştür. Bu frekanslar literatürde farklı frekans değerinde gözlenmiştir. C—N ve Cu—O bağı için bakır (II) kompleksinin koordinasyonu etkili olmaktadır (Bardakçı ve ark., 2013).




(a)




(b)

Şekil 4.3. $C_{52}H_{40}CuN_6O_{10}$ligandı için a) deneysel ve b) teorik FT-IR spektrumu

Teorik FT-IR spektrum verilerini elde edebilmek için Gaussian 09 programı (Frisch ve ark., 2003) ile B3LYP ve B3PW91/LanL2DZ (Matthew ve ark., 2010) baz seti kullanılarak bileşiğin yeniden optimizasyonu yapılmış ve teorik veriler elde edilmiştir. Elde edilen frekanslar B3LYP/LanL2DZ için 0.961 ve B3PW91/LanL2DZ için 0.957 değeri kullanılarak ölçeklendirilmiştir (Ramirez ve ark., 2013; Johnson, 2011). Teorik olarak elde edilen veriler, deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.2.).

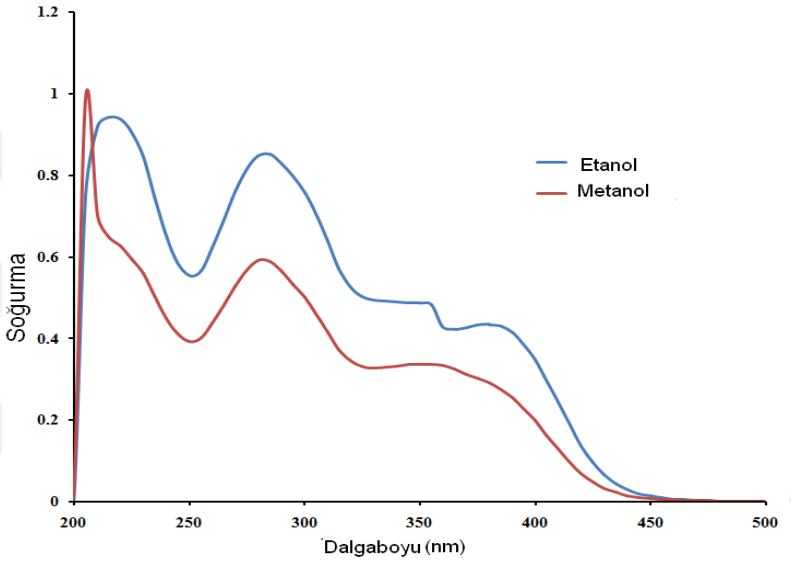
Çizelge 4.2: $C_{52}H_{40}CuN_6O_{10}$ ligandı için deneysel ve teorik FT-IR değerleri ($cm^{-1}$).

| **Frekanslar*** | **Deneysel ($cm^{-1}$)** | **Hesaplanan/ LanL2DZ** | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | **B3LYP** | **B3LYP(ölçekli)** | **B3PW91** | **B3PW91(ölçekli)** |
| υ(Cu—O) | 440 | 452,31 | 434,67 | 455,16 | 435,59 |
| $\omega(C—H)_{fenil}$ | 487 | 507,74 | 487,94 | 508,76 | 486,89 |
| $\omega(C—H)_{benzoil} + \omega(C—H)_{fenil}$ | - | 529,09 | 508,46 | 529,37 | 506,61 |
| υ(Cu—N) | 512 | 551,77 | 530,25 | 551,87 | 528,14 |
| $\upsilon(C—O)_{fenolik}$ | 561 | 589,70 | 566,70 | 590,35 | 564,96 |
| $\upsilon(C—C)_{aromatik}$ | 592 | 625,30 | 600,91 | 627,21 | 600,24 |
| $\upsilon(C—C)_{benzoil}$ | 632 | 652,17 | 626,74 | 652,85 | 624,78 |
| $\omega(C—H)_{benzoil}$(as) | 715 | 739,67 | 710,83 | 742,64 | 710,71 |
| $\omega(C—H)_{aromatik}$ | 743 | 774,88 | 744,66 | 778,90 | 745,41 |
| $\omega(C—H)_{aromatik}$ | - | 787,78 | 757,06 | 791,14 | 757,12 |
| $\upsilon(C—C)_{benzoil}+\omega(C—H)_{primidin}$ | 768 | 799,36 | 768,19 | 804,06 | 769,49 |
| $\omega(C—H)_{fenil}$ | 813 | 850,99 | 817,80 | 851,81 | 815,19 |
| $\omega(C—H)_{benzoil}$ | 838 | 857,22 | 823,79 | 861,71 | 824,66 |
| $\omega(C—H)_{fenil}$ | - | 888,11 | 853,47 | 889,14 | 850,91 |
| $\omega(C—H)_{benzoil}$ | - | 891,58 | 856,81 | 892,54 | 854,16 |
| $\upsilon(C—H)_{pirimidin}+ \upsilon(C—H)_{imin}$ | 909 | 943,33 | 906,54 | 946,73 | 906,02 |
| $\omega(C—H)_{imin}$ | 924 | 960,61 | 923,15 | 960,64 | 919,33 |
| $\omega(C—H)_{imin}+\omega(C—H)_{aromatik}$(as) | 942 | 979,63 | 941,43 | 979,41 | 937,30 |
| $\upsilon(CH_3)_{metoksi}$ | - | 1015,08 | 975,49 | 1025,20 | 981,12 |
| $\upsilon(C—H)_{fenil}$ | 1025 | 1046,46 | 1005,65 | 1056,21 | 1010,79 |
| υ(N—N) | - | 1119,05 | 1075,41 | 1132,71 | 1084,00 |
| $\alpha(C—H)_{benzoil}$ | 1163 | 1208,33 | 1161,20 | 1214,75 | 1162,51 |
| $\alpha(C—H)_{benzoil} + \alpha(C—H)_{fenil}$ | - | 1218,37 | 1170,85 | 1222,92 | 1170,33 |
| $\gamma(C—H)_{imin} + \gamma(C—H)_{aromatik}$ | 1200 | 1253,53 | 1204,64 | 1264,56 | 1210,18 |
| υ(C—O) | - | 1276,86 | 1227,06 | 1289,35 | 1233,91 |
| $\gamma(C—H)_{fenil}$ | - | 1277,48 | 1227,66 | 1289,37 | 1233,93 |
| $\gamma(C—H)_{fenil}+ \upsilon(C—C)_{benzoil}$ | - | 1280,33 | 1230,39 | 1291,95 | 1236,40 |
| υ(C—C) | - | 1289,66 | 1239,36 | 1304,39 | 1248,30 |
| $\gamma(C—H)_{pirimidin}$ | 1258 | 1318,34 | 1266,93 | 1323,75 | 1266,83 |
| $\gamma(C—H)_{fenil} + \upsilon(C=O)_{fenolik}$ | 1315 | 1355,97 | 1303,09 | 1368,95 | 1310,09 |
| $\upsilon(C=O)_{fenolik}$ | 1330 | 1361,79 | 1308,68 | 1377,78 | 1318,53 |
| $\upsilon(C=N)_{imin}$ | - | 1416,87 | 1361,61 | 1425,33 | 1364,04 |
| $\gamma(C—H)_{pirimidin}$ | 1392 | 1439,14 | 1383,01 | 1453,48 | 1390,98 |

* ν: Gerilme, s: Simetrik, γ: Açı bükülme, ω: Dalgalanma, α: Makaslama

## 4.3. UV-Vis analizi

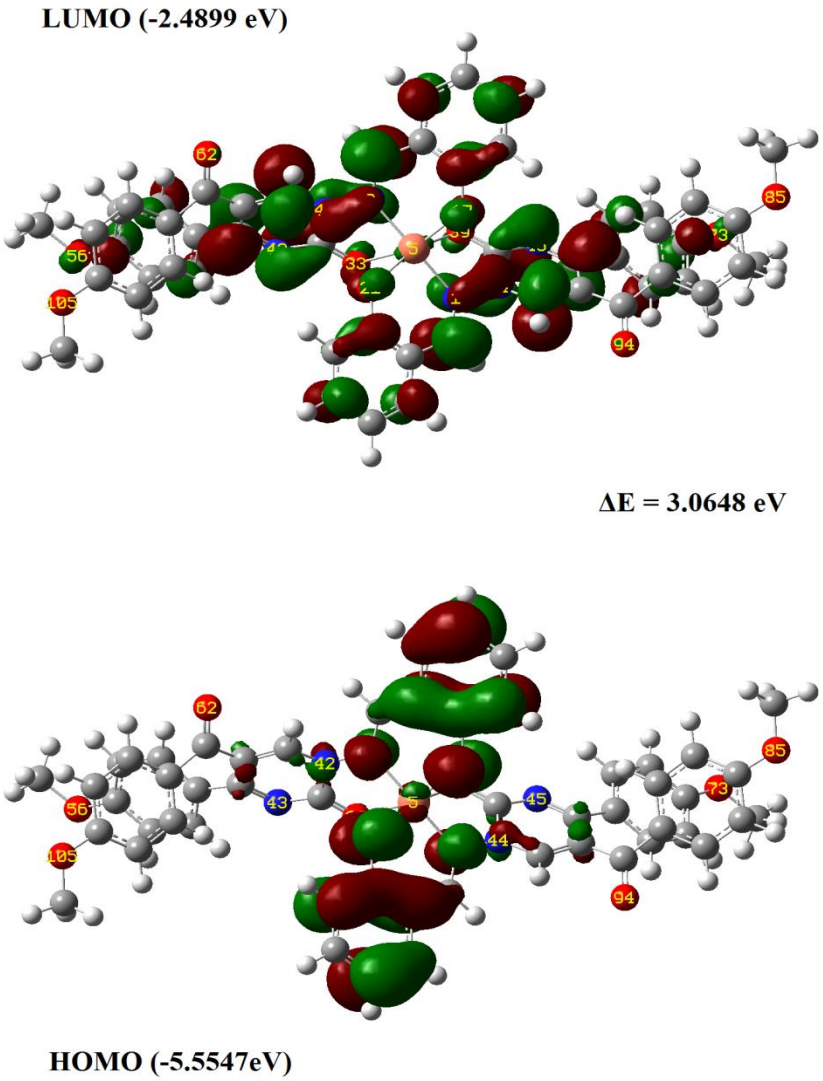
Gözlenen 365, 290, 270 nm'deki bantlar (Şekil 4.4) azometin ve fenil grupları ile pirimidin halkasına ait n-π* ve π-π* geçişlerine karşılık geldiği ve 290, 270 nm'deki geçişlerin π-π* geçişlerine, 365 nm'deki geçişin ise n-π* geçişine karşılık geldiği düşünülmektedir. Cu kompleksine ait beklenilen 400-600 nm'de d-d geçişlerin zayıf olduğundan gözlenemediği düşünülmektedir.




Şekil 4.4. $C_{52}H_{40}CuN_6O_{10}$ bileşiğinin UV spektrumu

## 4.4. HOMO ve LUMO enerji seviyeleri

Bakır kompleksinin moleküler orbital enerji diyagramları Şekil 4.5 te görülmektedir. Hesaplanan en düşük enerjili boş moleküler orbitalin (LUMO) ve en yüksek enerjili doluluk oranına sahip olan moleküler orbitalin (HOMO) enerji değerleri sırasıyla -2,4899 eV ve -5.5547 eV olarak elde edilmiştir. Bu iki durum arasındaki enerji farkı ise $\Delta E = 3.0648$ eV olarak hesaplanmıştır.




Şekil 4.5. $C_{52}H_{40}CuN_6O_{10}$ bileşiğinin Homo-Lumo enerji seviyeleri

Bileşiğin YFT metodu B3PW91/LanL2DZ baz seti kullanılarak hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri, enerji aralığı (ΔE), iyonizasyon potansiyeli (I), elektron ortaklığı (A), mutlak elektronegatiflik (χ) kimyasal sertlik (η), yumuşaklık (S), ve elektrofiliklik indeksi (ω) Çizelge 4.3 te verilmektedir.

Çizelge 4.3: Bileşiğin YFT metodu LanL2DZ baz seti kullanılarak hesaplanan toplam enerji (Hartree), dipol moment (Debye), frontier orbital enerjileri (eV), elektronegatiflik(eV), sertlik(eV), yumuşaklık ($eV^{-1}$) ve elektrofiliklik indeksi

| TD-DFT LanL2DZ | B3LYP | | | B3PW91 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Gaz fazı (ε=1) | Etanol (ε=24.3) | Metanol (ε=32.63) | Gaz fazı (ε=1) | Etanol (ε=24.3) | Metanol (ε=32.63) |
| $E_{toplam}$ | -3281.9839 | -3282.0435 | -3282.0446 | -3280.8414 | -3280.9009 | -3280.9020 |
| $E_{HOMO}$ | -5.5419 | -5.9417 | -5.9495 | -5.5909 | -6.0178 | -6.0263 |
| $E_{LUMO}$ | -2.4899 | -2.8159 | -2.8224 | -2.5525 | -2.8953 | -2.9021 |
| **ΔE** | 3.0520 | 3.1258 | 3.1271 | 3.0384 | 3.1225 | 3.1242 |
| **η** | 1.5260 | 1.5629 | 1.5636 | 1.5192 | 1.5613 | 1.5621 |
| ***S*** | 0.3277 | 0.3199 | 0.3198 | 0.3291 | 0.3202 | 0.3201 |
| **χ** | -4.0159 | -4.3788 | -4.3860 | -4.4566 | -4.4566 | -4.4642 |
| **μ** | 4.0159 | 4.3788 | 4.3860 | 4.4566 | 4.4566 | 4.4642 |
| **φ** | 5.2842 | 6.1341 | 6.1515 | 6.5368 | 6.3605 | 6.3789 |
| **Debye** | 0.4200 | 1.3462 | 1.3786 | 0.0918 | 0.6433 | 0.6711 |

## 4.4 Lineer Olmayan Optik Etkiler (NLO)

Kompeks bileşiğin dipol momenti, kutuplanabilirliği ve yüksek kutuplanabilirliği Gaussian 09 yazılımı kullanılarak YFT-B3LYP/LanL2DZ baz seti ile hesaplandı (Çizelge 4.4). Toplam moleküler dipol moment ve birinci mertebe yüksek kutuplanabilirlik sırasıyla 0.1652 Debye ve $3.095x10^{-29}$ esu, olarak belirlendi. Üre moleküler sistemlerin NLO özelliklerini belirlemek için kullanılan referans bir moleküldür. Bizim çalışmamızda kullandığımız kompleks bileşiğin sonuçlarını üre ile karşılaştırdığımızda bu bileşiğin üreden 52.28 kat daha büyük olduğu belirlendi (üre için, $\beta_{tot}$ $0.592x10^{-30}$ esu) (Ceylan ve ark., 2016; Ceylan ve ark., 2015).

Çizelge 4.4 Bakır kompleksinin dipole momenti (μ), kutuplanabilirlik (α) ve yüksek kutuplanabilirlik (β) bileşenleri

| | |
|---|---|
| $\mu_x$ = -0.0026 a.u. | $\beta_{xxx}$ = -8.550 a.u. |
| $\mu_y$ = -0.1652 a.u. | $\beta_{xxy}$ = -3142.171 a.u. |
| $\mu_z$ = 0.0012 a.u. | $\beta_{xyy}$ = 0.842 a.u. |
| $\mu_{tot}$ = 0.1652 Debye | $\beta_{yyy}$ = -1199.138 a.u. |
| $\alpha_{xx}$ = 1193.986 a.u. | $\beta_{xxz}$ = -3.888 a.u. |
| $\alpha_{xy}$ = -0.168 a.u. | $\beta_{xyz}$ = 949.724 a.u. |
| $\alpha_{yy}$ = 524.139 a.u. | $\beta_{yyz}$ = -3.135 a.u. |
| $\alpha_{xz}$ = 104.665 a.u. | $\beta_{xzz}$ = 1.459 a.u. |
| $\alpha_{yz}$ = -0.188 a.u. | $\beta_{yzz}$ = 766.292 a.u. |
| $\alpha_{zz}$ = 701.398 a.u. | $\beta_{zzz}$ = 3.338 a.u. |
| $\alpha_{tot}$ = 119.512 $Å^3$ | $\beta_{tot}$ = $3.095x10^{-29}$ esu |

## 4.5 Doğal bağ orbital (DBO) analizi

Bileşiğin kararlılık enerjileri, NBO doluluk oranları ve seçilmiş alfa ve beta spin orbitallerinin doğal elektronik konfigürasyonları B3LYP/LanL2DZ mertebesinde Fock matrisinin ikinci mertebe pertürbasyon analizi kullanılarak hesaplandı (Çizelge 4.5). Beta spin orbital elektronlarının maksimum kararalılık enerjileri alfa elektronlarınınkinden üç kat daha büyüktür. NBO analizleri beta orbitallerinin elektronik doluluk oranı alfa elektronlarınınkinden daha fazladır. Alfa ve beta elektronları için, (N1, N3, O17, O21, O33, O39, N42, N43, N44, N45, O56, O62, O73, O85, O94 and O105) atomları esasen farklı sp hibrit durumlarını benimser. Alfa spin için en önemli kararlı durum enerjileri LP(3) O39 → BD*(2) C34 — N45 (63,01 KJ/mol), BD*(2) C66 — C70 → BD*(2) C63 — C64 (117,45 KJ/mol), BD*(2) C66 — C70 → BD*(2) C65 — C68 (63,52 KJ/mol), BD*(2) C78 — C82→ BD*(2) C75 — C76 (115,02 KJ/mol), BD*(2) C78 — C82→ BD*(2) C77— C80 (67,49 KJ/mol), BD (2) C28 — N43→ LP*(1) C32 (41,75 KJ/mol), LP (3) O33→ BD*(2) C28 — N43 (62,99 KJ/mol) ve beta spin için LP (3) O21→ LP (1) C22 (57,46 KJ/mol), LP (2) N45 → BD (1) C38 — N44 (259,35 KJ/mol), LP (2) N45→ BD*(2) C34 — O39 (41,37 KJ/mol), BD*(2) C66 — C70 → BD*( 2) C63 — C64 (117,27 KJ/mol), BD*(2) C78 — C82 → BD*(2) C75 — C76 (114,99 KJ/mol), BD (1) O33 — N42→ LP*(1) C28 (192,07 KJ/mol), LP (1) C11→ BD*(2)

N3 — C 7 (80,32 KJ/mol), BD*(2) C49 — C53→ BD*(2) C46 — C47 (117,31 KJ/mol), BD*(2) C98 — C102→ BD*(2) C95 — C96 (115,03 KJ/mol).

Çizelge 4.5. N-Aminopirimidin Salisillaldiminato Bakır (II) kompleksinin NBO analizi

| BETA Verici NBO (i) | Tip | ED/e | Alıcı NBO (j) | Tip | ED/e | $E^{(2)}$(kcal/mol)[a] | $\varepsilon_i-\varepsilon_j$ (a.u.)[b] | Fij(a.u.)[c] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| BD (1) H2 - C6 | σ | 0,98391 | RY*( 2) N1 | σ* | 0,00219 | 0,33 | 1,91 | 0,032 |
| BD (1) C34 - N45 | σ | 0,98804 | RY*(1) O39 | σ* | 0,00158 | 0,51 | 1,86 | 0,039 |
| BD (1) C38 - N45 | σ | 0,98994 | BD*(1) C34 - O39 | σ* | 0,00974 | 1,56 | 1,36 | 0,058 |
| CR (1) O39 | σ | 0,99993 | BD*(1) C34 - N45 | σ* | 0,02771 | 0,37 | 19,34 | 0,109 |
| LP (3) O21 | n | 0,81722 | LP (1) C22 | π* | 0,43703 | 57,46 | 0,15 | 0,136 |
| LP (1) C22 | π | 0,43703 | BD*(2) C25 - C26 | π* | 0,12493 | 22,92 | 0,14 | 0,097 |
| LP (2) O39 | n | 0,9165 | BD*(1) C34 - N44 | π* | 0,80103 | 10,51 | 0,57 | 0,098 |
| LP (2) N45 | n | 0,62713 | BD (1) C38 - N44 | π* | 0,40981 | 259,35 | 0,05 | 0,145 |
| LP (2) N45 | n | 0,62713 | BD*(2) C34 - O39 | π* | 0,188 | 41,37 | 0,17 | 0,119 |
| LP (1) N45 | π | 0,94039 | BD*(1) C34 - N44 | π* | 0,80103 | 7,06 | 0,6 | 0,083 |
| LP (1) N45 | π | 0,94039 | BD*(1) C36 - C38 | π* | 0,02448 | 6,49 | 0,78 | 0,092 |
| LP (2) O73 | n | 0,9212 | BD*(2) C66 - C70 | π* | 0,19604 | 14,46 | 0,33 | 0,093 |
| LP (2) O85 | π | 0,91968 | BD*(1) C90 - H92 | π* | 0,00753 | 2,23 | 0,75 | 0,054 |
| BD*(2) C66 - C70 | π | 0,19604 | BD*(2) C63 - C64 | π* | 0,19199 | 117,27 | 0,01 | 0,082 |
| BD*(2) C66 - C70 | π | 0,19604 | BD*(2) C65 - C68 | π* | 0,13428 | 63,48 | 0,02 | 0,081 |
| BD*(2) C74 - O94 | π | 0,11066 | BD*(2) C75 - C76 | π* | 0,19141 | 21,14 | 0,04 | 0,071 |
| BD*(2) C78 - C82 | π | 0,19456 | BD*(2) C75 - C76 | π* | 0,19141 | 114,99 | 0,01 | 0,082 |
| BD*(2) C78 - C82 | π | 0,19456 | BD*(2) C77 - C80 | π* | 0,13255 | 67,49 | 0,02 | 0,081 |
| BD (1) O21 - C22 | σ | 0,99423 | RY*(3) N3 | σ* | 0,00137 | 0,14 | 2,05 | 0,021 |
| LP (1) N1 | n | 0,84677 | LP*(6)Cu5 | d | 0,13108 | 17,98 | 0,63 | 0,136 |
| LP (2) O21 | n | 0,87469 | LP*(6)Cu5 | d | 0,13108 | 13,1 | 0,59 | 0,111 |
| BD (1) H4 - C7 | σ | 0,98392 | RY*(2) N3 | σ* | 0,00219 | 0,33 | 1,91 | 0,032 |
| BD (1) O33 - N42 | n | 0,64618 | LP*(1) C28 | π* | 0,42778 | 192,07 | 0,11 | 0,194 |
| BD (1) O33 - N42 | π | 0,64618 | BD*(2) C29 - C30 | π* | 0,13745 | 9,3 | 0,26 | 0,07 |
| CR (1) O33 | σ | 0,99993 | BD*(1) C28 - N43 | σ* | 0,02782 | 0,37 | 19,34 | 0,109 |
| LP (1) C11 | π | 0,55846 | BD*(2) N3 - C7 | π* | 0,17502 | 80,32 | 0,08 | 0,117 |
| LP (1) C11 | π | 0,55846 | BD*(2) C9 - C14 | π* | 0,1361 | 30,88 | 0,15 | 0,103 |
| LP*(1) C15 | π | 0,43703 | BD*(2) C18 - C19 | π* | 0,12492 | 22,92 | 0,14 | 0,097 |
| LP (3) O17 | n | 0,81726 | LP*(1) C15 | π* | 0,43703 | 57,45 | 0,15 | 0,136 |
| LP (2) O33 | π | 0,91646 | BD*(1) C28 - N42 | π* | 0,06529 | 10,47 | 0,57 | 0,098 |
| LP (1) N43 | σ | 0,94031 | BD*(1) C28 - O33 | σ* | 0,00977 | 1,4 | 0,83 | 0,044 |
| BD*(2) C49 - C53 | π | 0,19604 | BD*(2) C46 - C47 | π* | 0,192 | 117,31 | 0,01 | 0,082 |
| BD*(2) C61 - O62 | π | 0,11066 | BD*(2) C95 - C96 | π* | 0,19142 | 21,14 | 0,04 | 0,071 |
| BD*(2) C98 - C102 | π | 0,19455 | BD*(2) C95 - C96 | π* | 0,19142 | 115,03 | 0,01 | 0,082 |
| BD*( 2) C 98 - C102 | π | 0,19455 | BD*(2) C97 - C100 | π* | 0,13255 | 67,49 | 0,02 | 0,081 |
| BD (1) C15 - O17 | σ | 0,99423 | LP*(6) Cu5 | σ* | 0,13108 | 0,43 | 1,11 | 0,029 |
| BD (1) C28 - N43 | σ | 0,98817 | LP*(7) Cu5 | σ* | 0,07903 | 0,25 | 1,08 | 0,022 |
| BD*(1) O33 - N42 | σ | 0,87892 | LP*(7) Cu5 | σ* | 0,07903 | 0,3 | 0,55 | 0,016 |
| LP*(6) Cu5 | d | 0,13108 | RY*(9) Cu5 | d | 0,00005 | 3,84 | 2,24 | 0,323 |

| ALPHA Verici NBO (i) | Tip | ED/e | Alıcı NBO (j) | Tip | ED/e | $E^{(2)}$(kcal/mol)[a] | $\varepsilon_i-\varepsilon_j$ (a.u.)[b] | Fij(a.u.)[c] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| BD (1) H2 - C6 | σ | 0,98721 | RY*(2) N1 | σ* | 0,00251 | 0,26 | 1,98 | 0,029 |
| BD (1) C35 - H37 | σ | 0,98563 | RY*(2) N44 | σ* | 0,00193 | 0,39 | 1,49 | 0,031 |
| BD (2) C63 - C64 | π | 0,82109 | LP*(1) C38 | π* | 0,43705 | 21,63 | 0,12 | 0,075 |
| BD (2) C65 - C68 | π | 0,84423 | BD*(2) C66 - C70 | π* | 0,19606 | 12,27 | 0,27 | 0,074 |
| BD (2) C75 - C76 | π | 0,81877 | BD*(2) C74 - O94 | π* | 0,11071 | 12,27 | 0,24 | 0,071 |
| BD (2) C75 - C76 | π | 0,81877 | BD*(2) C77 - C80 | π* | 0,13255 | 10,62 | 0,29 | 0,071 |
| BD (1) C86 - H87 | σ | 0,99721 | RY*(1) O73 | σ* | 0,00179 | 0,35 | 1,38 | 0,028 |
| LP (2) N1 | n | 0,72233 | BD*(2) C6 - C13 | π* | 0,20962 | 35,05 | 0,26 | 0,125 |
| LP (3) O21 | n | 0,82999 | BD*(2) C22 - C25 | π* | 0,20711 | 28,43 | 0,28 | 0,115 |
| LP*(1) C38 | π | 0,43705 | BD*(2) C34 - N45 | π* | 0,26502 | 36,26 | 0,1 | 0,09 |
| LP*(1) C38 | π | 0,43705 | BD*(2) C35 - C36 | π* | 0,14125 | 22 | 0,13 | 0,089 |
| LP*(1) C38 | π | 0,43705 | BD*(2) C63 - C64 | π* | 0,19197 | 15,18 | 0,16 | 0,079 |
| LP (3) O39 | n | 0,75192 | BD*(2) C34 - N45 | π* | 0,26502 | 63,01 | 0,21 | 0,146 |
| LP (2) O73 | n | 0,92132 | BD*(2) C66 - C70 | π* | 0,19606 | 14,45 | 0,33 | 0,093 |
| BD*(2) C66 - C70 | π | 0,19606 | BD*(2) C63 - C64 | π* | 0,19197 | 117,45 | 0,01 | 0,082 |
| BD*(2) C66 - C70 | π | 0,19606 | BD*(2) C65 - C68 | π* | 0,13444 | 63,52 | 0,02 | 0,081 |
| BD*(2) C78 - C82 | π | 0,19455 | BD*(2) C75 - C76 | π* | 0,19142 | 115,02 | 0,01 | 0,082 |
| BD*(2) C78 - C82 | π | 0,19455 | BD*(2) C77 - C80 | π* | 0,13255 | 67,49 | 0,02 | 0,081 |
| BD (1) O21 - C22 | σ | 0,99543 | RY*(2) Cu5 | σ* | 0,001 | 0,05 | 3,41 | 0,016 |
| BD (1) C34 - O39 | σ | 0,99474 | LP*(6) Cu5 | σ* | 0,12706 | 0,17 | 1,2 | 0,019 |
| BD (1) C34 - N44 | σ | 0,99024 | LP*(6) Cu5 | σ* | 0,12706 | 0,17 | 0,98 | 0,017 |
| LP (1) N1 | n | 0,92013 | LP*(6) Cu5 | d | 0,12706 | 17,79 | 0,64 | 0,138 |
| LP (2) O21 | n | 0,93235 | LP*(6) Cu5 | d | 0,12706 | 12,43 | 0,76 | 0,127 |
| BD (2) C15 - C19 | π | 0,74703 | LP*(1) C18 | π* | 0,4752 | 43,4 | 0,13 | 0,106 |
| BD (2) C28 - N43 | π | 0,79045 | LP*(1) C32 | π* | 0,43704 | 41,75 | 0,17 | 0,122 |
| BD (1) C29 - H31 | σ | 0,98563 | RY*(2) N42 | σ* | 0,00193 | 0,39 | 1,49 | 0,031 |
| CR (1) O33 | σ | 0,99993 | BD*(1) C28 - N43 | σ* | 0,0278 | 0,37 | 19,34 | 0,109 |
| LP (1) N3 | π | 0,92014 | BD*(1) H4 - C7 | π* | 0,01235 | 3,14 | 0,89 | 0,069 |
| LP (2) N3 | n | 0,72229 | BD*(2) C7 - C11 | π* | 0,20963 | 35,06 | 0,26 | 0,125 |
| LP (3) O33 | n | 0,75198 | BD*(2) C28 - N43 | π* | 0,26499 | 62,99 | 0,21 | 0,146 |
| LP (1) N42 | n | 0,77571 | BD*(2) C28 - N43 | π* | 0,26499 | 18,13 | 0,27 | 0,09 |
| LP (2) O56 | π | 0,92131 | BD*(1) C57 - H60 | π* | 0,00766 | 2,26 | 0,75 | 0,054 |
| BD*(2) C7 - C11 | π | 0,20963 | BD*(2) C15 - C19 | π* | 0,2071 | 47,1 | 0,03 | 0,07 |
| BD*(2) C28 - N43 | σ | 0,26499 | RY*(2) O33 | σ* | 0,00095 | 0,58 | 0,96 | 0,058 |
| BD (1) C28 - O33 | σ | 0,99473 | LP*(9) Cu5 | σ* | 0,06473 | 0,99 | 1,19 | 0,045 |
| BD (1) C28 - N42 | σ | 0,99024 | LP*(6) Cu5 | σ* | 0,12706 | 0,17 | 0,98 | 0,017 |
| LP (1) N3 | n | 0,92014 | LP*(6) Cu5 | d | 0,12706 | 17,79 | 0,64 | 0,138 |
| LP (2) O17 | n | 0,93235 | LP*(6) Cu5 | d | 0,12706 | 12,43 | 0,76 | 0,127 |
| CR (3) Cu5 | d | 0,99973 | LP*(9) Cu5 | d | 0,06473 | 0,32 | 3,04 | 0,04 |

$E_D$ elektron yoğunluğu.

[a] *E*(2) çok eşli etkileşmelerin enerjisi.

[b] Alıcı ve verici i ve j NBO orbitalleri arasındaki enerji farkı

[c] *F(i, j),* i ve j NBO orbitalleri arasındaki Fock matris elemanı.

# 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, $C_{52}H_{40}CuN_6O_{10}$ kimyasal formülü ile verilen N-amino pirimidin salisil aldiminato bakır (II) kompleks bileşiğinin moleküler geometrisi, bağ uzunluk, açı ve torsiyon açı parametreleri Gaussian 09 yazılımı kullanılarak hesaplanmış ve yapı DFT/B3LYP ve B3PW91 yöntemi ile LanL2DZ baz setleri kullanılarak optimize edilmiştir. Bu iki baz seti kendi aralarında karşılaştırılmış ve uyumluluk parametreleri tespit edilmiştir. FT-IR spektrumu teorik olarak Gaussian 09 programında hesaplanmış ve deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Bakır kompleksinin FT—IR spektrumunda 3040 $cm^{-1}$'de pirimidin halkasına ait (C—H), 2933 $cm^{-1}$'de aromatik halkasına ait (C—H), 2837 $cm^{-1}$'de metoksi gruplarına ait (C—H), 1659 $cm^{-1}$'de pirimidin halkasına ait (C=O), 1630 $cm^{-1}$' de imin grubuna ait (C=N) ve 1330 $cm^{-1}$'de fenolik gruba ait (C—O) gerilme titreşim bantları görülmüştür. Bu spektrumda 512 $cm^{-1}$ de yalnız bir Cu—N gerilme ve 440 $cm^{-1}$ de bir Cu—O titreşim görülmüştür. UV—Vis incelemeleri sonucu Bakır kompleksinin spektrumunda n-π* ve π-π* geçişlerine rastlanmıştır. Bakır kompleksine ait beklenilen 400-600 nm'de d-d geçişlerin zayıf olduğundan gözlenemediği düşünülmektedir.

LUMO ve HOMO enerjileri sırasıyla -2,49 eV ve -5.56 eV olarak elde edilmiştir. MEP yüzeyleri tüm molekül için negatif bölgelerin O33 ve O39 atomları üzerinde en fazla, O94 ve O62 atomları üzerinde biraz zayıf ve diğer atomlar üzerinde çok zayıf olduğu ve pozitif bölgelerin hidrojen atomları üzerinde yoğunlaştığı bulunmuştur. NLO analizleri bu molekülün üreninkinden 52.28 kat daha büyük superpolarizeye sahip olduğunu göstermiştir. NBO analizleri beta elektronlarının elektronik boşluklarının alfa elektronlarınınkinden daha yüksek olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Bu çalışmanın devamı olabilecek sonraki çalışmalarda bileşiklerin tek kristalleri elde edilebilir, molekül yapıları belirlenerek bileşiğe ait detaylı bilgiler elde edilebilir.

## KAYNAKLAR


AKYÜZ, S., Yoğunluk fonksiyon teorisi yardımı ile 5-[2-(trifluoromethyl) phenyl] furfural molekülünün FT-IR, FT-Raman, UV ve NMR hesaplamalarının deneysel ve teorik çalışmaları,Yüksek Lisans Tezi, Kırşehir 2015.

ALPASLAN, G., 2012. naftalin türevi schıff bazı bileşiklerinin sentezlenmesi, kristal yapılarının x-ışını kırınımı ile belirlenmesi ve teorik hesaplamalar, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Doktora Tezi.

AYDINLI ESEN, A., Bazı Schıff Bazlarının Antimikrobiyal Aktiviteleri, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.

AZZA, A.A. Abu-Hussen, Synthesis and spectroscopic studies on ternarybis-Schiff-Basecomplexes havingoxygenand/ornitrogendonors. J.Coord. Chem. 59 (2006) 157-176.

BARAN, T., 2009; Heterosiklik ve amino grup asit türevi iki yeni schiff bazı ligandı ve geçiş metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, Rize Üniversitesi, yüksek lisans tezi

BARDAKÇI, T., KUMRU, M., GÜNER, S., Journal of Molecular Structure 1054–1055, (2013), 76– 82.

BECKE, A.D., "Density-functional thermochemistry. iii. the role of exactexchange", J. Chem. Phys.,98(7):5648–5652, 1993.

BOUTALEB-CHARKİ, S., MARİN, C., MALDONADO, C. R., ROSALES, M. J., URBANO, J., GUİTİERREZ-SANCHEZ, R., QUİROS, M., SALAS, J., SANCHEZ-MORENO, M., Manuel, Copper (II) Complexes of [1,2,4]Triazolo [1,5-a]PyrimidineDerivatives as Potential Anti-ParasiticAgents, Drug Metabolism Letters, Volume 3, Number 1, January 2009, pp.35-44(10).

BOYBAY, M. ve ARSLAN, M., 2010. Anorganik kimya laboratuvar uygulamaları, Fırat Üniversitesi.

BUDZISZ, E., LORENZ, I-P., MAYER, P., PANETH, P., Szatkowski, L., Krajewska, U., Rozalski, M., and Miernicka M.,Synthesis, crystalstructure, theoretical calculation and cytotoxic effect of newPt(II), Pd(II) and Cu(II) complexes with pyridine-pyrazoles derivatives, New J. Chem., 2008, 32, 2238–2244.

BURKE, K. andfriends, 2007. The ABC of DFT, Department of Chemistry, University of California, Irvine, CA 92697.

CEYLAN, Ü., HACIYUSUFOĞLU, M.E., YALÇIN, Ş.P., SÖNMEZ, M., AYGÜN, M., J. Mol. Struct.1109 (2016) 209-219.

CEYLAN, Ü., HACIYUSUFOGLU, M.E., SÖNMEZ, M., YALÇIN, Ş.P., ÖZDEMIR, N. Spectrochim. Acta Part A 141 (2015) 307–315.

CHANG, Y.T., GRAY, N.S., ROSANİA, G.R., SUTHERLİN, D.P., KWON, S., NORMAN, T.C., SAROHİA, R., LEOST, M., MEİJER, L., SCHULTZ, P.G., Chemistry and Biology 6, Synthesis and application of functionallydiverse 2,6,9-tri substituted pürine libraries as CDK inhibitors. (1999) 361–375.

DEDE, B., KARİPCİN, F., SDU Journal of Science (E-Journal), 2008, 3(1), 42-50

DENNINGTON II, R., KEITH, T., MILLAM, J., Gaussview, Version 4.1.2, Semichem, Inc. Shawnee Mission, KS (2007)

EMİROĞLU, Ç., 4-Metoksifenol Grubu İçeren Bazı Schiff Bazı Bileşiklerinin Kristal Yapı ve Moleküler Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi, 2014.

FRISCH, M.J., TRUCKS, G.W., SCHLEGEL, H.B., SCUSERİA, G.E., ROBB, M.A., CHEESEMAN, J.R., MONTGOMERY, Jr. J.A., VREVEN, T., KUDİN, K.N., BURANT, J.C., MİLLAM, J.M., IYENGAR, S.S., TOMASİ, J., BARONE, V., MENNUCCİ, B., COSSİ, M., SCALMANİ, G., REGA, N., PETERSSON, G.A., NAKATSUJİ, H., HADA, M., EHARA, M., TOYOTA, K., FUKUDA, R., HASEGAWA, J., ISHİDA, M., NAKAJİMA, T., HONDA, Y., KİTAO, O., NAKAİ, H., KLENE, M., Lİ, X., KNOX, J.E., HRATCHİAN, H.P., CROSS, J.B., ADAMO, C., JARAMİLLO, J., GOMPERTS, R., STRATMANN, R.E., YAZYEV, O., AUSTİN, A.J., CAMMİ, R., POMELLİ, C., OCHTERSKİ, J.W., AYALA, P.Y., MOROKUMA, K., VOTH, G.A., SALVADOR, P., DANNENBERG, J.J., ZAKRZEWSKİ, V.G., DAPPRİCH, S., DANİELS, A.D., STRAİN, M.C., FARKAS, O., MALİCK, D.K., RABUCK, A.D., RAGHAVACHARİ, K., FORESMAN, J.B., ORTİZ, J.V., CUİ, Q., BABOUL, A.G., CLİFFORD, S., CİOSLOWSKİ, J., STEFANOV, B.B., LİU, G., LİASHENKO, A., PİSKORZ, P., KOMAROMİ, I., MARTİN, R.L., FOX, D.J., KEİTH, T., AL- LAHAM, M.A., PENG, C.Y., NANAYAKKARA, A., CHALLACOMBE, M., GİLL, P.M.W., JOHNSON, B., CHEN, W., WONG, M.W., GONZALEZ, C., POPLE, J.A., GAUSSIAN 03, Revision B,05, Gaussian, Inc,, Pittsburgh, PA (2003).GARCIA-RASO, A., FIOL J. J., , LÓPEZ-ZAFRA, A., TASADA, A., MATA I , ESPINOSA, E., MOLINS, E., İkili bakır (II) arasındaki etkileşimin farklı yolları-Schiff bazlar (Cu-N-salicylideneserinato) ve pirimidin türevleri, Polyhedron, Volume 25, Issue 11, 31 July 2006, Pages 2295–2302.

GÜLCAN, M., SÖNMEZ, M., BERBER, İ., 2012. Synthesis, characterization, and antimicrobialactivity of Anewpyrimidine Schiffbase and its Cu(II), Ni(II), Co(II), Pt(II), and Pd(II) complexes, Turk J Chem 36, 189 – 200. doi:10.3906/kim-1104-2.

HAY, P. J.;Wadt, W. R. J., 1985. ChemPhys, 82, 299.

HACIYUSUFOĞLU, M.E., 2015. Yeni Tridentat Sübstitüe Primidin Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik Karakterizasyonu, Termal, Antimikrobiyal ve Elektrokimyasal İncelenmesi, Gaziantep Üniversitesi, Gaziantep.

JENSEN, M. H., 2013. Computational Physics, LectureNotes, p. 499.

JOHNSON, R.D.I. (ED.), 2011, vol, NIST Standard Reference Database Number 101, NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, Release 15b, August 2011, <http://cccbd.nist.gov/ed>.

KARAHAN, A., YARDAN, A., YAHSİ, Y., KARA, H., KURTARAN, R., SDU Journal of Science (E-Journal), 2013, 8 (2): 163-174.

KAYA, M. F., 2013. Bazı Pirolidin türevlerinin titreşim spektroskopisi ile deneysel ve teorik olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi.

KUMAR, S.,Dhar, D. N., Saxena P. N., Journal of Scientific, industrial research, Applications of metal complexes of Schiffbases-A reviewVol 68, 181-187, 2009.

LEE, C., YANG, W., PARR, R.G., Phys. Rev. B, Development of the Colle-Salvetticorrelation-energy formula into a functional of the electron density 37 (1988), p. 785

MANGAMAMBAT., GANORKAR, M.C. , and SWARNABALA, G. , International Journal of Inorganic Chemistry, Volume 2014 (2014)

MASOUD, M. S., KHALİL, E. A., RAMADAN, A. M., 2007. Thermalproperties of someCoII, NiII and CuII complexes of new substituted pyrimidine compounds, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 78, Issue 1, Pages 14–23.

MATTHEW, A. Addicoat, Gregory F. Metha,Tak W. Kee, 2010. Density functional theory investigation of Cu(I)- and Cu(II)-curcumin complexes, journal of computational chemistry, DOI 10.1002/jcc.21631.

MEENAKSHI, R., Mol. Simulat. 36 (6) (2010) 425.

MLADENOVA, R., IGNATOVA, M., MANOLOVA, N., PETROVA, T., RASHKOV, I., Eur. Polym. J. 38 Preparation, characterization and biological activity of Schiff base compounds derived from 8-hydroxyquinoline-2-carboxaldehyde andJeffamines ED® (2002) 989-1000.

MURRAY, J.S., SEN, K., Molecular Electrostatic Potentials Concepts and Applications. Elsevier, 665. Amsterdam, 1996.

ÖZDEMIR, N., EREN, B., DINÇER, M., BEKDEMIR, Y., Int. J. Quant. Chem. 111 (2011) 3112-3124.

ÖZDEN, S., ERTAN, R., AKI-ŞENER, E., YALÇIN, İ., NEBİOĞLU, D., BÜYÜKBİNGÖL, E., GÖKER, H., Prof. Dr. YILDIZ, İ., Prof. Dr. ALTUNTAŞ-DİNLENÇ, T. G., Doç. Dr. TUNÇBİLEK, M., Doç. Dr.AYHAN-KILCIGİL, G., Doç. Dr. ÖLGEN, S., Doç. Dr. SÜZEN, S., Doç. Dr. TEMİZ-ARPACI, Ö.,Doç. Dr. KUŞ, C., Doç. Dr. BOZDAĞ-DÜNDAR, O. Dr. TEKİNER-GÜLBAŞ, B., Dr. ATEŞ-ALAGÖZ, Z., Farmasötik Kimya Pratikleri, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi,
2004.

PANDEYA, S.N.,Sriram D., Nath G., Declereq E., Eur. J. Pharmacol. Synthesis, ntibacterial,antifungal and anti-HIV activities of Schiff and Mannich bases derived fromisatin derivatives and N-[4-(4′-chlorophenyl) thiazol-2-yl] thiosemicarbazide V 9 (1999) 25-31.

PRAKASH, ANANT, and ADHİKARİ D., "Application of Schiff bases and their metal complexes-A Review." International Journal of ChemTechResearch3.4 (2011): 1891-1896.

QIANG LiangQianWangShu-FeiXuYu-Xi Sun, 2008. StructChem, Experimental and theoretical studies on bis[μ-2-methoxy-N′-(2-oxidobenzoyl)benzohydrazidato(3-)]dipyridinetricopper(II) 19:279–284

RAMAN, N., KULANDAISAMY, A. and JEYASUBRAMANIAN, K. 2002. Synthesis, structural characterization, redox and antimicrobial studis of Schiff base copper(II), nickel(II), cobalt(II), manganase(II), zinc(II) and oxovanadium(II) complexes derived from benziland 2-aminobenzyl alcohol. Polish J. Chem., 76, 1085-1094.

RAMAN, N., MUTHURAJ, V., RAVİCHANDRAN, S. and KULANDAİSAMY, A. 2003. Synthesis, Characterisation and electrochemical behaviour of Cu(II), Co(II), Ni(II) andZn(II) complexes derived froma cetylacetoneand p-anisidine and their antimicrobial activity. Proc. IndianAcad. Sci(Chem. Sci.), 115(3),161-167.

RAMAN, N. and RAVICHANDRAN, S. 2005. New neutral Schiff base and its metal complexes derived from mannich base, N-(1-Morpholinobenzyl) acetamide. Polish J. Chem., 79, 1107-1114.

RAMAN, N. and THANGARAJA, C. 2005. Synthesis, structural characterization, Cyclicvoltammetric and antibacterial studies of tetraaza 13-membered macrocycliccopper(II), nickel(II), cobalt(II) andzinc(II) complexes derived from the Schiff base 3-salicylidene -2,4-di (imino-4'-antipyrinyl) pentaneand o-phenylenediamine. Polish J. Chem., 79, 1123-1134.

RAMIREZ, J.A.A., LARADE, M.C., LLOY, S.M., CROSS, E.D., MCLELLAN, B.M., MARTELL, J.M., MCDONALD, R., BIERENSTIEL, M. ,J. Mol. Struct. 1034 (2013) 29-37.

SOYALP, F., 2006. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile Bazı Bileşiklerin Elektronik Yapılarının ve Titreşim Özelliklerinin Teorik olarak incelenmesi, Doktora Tezi.

SÖNMEZ, M., ÇELEBİ, M., LEVENT, A., BERBER, I., ŞENTURK, Z., J. A newpyrimidine-derivedligand, N-pyrimidineoxalamicacidandits Cu(II), Co(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) and Pd(II) complexes: synthesis, characterization, electrochemical properties and biological activity , J. Coord. Chem. , 63 (5) : 848-860 , 2010

SÖNMEZ, M., LEVENT, A., ŞEKERCİ, M., Synthesis and Characterization of Cu(II), Co(II), Ni(II), andZn(II) Complexes of a Schiff Base Derivedfrom 1-Amino- 5-benzoyl- 4-phenyl-1H-pyrimidine- 2-one and 3-Hydroxysalicylaldehyde, Synthesis and Reactivity in Inorganicand Metal-OrganicChemistry, Volume 33, Issue 10, 2003.

STEPHENS, P.J., DEVLİN, F.J., CHABALOWSKİ, C.F., FRİSCH, M.J., 1994. Ab initiocalculation of Vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. Journal of Physical Chemistry, 98(45) 11623-11627.

STUART, B.,Infrared Spectroscopy, Theory and Application, wiley, page 6, 2004.

TAYLOR, J. R. & ZAFARİTOS, C. (1996). Fizik ve mühendislikte modern fizik (Çevi.: Bekir Karaoğlu), İstanbul: ARTe-Güven Yayını.

TURSUN, M., 2015 Heptilamin Molekülünün Titreşim Spektroskopisi ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile Yapısal Analizi, Dumlupınar Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi.

WANG, P., HONG Z., XIE Z., TONG S., WONG O., LEE C. S., WONG N., HUNG L., and LEE S., Chem. Commun. A bis-salicylaldiminato Schiff base and its zinc complex as new highly fluorescentreddopants forhigh performance organic electroluminescence devices , 2003, 1664-1665.

Web1---http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF8DF7C92FCA5B4D05E6FBFC11A78C4694, 24.03.2016.

Web2---http://www.bayar.edu.tr/besergil/IR_3_uygulamalar.pdf, 24.03.2016

Web3---http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_dft.htm, 25.04.2016

Web4-http://www.acikders.org.tr/file.php/8/LectureNotes/B30.pdf, 23.06.2016

YAMAN T., 2011. Biyolojide önemli bazı donör moleküllerin yapı ve titreşim parametrelerinin dft metodu ile belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

# Synthesize, EPR Studies and Molecular Calculations of N-Aminopyrimidine Salicylaldiminato Copper (II) Complex

Şerife Pınar Yalçın[1], Mehmet Sönmez[2], Ümit Ceylan[3], Mehmet Emin Hacıyusufoğlu[4] and Hatice Karavelioğlu[5]

[1,5] *Harran University, Turkey*
[2] *Gaziantep University, Turkey*
[3] *Ondokuz Mayıs University, Turkey*
[4] *Duzce University, Turkey*

[1] *serifeyalcin@harran.edu.tr*

Due to antimalarial, antibacterial, antitumor, antiviral activities, Pyrimidine derived Schiff base ligands and their complexes used have been extensively investigated in recent years biological activities [1, 2]. The structure of the title compound, $C_{52}H_{40}CuN_6O_{10}$, was characterized by EPR methods. The molecular geometry was calculated and HOMO-LUMO orbital energies, IR and NMR spectrum calculations were performed by using Gaussian 03 software and structure was optimized by using DFT-HF/B3LYP method with the 6-31G (d) basis sets in ground state. IR and NMR calculation was compared with experimentally measured data.

[1] Chang, Y.T., Gray, N.S., Rosania, G.R., Sutherlin, D.P., Kwon, S., Norman, T.C., Sarohia, R., Leost, M., Meijer, L., Schultz, P.G., Chemistry and Biology 6 (1999) 361–375.
[2] Sönmez, M., Çelebi, M., Levent, A., Berber, I., Şenturk, Z., J. Coord. Chem. 63 (2010) 848-860.