İndasen Tabanlı Yeni Fluoroforların Çok Referanslı (MCSCF) Metotlarla Kuantum Kimyasal Tasarımı

Program Kodu: 1001

Proje No: 114Z790

Proje Yürütücüsü:

Doç. Dr. Yavuz DEDE

Bursiyerler:

Meltem ALKIŞ

Damla PEKYILMAZ

MAYIS 2017

ANKARA

ÖNSÖZ

BODIPY, kimyasal modifikasyon kolaylığı, ısıl ve foto kararlılığa sahip olması ve yüksek flüoresans kuantum verimi gibi üstün fotofiziksel özellikleri nedeniyle sensör, güneş pili, fotodinamik terapi gibi pek çok farklı alanda dikkat çekmektedir. BODIPY'nin fotofiziksel özelliklerine ilişkin geometrik parametreler kuramsal olarak tarafımızdan incelenmiş ve literatüre kazandırılmıştır. Öte yandan, "iyi" bir fluoroforun sahip olması gereken enerjitik, yapısal ve elektronik özellikler ile elektronik hallerin benzerliği/farklılığı literatürde derinlemesine tartışılmamıştır.

114Z790 nolu *''İndasen Tabanlı Yeni Fluoroforların Çok Referanslı (MCSCF) Metotlarla Kuantum Kimyasal Tasarımı''* isimli TÜBİTAK projemiz literatürdeki bu eksiklikten yola çıkılarak hazırlanmıştır. Yüksek kuantum verimine sahip BODIPY, BF_2 – dipirin kompleksi olarak ele alınarak, dipirin tabanlı çeşitli metal kompleksleri ile taklit edilmeye çalışılmıştır. Proje kapsamında bu kromoforlara ait temel ve uyarılmış haller, çok referanslı metotlarla incelenerek dalga fonksiyonları elde edilmiş, aynı spinli iki elektronik yüzey arasındaki dejenere nokta olan konik kesişimler (*Conical Intersection-CX*) bulunmuştur. İyi bir fluorofor olan BODIPY ile kıyaslama yapılarak ışımalı emisyon veya ışımasız deaktivasyon tercihleri ve olasılıkları tartışılmıştır. BF_2 grubu ve diğer metallerin farklı davranış nedenleri, dipirin halkasına ne şekilde katkı yaptıkları, bunların deaktivasyon ihtimalleri ve fluorofor tasarımına yönelik etkileri tartışılmıştır. Literatürde çok referanslı metotlarla (MCSCF) daha önce ortaya konulmamış bulgular elde edilmiştir. Dipirin tabanlı metal merkezli kromoforların yanında bis-dipirinat (L_2M) kompleksleri de çalışılmış olup, neden ışımalı deaktivasyona uğramadıkları araştırılmıştır. Ayrıca grubumuz tarafından literatüre kazandırılan, bis-BODIPY sistemlerinde gözlemlediğimiz, DS-TR (*Doubly Substituted Tetra-Radical*) uyarılmış hal karakterinin L_2M sistemleri için geçerliliği sorgulanmıştır. Tüm bu çalışmalar neticesinde projemiz süresinde belirlenen hedeflere ulaşılmıştır.

TÜBİTAK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ŞEKİL LİSTESİ iv

TABLO LİSTESİ vii

ÖZET xi

ABSTRACT xii

SİMGELER VE KISALTMALAR xiii

1. GİRİŞ 1

2. LİTERATÜR ÖZETİ 2

3. TEKNİK, GEREÇ VE YÖNTEM 3

4. BULGULAR VE TARTIŞMA 4

4.1 LM Kompleksleri için TD-DFT Hesaplamaları 7

4.2 Çok Referanslı Hesaplamalar 11

4.2.1 Aktif Uzay Seçimi 12

4.3 L_2M Kompleksleri 45

4.4 L_2M Kompleksleri için TD-DFT Hesaplamaları 46

4.5 Çok Referanslı Hesaplamalar 50

4.5.1 Aktif Uzay Seçimi 50

4.6 LM ve L_2M sistemlerinin dalga fonksiyonlarının karşılaştırılması 61

4.6.1 BODIPY ile L_2B sisteminin karşılaştırılması 61

4.6.2 Dipirin-$CuCl_2$ ile L_2Cu sisteminin karşılaştırılması 62

4.6.3 Dipirin-$ZnCl_2$ ile L_2Zn sisteminin karşılaştırılması 64

4.7 Konik Kesişim 65

4.7.1 BODIPY için konik kesişim analizi 65

4.7.2 BH_2 için konik kesişim analizi 67

4.7.3 $AlCl_2$ için konik kesişim analizi 69

4.7.4 $GaCl_2$ için konik kesişim analizi 71

4.7.5 $GeCl_2$ için konik kesişim analizi 72

4.7.6 $SiCl_2$ için konik kesişim analizi 74
4.7.7 $SnCl_2$ için konik kesişim analizi 75
4.7.8 GeCl için konik kesişim analizi 77
4.7.9 SiCl için konik kesişim analizi.....78
4.7.10 SnCl için konik kesişim analizi.....80
4.7.11 ZnCl için konik kesişim analizi.....81
4.7.12 Li için konik kesişim analizi 83
4.8 Root Mean Square-Partitioned Internal Coordinates (RMS-PIC) Analizi: 84
4.9 Ortogonal bis-BODIPY'lerin L_2M bileşikleri ile karşılaştırılması.....98
4.10 CAS-MP2 Hesaplamaları.....101
5.SONUÇ 104

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 BODIPY S_0 haline ait (U)B3LYP/6-31G(d,p) teorik seviyesinde HOMO ve LUMO sınır orbitalleri (Yüzeyler 0.05 AU ile çizilmiştir.) 4
Şekil 4.1. BF_2 için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinin dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir. 15
Şekil 4.2. BH_2 için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir. 17
Şekil 4.3. $AlCl_2$ için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir. 20
Şekil 4.4. $GaCl_2$ için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir. 22
Şekil 4.5. $ZnCl_2$ için CAS(13,12)/6-31G+(d,p) seviyesinde D_0, D_1 ve Q_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir. 25
Şekil 4.6. GeCl için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir. 28
Şekil 4.7. SiCl için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir. 30
Şekil 4.8. SnCl için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir. 33
Şekil 4.9. ZnCl için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir. 35
Şekil 4.10. Li için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir. 38
Şekil 4.11. $GeCl_2$ için CAS(9,9) ile D_0, D_1 ve Q_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir. 40
Şekil 4.12. $SiCl_2$ için CAS(9,9)/SDD seviyesinde D_0, D_1 ve Q_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir. 42
Şekil 4.13. $SnCl_2$ için CAS(9,9)/SDD seviyesinde D_0, D_1 ve Q_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir. 44
Şekil 4.14. L_2B için CAS(12,10)/6-31+G(d,p) seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinin dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir. 52
Şekil 4.15. L_2Co için CAS(9,9)/SDD seviyesinde Q_0, Q_1 ve $Sext_1$ hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir. 54
Şekil 4.16. L_2Cu için CAS(9,9)/SDD seviyesinde D_0, D_1 ve Q_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir. 56

Şekil 4.17. L_2Ni için CAS(10,10)/SDD seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir. 58
Şekil 4.18. L_2Zn için CAS(12,10)/SDD seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir. 60
Şekil 4.19. BODIPY FC ve S_0/S_1 CX geometrisine ait CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde FC ile S_0/S_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve S_0/S_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °). 65
Şekil 4.20. Dipirin-BH_2 FC ve S_0/S_1 CX geometrisine ait CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde FC ile S_0/S_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve S_0/S_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °). 67
Şekil 4.21. Dipirin-$AlCl_2$ FC ve S_0/S_1 CX geometrisine ait CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde FC ile S_0/S_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve S_0/S_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °). 69
Şekil 4.22. Dipirin-$GaCl_2$ FC ve S_0/S_1 CX geometrisine ait CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde FC ile S_0/S_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve S_0/S_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °). 71
Şekil 4.23. Dipirin-$GeCl_2$ FC ve D_0/D_1 CX geometrisine ait CAS(9,9)/SDD seviyesinde FC ile D_0/D_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve D_0/D_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °). 72
Şekil 4.24. Dipirin-$SiCl_2$ FC ve D_0/D_1 CX geometrisine ait CAS(9,9)/SDD seviyesinde FC ile D_0/D_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve D_0/D_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °). 74
Şekil 4.25. Dipirin-$SnCl_2$ FC ve D_0/D_1 CX geometrisine ait CAS(9,9)/SDD seviyesinde FC ile D_0/D_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve D_0/D_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °). 75
Şekil 4.26. Dipirin-GeCl FC ve S_0/S_1 CX geometrisine ait CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde FC ile S_0/S_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve S_0/S_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °). 77
Şekil 4.27. Dipirin-SiCl FC ve S_0/S_1 CX geometrisine ait CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde FC ile S_0/S_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve S_0/S_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °). 78
Şekil 4.28. Dipirin-SnCl FC ve S_0/S_1 CX geometrisine ait CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde FC ile S_0/S_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve S_0/S_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °). 80

Şekil 4.29. Dipirin-ZnCl FC ve S_0/S_1 CX geometrisine ait CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde FC ile S_0/S_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve S_0/S_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °).....81
Şekil 4.30. Dipirin-Li FC ve S_0/S_1 CX geometrisine ait CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde FC ile S_0/S_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve S_0/S_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °).....83
Şekil 4.31. AB molekülündeki α, β ve γ varsayımsal halleri. 85
Şekil 4.32. BODIPY için S_0, S_1 ve T_1 hallerinin yapısal parametreleri (A,º). Teorik seviye CAS(12,11)/6-31+G(d,p) 86
Şekil 4.33. BODIPY'nin CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde PIC analizi 87
Şekil 4.34. BH_2'nin CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde PIC analizi 88
Şekil 4.35. $AlCl_2$'nin CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde PIC analizi.....89
Şekil 4.36. $GaCl_2$'ün CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde PIC analizi 90
Şekil 4.37. $GeCl_2$'ün CAS(9,9)/SDD seviyesinde PIC analizi.....91
Şekil 4.38. $SiCl_2$'ün CAS(9,9)/SDD seviyesinde PIC analizi 92
Şekil 4.39. $SnCl_2$'ün CAS(9,9)/SDD seviyesinde PIC analizi 93
Şekil 4.40. GeCl'ün CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde PIC analizi 94
Şekil 4.41. SiCl'ün CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde PIC analizi.....95
Şekil 4.42. SnCl'ün CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde PIC analizi.....96
Şekil 4.43. ZnCl'ün CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde PIC analizi.....97
Şekil 4.44. Li'un CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde PIC analizi.....98
Şekil 4.45. 8,8' ve 8,2' dik tetrametril-BODIPY (bis-BODIPY) dimerleri 99
Şekil 4.46. **L_2B** için S_1 halinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir. 101

TÜBİTAK

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1. Proje kapsamında çalışılan **LM** ve **L_2M** kompleksleri ve numaralandırılmaları..... 3
Tablo 4.1. LM kompleksleri için (U)B3LYP/cc-pVTZ//6-31G(d,p) seviyesinde[a] hesaplanan HOMO — LUMO enerji farkları..... 5
Tablo 4.2. LM komplekslerinin (U)B3LYP/cc-pVTZ//6-31G(d,p) seviyesinde[a] rölatif enerjileri 6
Tablo 4.3.TD-(U)B3LYP/6-31G(d,p)seviyesinde [a]λ_{mak} (uv-abs) değerleri, elektronik geçişlere ait osilatör kuvvetleri (f)..... 7
Tablo 4.4. LM komplekslerinin TD-(U)B3LYP/6-31G(d,p), PCM ile hesaplanan[a] uyarılmış hal rölatif enerjileri..... 8
Tablo 4.5. LM komplekslerinin TD-(U)B3LYP/6-31G(d,p), PCM(metanol) seviyesindeki elektronik geçişleri, osilatör kuvvetleri ve ilgili moleküler orbitaller 9
Tablo 4.6. BF_2 için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde modellenen S_0, S_1 ve T_1 hallerinin CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON).....13
Tablo 4.7. BF_2 için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, T_1 ve S_1 rölatif enerjileri.....14
Tablo 4.8. BH_2 için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde modellenen S_0, S_1 ve T_1 hallerinin doğal orbital çizimleri ve dolulukları (NOON) 16
Tablo 4.9. BH_2 için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0,T_1 ve S_1 rölatif enerjileri.....17
Tablo 4.10. $AlCl_2$ için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde modellenen S_0, S_1 ve T_1 hallerinin CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON) 18
Tablo 4.11. $AlCl_2$ için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, T_1 ve S_1 rölatif enerjileri 19
Tablo 4.12. $GaCl_2$ için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde modellenen S_0, S_1 ve T_1 hallerinin CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON) 21
Tablo 4.13. $GaCl_2$ için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, T_1 ve S_1 rölatif enerjileri 22
Tablo 4.14. $ZnCl_2$ için CAS(13,12)/6-31G+(d,p) seviyesinde modellenen D_0, D_1 ve Q_1 CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON).....23
Tablo 4.15. $ZnCl_2$ için CAS(13,12)/6-31G+(d,p) seviyesinde D_0, Q_1 ve D_1 rölatif enerjileri....24
Tablo 4.16. GeCl için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde modellenen CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON) 26
Tablo 4.17. GeCl için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, T_1 ve S_1 rölatif enerjileri 27
Tablo 4.18. SiCl için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde modellenen CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON) 29
Tablo 4.19. SiCl için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde rölatif enerjileri.....30
Tablo 4.20. **SnCl** için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde modellenen CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON) 31
Tablo 4.21. SnCl için CAS(12,11)/SDD seviyesinde rölatif enerjileri 32

Tablo 4.22. ZnCl için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) Seviyesinde Modellenen CASSCF Orbitalleri ve Dolulukları (NOON).....34
Tablo 4.23. ZnCl için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde rölatif enerjileri.....35
Tablo 4.24. Li için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde modellenen S_0, T_1 ve S_1 CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON).....36
Tablo 4.25. Li için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, T_1 ve S_1 rölatif enerjileri.....37
Tablo 4.26. $GeCl_2$ CAS(9,9)/SDD seviyesinde modellenen D_0, Q_1 ve D_1 CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON).....39
Tablo 4.27. $GeCl_2$ için CAS(9,9)/SDD seviyesinde D_0, Q_1 ve D_1 rölatif enerjileri.....40
Tablo 4.28. $SiCl_2$ için CAS(9,9) D_0, Q_1 ve D_1 CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON).....41
Tablo 4.29. $SiCl_2$ için CAS(9,9)/SDD seviyesinde D_0, Q_1 ve D_1 rölatif enerjileri.....42
Tablo 4.30. $SnCl_2$ CAS(9,9)/SDD seviyesinde modellenen D_0, Q_1 ve D_1 CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON).....43
Tablo 4.31. $SnCl_2$ için CAS(9,9)/SDD seviyesinde D_0, Q_1 ve D_1 rölatif enerjileri.....44
Tablo 4.32. (U)B3LYP/cc-pVTZ//6-31G(d,p) + PCM seviyesinde[a] hesaplanan HOMO — LUMO enerji farkları.....45
Tablo 4.33. L_2M komplekslerinin (U)B3LYP/cc-pVTZ//6-31G(d,p) seviyesinde[a] rölatif enerjileri.....46
Tablo 4.34. TD-(U)B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde[a] λ_{mak} (uv-abs) değerleri, elektronik geçişlere ait osilatör kuvvetleri (f).....47
Tablo 4.35. L_2M kompleksleri için TD-(U)B3LYP/6-31G(d,p), PCM (metanol) seviyesinde elektronik geçişler, osilatör kuvvetleri ve ilgili moleküler orbitaller.....48
Tablo 4.36. L_2B için CAS(12,10)**/**6-31+G(d,p) seviyesinde modellenen S_0, S_1 ve T_1 hallerinin CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON).....51
Tablo 4.37. L_2B için CAS(12,10)/6-31+G(d,p) seviyesinde S_0, T_1 ve S_1 rölatif enerjileri.....52
Tablo 4.38. L_2Co için CAS(9,9)/SDD seviyesinde modellenen Q_0, Q_1 ve $Sext_1$ hallerinin doğal orbital çizimleri ve dolulukları (NOON).....53
Tablo 4.39. L_2Co için CAS(9,9)/SDD seviyesinde Q_0, $Sext_1$ ve Q_1 rölatif enerjileri.....54
Tablo 4.40. L_2Cu için CAS(9,9)/SDD seviyesinde modellenen D_0, D_1 ve Q_1 hallerinin CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON).....55
Tablo 4.41. L_2Cu için CAS(9,9)/SDD seviyesinde D_0, Q_1 ve D_1 rölatif enerjileri.....56
Tablo 4.42. L_2Ni için CAS(10,10)/SDD seviyesinde modellenen S_0, S_1 ve T_1 hallerinin CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON).....57
Tablo 4.43. L_2Ni için CAS(10,10)/SDD seviyesinde S_0, T_1 ve S_1 rölatif enerjileri.....58
Tablo 4.44. L_2Zn için CAS(12,10)/SDD seviyesinde modellenen S_0, S_1 ve T_1 hallerinin CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON).....59

Tablo 4.45. L_2Zn için CAS(12,10)/SDD seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 rölatif enerjileri.....60
Tablo 4.46. BODIPY ve L_2B'nin sınır orbital gösterimleri ve NOONları.....62
Tablo 4.47. Dipirin-$CuCl_2$ ve L_2Cu'nin sınır orbital gösterimleri ve NOONları.....63
Tablo 4.48. Dipirin-$ZnCl_2$ ve L_2Zn'nun sınır orbital gösterimleri ve NOONları.....64
Tablo 4.49. BODIPY için CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde S_0, S_1, T_1 ve S_0/S_1 CX rölatif enerjileri.....66
Tablo 4.50. BODIPY için S_1 hali dalga fonksiyonundan S_0/S_1 CX noktasında gerçekleşen karakter değişimi.....66
Tablo 4.51. Dipirin-BH_2 için CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde S_0, S_1, T_1 ve S_0/S_1 CX rölatif enerjileri.....68
Tablo 4.52. Dipirin-BH_2 için S_1 hali dalga fonksiyonundan S_0/S_1 CX noktasına gerçekleşen karakter değişimi.....68
Tablo 4.53. Dipirin-$AlCl_2$ için CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde S_0, S_1, T_1 ve S_0/S_1 CX rölatif enerjileri.....69
Tablo 4.54. Dipirin-$AlCl_2$ için S_1 hali dalga fonksiyonundan S_0/S_1 CX noktasına gerçekleşen karakter değişimi.....70
Tablo 4.55. Dipirin-$GaCl_2$ için CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde S_0, S_1, T_1 ve S_0/S_1 CX rölatif enerjileri.....71
Tablo 4.56. Dipirin-$GaCl_2$ için S_1 hali dalga fonksiyonundan S_0/S_1 CX noktasına gerçekleşen karakter değişimi.....72
Tablo 4.57. Dipirin-$GeCl_2$ için CAS(9,9)/SDD seviyesinde D_0, D_1, Q_1 ve D_0/D_1 CX rölatif enerjileri.....73
Tablo 4.59. Dipirin-$SiCl_2$ için CAS(9,9)/SDD seviyesinde D_0, D_1, Q_1 ve D_0/D_1 CX rölatif enerjileri.....74
Tablo 4.60. Dipirin-$SiCl_2$ D_1 hali dalga fonksiyonundan D_0/D_1 CX noktasına gerçekleşen karakter değişimi.....75
Tablo 4.61. Dipirin-$SnCl_2$ için CAS(9,9)/SDD seviyesinde D_0, D_1, Q_1 ve D_0/D_1 CX rölatif enerjileri.....76
Tablo 4.62. Dipirin-$SnCl_2$ D_1 hali dalga fonksiyonundan D_0/D_1 CX noktasına gerçekleşen karakter değişimi.....76
Tablo 4.63. Dipirin-GeCl için CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde S_0, S_1, T_1 ve S_0/S_1 CX rölatif enerjileri.....77
Tablo 4.64. Dipirin-GeCl S_1 hali dalga fonksiyonundan S_0/S_1 CX noktasına gerçekleşen karakter değişimi.....78
Tablo 4.65. Dipirin-SiCl için CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde S_0, S_1, T_1 ve S_0/S_1 CX rölatif enerjileri.....79

Tablo 4.66. Dipirin-SiCl S_1 hali dalga fonksiyonundan S_0/S_1 CX noktasına gerçekleşen karakter değişimi 79
Tablo 4.67. Dipirin-SnCl için CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde S_0, S_1, T_1 ve S_0/S_1 CX rölatif enerjileri 80
Tablo 4.68. Dipirin-SnCl S_1 hali dalga fonksiyonundan S_0/S_1 CX noktasına gerçekleşen karakter değişimi 81
Tablo 4.69. Dipirin-ZnCl için CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde S_0, S_1, T_1 ve S_0/S_1 CX rölatif enerjileri 82
Tablo 4.70. Dipirin-ZnCl S_1 hali dalga fonksiyonundan S_0/S_1 CX noktasına gerçekleşen karakter değişimi 82
Tablo 4.71. Dipirin-Li için CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde S_0, S_1, T_1 ve S_0/S_1 CX rölatif enerjileri 83
Tablo 4.72. Dipirin-Li S_1 hali dalga fonksiyonundan S_0/S_1 CX noktasına gerçekleşen karakter değişimi 84
Tablo 4.73. BODIPY'e ait S_0, S_1 ve T_1 hallerindeki yapısal parametreler ve göreceli değişkenler 86
Tablo 4.74. L_2B ve bis-BODPY'lerin uyarılmış hal sınır orbital gösterimleri ve NOONlar[a] ...100
Tablo 4.75. LM ve **L_2M** bileşikleri için CAS-MP2 rölatif enerjileri 102

ÖZET

Yüksek kuantum verimine sahip fluoresans maddelerin fotofiziksel özelliklerinin detaylı kuramsal analizlerine ilişkin literatür eksikliği, organik fluoroforların dizaynını uzun süren laboratuvar sentezlerine mecbur bırakmaktadır. Üstelik nasıl sonuçlanacağı belirsiz olan bu sürecin fluorofor dizaynına yönelik katkıları benzer yapılar ve basit modifikasyonlardan öteye gidememektedir. Literatürdeki bu boşluktan yola çıkarak *''İndasen Tabanlı Yeni Fluoroforların Çok Referanslı (MCSCF) Metotlarla Kuantum Kimyasal Tasarımı''* isimli TÜBİTAK projesi oluşturulmuştur. İyi bir fluorofor olan BODIPY'de bulunan dipirin halkası temel alınarak dipirin-metal (**LM**) kompleksleri çok referanslı metotlar ile çalışılmıştır. **LM** bileşiklerine yönelik optimizasyon ve frekans hesapları, TD-DFT uyarılma motifleri, CASSCF aktif uzayları ve farklı elektronik hallerdeki dalga fonksiyonu optimizasyonları tamamlanmıştır. Tüm **LM** sistemleri için spin yüzeylerinin dejenere olduğu konik kesişim (*Conical Intersection-CX*) noktaları bulunmuş olup ışımasız deaktivasyon ihtimalleri değerlendirilmiştir. İncelenen yapıların geometrik ve elektronik parametreleri açıklanmış, ışımasız deaktivasyon sebepleri aydınlatılmıştır. Elektronik haller arası yapısal farklılıklar üzerinden ışımalı/ışımasız emisyon ihtimalleri tartışılmıştır. Çalışmalarımız neticesinde, proje önerisinde de belirttiğimiz, ''What difference BF_2 makes'' temalı makalemiz hazırlık aşamasına getirilmiştir. Ayrıca, bis-BODIPY yapılarında gözlemlediğimiz DS-TR (*Doubly Substituted Tetra-Radical*) uyarılmış hal yapısının, benzer komplekslerde de takip edilmesi ve emisyonsuz deaktivasyon yoluna ait özelliklerin aydınlatılması amacı ile bis-dipirinat (**L_2M**) bileşikleri de incelenmiştir.

Projemiz B planında yer alan BOPHY molekünün çeşitli seviyelerde optimizasyon hesapları gerçekleştirilmiştir. Tamamlanan CASSCF hesaplamaları neticesinde molekülün benzer fluoroforların aksine, düzlemsel olmayan bir yapıda olduğu anlaşılmıştır. Moleküle ait fotofiziksel özellikler ve uyarılmış haller çeşitli seviyelerde çalışılmış olup, elde edilen veriler hazırlanan makale de yer almaktadır. Ön sonuçlarımız Romanya'da Kasım ayında düzenlenmiş olan MolMod2016 konferansında sunulmuştur.

Proje kapsamında bir doktora ve bir yüksek lisans öğrencisi bursiyer olarak desteklenmiştir Finansal desteklerinden ötürü TÜBİTAK'a, CPU zamanı için TÜBİTAK ULAKBİM'e (Ulusal Akademik Ağ ve Bilgi Merkezi, TR-Grid) ve Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü'ne (Pizag) teşekkürlerimizi sunmaktayız.

Anahtar Kelimeler: BODIPY, dipirin, MCSCF, CASSCF, uyarılmış hal, fluoresans, bis-BODIPY, bis-dipirin.

ABSTRACT

Chemical substitution of fluorophore cores is a standard technique used in realizing dyes with improved properties, however numerous synthetic challenges should be overcome. Detailed theoretical analysis of structural and electronic properties of fluorescent molecules however, enable the design of highly efficient fluorophores without the need for long and demanding laboratory synthesis. This problem was addressed in our project entitled “Design of Indacene Based New Fluorophores with Multi-Configurational (MCSCF) Quantum Chemical Methods”.

Guided with the previous results, obtained in our laboratory, on the dipyrrin complex BODIPY, various dipyrrine-metal (**LM**) complexes were studied with the state of the art multi configurational methods. Optimizations of the CASSCF wavefunctions were completed for different electronic states of all **LM** compounds. Geometry optimizations for equilibrium structures as well as conical intersections, harmonic frequency calculations, and TD-DFT excitation computations were performed. Energetic, geometric and electronic parameters were outlined in relation to potential emissive and non-emissive behavior. Structural similarities between different electronic states are reviewed to discern the non-emissive behaviors of the compounds. As a result we are preparing one article with the theme: ‘’What difference BF_2 makes’’ for submission. In addition, non-emissive behavior of bis-dipyrrinato (**L_2M**) complexes were investigated by detailed wave function analysis.

Excitation behavior of the recently discovered BOPHY fluorophore was also investigated and unexpected geometrical perturbations on ground and excited states affecting BOPHY photophysics were uncovered. Multiconfigurational calculations, DFT methods and MP2 calculations all agreed about their prediction of an unexpectedly puckered structure for BOPHY. A detailed account for this study is also in preparation.

A PhD. and an MSc student is supported throughout the project. We are grateful to TUBITAK for financial support, TUBITAK ULAKBIM and Gazi University Department of Physics for CPU time.

Key Words: BODIPY, dipyrrine, MCSCF, CASSCF, excited states, fluorescence, bis-BODIPY, bis-dipyrrine.

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklamalar
kal	Kalori (4,184 J)
eV	Elektronvolt (1,602 x 10^{-19} J)
Å	Ångström (10^{-10} m)
ε	Dielektrik sabiti

Kısaltmalar	Açıklamalar
CASSCF	Complete Active Space Self-Consistent Field
CX	Conical Intersection
DFT	Density Functional Theory
ECP	Effective Core Potential
FC	Franck Condon
ISC	Intersystem Crossing
MCSCF	Multi-Configurational Self-Consistent Field
MO	Moleküler Orbital
NOON	Natural Orbital Occupation Number
RMS	Root Mean Square
S_0	Tekli temel hal
S_1	Tekli uyarılmış hal
D_0	İkili temel hal
D_1	İkili uyarılmış hal
T_1	Üçlü uyarılmış hal
Q_0	Dörtlü temel hal
Q_1	Dörtlü uyarılmış hal
$Sext_1$	Altılı uyarılmış hal

SONUÇ RAPORU

1. GİRİŞ

İndasen tabanlı popüler bir fluorofor olan BODIPY, yüksek fluoresans kuantum verimi, ısıl ve foto kararlığı ile yapısal modifikasyon kolaylığı açısından dikkat çekmektedir [1] . BODIPY ve türevleri, sahip oldukları üstün fotofiziksel özellikler sayesinde çokça araştırılmışlardır ve geniş kullanım alanına sahiptirler [2-4]. Literatürde yer alan mevcut çalışmaların çoğunluğu BODIPY türevlerinde substituent etkisi ile fotofiziksel özelliklerde meydana gelen değişiklikleri incelemektedir. Bununla birlikte BODIPY fotofiziğiyle ilgili kuramsal çalışmalara bakıldığında, incelemelerin ağırlıklı olarak, zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli teorisi (TD-DFT) ile yapıldığı göze çarpmaktadır. Proje önerimizde açıklandığı üzere TD-DFT benzeri metotlar, kuruluşları itibari ile HOMO — LUMO tipi tek elektron geçişlerine ait olayları incelemek için elverişli olsa da, genel olarak tüm uyarılmış hallerin incelenmesinde yeterli olmayabilir. Bu soruna örnek olarak yük geçişleri gösterilebilir. BODIPY fotofiziği ile ilgili literatürdeki bu eksiklik, uyarılmış hallerin daha iyi tanımlanabildiği çok konfigürasyonlu metotların (MCSCF) kullanımı ile grubumuz tarafından giderilmiştir [5, 6].

Önceki çalışmalarımızda [5-8] BODIPY ve türevlerinin elektronik yapısı detaylarıyla aydınlatılmış olsa da, BF_2 grubunun BODIPY fotofiziği üzerindeki etkileri, yani indasen halkasının farklı yapılarla kompleksleşmesi durumunda ortaya çıkacak yapısal ve elektronik özellikler henüz netleştirilmemiştir. Mevcut projemiz bu eksikliğin giderilmesine yöneliktir. Bu gerekçe ile indasen tabanlı farklı sistemler incelenmiştir.

Proje süresince ilk olarak indasen halkasının farklı gruplar ile kompleksleşmesi durumunda dipirin halkasında meydana gelen yapısal değişikliklerin incelenmesi amaçlandı. 24 aylık çalışma döneminde, önerilen iş paketlerine uygun olarak, *Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi* (*Density Functional Theory* (DFT)) ile dipirin ve bis-dipirin tabanlı bileşiklerin (**LM** ve **L_2M**) optimizasyon ve frekans hesapları gerçekleştirildi. DFT'nin zamana bağlı varyantı ile (*Time Dependent (*TDDFT)) uyarılma motifleri incelendi. Elektronik yapının daha detaylı aydınlatılması amacıyla çok konfigürasyonlu metotlardan kendi için de uyumlu tam aktif uzay (*Complete Active Space SCF (CASSCF)*) kullanıldı. CASSCF hesaplarında kullanılacak aktif uzaylar (*Active Space*) **LM** ve **L_2M** kompleksleri için ayrı ayrı belirlendi. Çeşitli denemelerden sonra kesinleştirilen aktif uzaylar ile temel ve uyarılmış hallerin optimizasyonları gerçekleştirildi. Temel ve uyarılmış hallerin elektronik yapı detaylarının aydınlatılması için dalga fonksiyonu detayları (CASSCF konfigürasyonları ve doğal-orbital dolulukları) incelendi.

L_2M komplekslerine ait dalga fonksiyonları ile **LM** komplekslerinin dalga fonksiyonları arasındaki ilişkiler incelendi. **LM** komplekslerinin temel ve uyarılmış elektronik yüzeylerinin kesişimi yani ışımasız deaktivasyona neden olan konik kesişim noktaları (*Conical Intersection (CX)*) optimize edildi. CX'lerin komplekslerin temel ve uyarılmış hallerine göre yapısal ve elektronik olarak benzerlik ve farklılıkları dalga fonksiyonu analizleriyle ortaya konuldu. LM kompleksleri için PIC (*Partitioned Internal Coordinates*) analizi ile 3N-6 boyutlu koordinat sistemindeki elektronik hallerin geometrik parametreleri xy düzlemine indirgenerek gösterildi. Saptanan yapısal farklılıklar ile CX noktaları arasındaki ilişki açıklanarak yapıların ışımalı veya ışımasız deaktivasyon gösterme potansiyelleri değerlendirildi. Elde edilen bulgular fluorofor dizaynı için dikkat çekici olabilir. Son olarak **L_2M** komplekslerine ait dalga fonksiyonları ile bis-BODIPY komplekslerinin dalga fonksiyonları arasındaki ilişkiler incelendi. Tüm çalışmalarımız neticesinde proje önerisinde yer alan tüm iş paketlerinin başarı ile tamamlandığını belirtmek isteriz. Dipirin tabanlı kompleksler üzerinde çalıştığımız ''*What difference BF_2 makes?*'' ve proje B planında yer alan BOPHY fotofiziğine dair ''*Unexpected Puckering of a Popular Fluorophore*'' temalı makalelerimiz yayına hazırlık aşamasında olup taslak özetleri Ek_3'te verilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

BODIPY ve türevleri, görünür spektral aralıkta yüksek fluoresans kuantum verimi ile geniş molar absorpsiyon katsayısına sahip, ışık ve kimyasallara karşı bozunma direnci gösteren, iyi çözünürlük ve çözelti içerisinde agregasyona karşı dirençlilik ve nano saniyede gözlenebilen fluoresans ömrü gibi pek çok üstün fotofiziksel özelliğe sahiptirler. Bu nedenlerle BODIPY ve türevleri son yıllarda pek çok farklı alanda yürütülen çalışmalarda ön planda olmuştur. Özellikle fluoresans indikatörler [9], biyolojik işaretleyiciler [10], biyo görüntüleyici uçlar [3], lazer boyalar [1], güneş pilleri [4], potansiyel fotodinamik terapi ajanları [2] gibi çeşitli alanlarda çalışılmakta ve geliştirilmeye devam edilmektedirler.

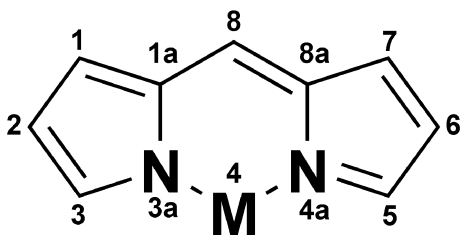
Literatürde yer alan BODIPY benzeri diğer yapılar porfirin halkası taklit edilerek benzer özellikler elde edebilme amacı ile sentezlenen pirol temelli bis-dipirin bileşikleridir. Bunlar metal katyon sensörleri [11], OLED, ışık duyarlı güneş pilleri (DSSCs) [4], güneş ışığı depolama sistemleri olarak geliştirilmektedirler. Mevcut çalışmalar sentez temelli olup bu yapıların fotofiziksel özellikleri incelendiğinde fluoresans emisyona dair herhangi bir veri bulunmamaktadır.

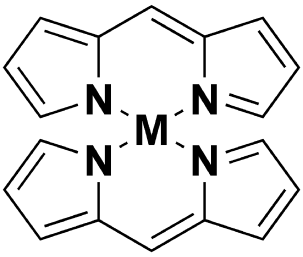
Literatür incelendiğinde proje kabul tarihi öncesindeki mevcut çalışmalar BODIPY ana iskeleti üzerine uygulanan yapısal değişikliklere ilişkin olup, fotofiziksel özelliklerin incelendiği semiempirik veya DFT metotlarıyla yapılmış hesaplamalardır [12-15]. Bunların içerisinde BODIPY'e ait temel ve uyarılmış halleri detaylı olarak inceleyen ve projemizin hedeflerinden olan dipirin tabanlı ışımalı yeni bileşiklere ait kuramsal analiz bulunmamaktadır. Bis-dipirin tabanlı bileşiklerden L_2Zn kompleksine ait 2015 yılındaki yeni bir çalışmada ise uyarılmış hallerin detaylı analizi yapılmamış sadece konjugasyonun fluoresansa etkisi DFT ile çalışılmıştır [16]. Bunun haricinde doğrudan projemizle ilgili yeni bir çalışmaya rastlanmamıştır.

3. TEKNİK, GEREÇ VE YÖNTEM

Çalışmaların güvenilirliği açısından uygun teorik seviyenin belirlenmesi literatürde yer alan deneysel datalar göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir. Ancak proje kapsamında öne sürülen dipirin ve bis-dipirin tabanlı komplekslere ait (Tablo 3.1) az sayıda deneysel çalışma bulunduğundan optimum teorik seviye belirlenmesinde BODIPY referans alınmıştır.

Tablo 3.1. Proje kapsamında çalışılan **LM** ve **L_2M** kompleksleri ve numaralandırılmaları



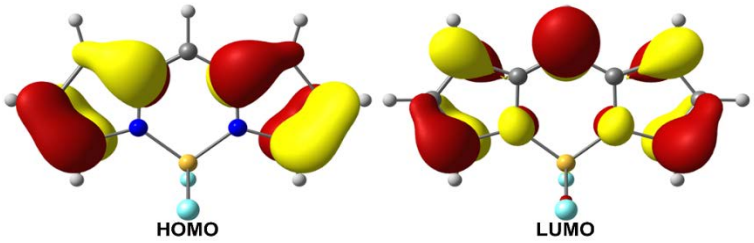


	LM						L_2M
1*	BF_2	**6**	$GeCl_2$	**11**	SiCl	**15**	L_2B
2	BH_2	**7**	$SiCl_2$	**12**	SnCl	**16**	L_2Co
3	$AlCl_2$	**8**	$SnCl_2$	**13**	ZnCl	**17**	L_2Cu
4	$CuCl_2$	**9**	$ZnCl_2$	**14**	Li	**18**	L_2Ni
5	$GaCl_2$	**10**	GeCl			**19**	L_2Zn

*BODIPY

Yayınlanmış çalışmalarımızda [5-8, 17] ve önceki projemizde BODIPY'nin Kohn-Sham öncül orbital enerjileri farkları ile deneysel absorpsiyon dalga boyu karşılaştırılmıştı. Ön çalışmalarımızda tam Hartree-Fock (HF) değişim katkısı %20 olan B3LYP fonksiyonelinin

deneysel veriler ile daha uyumlu olduğu saptanmıştır. Bu nedenle dipirin ve bis-dipirin komplekslerine ait modellemeler için B3LYP fonksiyoneli kullanılmıştır.



Şekil 3.1 BODIPY S_0 haline ait (U)B3LYP/6-31G(d,p) teorik seviyesinde HOMO ve LUMO sınır orbitalleri (Yüzeyler 0.05 AU ile çizilmiştir.)

B3LYP fonksiyoneli ile yapılan hesaplarda ikili-ζ (6-31G(d,p)) [18] ve korelasyon uyumlu (cc) Dunning tipi [19] temel setler kullanılmıştır. Dipirin ve bis-dipirin tabanlı **LM** ve **L_2M** komplekslerinde yer alan metaller için rölativistik katkı içeren Stutgart/Dresden(SDD) [20-23] etkin çekirdek yükü (ECP) kullanılmıştır. Çözücü hesapları *Polarizable Continuum Model* (PCM) [25-26] yaklaşımı temel alınarak metanol (ε=32.6) ve kloroform (ε=4.71) dielektrik sabitleri ile gerçekleştirilmiştir. Çözücü modeli düzeltmeleri ve tek nokta enerji hesaplarında Dunning tipi korelasyon uyumlu üçlü temel seti (cc-pVTZ) [19] kullanılmıştır. Detaylar, bulguları gösteren tablolarda (4.1, 4.2 4.3, 4.4, 4.32, 4.33, 4.34, 4.35) verilmiştir. DFT hesaplamalarında Gaussian 09 paketi kullanıldı [24].

CASSCF ve CAS-MP2 [30, 31] hesaplamaları Gaussian 09 [24] ve GAMESS-US (Dec 5, 2014 (R1)) [32] programları ile gerçekleştirildi. **LM** ve **L_2M** bileşikleri için çeşitli elektron ve orbital sayıları kombinasyonları ile aktif uzaylar belirlendi. Bileşiklerin yapısına bağlı olarak bazı türlerde sadece π elektronları ve dipirin halkasındaki N atomları, diğerlerinde ise metal katkısı da dikkate alınarak aktif uzaylar oluşturulmuştur. Seçilen elektronların karbon, azot ve metal atomlarına ait dolulukları çalışılan elektronik haller için kontrol edildi. **LM** bileşiklerinin konik kesişim (CX) geometrileri CASSCF ile optimize edildi. PIC analizi için hesapsal detaylar ilgili kısımlarda açıklanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tablo 4.1'de **LM** kompleksleri için DFT ile hesaplanan HOMO – LUMO enerji farkları verilmiştir. Tüm kompleksler düzlemsel yapıdadır. Literatürdeki az sayıda deneysel veri ile kıyaslandığında temel hal DFT hesaplarından elde edilen $\Delta E_{LUMO\text{-}HOMO}$ enerji farklarının maksimum absorpsiyon dalga boylarının 0.5 eV civarında hatalı olduğu görülmektedir.

Tablo 4.1. LM kompleksleri için (U)B3LYP/cc-pVTZ//6-31G(d,p) seviyesinde[a] hesaplanan HOMO — LUMO enerji farkları

Kompleks Yapısı	Metanol	Kloroform
	$\Delta E_{LUMO\text{-}HOMO}$	$\Delta E_{LUMO\text{-}HOMO}$
BF_2[b]	3.12	3.11
BH_2	3.18	3.17
$AlCl_2$	3.17	3.16
$CuCl_2$	3.12	3.11
$GaCl_2$	3.19	3.18
$GeCl_2$	2.87	2.85
$SiCl_2$	4.33	4.31
$SnCl_2$	2.66	2.56
$ZnCl_2$	3.83	3.82
GeCl[c]	3.17	3.18
SiCl	3.01	2.89
SnCl[d]	3.19	3.16
ZnCl	3.20	3.19
Li	3.26	3.25

[a]Metaller için etkin çekirdek yükleri kullanılmıştır. Deneysel veriler (aynı değil) benzer bileşikler için mevcuttur: [b]2.47; [c]2.37; [d]2.39.

En yüksek $\Delta E_{LUMO\text{-}HOMO}$ $SiCl_2$, en düşük $\Delta E_{LUMO\text{-}HOMO}$ $SnCl_2$ için elde edilmiştir. BF_2 $\Delta E_{LUMO\text{-}HOMO}$ referans alındığında en yakın $\Delta E_{LUMO\text{-}HOMO}$ değerleri sırasıyla $CuCl_2$, $AlCl_2$,GeCl ve BH_2 için elde edilmiştir. Daha detaylı analizler TD-DFT ve çok referanslı hesap sonuçları ile gerçekleştirilmiştir (Bkz. LM kompleksleri için TD-DFT Hesaplamaları).

Tablo 4.1'de **LM** komplekslerinin temel ve birinci uyarılmış hallerine ait rölatif enerji değerleri (ΔE, $\Delta G_{(gaz)}$ ve $\Delta G_{(sol)}$) verilmiştir. Komplekslerin tek/çift sayıda elektrona sahip olma durumlarına ilişkin farklı spin halleri değerlendirilmiştir.

Tablo 4.2. LM komplekslerinin (U)B3LYP/cc-pVTZ//6-31G(d,p) seviyesinde[a] rölatif enerjileri

Kompleks Yapısı	Elektronik Hal	ΔE	$\Delta G_{(gaz)}$	$\Delta G_{(sol)}$[b]	$\Delta G_{(sol)}$[c]
		(kkal mol^{-1})			
BF_2	S_0	0.0	0.0	0.0	0.0
	T_1	37.8	34.9	34.7	34.8
BH_2	S_0	0.0	0.0	0.0	0.0
	T_1	40.4	37.2	37.2	37.2
$AlCl_2$	S_0	0.0	0.0	0.0	0.0
	T_1	38.7	35.9	35.7	35.8
$CuCl_2$	D_0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Q_1	40.3	37.2	35.7	37.2
$GaCl_2$	S_0	0.0	0.0	0.0	0.0
	T_1	39.2	36.3	36.2	36.3
$GeCl_2$	D_0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Q_1	45.6	44.5	49.9	48.6
$SiCl_2$	D_0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Q_1	90.1	82.7	83.1	83.2
$SnCl_2$	D_0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Q_1	38.8	36.3	36.1	36.2
$ZnCl_2$	D_0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Q_1	51.0	49.9	41.0	42.6
GeCl	S_0	0.0	0.0	0.0	0.0
	T_1	39.2	36.4	36.5	36.5
SiCl	S_0	0.0	0.0	0.0	0.0
	T_1	22.7	17.6	13.9	14.9
SnCl	S_0	0.0	0.0	0.0	0.0
	T_1	40.0	36.9	36.8	36.9
ZnCl	S_0	0.0	0.0	0.0	0.0
	T_1	39.4	36.8	36.1	36.3
Li	S_0	0.0	0.0	0.0	0.0
	T_1	41.2	38.2	37.6	37.7

[a] *Metaller için etkin çekirdek yükleri kullanılmıştır.*
[b] *Çözücü hesaplarında metanol dielektrik sabiti kullanılmıştır.*
[c] *Çözücü hesaplarında kloroform dielektrik sabiti kullanılmıştır.*

Farklı spin yüzeyleri arasındaki enerji farkı, yapıların sistemler arası geçiş performansı açısından önemli bir bulgudur. Bu değerin dipirin–SiCl kompleksi için 14 kkal mol^{-1} civarında olduğu görülmüştür. Öte yandan dipirin–$SiCl_2$ kompleksi için elde edilen 83 kkal mol^{-1} en yüksek değerdir. Yukarıda özetlenen bulgular proje önerisi 1. iş paketinde yer alan "*DFT ile **LM** sistemlerinin optimizasyon ve frekans hesapları"* başlığına dahil olup başarı ile tamamlanmıştır.

4.1 LM Kompleksleri için TD-DFT Hesaplamaları

Uyarılma karakterlerinin anlaşılması amacıyla DFT ile yapılan geometri optimizasyonları sonrasında TD-DFT hesapları gerçekleştirilmiştir. Deneysel bulguların temel hal HOMO — LUMO enerji farklarıyla eşleştirilmelerinde daha gerçekçi bir yaklaşım olması açısından önceki çalışmalarımızda [5, 6] da gösterildiği üzere TD-DFT hesapları çözücü modeli kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.3 ve 4.4'tedir.

Tablo 4.3.TD-(U)B3LYP/6-31G(d,p)seviyesinde $^{a}\lambda_{mak}$ (uv-abs) değerleri, elektronik geçişlere ait osilatör kuvvetleri (f)

Kompleks Yapısı	Metanol		Kloroform	
	λ (nm)	***f***	***λ (nm)***	***f***
BF_2[b]	412	0.51	416	0.54
BH_2	408	0.55	412	0.58
$AlCl_2$	403	0.55	408	0.59
$CuCl_2$	375	0.30	401	0.38
$GaCl_2$	402	0.55	407	0.59
$GeCl_2$	334	0.39	336	0.41
$SiCl_2$	337	0.37	339	0.37
$SnCl_2$	408	0.38	412	0.33
$ZnCl_2$	359	0.59	363	0.51
GeCl[c]	412	0.45	416	0.48
SiCl	416	0.42	420	0.45
SnCl[d]	403	0.47	408	0.50
ZnCl	401	0.59	407	0.62
Li	387	0.80	394	0.82

[a]Metaller için etkin çekirdek yükleri kullanılmıştır. Deneysel veriler (aynı değil) benzer bileşikler için mevcuttur: [b]502; [c]523; [d]518.

Tablo 4.3'te verilen değerler incelendiğinde, TD-DFT ile deneysel absorpsiyon verilerine 100 nm'den daha yaklaşık sonuçlar elde edilebildiği görülmektedir. Ayrıca TD-DFT'de temel hal orbitallerinin kullanılması ve uyarılmış halin optimize edilmemesinden kaynaklanan metodolojik sorunlara rağmen sonuçlar çok referanslı metotlarla gerçekleştirilen hesapların elde edilememesi durumunda kullanışlı olabilir. Öte yandan çözücü modeli ile DFT'ye göre daha hassas sonuçlar elde edilmesi ve çok referanslı verilerle kıyaslanabilecek TD-DFT datalarının elde edilmiş olması önemli bulgulardır. Elde edilen bulgular proje önerisi 1. iş paketinde yer alan "*TD-DFT ile uyarılma motiflerinin incelenmesi"* başlığına dâhildir ve başarı ile gerçekleştirilmiştir.

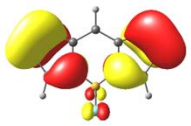
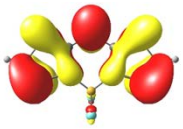
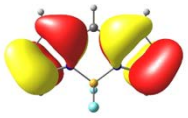
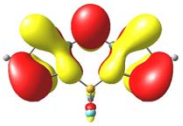
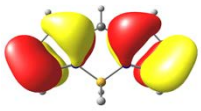
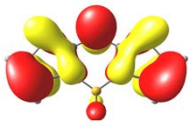
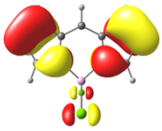
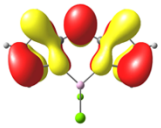
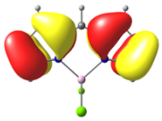
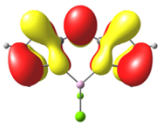
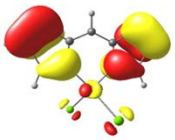
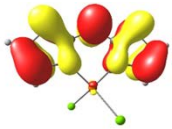
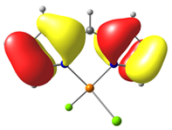
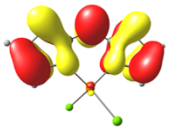
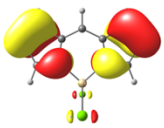
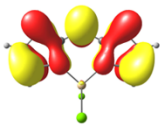
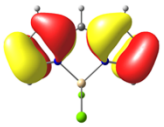
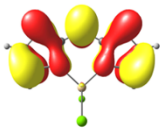
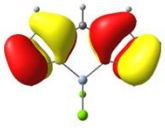
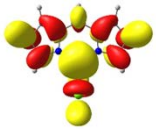
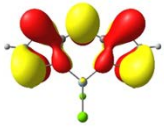
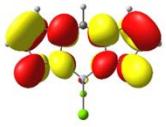
Tablo 4.4. LM komplekslerinin TD-(U)B3LYP/6-31G(d,p), PCM ile hesaplanan[a] uyarılmış hal rölatif enerjileri

Kompleks Yapısı	Elektronik Hal	$\Delta E_{(TD\text{-}DFT)}$[b] (eV)	$\Delta E_{(TD\text{-}DFT)}$[c] (eV)
BF_2	S_1	2.78	2.85
BH_2	S_1	2.34	2.35
$AlCl_2$	S_1	2.89	2.96
$CuCl_2$	D_1	1.55	1.01
$GaCl_2$	S_1	2.90	2.97
$GeCl_2$	D_1	2.53	2.57
$SiCl_2$	D_1	3.50	3.54
$SnCl_2$	D_1	1.92	1.96
$ZnCl_2$	D_1	1.59	1.75
GeCl	S_1	2.62	2.64
SiCl	S_1	2.09	2.06
SnCl	S_1	2.64	2.72
ZnCl	S_1	2.83	3.00
Li	S_1	2.83	3.02

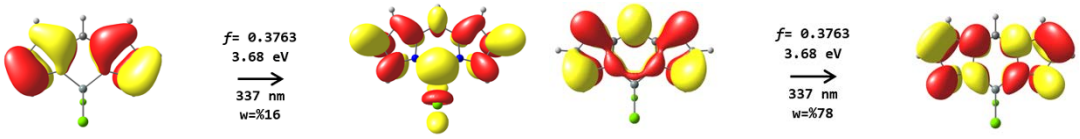
[a]Metaller için etkin çekirdek yükü kullanılmıştır, [b]metanol, [c]kloroform.

Uyarılma karakterlerinin anlaşılması için osilatör kuvvetleri incelenmiş ve en yüksek değere sahip geçişler belirlenmiştir. TD-(U)B3LYP/6-31G(d,p), PCM (metanol/kloroform) seviyesinde elde edilen sonuçlar metanol için Tablo 4.5'te, kloroform için Tablo E2.1'de (Bkz. EK_2) verilmiştir. Geçişlerin $\pi \rightarrow \pi^*$ karakterinde ve HOMO/HOMO-1'den LUMO'ya olduğu görülmektedir.

Tablo 4.5. LM komplekslerinin TD-(U)B3LYP/6-31G(d,p), PCM(metanol) seviyesindeki elektronik geçişleri, osilatör kuvvetleri ve ilgili moleküler orbitaller

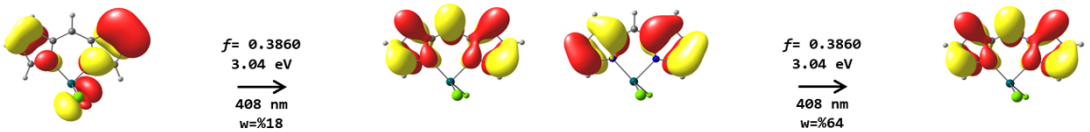
Kompleks Yapısı						
BF_2		f= 0.5103 3.01 eV 412 nm w=%18			f= 0.5103 3.01 eV 412 nm w=%68	
	Π -7.38 HOMO-1		Π* -3.10 LUMO	Π -6.23 HOMO		Π* -3.10 LUMO
BH_2		f= 0.5504 3.04 eV 408 nm w=%70				
	Π -6.05 HOMO		Π* -2.87 LUMO			
$AlCl_2$		f= 0.5581 3.07 eV 403 nm w=%16			f= 0.5581 3.07 eV 403 nm w=%69	
	Π -7.49 HOMO-1		Π* -3.15 LUMO	Π -6.31 HOMO		Π* -3.15 LUMO
$CuCl_2$		f= 0.3831 3.09 eV 401 nm w=%26			f= 0.3060 3.30 eV 375 nm w=%44	
	Π -6.60 HOMO-3		Π* -2.05 LUMO	Π -5.30 HOMO		Π* -2.05 LUMO
$GaCl_2$		f= 0.5556 3.09 eV 402 nm w=%16			f= 0.5556 3.08 eV 402 nm w=%69	
	Π -7.51 HOMO-1		Π* -3.15 LUMO	Π -6.32 HOMO		Π* -3.15 LUMO
$GeCl_2$		f= 0.3963 3.71 eV 334 nm w=%15			f= 0.3963 3.71 eV 334 nm w=%84	
	Π -6.46 HOMO-1		Π* 0.07 LUMO+2	Π -4.47 HOMO		Π* 0.00 LUMO+1

$SiCl_2$



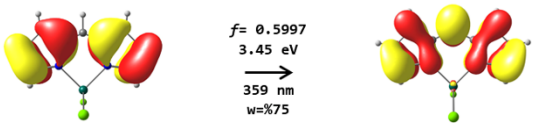
Π -6.47 HOMO-1 | Π* 0.20 LUMO+2 | Π -4.51 HOMO-2 | Π* 0.10 LUMO+1

$SnCl_2$



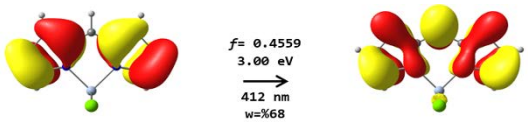
Π -7.52 HOMO-2 | Π* -3.24 LUMO | Π -6.40 HOMO-1 | Π* -3.24 LUMO

$ZnCl_2$



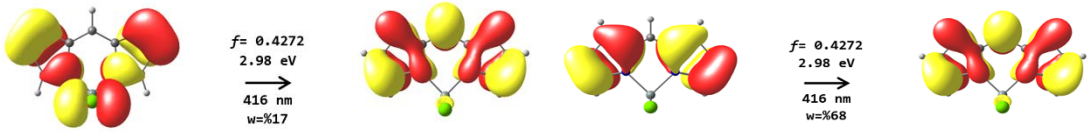
Π -7.06 HOMO | Π* -3.35 LUMO

GeCl



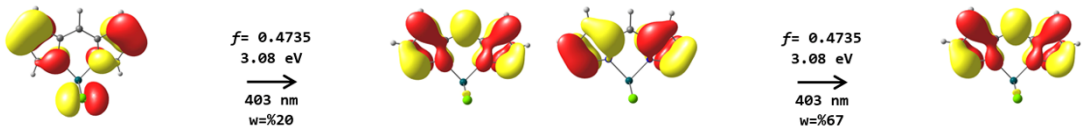
Π -6.21 HOMO | Π* -3.05 LUMO

SiCl



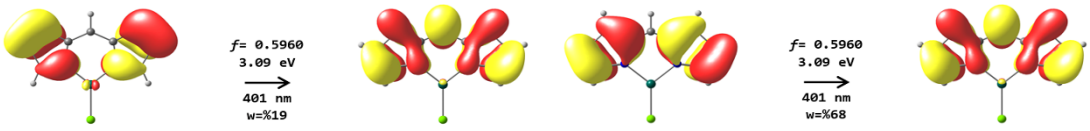
Π -7.41 HOMO-2 | Π* -3.14 LUMO | Π -6.27 HOMO-1 | Π* -3.14 LUMO

SnCl



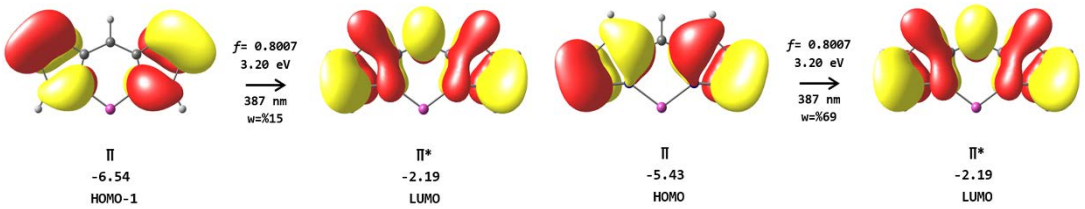
Π -7.27 HOMO-2 | Π* -3.01 LUMO | Π -6.20 HOMO | Π* -3.01 LUMO

ZnCl



Π -7.07 HOMO-1 | Π* -2.75 LUMO | Π -5.94 HOMO | Π* -2.75 LUMO

Li



TD-DFT uyarılma motiflerinin incelenmesi, çok referanslı hesaplamalarda aktif uzay oluşturulurken hangi orbitallerin sisteme dahil olması gerektiğine dair bilgi veren bir ön çalışmadır. Orbitaller dikkatle incelenerek sistem için kimyasal açıdan anlamlı aktif uzay daha hızlı ve güvenilir bir şekilde oluşturulabilir. Dipirin kompleksleri MO dekompozisyonları incelendiğinde geçişlerin ağırlıklı olarak π –π* orbitallerinden oluştuğu görülmektedir. $GeCl_2$ ve $SiCl_2$ haricindeki komplekslerde, uyarılmada yer alan orbitallerin dipirin halkasında benzer dağılımlara sahip olduğu görülmektedir. $GeCl_2$ ve $SiCl_2$ için ise baskın olarak HOMO-1 orbitalinden LUMO+2'ye bir geçiş gözlenmektedir. Bunun yanı sıra, düşük ağırlığa sahip geçişlerde $GeCl_2$ ve $SiCl_2$ için d orbitallerinin dâhil olması aktif uzaylar belirlenirken hangi orbitallerin seçilmesi gerektiğine dair dikkate alınması gereken bir bulgudur.

Beklendiği üzere farklı çözücü ortamlarındaki (kloroform ve metanol) hesaplarda osilatör kuvvetleri, enerji ve orbitaller neredeyse özdeştir. Elde edilen bulgular proje önerisi 1. iş paketinde yer alan "*TD-DFT ile uyarılma motiflerinin incelenmesi"* başlığına dâhil olup başarı ile tamamlanmıştır.

4.2 Çok Referanslı Hesaplamalar

TD-DFT üzerine bir iyileştirme dalga fonksiyonunu tek bir Slater determinantı yerine muhtemel uyarılmalardan her birini içerecek şekilde yazmakla elde edilebilir. Bu amaçla çalışmamızda kullandığımız teknik, çok referanslı metotlardan CASSCF olmuştur. Olası uyarılmaları içerecek aktif uzay seçimi için en güvenilir yol sistemdeki tüm elektronları ve orbitalleri kullanmak olsa da bu, tam-konfigürasyon etkileşimi (*full configuration interaction (CI)*) ile eşdeğer olduğundan uygulanması orta büyüklükte moleküllerde bile çok zor olacaktır. Bu nedenle elektron ve orbitallerin tam-CI'ya göre küçük bir alt kümesiyle çalışmak daha uygundur. Sadece değerlik elektronlarını kullanmak güvenli olabilir ancak incelenen sistemler için bu yine de çok büyük bir CAS demektir. Dolayısıyla genellikle π-elektronlarının ve orbitallerinin kullanılması uygun bulunmuştur. Ancak aktif uzaylar her bir sistem için ayrı ayrı oluşturulmuştur. Bu durumda **LM** sistemleri için halkadaki tüm karbon ve azotlar ve metal dikkate alınarak genellikle 12 elektron ve 11 orbital (CAS(12,11)) ile 13 elektron ve 12 orbital (CAS(13,12)) aktif uzayları ile

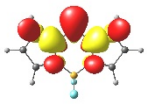
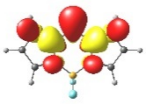
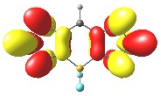
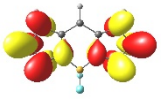
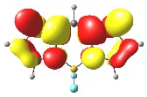
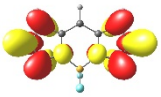
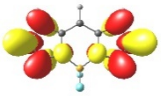
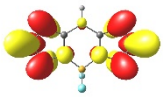
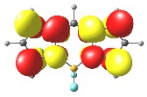
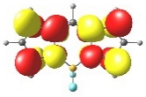
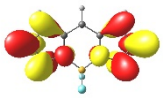
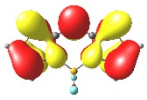
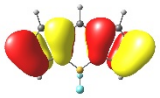
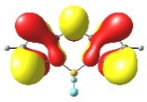
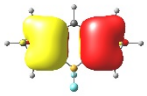
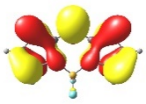
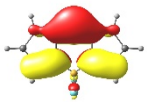
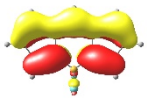
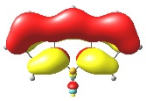
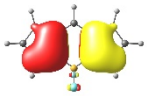
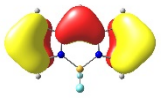
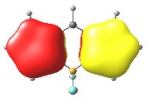
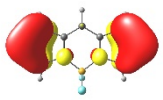
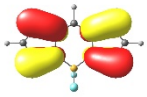
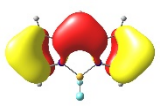
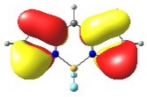
çalışılmıştır. Bazı yapılar için (9,9) aktif uzay tercih edilmiştir. Burada önemli bir husus CAS sonuçlarının deneysel verilerle sayısal örtüşmesinden ziyade, elektronik hallerin düzgün tanımlanabilmesidir. Deneysel sonuçlarla uyum açısından CASSCF hesapları üzerine MP2 düzeltmeleri gerçekleştirilmiştir. Yine de öncelikli olan, uyarılmış halin/hallerin kalitatif olarak güvenilir şekilde eldesi, yani uyarılmış hal dalga fonksiyonunun "doğru" betimlenebilmesidir. Aşağıda **LM** sistemleri için çalışılan aktif uzaylar verilmiştir.

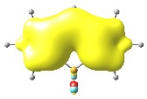
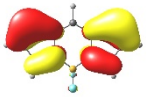
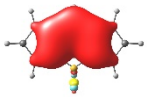
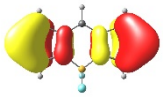
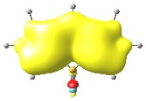
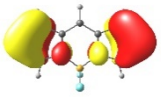
4.2.1 Aktif Uzay Seçimi

Aktif uzay oluşturulması sırasındaki ön çalışmalarda bilgisayar kaynaklarının izin verdiğince fazla sayıda orbital aktif uzay içerisine dahil edilerek incelenmiştir. Dipirin konjuge bir π sistemidir. İlk denemelerde konjuge π-orbitalleri ve azot atomlarına lokal orbitaller de dikkate alınarak büyük aktif uzaylar çalışılmıştır. Ancak farklı elektronik hallerde aktif uzayın korunamadığı tespit edilmiştir. Hesapların çok uzun sürmesi de ayrı bir dezavantajdır. Aşağıda verilen aktif uzaylar bu süreçlerden sonra ortaya çıkarılmıştır. İlgilenilen tüm elektronik hallerin aynı aktif uzay ile incelenebilecek olduğuna dair aşağıda verilen bulgular iş planında belirtilen "*LM bileşiklerinin CASSCF çalışılmaları için Aktif Uzayın belirlenmesi"* bölümünü başarı ile gerçekleştirdiğimizi göstermektedir.

Tablo 4.6'da dipirin–BF_2 için farklı elektronik hallerde doğal orbital çizimleri ve dolulukları verilmiştir. BODIPY ile ilgili önceki tecrübelerimize [5-8, 17] dayanarak aktif uzaya, karbon π orbitalleri ve elektronları ile azot eşleşmemiş elektronları dahil edilmiştir. 12 elektron ve 11 orbitalden oluşan CAS(12,11)'in, dipirin-BF_2 kompleksi elektronik özelliklerini iyi bir şekilde tanımladığı gösterilmiştir [5, 6]. Temel ve uyarılmış haller ayrı ayrı optimize edilmiştir. HOMO, LUMO isimlendirilmelerinde S_0 hali baz alınmıştır.

Tablo 4.6. BF_2 için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde modellenen S_0, S_1 ve T_1 hallerinin CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON)

NO	S_0	NOON	S_1	NOON	T_1	NOON
LUMO+4		0.04		0.06		0.04
LUMO+3		0.06		0.06		0.06
LUMO+2		0.06		0.08		0.06
LUMO+1		0.07		0.09		0.06
LUMO		1.34		0.88		0.99
HOMO		1.89		1.14		1.02
HOMO-1		1.92		1.89		1.93
HOMO-2		1.93		1.91		1.93
HOMO-3		1.95		1.93		1.95

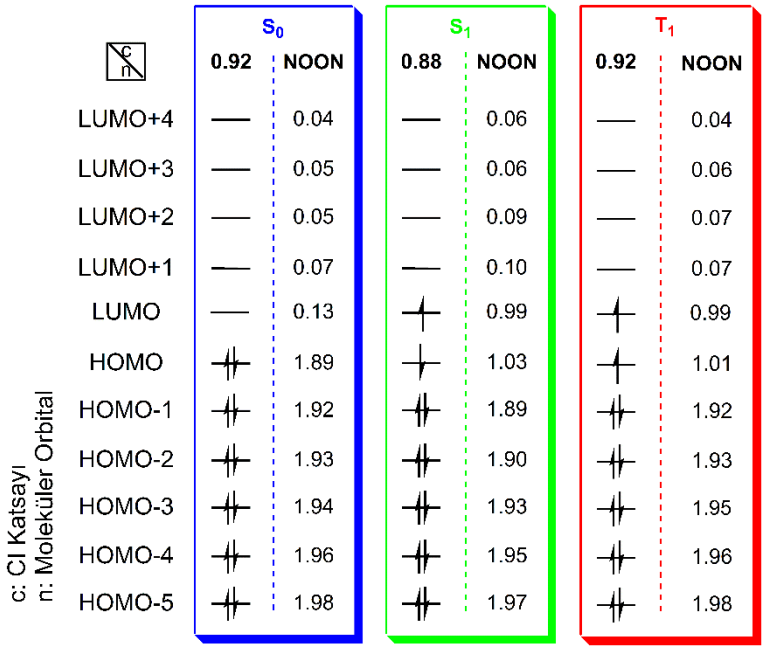
HOMO-4		**1.96**		**1.95**		**1.96**
HOMO-5		**1.98**		**1.97**		**1.97**

CASSCF sonucu elde edilen S_1 enerjisi (2.74 eV) deneysel değere (2.47 eV) yakındır (Tablo 4.7). MP2 düzeltmeleri ilgili kısımda yer almaktadır (Bkz. CAS-MP2 hesaplamaları)

Tablo 4.7. BF_2 için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, T_1 ve S_1 rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE(CAS) (eV)
S_0	0.0
T_1	1.69
S_1	2.74

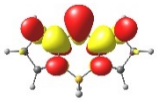
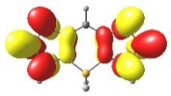
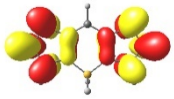
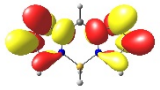
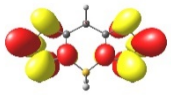
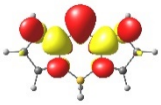
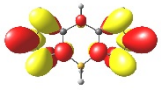
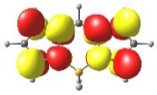
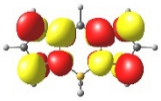
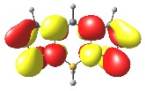
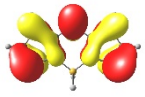
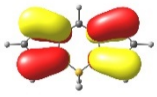
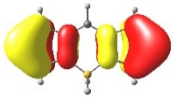
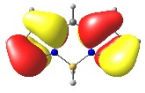
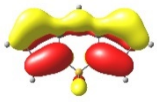
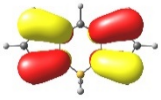
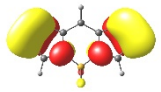
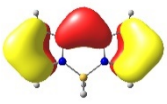
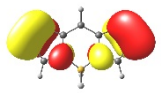
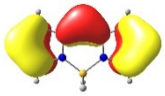
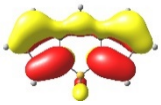
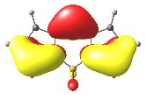
Şekil 4.1'de dipirin–BF_2 için dalga fonksiyonu detayları verilmiştir. S_0 hali büyük oranda (konfigürasyon katsayısı (cCI) = 0.92) kapalı kabuk yapısındadır. Doğal orbital dolulukları (NOON) da bununla uyumludur. S_1 elektronik haline en büyük katkı (cCI=0.88) HOMO'dan LUMO'ya tekli uyarılmanın gerçekleştiği konfigürasyondandır. İlgili orbitallerde doluluklar ~1 olup tekli uyarılmayı doğrulamaktadır. T_1 elektronik hali de beklendiği şekilde tek konfigürasyonla tanımlanabilmektedir (cCI=0.92).

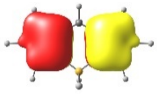
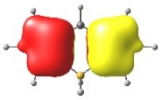
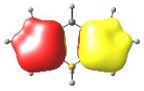
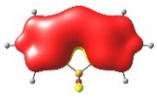
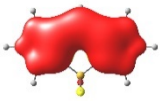


Şekil 4.1. BF_2 için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinin dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir.

BODIPY'deki florların hidrojenle değiştirilmesi ile elde edilen dipirin–BH_2 kompleksi için farklı elektronik hallerde doğal orbitaller ve dolulukları Tablo 4.8'de verilmiştir. Aktif uzay dipirin-BF_2 kompleksinde olduğu gibi oluşturulmuştur. Orbitaller incelendiğinde BF_2 ye göre önemli bir farklılığın bulunmadığı görülmüştür. İki sistem için de delokalize olan orbitaller dipirin halkası üzerindedir. Bununla birlikte BF_2'de HOMO — LUMO geçişi gözlemlenmiş olduğu halde, BH_2'de uyarılmaya kaynak olan orbital S_0 HOMO'su görünümünde değildir.

Tablo 4.8. BH_2 için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde modellenen S_0, S_1 ve T_1 hallerinin doğal orbital çizimleri ve dolulukları (NOON)

NO	S_0	NOON	S_1	NOON	T_1	NOON
LUMO+4		0.03		0.06		0.04
LUMO+3		0.05		0.07		0.06
LUMO+2		0.05		0.09		0.07
LUMO+1		0.07		0.09		0.07
LUMO		0.12		0.99		0.99
HOMO		1.91		1.03		1.02
HOMO-1		1.92		1.89		1.93
HOMO-2		1.94		1.90		1.93
HOMO-3		1.94		1.92		1.95

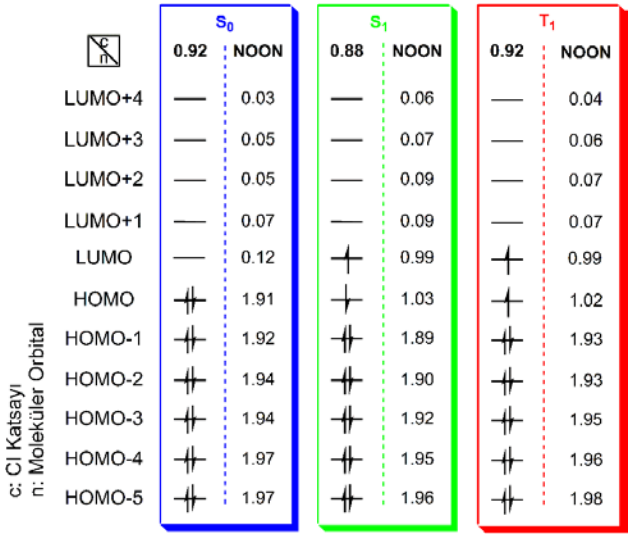
HOMO-4		**1.97**		**1.95**		**1.96**	
HOMO-5		**1.97**		**1.96**		**1.98**	

S_1 hali için CASSCF enerjisi (2.84 eV) BODIPY'den daha kısa dalga boyunda uyarılma göstermektedir (Tablo 4.9). Dipirin–BH_2 için de MP2 düzeltmesi ilgili kısımda yer almaktadır.

Tablo 4.9. BH_2 için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0,T_1 ve S_1 rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE(CAS) (eV)
S_0	0.0
T_1	1.83
S_1	2.84

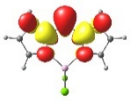
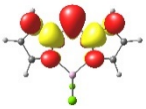
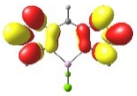
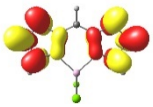
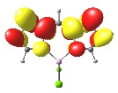
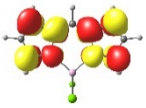
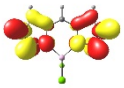
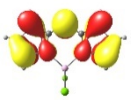
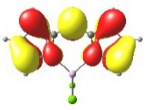
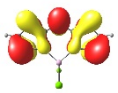
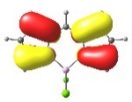
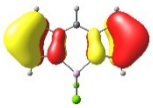
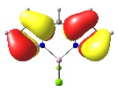
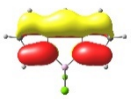
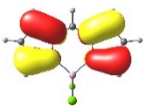
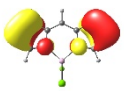
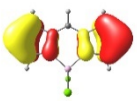
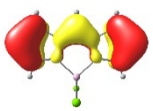
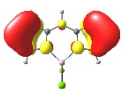
Dipirin-BH_2'ye ait dalga fonksiyonları incelendiğinde S_0'ın büyük oranda (cCI = 0.92) kapalı kabuk yapısında olduğu görülmektedir (Şekil 4.2). S_1 elektronik haline en büyük (cCI = 0.88) katkı tekli uyarılmanın gerçekleştiği konfigürasyondan kaynaklanmaktadır. T_1 elektronik hali de beklenildiği gibi tek (cCI = 0.92) konfigürasyonludur.

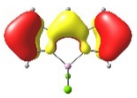
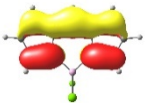
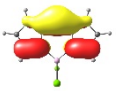
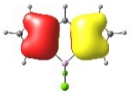
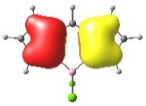
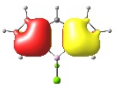
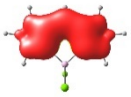
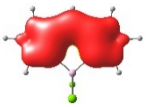


Şekil 4.2. BH_2 için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir.

Tablo 4.10'da dipirin–$AlCl_2$ kompleksi için farklı elektronik hallerde doğal orbitaller ve dolulukları verilmiştir. CAS(12,11) için aktif uzay dipirin orbitallerinden seçilmiştir.

Tablo 4.10. $AlCl_2$ için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde modellenen S_0, S_1 ve T_1 hallerinin CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON)

NO	S_0	NOON	S_1	NOON	T_1	NOON
LUMO+4		0.03		0.07		0.03
LUMO+3		0.05		0.07		0.05
LUMO+2		0.05		0.09		0.07
LUMO+1		0.06		0.10		0.07
LUMO		0.12		0.99		0.99
HOMO		1.90		1.03		1.01
HOMO-1		1.93		1.89		1.92
HOMO-2		1.94		1.89		1.92

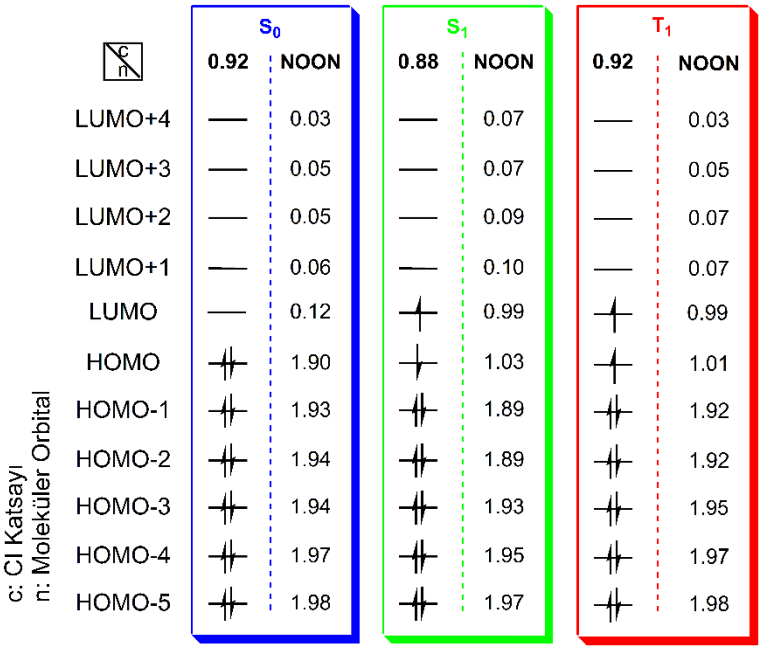
HOMO-3		**1.94**		**1.93**		**1.95**
HOMO-4		**1.97**		**1.95**		**1.97**
HOMO-5		**1.98**		**1.97**		**1.98**

S_1 hali için CASSCF enerjisi (2.85 eV) BODIPY'den daha kısa dalga boyunda uyarılma göstermektedir (Tablo 4.11).

Tablo 4.11. $AlCl_2$ için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, T_1 ve S_1 rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE(CAS) (eV)
S_0	0.0
T_1	1.72
S_1	2.85

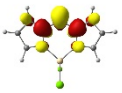
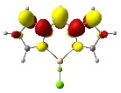
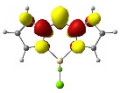
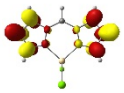
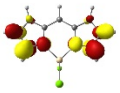
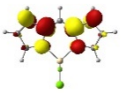
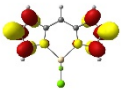
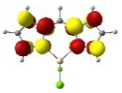
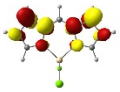
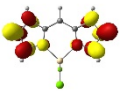
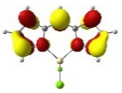
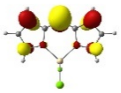
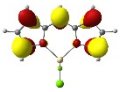
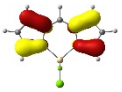
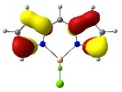
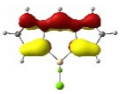
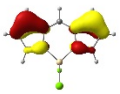
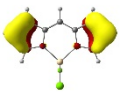
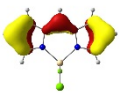
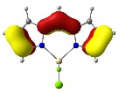
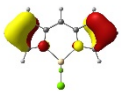
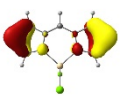
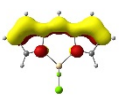
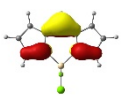
Dalga fonksiyonları incelendiğinde S_0 ve T_1 hallerinin tek konfigürasyonla tanımlanabileceği görülmektedir. S_0 kapalı kabuk yapısına sahip iken, T_1 bir elektronun spin değişimi ile beklenildiği gibi elde edilmiştir. $AlCl_2$, BODIPY ve BH_2 ile benzer elektronik konfigürasyona sahiptir. Yapının fluoresans özelliğine sahip olma ihtimalini aydınlatmak için konik kesişim noktası bulunmuştur. Detaylar ilgili kısımdadır (Bkz. 4.4.3 $AlCl_2$ için konik kesişim analizi) .

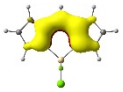
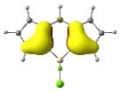
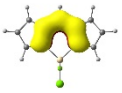


Şekil 4.3. $AlCl_2$ için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir.

Dipirin–$GaCl_2$ kompleksi için farklı elektronik hallerde doğal orbitaller ve dolulukları Tablo 3.13'te verilmiştir. CAS(12,11) için aktif uzay π-orbitallerinden seçilmiştir. İncelenen S_0, S_1 ve T_1 halleri ayrı ayrı optimize edilmiştir. Tablo 3.13'teki enerji değerlerinden görüleceği üzere, S_1 elektronik hali için CASSCF enerjisi (2.9 eV) BODIPY ile yaklaşık aynı dalga boyunda uyarılma göstermektedir.

Tablo 4.12. $GaCl_2$ için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde modellenen S_0, S_1 ve T_1 hallerinin CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON)

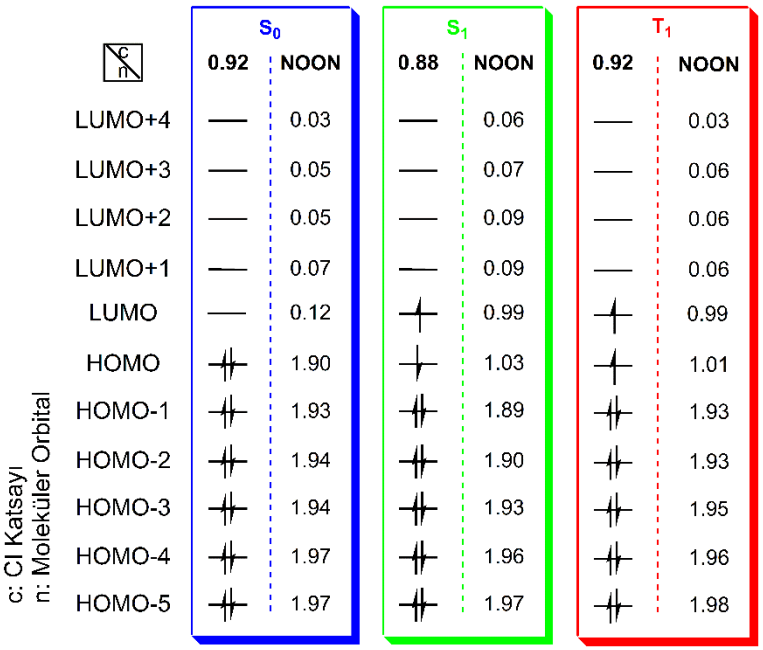
NO	S_0	NOON	S_1	NOON	T_1	NOON
LUMO+4		0.03		0.06		0.03
LUMO+3		0.05		0.07		0.06
LUMO+2		0.05		0.09		0.06
LUMO+1		0.07		0.09		0.06
LUMO		0.12		0.99		0.99
HOMO		1.90		1.03		1.01
HOMO-1		1.93		1.89		1.93
HOMO-2		1.94		1.90		1.93
HOMO-3		1.94		1.93		1.95

HOMO-4		**1.97**		**1.96**		**1.96**
HOMO-5		**1.97**		**1.97**		**1.98**

Tablo 4.13. $GaCl_2$ için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, T_1 ve S_1 rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE(CAS) (eV)
S_0	0.0
T_1	1.75
S_1	2.90

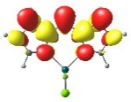
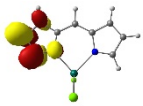
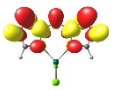
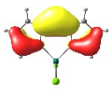
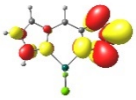
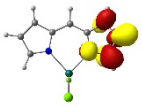
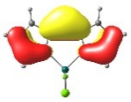
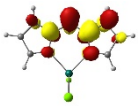
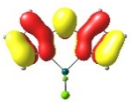
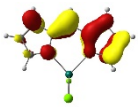
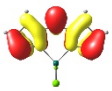
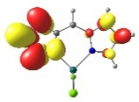
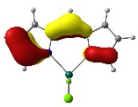
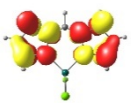
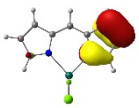
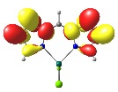
Dipirin-$GaCl_2$'e ait dalga fonksiyonları incelendiğinde S_1 elektronik hal (cCI = 0.88) konfigürasyona sahiptir. Uyarılma motifinin HOMO'dan LUMO'ya olduğu S_1 hali için 0.88 katsayılı konfigürasyon tekli uyarılmalardan oluşmaktadır. S_0 büyük oranda (cCI = 0.92) standart kapalı kabuk yapısında iken T_1 elektronik hali de beklendiği gibi tek (cCI = 0.92) konfigürasyonludur.

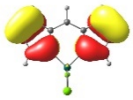
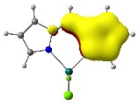
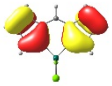
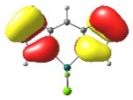
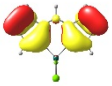
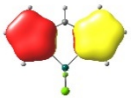
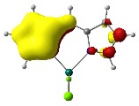
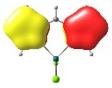
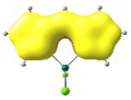
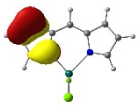
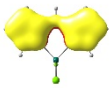
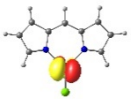
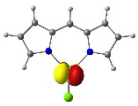
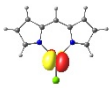


Şekil 4.4. $GaCl_2$ için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir.

Tablo 4.14'te dipirin–$ZnCl_2$ kompleksi için farklı elektronik hallerde doğal orbitaller ve dolulukları verilmiştir. Yukarıda bahsedilen komplekslerden farklı olarak $ZnCl_2$ kompleksi için oluşturulan aktif uzay, 13 elektron ve 12 orbital içermektedir. Dipirin π-orbitallerine ek olarak bir Zn d orbitalinin de aktif uzaya katılması ile dipirin–$ZnCl_2$ kompleksi için daha dengeli bir dalga fonksiyonu oluşturulabildiği görülmüştür. Tek sayıda elektrona sahip sistem için D_0, D_1 ve Q_1 halleri incelenmiştir. HOMO, LUMO isimlendirilmelerinde D_0 hali baz alınmıştır.

Tablo 4.14. $ZnCl_2$ için CAS(13,12)/6-31G+(d,p) seviyesinde modellenen D_0, D_1 ve Q_1 CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON)

NO	D_0	NOON	D_1	NOON	Q_1	NOON
LUMO+4		**0.05**		**0.05**		**0.06**
LUMO+3		**0.06**		**0.06**		**0.08**
LUMO+2		**0.06**		**0.09**		**0.08**
LUMO+1		**0.07**		**0.10**		**0.09**
LUMO		**0.16**		**0.19**		**0.98**
HOMO		**1.01**		**1.02**		**1.01**
HOMO-1		**1.86**		**1.78**		**1.02**

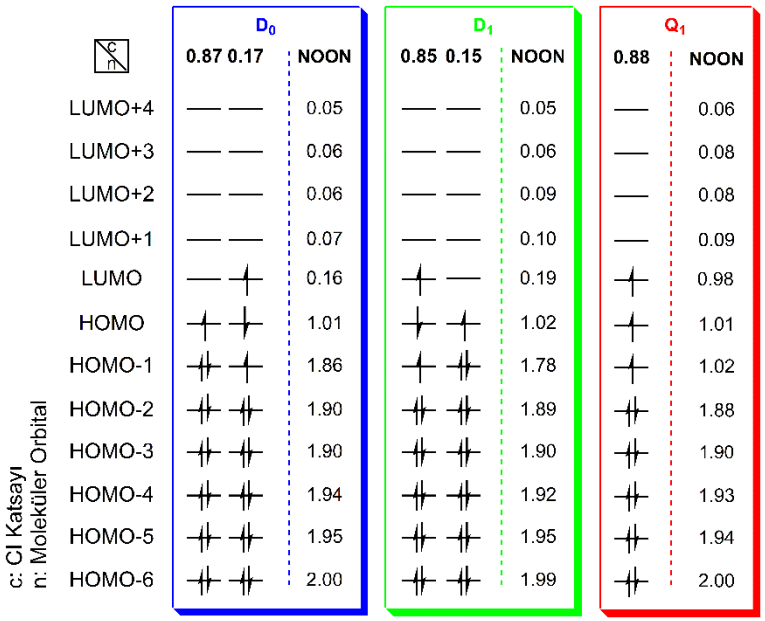
HOMO-2		**1.90**		**1.89**		**1.88**
HOMO-3		**1.90**		**1.90**		**1.90**
HOMO-4		**1.94**		**1.92**		**1.93**
HOMO-5		**1.95**		**1.95**		**1.94**
HOMO-6		**2.00**		**1.99**		**2.00**

D_1 hali için CASSCF enerjisi (1.8 eV) BODIPY'den daha uzun dalga boyunda uyarılma göstermektedir (Tablo 4.15). Dipirin–$ZnCl_2$ kompleksi için de MP2 düzeltmesi ilgili kısımdadır.

Tablo 4.15. $ZnCl_2$ için CAS(13,12)/6-31G+(d,p) seviyesinde D_0, Q_1 ve D_1 rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE(CAS) (eV)
D_0	0.00
Q_1	2.56
D_1	1.80

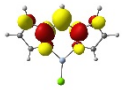
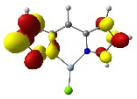
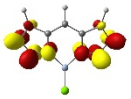
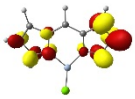
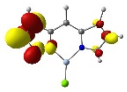
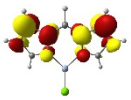
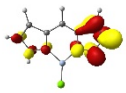
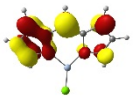
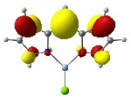
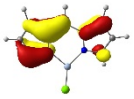
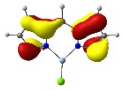
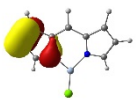
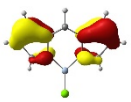
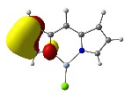
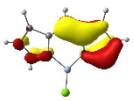
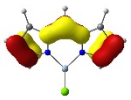
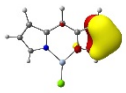
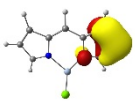
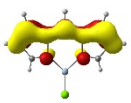
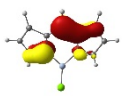
Dalga fonksiyonları incelendiğinde temel hal D_0'ın büyük oranda (cCI =0.87) referans konfigürasyondan oluştuğu görülmüştür. NOON değerlerinde katkısı küçük konfigürasyonlar nedeniyle 1.86 ve 0.16 dışında (tamsayılardan) belirgin bir sapma yoktur. Metal d orbitali tam doludur (2.00) ancak dalga fonksiyona d orbitali eklenmesi öz uyumlu alanın yakınsama performansı açısından gerekli olmuştur. D_1 elektronik haline en büyük (cCI =0.85) katkı tekli uyarılmadan kaynaklanmaktadır. İlgili orbitallerde doluluklar sırasıyla ~1 ve ~2 olup tekli uyarılmayı doğrulamaktadır. Q_1 elektronik hali de beklendiği gibi tek (cCI = 0.88) konfigürasyonla domine edilmiştir.

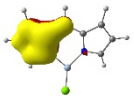
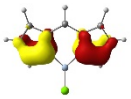
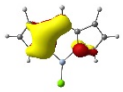
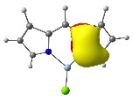
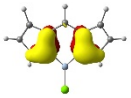
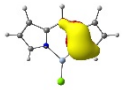


Şekil 4.5. $ZnCl_2$ için CAS(13,12)/6-31G+(d,p) seviyesinde D_0, D_1 ve Q_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir.

Dipirin–GeCl kompleksi için farklı elektronik hallerde doğal orbitaller ve dolulukları Tablo 4.16'da verilmiştir. CAS(12,11) için tüm aktif uzay π-orbitallerinden seçilmiştir. HOMO, LUMO isimlendirilmelerinde S_0 hali baz alınmıştır.

Tablo 4.16. GeCl için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde modellenen CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON)

NO	S_0	NOON	S_1	NOON	T_1	NOON
LUMO+4		**0.04**		**0.06**		**0.04**
LUMO+3		**0.05**		**0.06**		**0.06**
LUMO+2		**0.06**		**0.09**		**0.07**
LUMO+1		**0.07**		**0.10**		**0.07**
LUMO		**0.13**		**0.99**		**0.99**
HOMO		**1.89**		**1.03**		**1.02**
HOMO-1		**1.92**		**1.89**		**1.92**
HOMO-2		**1.93**		**1.90**		**1.93**
HOMO-3		**1.95**		**1.93**		**1.95**

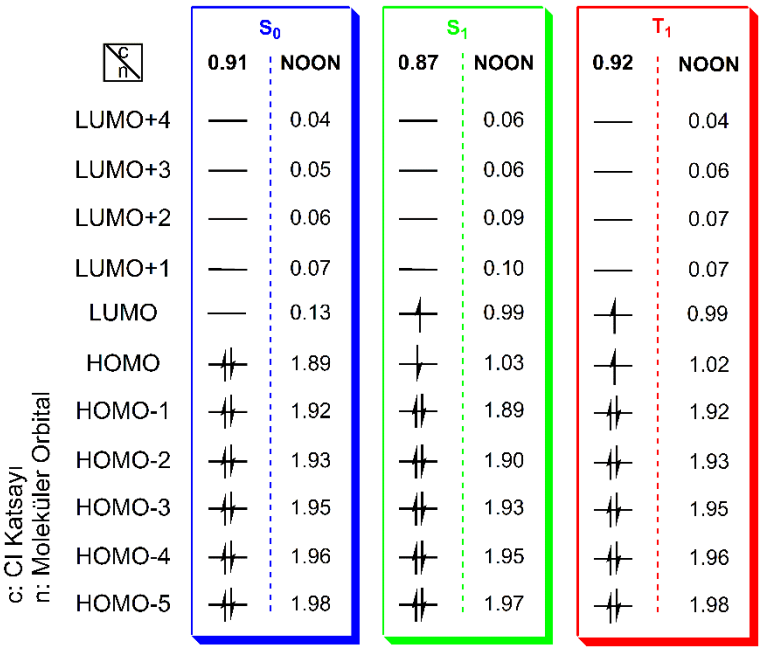
HOMO-4		**1.96**		**1.95**		**1.96**
HOMO-5		**1.98**		**1.97**		**1.98**

S_1 hali için CASSCF enerjisi (2.87 eV) BODIPY'den daha kısa dalga boyunda uyarılma göstermektedir (Tablo 4.17). Dipirin–GeCl kompleksi için MP2 düzeltmeleri CAS-MP2 hesaplamalarında verilmiştir.

Tablo 4.17. GeCl için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, T_1 ve S_1 rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE(CAS) (eV)
S_0	0.00
T_1	1.72
S_1	2.87

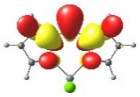
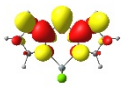
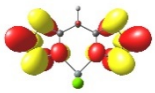
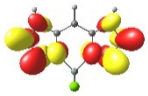
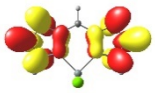
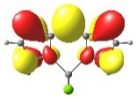
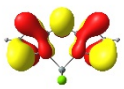
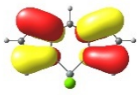
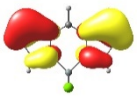
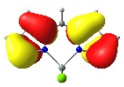
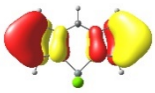
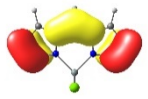
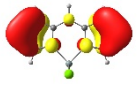
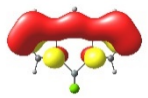
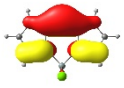
Dipirin-GeCl'e ait dalga fonksiyonları incelendiğinde S_0'ın büyük oranda (cCI=0.91) kapalı kabuk yapısında olduğu görülmektedir. S_1 elektronik halinde HOMO – LUMO tipi tekli uyarılmanın olduğu konfigürasyon 0.87 katsayısına sahip olup açık kabuk yapısındaki konfigürasyonu doğrulamaktadır. T_1 elektronik hali beklendiği gibi ağırlıklı olarak tek (cCI = 0.92) konfigürasyonludur.

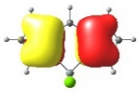
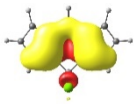
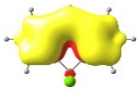
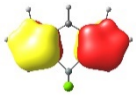
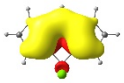


Şekil 4.6. GeCl için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir.

Tablo 4.18'de dipirin–SiCl kompleksi için farklı elektronik hallerde doğal orbitaller ve dolulukları verilmiştir. CAS(12,11) için tüm aktif uzay π-orbitallerinden seçilmiştir.

Tablo 4.18. SiCl için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde modellenen CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON)

NO	S_0	NOON	S_1	NOON	T_1	NOON
LUMO+4		**0.04**		**0.06**		**0.04**
LUMO+3		**0.05**		**0.06**		**0.06**
LUMO+2		**0.05**		**0.09**		**0.07**
LUMO+1		**0.07**		**0.10**		**0.07**
LUMO		**0.13**		**0.99**		**0.99**
HOMO		**1.89**		**1.03**		**1.02**
HOMO-1		**1.92**		**1.89**		**1.92**
HOMO-2		**1.93**		**1.89**		**1.93**
HOMO-3		**1.95**		**1.93**		**1.95**

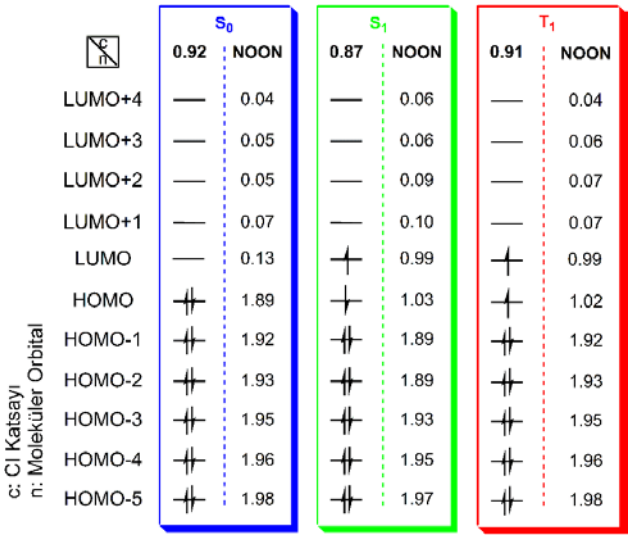
HOMO-4		**1.96**		**1.95**		**1.96**	
HOMO-5		**1.98**		**1.97**		**1.98**	

S_1 hali için CASSCF enerjisi (2.81 eV) BODIPY'den daha kısa dalga boyunda uyarılma göstermektedir (Tablo 4.19). Dipirin–SiCl kompleksi için MP2 düzeltmesi ilgili kısımdadır.

Tablo 4.19. SiCl için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE(CAS) (eV)
S_0	0.0
T_1	1.75
S_1	2.81

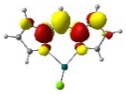
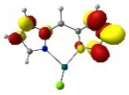
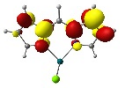
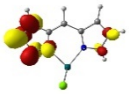
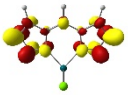
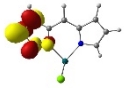
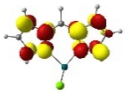
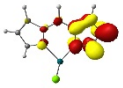
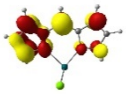
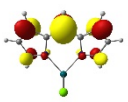
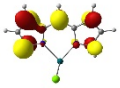
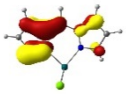
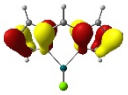
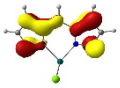
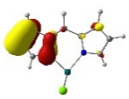
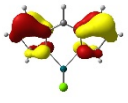
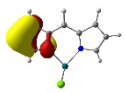
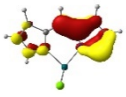
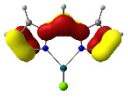
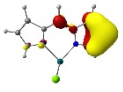
Dipirin-SiCl'e ait dalga fonksiyonları incelendiğinde S_0 halinin büyük oranda (cCI = 0.92) kapalı kabuk yapısında olduğu görülmüştür. S_1 elektronik haline en büyük (cCI = 0.87) katkı tekli geçişten kaynaklanmaktadır. İlgili orbitallerde doluluklar ~1 olup tekli uyarılmayı doğrulamaktadır. T_1 elektronik hali de beklendiği gibi ağırlıklı olarak tek (cCI = 0.91) konfigürasyonludur.

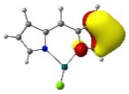
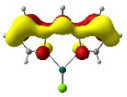
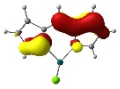
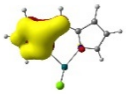
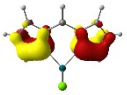
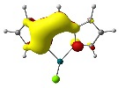
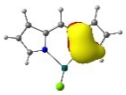
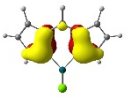
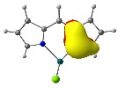


Şekil 4.7. SiCl için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir.

Tablo 4.20'de dipirin–SnCl kompleksi için farklı elektronik hallerde doğal orbitaller ve dolulukları verilmiştir. CAS(12,11) için aktif uzay π-orbitallerinden seçilmiştir. HOMO, LUMO isimlendirilmelerinde S_0 hali baz alınmıştır.

Tablo 4.20. **SnCl** için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde modellenen CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON)

NO	S_0	NOON	S_1	NOON	T_1	NOON
LUMO+4		**0.04**		**0.07**		**0.05**
LUMO+3		**0.06**		**0.08**		**0.07**
LUMO+2		**0.06**		**0.10**		**0.07**
LUMO+1		**0.08**		**0.11**		**0.08**
LUMO		**0.14**		**0.99**		**0.99**
HOMO		**1.88**		**1.04**		**1.03**
HOMO-1		**1.91**		**1.88**		**1.91**
HOMO-2		**1.93**		**1.89**		**1.92**

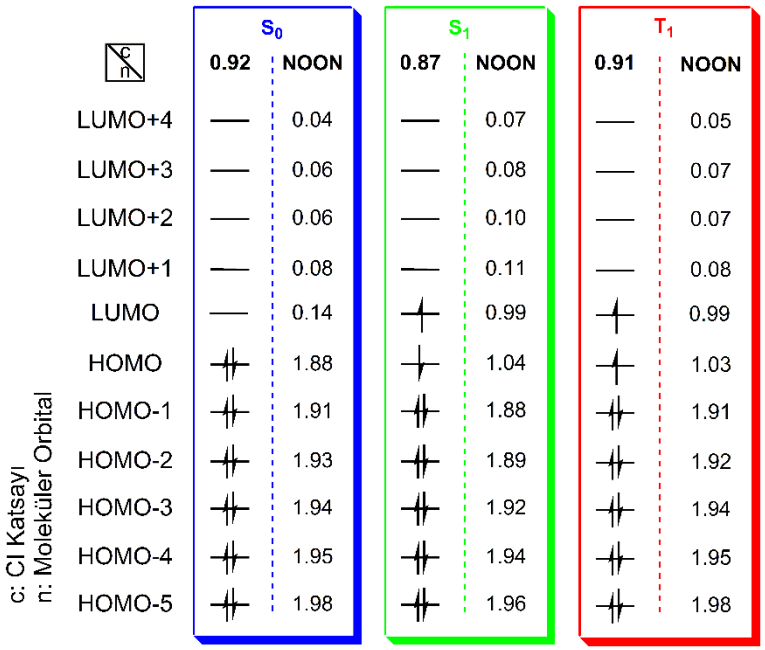
HOMO-3		**1.94**		**1.92**		**1.94**
HOMO-4		**1.95**		**1.94**		**1.95**
HOMO-5		**1.98**		**1.96**		**1.98**

S_1 hali için CASSCF enerjisi (2.84 eV) BODIPY'den daha kısa dalga boyunda uyarılma göstermektedir (Tablo 4.21).

Tablo 4.21. SnCl için CAS(12,11)/SDD seviyesinde rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE(CAS) (eV)
S_0	0.00
T_1	1.84
S_1	2.84

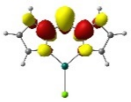
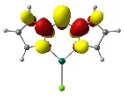
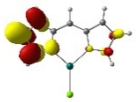
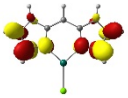
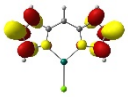
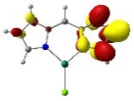
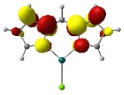
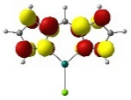
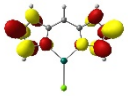
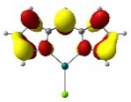
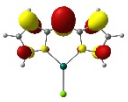
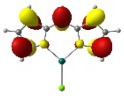
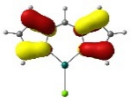
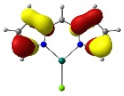
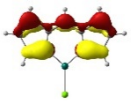
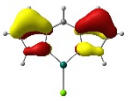
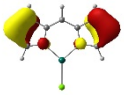
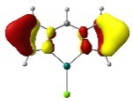
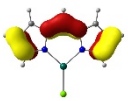
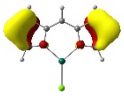
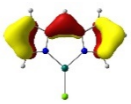
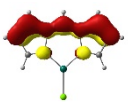
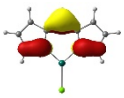
Dipirin-SnCl'a ait dalga fonksiyonları incelendiğinde S_0 büyük oranda (cCI = 0.92) kapalı kabuk yapısında olduğu görülmektedir. NOON değerleri açık kabuk yapısı ile uyumludur. S_1 elektronik hali (cCI = 0.87) katkılı tekli uyarılmanın gerçekleştiği konfigürasyonu doğrulamaktadır.

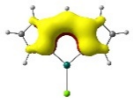
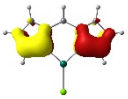
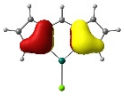
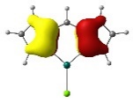
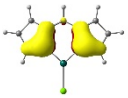
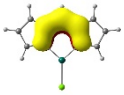


Şekil 4.8. SnCl için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir.

Tablo 4.22'de dipirin–ZnCl kompleksi için farklı elektronik hallerde doğal orbitaller ve dolulukları verilmiştir. CAS(12,11) için tüm aktif uzay π-orbitallerinden seçilmiştir. HOMO, LUMO isimlendirilmelerinde S_0 hali baz alınmıştır.

Tablo 4.22. ZnCl için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) Seviyesinde Modellenen CASSCF Orbitalleri ve Dolulukları (NOON)

NO	S_0	NOON	S_1	NOON	T_1	NOON
LUMO+4		0.03		0.06		0.04
LUMO+3		0.05		0.06		0.06
LUMO+2		0.05		0.08		0.06
LUMO+1		0.06		0.09		0.06
LUMO		0.12		0.99		0.99
HOMO		1.91		1.04		1.02
HOMO-1		1.93		1.89		1.93
HOMO-2		1.94		1.90		1.93
HOMO-3		1.94		1.93		1.95

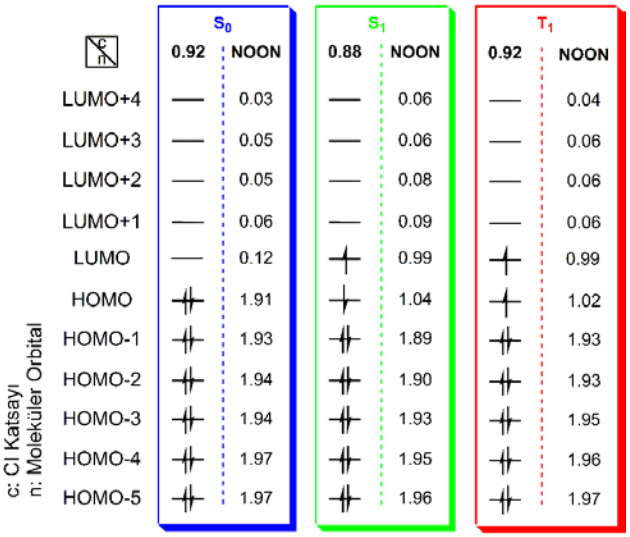
HOMO-4		**1.97**		**1.95**		**1.96**	
HOMO-5		**1.97**		**1.96**		**1.97**	

S_1 hali için CASSCF enerjisi (2.92 eV) BODIPY'den daha kısa dalga boyunda uyarılma göstermektedir (Tablo 4.23). Dipirin–ZnCl kompleksi için CAS-MP2 hesaplamaları kısmında MP2 düzeltmeleri yer almaktadır.

Tablo 4.23. ZnCl için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE(CAS) (eV)
S_0	0.00
T_1	1.81
S_1	2.92

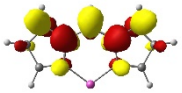
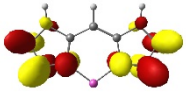
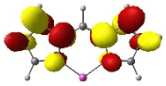
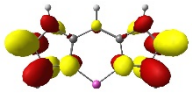
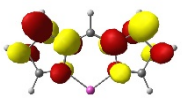
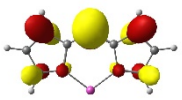
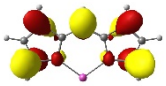
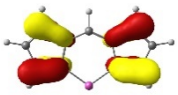
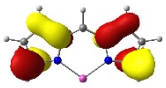
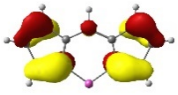
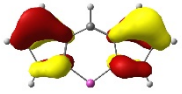
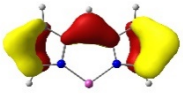
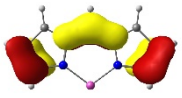
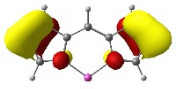
S_1 dalga fonksiyonu tekli uyarılma ile domine edilmiştir. İlgili orbitallerde doluluklar ~1 olup tekli uyarılmayı doğrulamaktadır. Uyarılmış hal majör konfigürasyonu 0.88 katsayılıdır. S_0 (cCI =0.92) kapalı kabuk yapısında olup NOON değerleri ile uyumludur. T_1 elektronik hali de beklendiği gibi ağırlıklı olarak tek (cCI = 0.92) konfigürasyonludur.

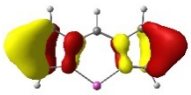
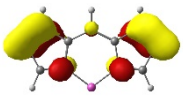
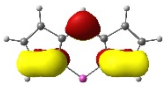
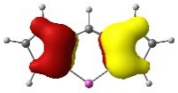
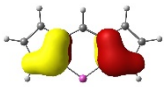
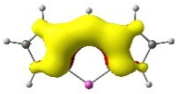
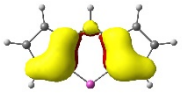
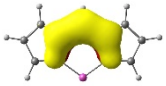


Şekil 4.9. ZnCl için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir.

Tablo 4.24'te dipirin–Li kompleksi için farklı elektronik hallerde doğal orbitaller ve dolulukları verilmiştir. CAS(12,11) için tüm aktif uzay π-orbitallerinden seçilmiştir. Her bir elektronik hal ayrı ayrı optimize edilmiştir. HOMO, LUMO isimlendirilmelerinde S_0 hali baz alınmıştır.

Tablo 4.24. Li için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde modellenen S_0, T_1 ve S_1 CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON)

NO	S_0	NOON	S_1	NOON	T_1	NOON
LUMO+4		0.03		0.06		0.04
LUMO+3		0.05		0.07		0.06
LUMO+2		0.05		0.08		0.07
LUMO+1		0.07		0.09		0.07
LUMO		0.12		0.99		0.99
HOMO		1.91		1.04		1.02
HOMO-1		1.92		1.90		1.92
HOMO-2		1.94		1.91		1.93

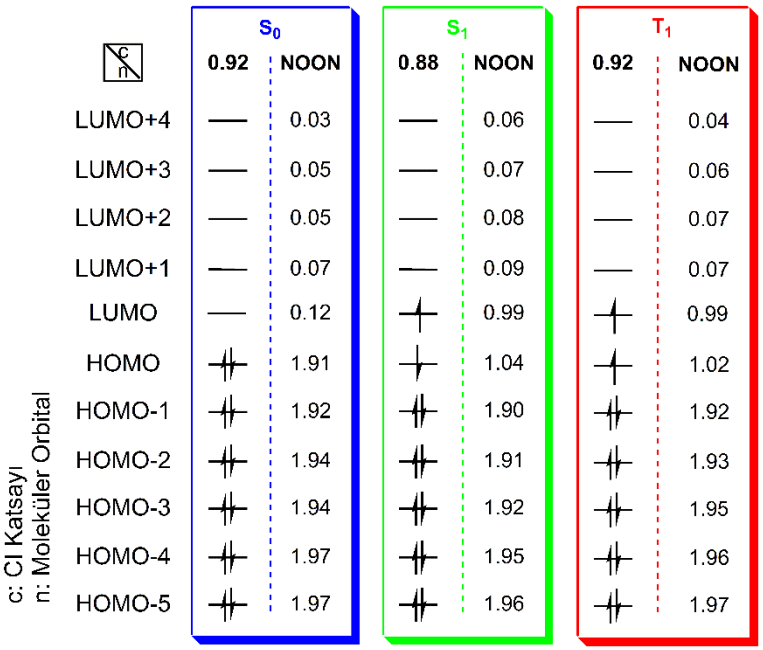
HOMO-3		**1.94**		**1.92**		**1.95**	
HOMO-4		**1.97**		**1.95**		**1.96**	
HOMO-5		**1.97**		**1.96**		**1.97**	

S_1 hali için CASSCF enerjisi (2.99 eV) BODIPY'den daha kısa dalga boyunda uyarılma göstermektedir (Tablo 4.25). Dipirin–Li kompleksi için de MP2 düzeltmesi CAS-MP2 hesaplamaları kısmındadır.

Tablo 4.25. Li için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, T_1 ve S_1 rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE(CAS) (eV)
S_0	0.00
T_1	1.93
S_1	2.99

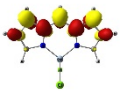
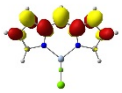
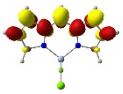
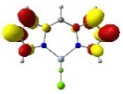
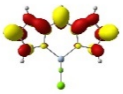
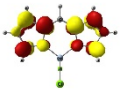
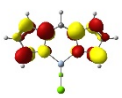
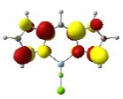
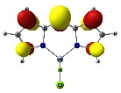
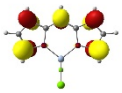
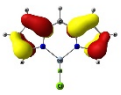
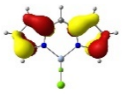
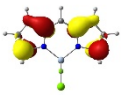
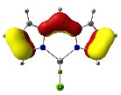
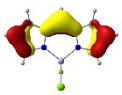
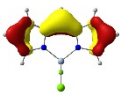
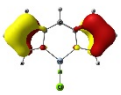
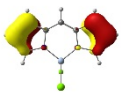
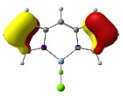
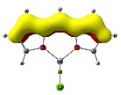
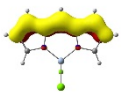
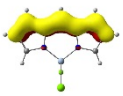
Dipirin-Li'a ait dalga fonksiyonları incelendiğinde S_0'ın büyük oranda (cCI = 0.92) kapalı kabuk yapısında olduğu görülmektedir. S_1 elektronik hali (cCI = 0.88) katkı ile tekli geçişten kaynaklanmaktadır. T_1 elektronik hali ağırlıklı olarak tek (cCI = 0.92) konfigürasyonludur.



Şekil 4.10. Li için CAS(12,11)/6-31G+(d,p) seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir.

Tablo 4.26'da dipirin–$GeCl_2$ kompleksi için farklı elektronik hallerde doğal orbitaller ve dolulukları verilmiştir. CAS(9,9) kanonik DFT orbitallerinden başlayarak çalışılmıştır ve ağırlıkla π-orbitallerinden oluşturulmuştur. Her bir elektronik hal ayrı ayrı optimize edilmiştir. HOMO, LUMO isimlendirilmelerinde D_0 hali baz alınmıştır. D_1 hali için CASSCF enerjisi 2.23 eV'dir (Tablo 3.28). Q_1 hali ise oldukça iyi ayrılmış (3.66 eV) görünse de MP2 düzeltmesi ile dinamik korelasyon katkısı sonuçlar tekrar değerlendirilmiştir (Bkz. CAS-MP2 hesaplamaları).

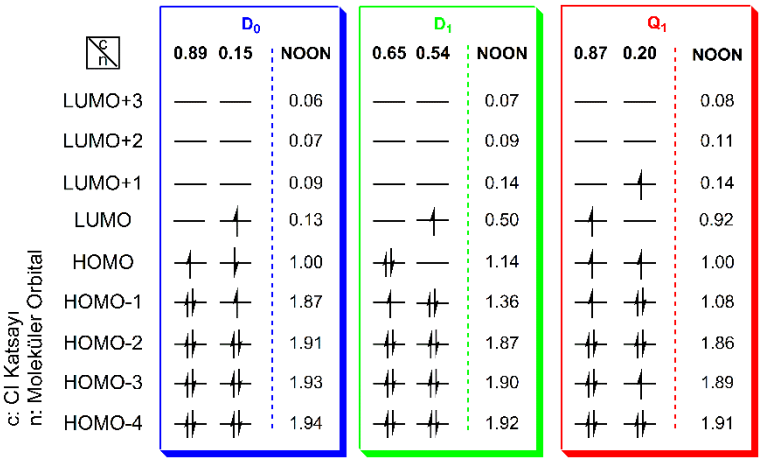
Tablo 4.26. $GeCl_2$ CAS(9,9)/SDD seviyesinde modellenen D_0, Q_1 ve D_1 CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON)

NO	D_0	NOON	D_1	NOON	Q_1	NOON
LUMO+3		0.06		0.07		0.08
LUMO+2		0.07		0.09		0.11
LUMO+1		0.09		0.14		0.14
LUMO		0.13		0.50		0.92
HOMO		1.00		1.14		1.00
HOMO-1		1.87		1.36		1.08
HOMO-2		1.91		1.87		1.86
HOMO-3		1.93		1.90		1.89
HOMO-4		1.94		1.92		1.91

Tablo 4.27. $GeCl_2$ için CAS(9,9)/SDD seviyesinde D_0, Q_1 ve D_1 rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE(CAS) (eV)
D_0	0.00
Q_1	3.66
D_1	2.23

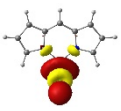
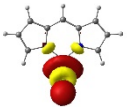
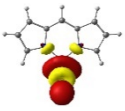
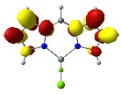
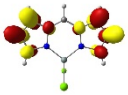
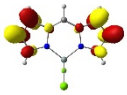
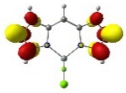
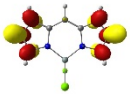
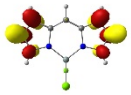
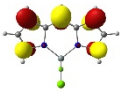
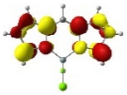
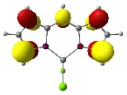
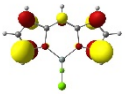
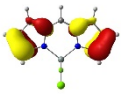
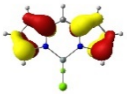
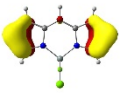
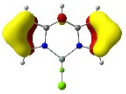
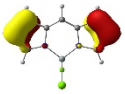
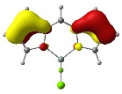
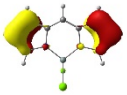
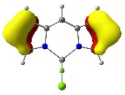
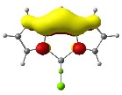
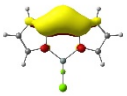
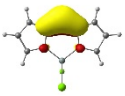
Dipirin-$GeCl_2$'ye ait dalga fonksiyonları incelendiğinde D_0'da referans konfigürasyonun domine ettiği (cCI = 0.89) görülmektedir. D_1 elektronik haline iki büyük (cCI = 0.65 ve 0.54) katkı mevcuttur. Q_1 elektronik hali ağırlıklı olarak tek (cCI = 0.87) konfigürasyonlu olsa da 0.20 katsayılı konfigürasyon kayda değerdir.



Şekil 4.11. $GeCl_2$ için CAS(9,9) ile D_0, D_1 ve Q_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir.

Tablo 4.28'de dipirin–$SiCl_2$ kompleksi için farklı elektronik hallerde doğal orbitaller ve dolulukları verilmiştir. Elektronik haller ayrı ayrı optimize edilerek kanonik DFT orbitalleri üzerinden ağırlıklı olarak π-orbitallerine sahip CAS(9,9) sistemi oluşturulmuştur. HOMO, LUMO isimlendirilmelerinde D_0 hali baz alınmıştır.

Tablo 4.28. $SiCl_2$ için CAS(9,9) D_0, Q_1 ve D_1 CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON)

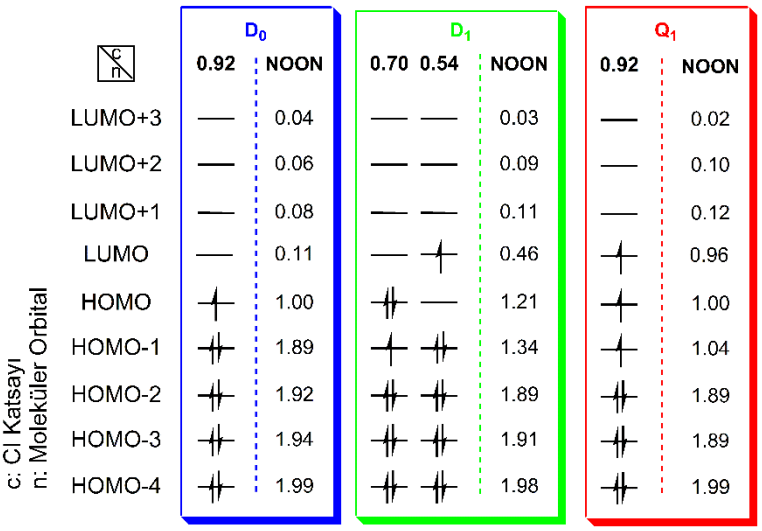
NO	D_0	NOON	D_1	NOON	Q_1	NOON
LUMO+3		0.04		0.03		0.02
LUMO+2		0.06		0.09		0.10
LUMO+1		0.08		0.11		0.12
LUMO		0.11		0.46		0.96
HOMO		1.00		1.21		1.00
HOMO-1		1.89		1.34		1.04
HOMO-2		1.92		1.89		1.89
HOMO-3		1.94		1.91		1.89
HOMO-4		1.99		1.98		1.99

Uyarılmış hal D_1 için CASSCF enerjisi 2.20 eV olarak elde edilmiştir (Tablo 4.29). Enerjinin BODIPY ile kıyaslanması durumunda absorpsiyon değerlerinin birbirlerinden oldukça uzak olduğu göze çarpmaktadır. Q_1 hali için daha yüksek enerji elde edilmiştir (3.70 eV).

Tablo 4.29. $SiCl_2$ için CAS(9,9)/SDD seviyesinde D_0, Q_1 ve D_1 rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE(CAS) (eV)
D_0	0.0
Q_1	3.70
D_1	2.20

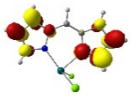
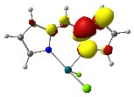
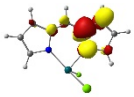
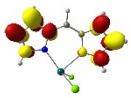
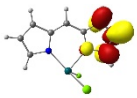
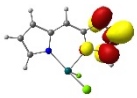
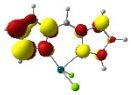
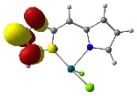
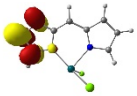
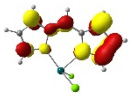
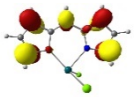
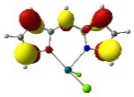
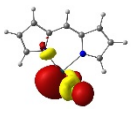
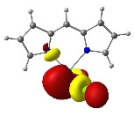
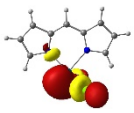
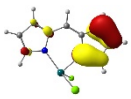
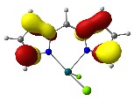
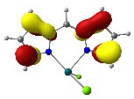
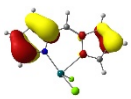
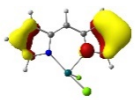
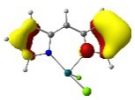
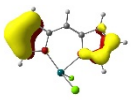
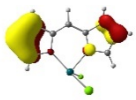
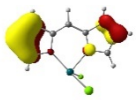
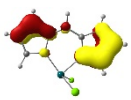
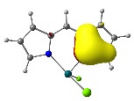
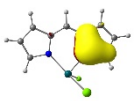
Dipirin- $SiCl_2$'ye ait dalga fonksiyonları (Şekil 4.12) incelendiğinde D_0 hali için yüksek ağırlıklı (cCI = 0.92) tek bir konfigürasyon görülmektedir. D_1 elektronik halinde baskın bir konfigürasyon (cCI = 0.70) yanında 0.54 katsayılı konfigürasyon da önemlidir. Q_1 elektronik halinde beklenildiği üzere tek (cCI = 0.92) konfigürasyon domine etmiştir.



Şekil 4.12. $SiCl_2$ için CAS(9,9)/SDD seviyesinde D_0, D_1 ve Q_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir.

Tablo 4.30'da dipirin–$SnCl_2$ kompleksi için (9,9) aktif uzay ile farklı elektronik hallerde doğal orbitaller ve dolulukları verilmiştir. Her bir elektronik hal ayrı ayrı optimize edilmiştir. HOMO, LUMO isimlendirilmelerinde D_0 hali baz alınmıştır.

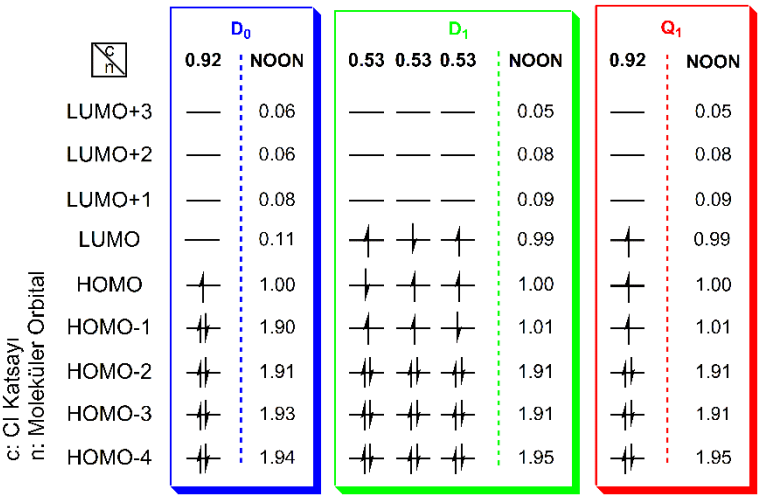
Tablo 4.30. $SnCl_2$ CAS(9,9)/SDD seviyesinde modellenen D_0, Q_1 ve D_1 CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON)

NO	D_0	NOON	D_1	NOON	Q_1	NOON
LUMO+3		0.06		0.05		0.05
LUMO+2		0.06		0.08		0.08
LUMO+1		0.07		0.09		0.09
LUMO		0.11		0.99		0.99
HOMO		1.00		1.00		1.00
HOMO-1		1.90		1.01		1.01
HOMO-2		1.91		1.91		1.91
HOMO-3		1.93		1.91		1.91
HOMO-4		1.94		1.95		1.95

D_1 hali için CASSCF enerjisi (2.8 eV) BODIPY'den daha kısa dalga boyunda uyarılma göstermektedir (Tablo 4.31). Dipirin–$SnCl_2$ kompleksi için MP2 düzeltmeleri ilgili kısımdadır.

Tablo 4.31. $SnCl_2$ için CAS(9,9)/SDD seviyesinde D_0, Q_1 ve D_1 rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE(CAS) (eV)
D_0	0.0
Q_1	1.71
D_1	2.80



Şekil 4.13. $SnCl_2$ için CAS(9,9)/SDD seviyesinde D_0, D_1 ve Q_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir.

Dipirin-$SnCl_2$'e ait dalga fonksiyonları incelendiğinde D_0 büyük oranda (cCI =0.92) referans determinant yapısındadır. NOON değerleri (~2, ~1, ~0) bununla uyumludur. D_1 elektronik haline üç determinant belirgin (cCI = 0.53) katkı yapmaktadır. Q_1 elektronik hali de beklendiği gibi tek (cCI = 0.92) konfigürasyonludur. Buraya kadar özetlenen çok konfigürasyonlu hesaplarımız ile CASSCF Aktif Uzayları belirlenmiş; CASSCF ile temel ve uyarılmış hallere ait hesaplar gerçekleştirilmiş; CASSCF dalga fonksiyonu analizleri tamamlanmıştır. Bu şekilde projemizin *ikinci, üçüncü ve dördüncü* iş paketleri başarı ile tamamlanmıştır.

4.3 L_2M Kompleksleri

Tablo 4.32'de DFT ile hesaplanan HOMO – LUMO enerji farkları verilmiştir. Literatürde sadece L_2Zn kompleksi türevine dair çok az sayıda çalışma bulunmaktadır. Temel hal DFT hesaplarından elde edilen $\Delta E_{LUMO\text{-}HOMO}$ enerji farklarının maksimum absorpsiyon dalga boylarına 150 nm kadar yaklaştığı görülmektedir.

Tablo 4.32. (U)B3LYP/cc-pVTZ//6-31G(d,p) + PCM seviyesinde[a] hesaplanan HOMO — LUMO enerji farkları

Kompleks Yapısı	Metanol	Kloroform
	$\Delta E_{LUMO\text{-}HOMO}$	$\Delta E_{LUMO\text{-}HOMO}$
L_2B	0.64	0.64
L_2Co	3.11	3.10
L_2Cu	2.33	2.31
L_2Ni	3.14	3.13
L_2Zn	3.25	3.24

[a]*Metaller için etkin çekirdek yükleri kullanılmıştır. Deneysel veriler (aynı değil) benzer bileşikler için mevcuttur.*

En yüksek $\Delta E_{LUMO\text{-}HOMO}$ L_2Zn, en düşük $\Delta E_{LUMO\text{-}HOMO}$ L_2B için elde edilmiştir. Bu sonuçlar özellikle spin yüzeyi geçiş ihtimali açısından önemlidir. Daha detaylı analizler TD-DFT hesapları ile gerçekleştirilmiştir (Bkz. L_2M kompleksleri için TD-DFT Hesaplamaları). Tablo 4.33'te **L_2M** komplekslerinin temel ve birinci uyarılmış hallerine ait rölatif enerji değerleri (ΔE, $\Delta G_{(gaz)}$ ve $\Delta G_{(sol)}$) verilmiştir. Komplekslerin tek/çift sayıda elektrona sahip olma durumlarına ilişkin farklı spin halleri değerlendirilmiştir. Çözücü hesapları *Polarizable Continuum Model* (PCM) yaklaşımı temel alınarak metanol ($\varepsilon = 32.6$) ve kloroform ($\varepsilon = 4.71$) dielektrik sabitleri ile gerçekleştirilmiştir. Optimize yapılarda tek nokta enerji hesapları Dunning korelasyon uyumlu üçlü temel seti (cc-pVTZ) ve metaller için SDD etkin çekirdek yükü ile gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.33. L_2M komplekslerinin (U)B3LYP/cc-pVTZ//6-31G(d,p) seviyesinde[a] rölatif enerjileri

Kompleks Yapısı	Elektronik Hal	ΔE	$\Delta G_{(gaz)}$	$\Delta G_{(sol)}$[b]	$\Delta G_{(sol)}$[c]
		(kkal mol^{-1})			
L_2B	S_0	0.0	0.0	0.0	0.0
	T_1	37.0	34.0	33.0	34.4
L_2Co	Q_0	0.0	0.0	0.0	0.0
	$Sext_1$	21.6	26.0	24.8	25.2
L_2Cu	D_0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Q_1	48.3	45.6	45.3	51.8
L_2Ni	S_0	0.0	0.0	0.0	0.0
	T_1	20.0	14.6	15.0	15.1
L_2Zn	S_0	0.0	0.0	0.0	0.0
	T_1	40.7	37.2	36.8	37.0

[a]*Metaller için etkin çekirdek yükleri kullanılmıştır*
[b]*Çözücü hesaplarında metanol dielektrik sabiti kullanılmıştır.*
[c]*Çözücü hesaplarında kloroform dielektrik sabiti kullanılmıştır*

Farklı spin yüzeyleri arasındaki enerji farkı yapıların sistemler arası geçiş performansı açısından önemli bir bulgu olduğunu dipirin komplekslerine ait çalışmalarımızda belirtmiştik. Bu değerin bis-dipirin–Ni kompleksi için yaklaşık 3 kkal mol^{-1} olduğu görülmüştür. Öte yandan bis-dipirin–Cu kompleksi için elde edilen 48 kkal mol^{-1} yüksek bir değerdir. Dolayısıyla geçiş ihtimalinin anlaşılması için uyarılmış hal yüzeylerini çalışmak anlamlı olacaktır. (Bkz. 4.5 Çok Referanslı Hesaplamalar) Yukarıda özetlenen bulgular proje önerisi 7. iş paketinde yer alan "*DFT ile **L_2M** sistemlerinin optimizasyon ve frekans hesapları"* başlığına dahildir ve başarı ile gerçekleştirilmiştir.

4.4 L_2M Kompleksleri için TD-DFT Hesaplamaları

Uyarılma karakterlerinin anlaşılması amacıyla DFT ile yapılan geometri optimizasyonları sonrasında TD-DFT hesapları gerçekleştirilmiştir. Deneysel bulguların temel hal HOMO — LUMO enerji farklarıyla eşleştirilmelerine nazaran çözücü modeli kullanılarak yapılan TD-DFT uyarılma hesapları daha doğru sonuçlar vermiştir. Sonuçlar Tablo 4.34 ve 4.35'tedir.

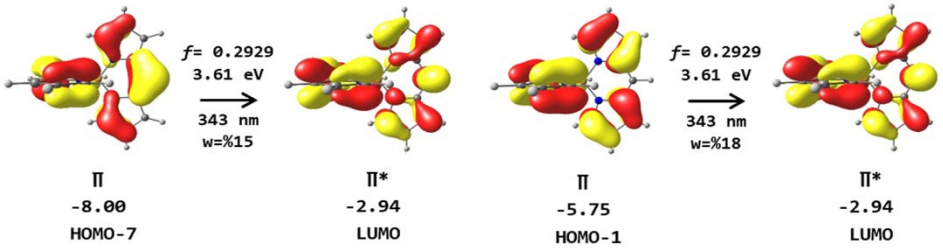
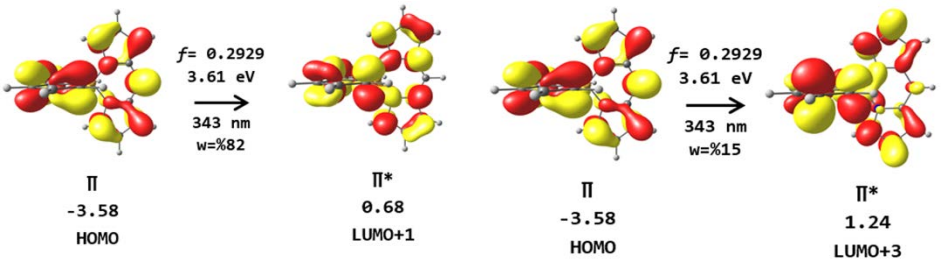
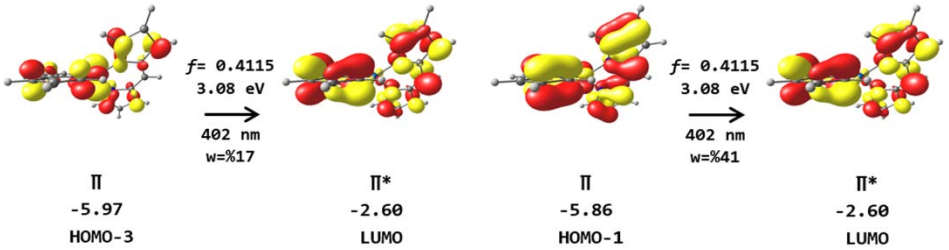
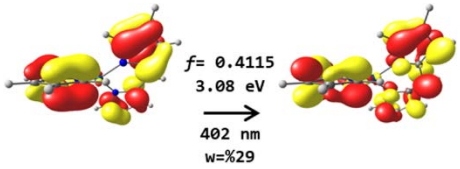
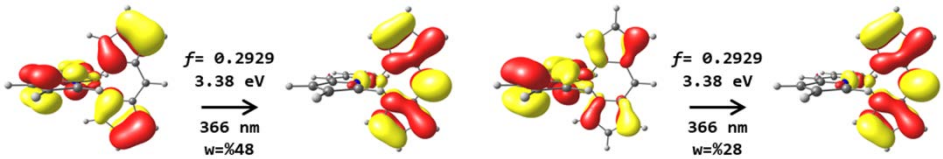
Tablo 4.34. TD-(U)B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde[a] λ_{mak} (uv-abs) değerleri, elektronik geçişlere ait osilatör kuvvetleri (f)

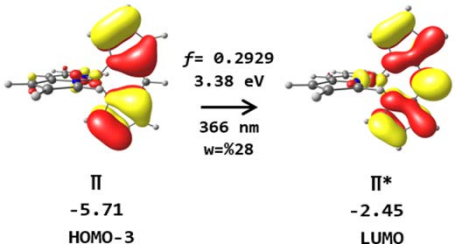
Kompleks Yapısı	Metanol		Kloroform	
	λ (nm)	***f***	***λ (nm)***	***f***
L_2B	343	0.29	344	0.32
L_2Co	405	0.51	402	0.41
L_2Cu	366	0.29	369	0.30
L_2Ni	375	0.74	379	0.78
L_2Zn[b]	385	3.21	389	0.63

[a]*Metaller için etkin çekirdek yükleri kullanılmıştır. Deneysel veriler (aynı değil) benzer bileşikler için mevcuttur:* [b]*491*

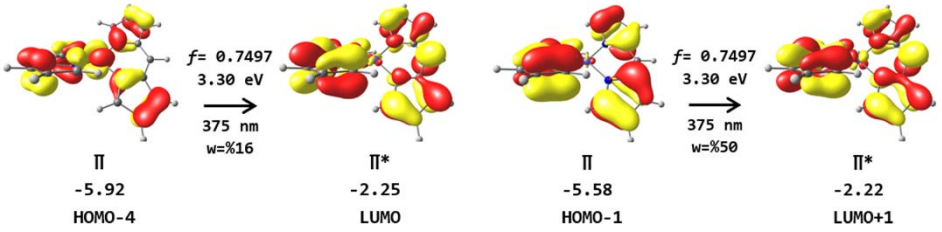
L_2M sistemlerine ait uyarılma karakterlerinin anlaşılması için osilatör kuvvetleri incelenmiş ve en yüksek değere sahip geçişler belirlenmiştir. Böylelikle, uyarılmalarda hangi orbitallerin rol aldığı bulunmuştur. TD-(U)B3LYP/6-31G(d,p), PCM (metanol/kloroform) seviyesinde elde edilen sonuçlar metanol için Tablo 4.35'te, verilmiştir. (kloroform için Bkz. Tablo E2.2. EK_2) Geçişlerin π→π* karakterinde olduğu görülmektedir.

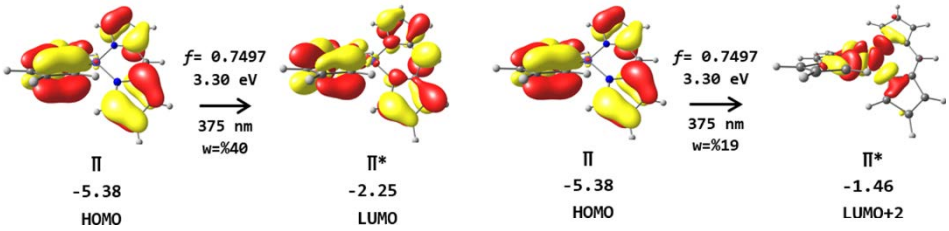
Tablo 4.35. L_2M kompleksleri için TD-(U)B3LYP/6-31G(d,p), PCM (metanol) seviyesinde elektronik geçişler, osilatör kuvvetleri ve ilgili moleküler orbitaller

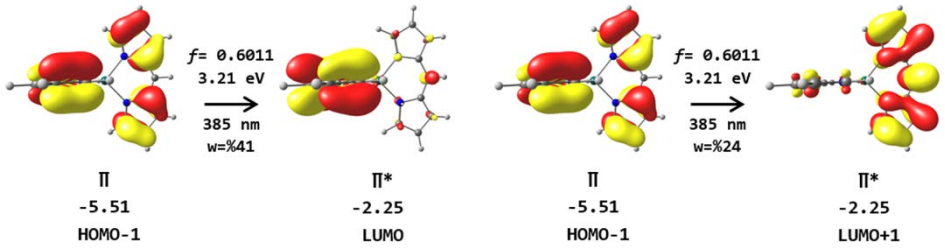
Kompleks Yapısı							
L_2B		Π -8.00 HOMO-7	Π* -2.94 LUMO	Π -5.75 HOMO-1	Π* -2.94 LUMO		
		Π -3.58 HOMO	Π* 0.68 LUMO+1	Π -3.58 HOMO	Π* 1.24 LUMO+3		
L_2Co		Π -5.97 HOMO-3	Π* -2.60 LUMO	Π -5.86 HOMO-1	Π* -2.60 LUMO		
		Π -5.70 HOMO	Π* -2.59 LUMO+1				
L_2Cu		Π -6.54 HOMO-6	Π* -2.45 LUMO	Π -6.27 HOMO-5	Π* -2.45 LUMO		



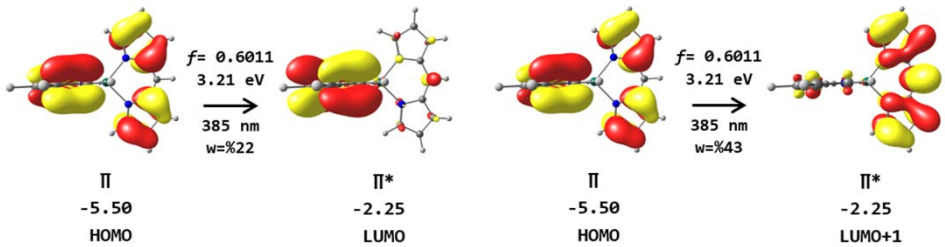
L_2Ni







L_2Zn



Çok referanslı hesaplamalarda oluşturulacak aktif uzaylar için ön çalışma olması bakımından TD-DFT uyarılma motifleri incelenmiştir. Böylelikle, hangi orbitallerin sistem için kimyasal açıdan anlamlı olacağı öngörülebilir. **L_2M** kompleksleri için TD-DFT MO dekompozisyonları incelendiğinde daha çok π–π* orbital katkılı geçişler görülmektedir. Tüm komplekslerde

uyarılmada yer alan orbitallerin dipirin halkasında benzer dağılımlara sahip olduğu görülmektedir.

Beklendiği üzere farklı çözücü ortamlarındaki (kloroform ve metanol) hesaplarda osilatör kuvvetleri, enerji ve orbitaller belirsiz nümerik farkların dışında özdeştir. **L_2M** için TD-DFT bulguları ile "*TDDFT ile uyarılma motiflerinin incelenmesi"* projemizin 7. iş paketi başarı ile tamamlanmıştır.

4.5 Çok Referanslı Hesaplamalar

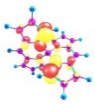
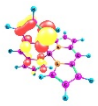
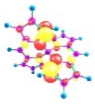
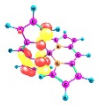
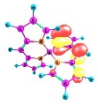
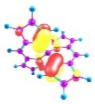
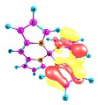
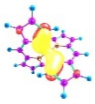
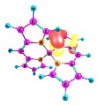
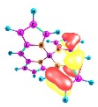
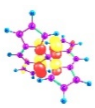
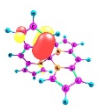
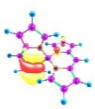
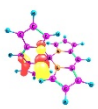
Çok referanslı metotlar ve gereklilikleri **LM** bileşikleri için ilgili kısımda açıklanmıştı (Bkz. 4.2 ve 4.2.1). **L_2M** bileşikleri için aktif uzaylar her bir sistem için ayrı ayrı oluşturulmuştur. Aktif uzaylar dipirin halkasındaki tüm karbon ve azot atomları ile metal atomları dikkate alınarak ayrı ayrı belirlendi. L_2B için CAS(12,10), L_2Co ve L_2Cu için CAS(9,9), L_2Ni CAS(10,10) ve L_2Zn için CAS(12,10) olarak saptandı. CAS analizlerinde önemli bir problem olan aktif uzayın belirlenmesi aşağıda belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir. **L_2M** için dinamik elektron korelasyonu katkıları CAS-MP2 hesaplamaları kısmında tartışılmıştır.

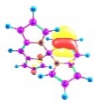
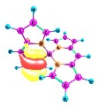
4.5.1 Aktif Uzay Seçimi

Aktif uzay seçimi sistemin büyüklüğü ve bilgisayar kaynaklarına bağlı olarak zaman alan zahmetli bir iştir. **L_2M** kompleksleri için tüm konjuge π orbitallerini kapsayan bir aktif uzayın çalışılması güç olmuştur. Denenen pek çok farklı aktif uzay arasında metal atomu d orbitalleri ve kromofor π orbitallerini içeren aktif uzaylar oluşturuldu. Çalıştığımız bir sistemin tüm elektronik hallerinin aynı aktif uzay ile incelenebilecek olduğuna dair aşağıda verilen bulgular 8. iş planında belirtilen "*L_2M Bileşiklerinin CASSCF Çalışılmaları için Aktif Uzayın Belirlenmesi" bölümünü* başarı ile gerçekleştirdiğimizi göstermektedir.

Tablo 4.36'da **L_2B** için farklı elektronik hallerde doğal orbital çizimleri ve dolulukları verilmiştir. Yapıda sistemi en iyi tanımlayacak aktif uzayın konjuge π-orbitalleri ve azot orbitallerinin katkılarının göz önüne alınması ile 12 elektron ve 10 orbitalden oluşan CAS(12,10) olduğu saptandı. Temel ve uyarılmış haller ayrı ayrı optimize edildi. HOMO, LUMO isimlendirilmelerinde S_0 hali baz alındı.

Tablo 4.36. L_2B için CAS(12,10)**/**6-31+G(d,p) seviyesinde modellenen S_0, S_1 ve T_1 hallerinin CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON)

NO	S_0	NOON	S_1	NOON	T_1	NOON
LUMO+3		0.04		0.04		0.03
LUMO+2		0.04		0.05		0.04
LUMO+1		0.05		0.08		0.05
LUMO		0.05		0.76		0.99
HOMO		1.95		1.29		1.00
HOMO-1		1.96		1.92		1.96
HOMO-2		1.96		1.95		1.96
HOMO-3		1.96		1.96		1.97
HOMO-4		1.98		1.96		1.98

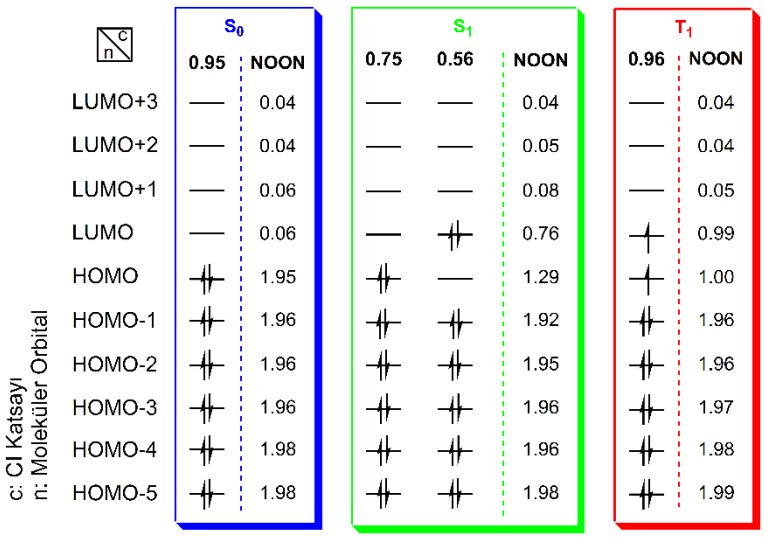
HOMO-5		**1.98**		**1.98**		**1.99**

CASSCF S_1 enerjisi 3.7 eV'dir. Tablo 4.37'de yer alan enerjilere MP2 düzeltmesi ilgili kısımdadır.

Tablo 4.37. L_2B için CAS(12,10)/6-31+G(d,p) seviyesinde S_0, T_1 ve S_1 rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE(CAS) (eV)
S_0	0.00
T_1	1.80
S_1	3.70

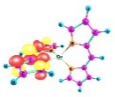
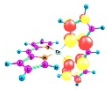
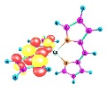
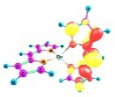
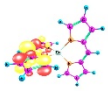
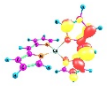
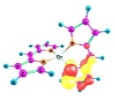
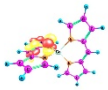
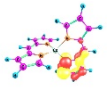
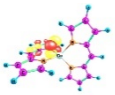
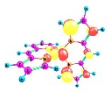
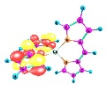
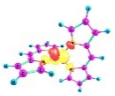
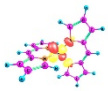
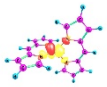
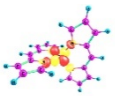
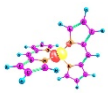
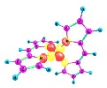
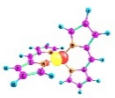
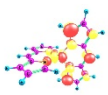
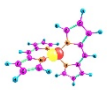
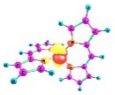
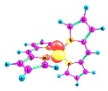
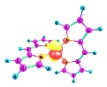
Şekil 4.14'te L_2B için dalga fonksiyonu detayları yer almaktadır. S_0 hali büyük oranda (cCI = 0.95) kapalı kabuk yapısındadır. Doğal orbital dolulukları da kapalı kabuk yapısı ile uyumludur. S_1 elektronik haline en büyük (cCI=0.75) katkı referans konfigürasyondan olup HOMO'dan LUMO'ya ikili geçişin gerçekleştiği konfigürasyonun katkısı da yüksektir (cCI=0.56). İlgili orbitallerde doluluklar birden farklı olup ikili uyarılmayı doğrulamaktadır. Diğer uyarılmaların toplam dalga fonksiyonuna katkısı küçüktür ve bu konfigürasyonlara ait detaylı analizlere gerek görülmemiştir. T_1 elektronik hali de beklendiği şekilde tek konfigürasyonla tanımlanabilmektedir (cCI=0.96).

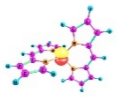
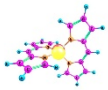
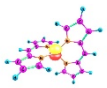


Şekil 4.14. L_2B için CAS(12,10)/6-31+G(d,p) seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinin dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir.

Bis-dipirin sisteminde merkez metal atomun Co ile yer değiştirmesi ile elde edilen L_2Co kompleksi için farklı elektronik hallerde doğal orbitaller ve dolulukları Tablo 4.38'de verilmiştir. Aktif uzay metal d-orbitalleri ve kanonik π orbitallerinin katkısı ile oluşturulan CAS(9,9)'dur.

Tablo 4.38. L_2Co için CAS(9,9)/SDD seviyesinde modellenen Q_0, Q_1 ve $Sext_1$ hallerinin doğal orbital çizimleri ve dolulukları (NOON)

NO	Q_0	NOON	Q_1	NOON	$Sext_1$	NOON
LUMO+3		0.01		0.03		0.01
LUMO+2		0.05		0.04		0.02
LUMO+1		0.10		0.84		1.00
LUMO		1.00		0.99		1.00
HOMO		1.00		1.00		1.00
HOMO-1		1.00		1.00		1.00
HOMO-2		1.90		1.15		1.00
HOMO-3		1.99		1.99		1.99

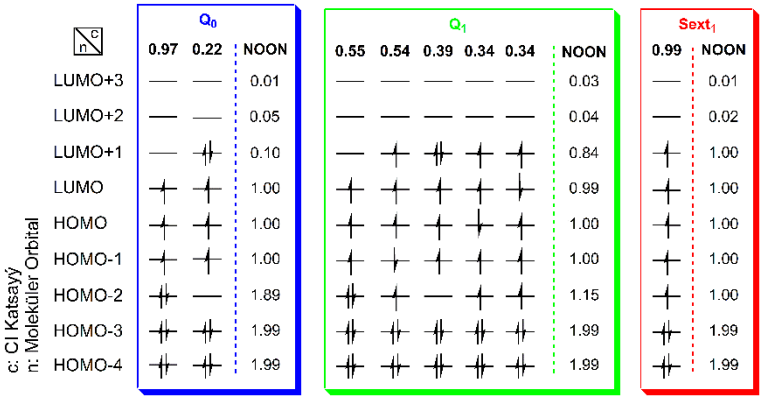
HOMO-4		**1.99**		**1.99**		**1.99**

Q_1 hali için CASSCF enerjisi 2.40 eV olup L_2B'den daha uzun dalga boyunda uyarılma göstermektedir (Tablo 4.39).

Tablo 4.39. L_2Co için CAS(9,9)/SDD seviyesinde Q_0, $Sext_1$ ve Q_1 rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE(CAS) (eV)
Q_0	0.00
$Sext_1$	2.90
Q_1	2.40

L_2Co için dalga fonksiyonları incelendiğinde Q_0'ın büyük oranda (cCI = 0.97) açık kabuk yapısında olduğu görülmektedir (Şekil 4.15). Q_1 elektronik haline en büyük (cCI = 0.55 ve cCI= 0.54) iki katkı tekli uyarılmanın gerçekleştiği konfigürasyonlardan gelmektedir. Bununla birlikte daha küçük CI katsayılı (0.39) konfigürasyonda ikili uyarılma bulunmaktadır. İkili uyarılmalar elektronik yapı için ilginçtir. NOON'lar sekstet benzeri bir dolulukta beş elektrondan birinin beta spinli olduğunu göstermektedir. $Sext_1$ elektronik hali de beklendiği gibi tek (cCI = 0.99) konfigürasyonludur.

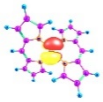
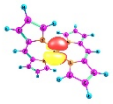
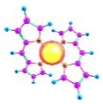
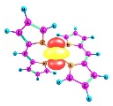
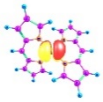
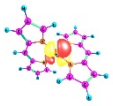
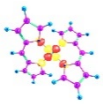
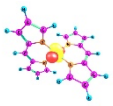
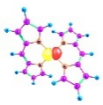
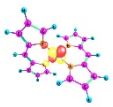
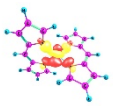
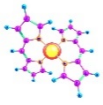
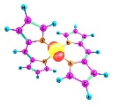


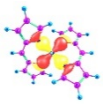
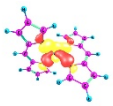
Şekil 4.15. L_2Co için CAS(9,9)/SDD seviyesinde Q_0, Q_1 ve $Sext_1$ hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir.

Tablo 4.40'ta L_2Cu kompleksi için farklı elektronik hallerde doğal orbitaller ve dolulukları verilmiştir. CAS(9,9) aktif uzayı metal d orbitali temelli olup π orbitalleri daha yüksek

enerjilerde elde edilmiştir. Literatürde yapının ışımalı deaktivasyona uğradığına dair herhangi bir bulgu yoktur.

Tablo 4.40. L_2Cu için CAS(9,9)/SDD seviyesinde modellenen D_0, D_1 ve Q_1 hallerinin CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON)

NO	D_0	NOON	D_1	NOON	Q_1	NOON
LUMO+3		**0.01**		**0.01**		**0.01**
LUMO+2		**0.01**		**0.01**		**0.01**
LUMO+1		**0.01**		**0.04**		**0.01**
LUMO		**0.05**		**0.09**		**1.00**
HOMO		**1.00**		**1.06**		**1.00**
HOMO-1		**1.99**		**1.93**		**1.00**
HOMO-2		**1.99**		**1.99**		**1.99**
HOMO-3		**1.99**		**1.99**		**1.99**

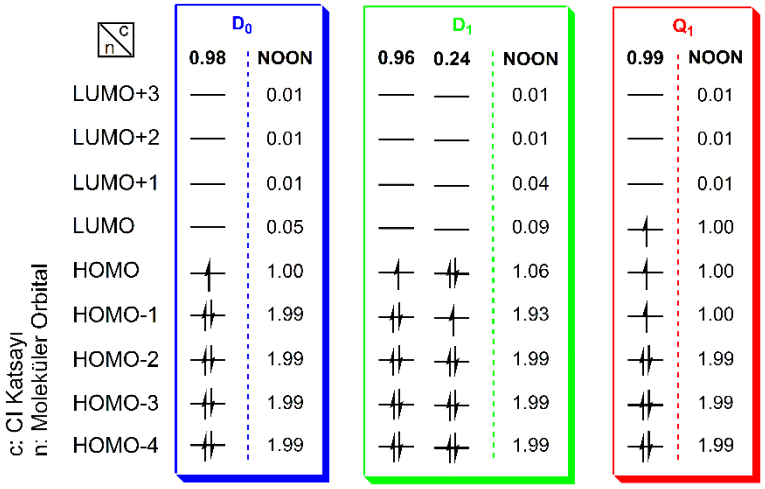
HOMO-4		**1.99**		**1.99**		**1.99**

D_1 hali için CASSCF enerjisi (1.4 eV) BODIPY'den daha uzun dalga boyunda uyarılma göstermektedir (Tablo 4.41).

Tablo 4.41. L_2Cu için CAS(9,9)/SDD seviyesinde D_0, Q_1 ve D_1 rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE(CAS) (eV)
D_0	0.00
Q_1	2.10
D_1	1.40

Dalga fonksiyonu analizinde D_0, D_1 ve Q_1 yüzeylerinin tek konfigürasyonla tanımlanabildiği görülmektedir. D_0 açık kabuk yapısına sahip iken, Q_1 referansa göre bir elektronun spin değişimi ile beklenildiği gibi elde edilmiştir. D_1 elektronik haline en büyük katkı tekli geçişten (cCI=0.96) gelmektedir.

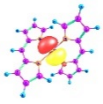
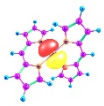
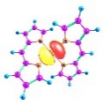
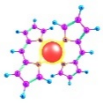
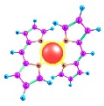
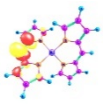
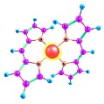
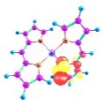
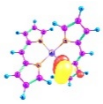
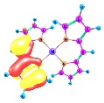
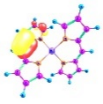
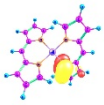
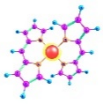
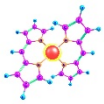


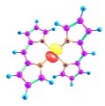
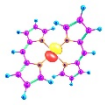
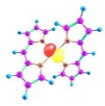
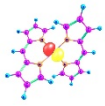
Şekil 4.16. L_2Cu için CAS(9,9)/SDD seviyesinde D_0, D_1 ve Q_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir.

L_2Ni kompleksi için farklı elektronik hallerde doğal orbitaller ve dolulukları Tablo 3.8'de verilmiştir. CAS(10,10) için aktif uzay kanonik π-orbitalleri ve metal d orbitalleri ile oluşturulmuştur. İncelenen S_0, S_1 ve T_1 halleri ayrı ayrı optimize edilmiştir. Tablo 3.9'daki enerji değerlerinden görüleceği üzere, S_1 hali için CASSCF enerjisi (3.9 eV) L_2B'den daha kısa dalga

boyunda uyarılma göstermektedir. S_1 haline en büyük katkı HOMO'dan LUMO'ya gerçekleşen tekli uyarılmadan kaynaklandığını göstermektedir. İlgili doluluklar ise sırası ile 1.07 ve 0.92 olup tekli uyarılmayı doğrulamaktadır. Literatürde yapının ışımalı deaktivasyonuna dair herhangi bir çalışma yoktur.

Tablo 4.42. L_2Ni için CAS(10,10)/SDD seviyesinde modellenen S_0, S_1 ve T_1 hallerinin CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON)

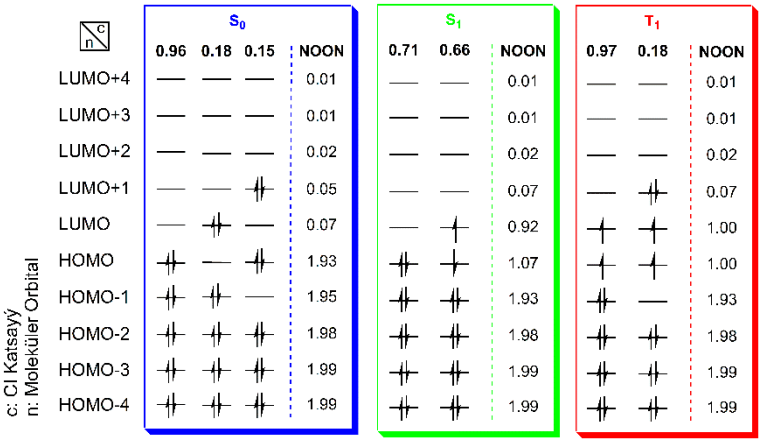
NO	S_0	NOON	S_1	NOON	T_1	NOON
LUMO+4		0.01		0.01		0.01
LUMO+3		0.01		0.01		0.01
LUMO+2		0.02		0.02		0.02
LUMO+1		0.05		0.07		0.07
LUMO		0.07		0.92		1.00
HOMO		1.93		1.07		1.00
HOMO-1		1.95		1.93		1.93
HOMO-2		1.98		1.98		1.98

HOMO-3		**1.99**		**1.99**		**1.99**
HOMO-4		**1.99**		**1.99**		**1.99**

Tablo 4.43. L_2Ni için CAS(10,10)/SDD seviyesinde S_0, T_1 ve S_1 rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE(CAS) (eV)
S_0	0.00
T_1	1.90
S_1	3.90

L_2Ni ait dalga fonksiyonları incelendiğinde diğer komplekslere göre en önemli fark S_1 halinde iki büyük (cCI = 0.71 ve cCI = 0.66) konfigürasyonun olmasıdır. Uyarılma motifinin HOMO'dan LUMO'ya olduğu S_1 hali için 0.66 katsayılı konfigürasyon tekli uyarılmadır. 0.71 katsayılı konfigürasyon ise referans konfigürasyondur. S_0 büyük oranda (cCI = 0.96) kapalı kabuk referansıdır. T_1 elektronik hali için beklendiği gibi cCI = 0.97 katsayılı bir tek konfigürasyon baskındır.

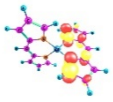
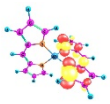
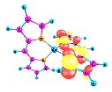
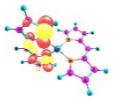
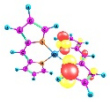
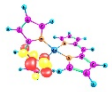
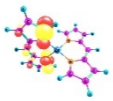
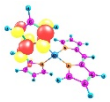
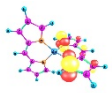
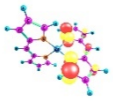
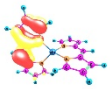
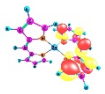
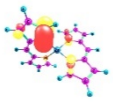
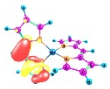
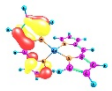
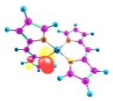
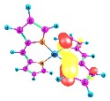
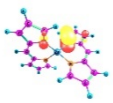
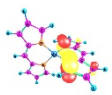
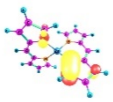
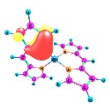
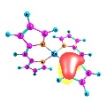


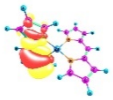
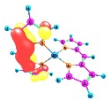
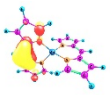
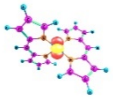
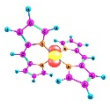
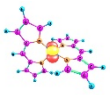
Şekil 4.17. L_2Ni için CAS(10,10)/SDD seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir.

Tablo 4.44'te L_2Zn kompleksi için farklı elektronik hallerde doğal orbitaller ve dolulukları verilmiştir. Yukarıda bahsedilen komplekslerden farklı olarak $ZnCl_2$ kompleksi için oluşturulan

aktif uzay, 12 elektron ve 10 orbital içermektedir. Dipirin π-orbitallerine ek olarak Zn-d orbitali de aktif uzaya katılmıştır. Bu şekilde L_2Zn kompleksi için daha dengeli bir dalga fonksiyonu oluşturulabildiği görülmüştür. Yapının S_0, S_1 ve T_1 halleri incelenmiştir. HOMO, LUMO isimlendirilmelerinde S_0 hali baz alınmıştır.

Tablo 4.44. L_2Zn için CAS(12,10)/SDD seviyesinde modellenen S_0, S_1 ve T_1 hallerinin CASSCF orbitalleri ve dolulukları (NOON)

NO	S_0	NOON	S_1	NOON	T_1	NOON
LUMO+3		**0.05**		**0.05**		**0.05**
LUMO+2		**0.06**		**0.06**		**0.05**
LUMO+1		**0.07**		**0.07**		**0.06**
LUMO		**0.07**		**0.85**		**0.99**
HOMO		**1.94**		**1.16**		**1.00**
HOMO-1		**1.94**		**1.94**		**1.94**
HOMO-2		**1.94**		**1.94**		**1.94**
HOMO-3		**1.94**		**1.96**		**1.95**

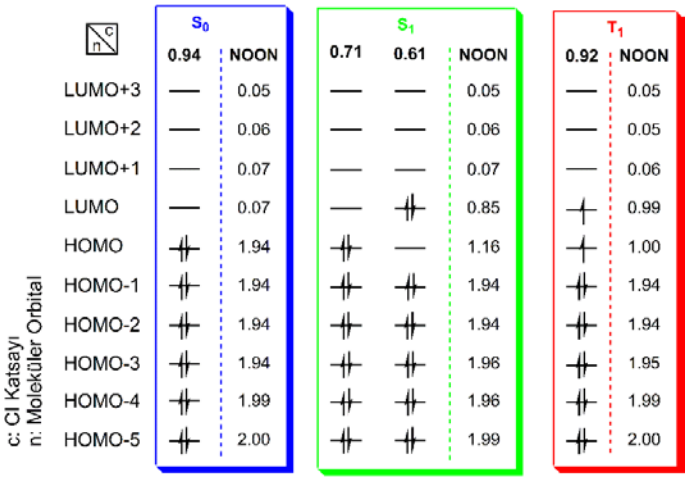
HOMO-4		**1.99**		**1.96**		**1.99**	
HOMO-5		**2.00**		**1.99**		**2.00**	

S_1 hali için CASSCF enerjisi (3.60 eV) BODIPY'den daha uzun dalga boyunda uyarılma göstermektedir (Tablo 4.45). L_2Zn kompleksi için MP2 düzeltmesi ilgili kısımdadır.

Tablo 4.45. L_2Zn için CAS(12,10)/SDD seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE(CAS) (eV)
S_0	0.00
T_1	2.20
S_1	3.60

Dalga fonksiyonları incelendiğinde temel hal S_0'ın büyük oranda (cCI =0.94) tek konfigürasyonlu olduğu görülmüştür. Metal d orbitali tam doludur (2.00) ancak dalga fonksiyonuna d orbitali eklenmesi öz uyumlu alanın yakınsama performansı açısından gerekli olmuştur. S_1 elektronik haline iki (cCI =0.71 ve 0.61) katkının olduğu görülmekte olup ikili uyarılmanın gerçekleştiği görülmektedir. T_1 elektronik hali de beklendiği gibi tek (cCI = 0.92) konfigürasyonla domine edilmiştir.



Şekil 4.18. L_2Zn için CAS(12,10)/SDD seviyesinde S_0, S_1 ve T_1 hallerinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir.

Buraya kadar özetlenen çok konfigürasyonlu hesaplarımız ile CASSCF Aktif Uzayları belirlenmiş; temel ve uyarılmış hallere ait hesaplar gerçekleştirilerek dalga fonksiyonu analizleri tamamlanmıştır. Bu şekilde projemizin *''**L_2M Bileşiklerinin CASSCF İle Çalışılması İçin Aktif Uzayın Belirlenmesi''*** adlı sekizinci iş paketi ve dokuzuncu iş paketinin birinci kısmı *''L_2M Bileşiklerinin S_0, S_1, S_2, T_0, T_1 Ve T_2 Hallerine Ait Dalga Fonksiyonu Analizlerinin Gerçekleştirilmesi''* başarı ile tamamlanmıştır.

4.6 LM ve L_2M sistemlerinin dalga fonksiyonlarının karşılaştırılması

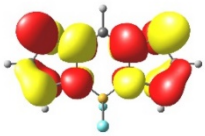
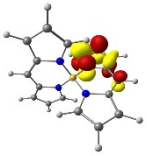
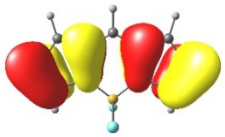
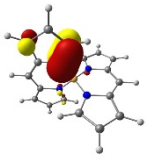
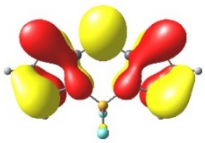
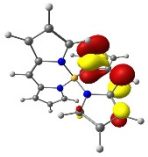
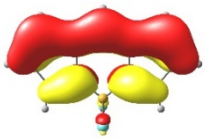
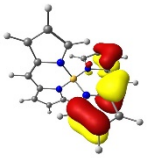
Daha önceki çalışmalarımızda BODIPY monomerlerinin dik eklenmesi ile oluşan 8,8' ve 8,2' tetrametil BODIPY dimerleri incelenerek PDT (*Photodynamic Therapy*) ajanı olarak kullanılabilme potansiyelleri raporlanmıştı [6-8]. PDT, ışığa duyarlı maddelerin ilgili dokuya ulaştıktan sonra ışıkla uyarılıp reaktif oksijen türü olan singlet oksijeni ($^1O_2$) oluşturarak tümör hücrelerine geri dönüşsüz olarak zarar vermesidir. BODIPY dimerlerinin PDT için gerekli dalga boyunda absorpsiyon yapmadıkları tespit edilmiştir. Bu durumun dimerlerin birbirlerine dik yönelmeleri neticesinde ortaya çıkan DS-TR özelliğinden kaynaklandığı grubumuz tarafından saptanmıştır. Dimerlerin CASSCF doğal orbitalleri incelendiğinde uyarılmış halde dört MO'nun her birinde tek elektron bulunduğu görülmüştü. Bu MO'larda yer alan dört elektron tetra-radikalik elektronik özellik (TR) olarak tanımlanmıştı. Uyarılmış halde TR özelliğe olarak dört konfigürasyonun daha yer aldığı görülmüş, bunların referansa göre ikili uyarılmalardan (DS) oluştuğu saptanmıştı. Eşit katkılı konfigürasyonlardan oluşan bu uyarılma DS-TR olarak tanımlanmıştı. Dik yönelmenin DS-TR özelliğini tetiklediği görülmüştü. Yapılarda konjugasyonun artması ile dimerlerin daha uzun dalga boylarında ışıma yaptığı ve DS-TR özelliğinin ortadan kalktığı görülmüştü [6-8]. Benzer uyarılmış hal motiflerinin L_2B sistemlerinde yer alıp almadığı ve neticesinde PDT amacı ile kullanıma uygunlukları ile ilgili açıklamalar hem L_2M sistemleri hem de bis-BODIPY'ler ile karşılaştırmalı olarak ele alınmıştır.

4.6.1 BODIPY ile L_2B sisteminin karşılaştırılması

L_2B'de dalga fonksiyonu konfigürasyonları incelendiğinde HOMO — LUMO tipi ikili uyarılmanın domine ettiği görülebilmektedir. BODIPY'de ise HOMO — LUMO tipi tekli uyarılmalar baskındır. Ayrıca L_2B uyarılmış halde BODIPY'den daha kısa dalga boyunda enerjiye sahiptir. Dipirin halkalarının dik yönelme ile DS-TR özelliği gösterdiğini belirtmiştik. Burada ise daha önceki çalışmalarımızda yer alan DS-TR özelliği göstermediği görülmektedir.

Konjugasyon artışının DS-TR özelliğini azalttığını saptamıştık [6-8]. Burada delokalize π orbitalleri yerine halkaların birbirlerine göre konumları ve metal atomu ile olan yönelimleri etkin olmaktadır. Orbital dağılımlarındaki farklılıklar özet hali ile Tablo 4.46'da yer almaktadır. L_2B'nin ortogonal bis-BODIPY ile karşılaştırması için bkz. 4.6 Ortogonal bis-BODIPY'lerin L_2M bileşikleri ile karşılaştırılması.

Tablo 4.46. BODIPY ve L_2B'nin sınır orbital gösterimleri ve NOONları

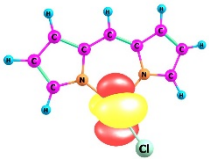
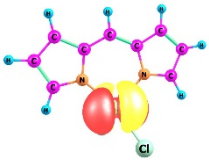
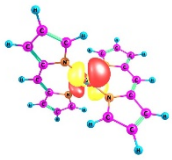
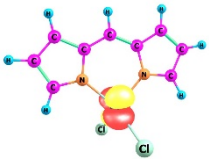
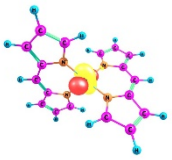
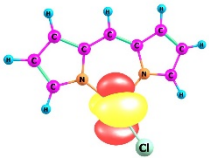
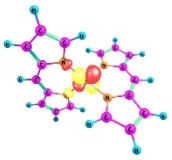
BODIPY	**S_1**	**L_2B**
	LUMO+1	
0.09		0.08
	LUMO	
0.88		0.76
	HOMO	
1.14		1.29
	HOMO-1	
1.89		1.92

4.6.2 Dipirin-$CuCl_2$ ile L_2Cu sisteminin karşılaştırılması

Dipirin-$CuCl_2$ ve L_2Cu'da dipirin halkalarında delokalize π orbitalleri her iki aktif uzayda da yer almamaktadır. L_2Cu'da aktif uzay d orbitallerinin katkısı ile oluşturulabilmiştir. Orbital görünümleri, enerjileri ve elektron yoğunlukları dağılımı dipirin-$CuCl_2$'den farklıdır. L_2Cu'da elektronik konfigürasyon incelendiğinde HOMO — LUMO tipi ikili uyarılmanın domine ettiği görülebilmektedir. Dipirin$CuCl_2$'de aynı şekilde HOMO — LUMO tipi ikili uyarılmalar baskındır.

L_2Cu uyarılmış Dipirin — $CuCl_2$'den daha uzun dalga boyunda enerjiye sahiptir. Yukarıda bahsedilen DS-TR özelliği L_2Cu için de gözlenmemiştir. Bu sistemde konjügasyon artışı veya benzeri durumlar söz konusu olmadığı için DS-TR özelliğinin olmayışını halkaların birbirlerine göre konumlarına bağlayabiliriz. Orbital dağılımlarındaki farklılıklar özet hali ile Tablo 4.47'de yer almaktadır.

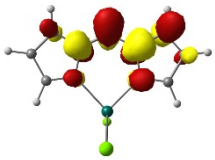
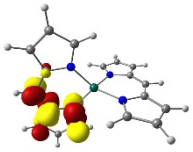
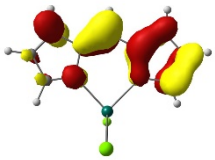
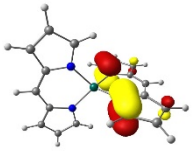
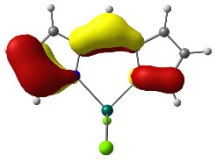
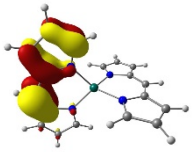
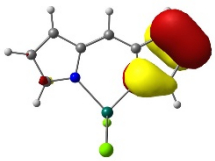
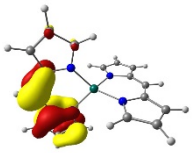
Tablo 4.47. Dipirin-$CuCl_2$ ve L_2Cu'nin sınır orbital gösterimleri ve NOONları

Dipirin-$CuCl_2$	**D_1**	**L_2Cu**
 0.08	LUMO+1	 0.04
 0.09	LUMO	 0.09
 1.16	HOMO	 1.06
 1.88	HOMO-1	 1.93

4.6.3 Dipirin-$ZnCl_2$ ile L_2Zn sisteminin karşılaştırılması

L_2Zn'da dalga fonksiyonu konfigürasyonları incelendiğinde HOMO — LUMO tipi ikili uyarılmanın domine ettiği görülebilmektedir. Dipirin-$ZnCl_2$'da ise HOMO — LUMO tipi tekli uyarılmalar baskındır. L_2Zn uyarılmış dipirin-$ZnCl_2$'den daha kısa dalga boyunda enerjiye sahiptir. Yukarıda bahsedilen DS-TR özelliği aynı şekilde L_2Zn için de gözlenmemiştir. Orbital dağılımlarındaki farklılıklar özet hali ile Tablo 4.48'de yer almaktadır.

Tablo 4.48. Dipirin-$ZnCl_2$ ve L_2Zn'nun sınır orbital gösterimleri ve NOONları

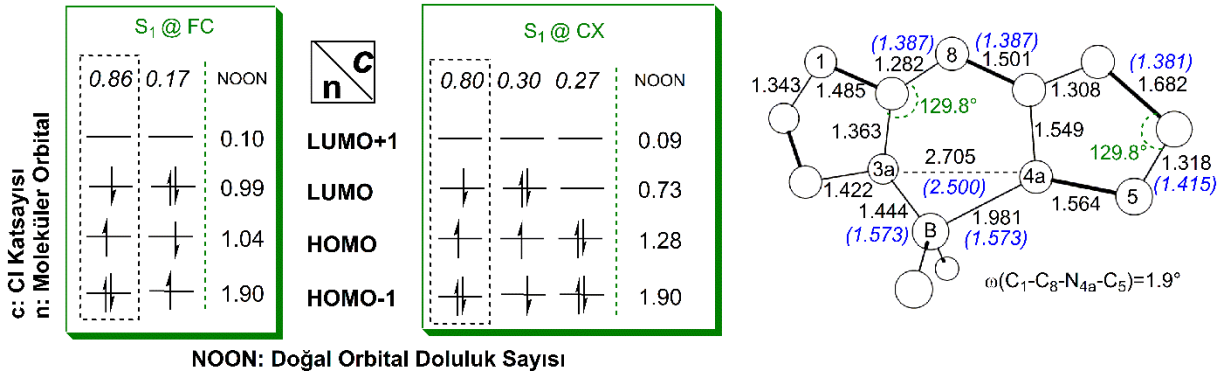
Dipirin-$ZnCl_2$	**D_1/S_1**	**L_2Zn**
	LUMO+1	
0.10		0.06
	LUMO	
0.19		0.99
	HOMO	
1.02		1.00
	HOMO-1	
1.78		1.94

Buraya kadar özetlenen çok konfigürasyonlu hesaplarımız ile temel ve uyarılmış hallerin dalga fonksiyonu analizleri göz önüne alınarak projemizin dokuzuncu iş paketinin ikinci kısmı "***LM ve L_2M Sistemlerinin Karşılaştırılması***" başarı ile tamamlanmıştır.

4.7 Konik Kesişim

Literatürde eş simetri veya spine sahip iki potansiyel enerji yüzeyinin dejenere olduğu nokta konik kesişim (*conical intersection, CX*) olarak tanımlanır. Robb, Bernardi, Bearpark ve Olivucci tarafından çeşitli fotokimyasal olaylarda CX'lerin fotofiziğe etkileri çalışılmıştır [27]. Fotokimyasal reaksiyonlarda, kromofor uyarıldığında Frank-Condon (FC) noktasından sonra ışımalı veya ışımasız deaktivasyon yollarından birini tercih ederek bozunmaya uğrar. Bu aşamada CX noktası enerji bakımından ulaşılabilir ise kromofor bu yol üzerinden ışımasız bozunmaya uğrayarak temel hale dönebilir. Burada önemli olan CX noktalarını tespit edebilmektir. Çalışmalarımızda CX noktaları için optimize geometriler elde edilerek CX'lerin temel ve uyarılmış hallerden farkları incelenmiştir.

4.7.1 BODIPY için konik kesişim analizi



*(S_0 haline ait bağ uzunlukları parantez içerisinde gösterilmektedir)

Şekil 4.19. BODIPY FC ve S_0/S_1 CX geometrisine ait CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde FC ile S_0/S_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve S_0/S_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °).

FC noktasından optimize edilen S_0/S_1 CX noktasına ulaşmak için 2.9 eV'lik bir enerjiye ihtiyaç vardır (Şekil 4.19 ve Tablo 4.49). S_1 denge geometrisinde ise bu değer 3.1 eV'ye yükselmektedir. CX'in 5.8 eV'lik yüksek bir değerde olması, bölgenin enerjitik açıdan ulaşımın mümkün olmadığını işaret etmektedir. Bu yüksek enerji değeri S_0 ile S_1 yüzeylerinin FC noktası komşuluğunda birbirine yeterince yakın olmadığını dolayısı ile BODIPY'nin CX'da çok fazla geometrik deformasyona uğrayacağını göstermektedir. $S_1 \leftarrow S_0 \rightarrow$ CX reaksiyon koordinatları boyunca B — N_{4a} arasındaki bağ uzunluğu değerleri 1.554 ← 1.573 → 1.981 şeklinde değişmiştir. Bu verilere göre CX noktasında B ile N_{4a} arasındaki bağın koptuğu görülmektedir. Fluorofor yapıları genel olarak rijit olup uyarılma esnasında çok belirgin

geometrik değişikliklere uğramazlar. CX bölgesinde halkanın (ω = 1.9º) kadar düzlemsellikten saptığı tespit edilmiştir. CX noktasına ulaşabilmek için yapı çok fazla geometrik deformasyona maruz kalacaktır. Bu da CX'in yüksek enerjisini açıklamaktadır. Bağ uzunluklarındaki değişimin geometrik deformasyonu domine ettiği önceki çalışmalarımızda saptanmıştır [5].

Bu durumda kromoforun uyarıldıktan sonra S_0/S_1 CX noktasına uğramasının mümkün olmadığı görülmektedir. BODIPY'nin yüksek fluoresans kuantum verimi, bileşiğin FC noktasından S_1 denge geometrisine ve oradan da S_0'a ışıma ile geçmesi sırasında CX gibi diğer yolların kapalı olmasına bağlıdır.

Tablo 4.49. BODIPY için CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde S_0, S_1, T_1 ve S_0/S_1 CX rölatif enerjileri

Elektronik Hal	**ΔE (gaz)**
	(CAS) (eV)
S_0	0.0
T_1	1.6
S_1	2.7
S_0/S_1 CX	5.8
FC	3.0

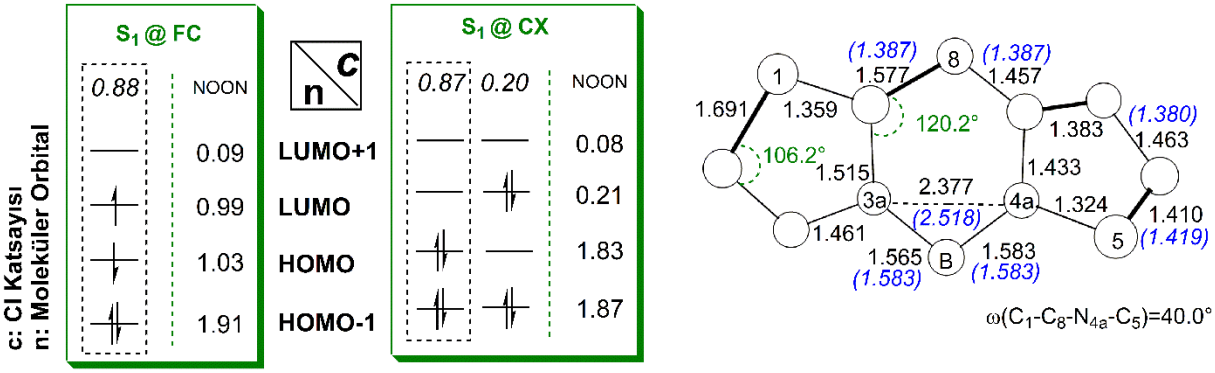
Kromoforun S_0/S_1 CX bölgesinde meydana gelen elektronik değişimleri dalga fonksiyonları konfigürasyonları incelenerek açıklanabilir. S_1 CASSCF konfigürasyonlarının S_0/S_1 CX geometrisinde (Şekil 4.19) 0.80, 0.30 ve 0.27 katsayılı HOMO — LUMO tipi tekli uyarılmalar baskındır. S_1 geometrisinde HOMO — LUMO major konfigürasyonunun toplam dalga fonksiyonuna katkısı %74 (cCI = 0.86) iken, S_0/S_1 CX noktasında katkı %64'e (cCI = 0.80) düşmektedir. CX'da dalga fonksiyonundaki konfigürasyonların değişimi %10 olup, CX yüzeyinden S_1'e relaksasyon ihtimalini azaltmaktadır. Dalga fonksiyonundaki pertürbasyon ne kadar az olursa CX yapısal ve elektronik olarak FC'ye o kadar benzer olacaktır. Dolayısıyla ulaşılması ve ışımasız bozunma ihtimali o derece artacaktır. Yapının uğradığı elektronik pertürbasyon, konfigürasyon değişimlerinden açıkça görülebilmektedir (Tablo 4.50).

Tablo 4.50. BODIPY için S_1 hali dalga fonksiyonundan S_0/S_1 CX noktasında gerçekleşen karakter değişimi

S_1		**S_0/S_1 CX**	
C	c^2	C	c^2
0.86	0.74	0.80	0.64
Major konfigürasyondaki değişim = %10			

Bu sonuçlar ışığında yüksek fluoresans kuantum verimine sahip BODIPY temel alınırsa, CX noktası yüksek enerjide olan bir bileşiğin CX'e ulaşmak için çok fazla yapısal değişime maruz kalacağı ve bu nedenle bölgenin enerjitik açıdan ulaşılmaz olacağı açıktır. CX sonuçlarımız RMS-PIC analizleri ile desteklenmiştir. Detaylar için bkz. 4.8 RMS-PIC analizi.

4.7.2 BH_2 için konik kesişim analizi



Şekil 4.20. Dipirin-BH_2 FC ve S_0/S_1 CX geometrisine ait CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde FC ile S_0/S_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve S_0/S_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °).

FC noktasından S_0/S_1 CX geometrisine ulaşabilmek için 1.4 eV'lik bir enerjiye ihtiyaç vardır (Şekil 4.20 ve Tablo 4.51). S_1 denge yüzeyi için bu değer 2.4 eV olmaktadır. CX geometrisi 4.4 eV'lik enerjiye sahiptir. BODIPY'de olduğu gibi dipirin-BH_2 için de CX noktası ulaşılabilir bir enerjide görünmemektedir. Bu yüksek enerji için bileşiğin maruz kalacağı deformasyonlar incelendiğinde BODIPY'nin aksine belirgin bir bağ kopması yoktur. B — N_{3a} için $S_1 \leftarrow S_0 \rightarrow$ CX reaksiyon koordinatları boyunca meydana gelen değişimler (1.567 ← 1.583 → 1.565) şeklindedir. Burada farklı olan B — N_{4a}'nın kısalmasıdır.

Tablo 4.51. Dipirin-BH_2 için CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde S_0, S_1, T_1 ve S_0/S_1 CX rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE (gaz)
	(CAS) (eV)
S_0	0.0
T_1	1.8
S_1	2.8
S_0/S_1 CX	4.4
FC	2.9

Kromoforun S_0/S_1 CX noktasında meydana gelen elektronik değişimleri inceleyebilmek için dalga fonksiyonlarına bakıldığında S_0/S_1 CX geometrisinde S_1 CASSCF konfigurasyonlarının (Şekil 4.20) 0.87 ve 0.20 katsayılı iki katkıdan oluştuğu görülmektedir. S_1 FC bölgesinde HOMO — LUMO tipi tekli uyarılma baskın iken S_0/S_1 CX bölgesinde ikili uyarılma gözlenmektedir. S_1 geometrisinde HOMO — LUMO major konfigürasyonunun toplam dalga fonksiyonuna katkısı %77 (cCI=0.88) iken, S_0/S_1 CX noktasında katkı %75'e (cCI=0.87) düşmektedir. S_1 yüzeyindeki HOMO — LUMO major konfigürasyonun S_0/S_1 CX'e ulaştığında %2'lik pertürbasyona uğradığı görülmektedir (Tablo 4.52). Bu düşük pertürbasyon değeri dalga fonksiyonunun CX noktasından sonra S_1 denge geometrisine daha kolay ulaşacağını işaret etmektedir. S_0/S_1 CX noktasındaki ikili geçişler yük transferi olabileceğini göstermektedir.

Tablo 4.52. Dipirin-BH_2 için S_1 hali dalga fonksiyonundan S_0/S_1 CX noktasına gerçekleşen karakter değişimi

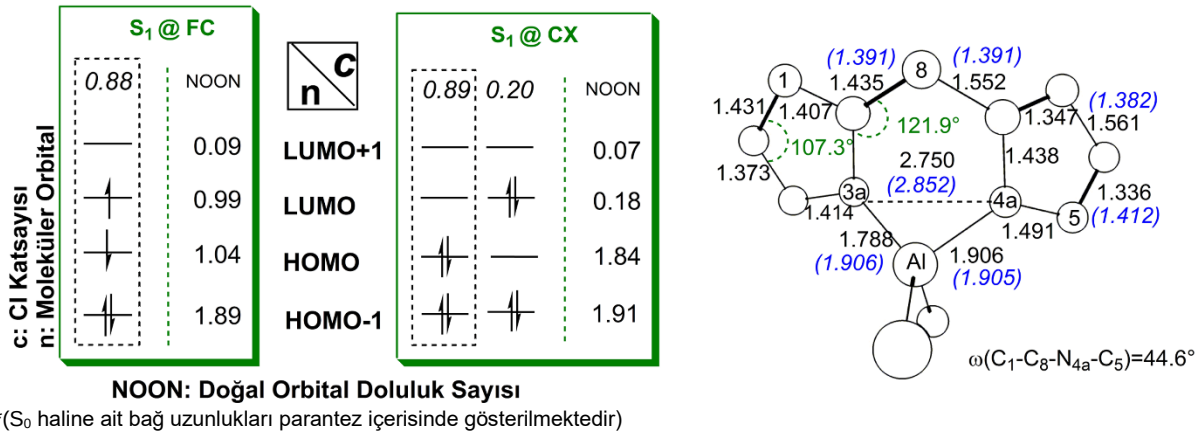
S_1		**S_0/S_1 CX**	
C	c^2	C	c^2
0.88	0.77	0.87	0.75
Major konfigürasyondaki değişim = %2			

Dihedral açıdaki (ω = 40.0º) değişim göz ardı edilemez. Rijitliğin fluoresans etkinliğini arttıran bir olgu olduğunu BODIPY analizinde belirtmiştik. Dipirin-BH_2'nin düzlemsellikten uzak CX geometrisi ışımasız yolda bileşiğin maruz kalacağı geometrik deformasyonun fazla olacağını işaret etmektedir.

S_0/S_1 CX yapısının yüksek enerjide olması bileşiğin ışımalı bozunmaya uğrayabileceğini göstermektedir. Literatürde ise kromoforun ışımalı/ışımasız bozunma yollarından hangisini tercih ettiğine dair belirgin bir bulgu yoktur. Bileşik ışımasız deaktivasyona uğruyor ise S_0/S_1

CX noktasına uğrama, triplet geçişini gerçekleştirme gibi ihtimalleri değerlendirebilmek için RMS-PIC analizi yapılmıştır. (Bkz. RMS-PIC analizi.)

4.7.3 $AlCl_2$ için konik kesişim analizi



NOON: Doğal Orbital Doluluk Sayısı

*(S_0 haline ait bağ uzunlukları parantez içerisinde gösterilmektedir)

Şekil 4.21. Dipirin-$AlCl_2$ FC ve S_0/S_1 CX geometrisine ait CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde FC ile S_0/S_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve S_0/S_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °).

Optimize edilen S_0/S_1 CX geometrisi FC bölgesinden 0.4 eV daha yukarıdadır (Şekil 4.21 ve Tablo 4.53). CX noktasının 3.4 eV'lik değeri S_1 denge noktasından 0.5 eV yüksektedir. Yapının CX geometrisinde uğrayacağı deformasyonlar incelendiğinde, dipirin-BH_2'deki gibi Al — N_{3a} bağında $S_1 \leftarrow S_0 \rightarrow$ CX boyunca (1.887 ← 1.906 → 1.788) kısalma söz konusudur.

Tablo 4.53. Dipirin-$AlCl_2$ için CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde S_0, S_1, T_1 ve S_0/S_1 CX rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE (gaz)
	(CAS) (eV)
S_0	0.0
T_1	1.9
S_1	2.9
S_0/S_1 CX	3.4
FC	2.9

Kromoforun S_0/S_1 CX noktasında meydana gelen elektronik değişimlere dair dalga fonksiyonlarına bakıldığında S_0/S_1 CX geometrisinde S_1 CASSCF konfigürasyonlarının (Şekil 4.21) 0.89 ve 0.20 katsayılı iki katkıdan oluştuğu görülmektedir. S_1 FC geometrisindeki HOMO

— LUMO tipi tekli uyarılmanın S_0/S_1 CX bölgesinde ikili uyarılmaya dönüştüğü görülmektedir. S_1 yüzeyinde HOMO — LUMO major konfigürasyonunun toplam dalga fonksiyonuna katkısı %77 (cCI=0.88) iken, S_0/S_1 CX noktasında katkı %79'a (cCI=0.89) yükselmektedir. Dipirin-$AlCl_2$ S_1 geometrisindeki HOMO — LUMO major konfigürasyonun S_0/S_1 CX'e ulaşıldığında uğradığı pertürbasyonun %2 olduğu gözlenmektedir (Tablo 4.54).

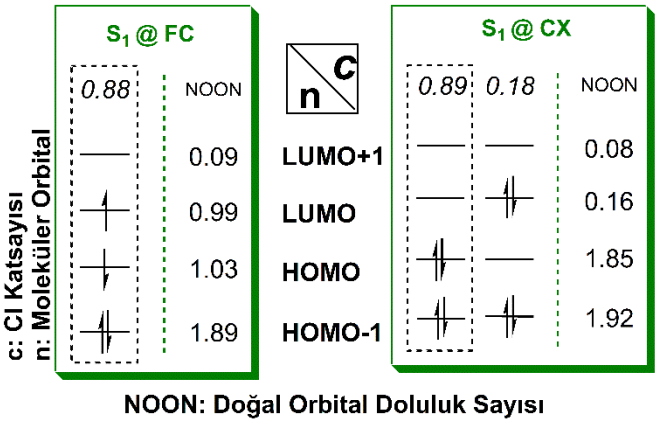
Tablo 4.54. Dipirin-$AlCl_2$ için S_1 hali dalga fonksiyonundan S_0/S_1 CX noktasına gerçekleşen karakter değişimi

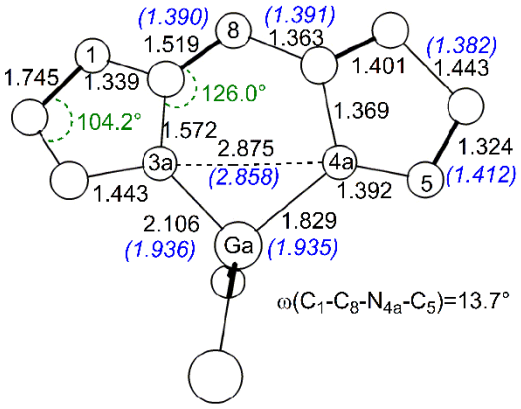
S_1		**S_0/S_1 CX**	
C	c^2	C	c^2
0.88	0.77	0.89	0.79
Major konfigürasyondaki değişim = %2			

Dipirin-$AlCl_2$ sonuçlarına göre en belirgin geometrik deformasyon dihedral açıda gözlenmektedir (ω = 44.6º). Ancak S_0/S_1 CX geometrisi görece düşük enerji gerektiren bir noktada ve ulaşılabilir bir enerjidedir. Dolayısı ile bileşiğin CX noktasına uğradıktan sonra S_1 yüzeyine relaksasyonu olasıdır. Bu durumda ışımasız bozunma yolunu tercih etmesi olasıdır.

Literatürde kromoforun uyarılmadan sonra ışımalı bozunma yolunu tercih ettiğine dair herhangi bir çalışma yoktur. Bu sonuçlar BODIPY'den farklı olmakla birlikte yapının ışımalı/ışımasız deaktivasyon tercihine dair sınırlı bilgi vermektedir. Yapının hangi deaktivasyon yolunu tercih ettiğine dair destekleyici veriler PIC analizi ile elde edilmiş olup ilgili kısımda ele alınmaktadır.

4.7.4 $GaCl_2$ için konik kesişim analizi





*(S_0 haline ait bağ uzunlukları parantez içerisinde gösterilmektedir)

Şekil 4.22. Dipirin-$GaCl_2$ FC ve S_0/S_1 CX geometrisine ait CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde FC ile S_0/S_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve S_0/S_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °).

Optimize edilen S_0/S_1 CX noktası FC'ye göre (0.7 eV) daha yüksek bir değerde, S_1 yüzeyinden ise 1.6 eV yüksektedir (Şekil 4.22 ve Tablo 4.55). Geometrik deformasyonu kabaca tespit edebilmek için $S_1 \leftarrow S_0 \rightarrow$ CX reaksiyon koordinatlarına bakıldığında, Ga — N_{3a} arasındaki bağ uzunluğu değerlerinin 1.921 ← 1.935 → 2.106 şeklinde değiştiği görülmektedir. BODIPY'de olduğu gibi burada da CX geometrisinde metal – azot bağ uzaması kayda değerdir. Ancak 0.185 Å'lık bu uzama BODIPY'ye göre daha az belirgindir.

Tablo 4.55. Dipirin-$GaCl_2$ için CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde S_0, S_1, T_1 ve S_0/S_1 CX rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE (gaz)
	(CAS) (eV)
S_0	0.0
T_1	2.2
S_1	3.2
S_0/S_1 CX	4.8
FC	3.0

Kromoforun S_0/S_1 CX noktasındaki dalga fonksiyonlarını (Şekil 4.22) 0.88 ve 0.89 katsayılı HOMO — LUMO tipi ikili uyarılmalar domine etmekte iken FC'da tekli uyarılmalar baskındır. İkili uyarılmalar yapının yük transfer tipi bir uyarılmaya maruz kalabileceğine işaret etmektedir.

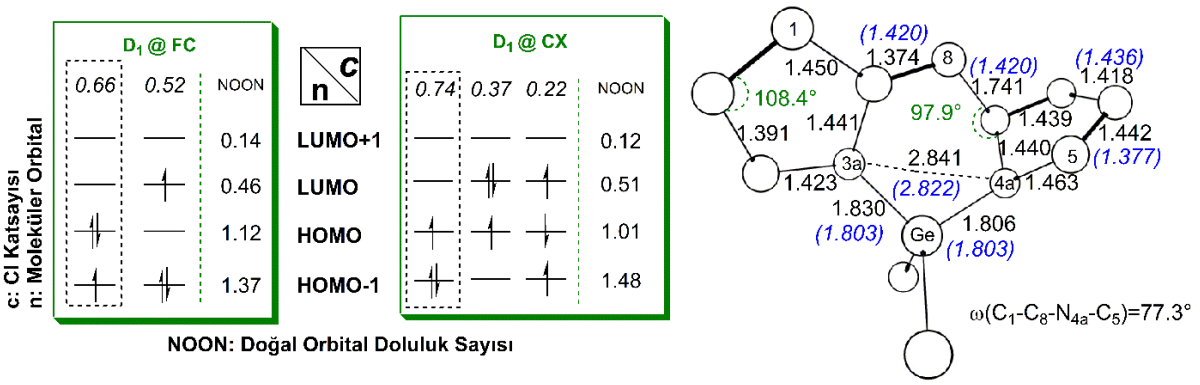
S_1 geometrisinde HOMO — LUMO major konfigürasyonunun toplam dalga fonksiyonuna katkısı %77 (cCI=0.88) iken, S_0/S_1 CX noktasında katkı %79'a (cCI=0.89) yükselmektedir. Major konfigürasyonun S_0/S_1 CX'e ulaşıldığında uğradığı pertürbasyonun %2 olduğu gözlenmektedir (Tablo 4.56).

Tablo 4.56. Dipirin-$GaCl_2$ için S_1 hali dalga fonksiyonundan S_0/S_1 CX noktasına gerçekleşen karakter değişimi

S_1		**S_0/S_1 CX**	
C	c^2	C	c^2
0.88	0.77	0.89	0.79
Major konfigürasyondaki değişim = %2			

CX noktasının 4.8 eV'lik değeri enerjitik açıdan ulaşılabilir görünmemektedir. Bu yüksek enerjiyi düzlemsellikten önemli derecede sapmanın (ω = 13.7º) sonucu olabilir. FC ile CX yakın enerjide olduğundan ışımasız bozunma uyarılmış hal dalga paketinin rahatlama yollarından biri olabilir. PIC-RMS analizlerinde elektronik haller ve CX'daki geometrik parametreler incelenmiş olup, ışımalı/ışımasız deaktivasyon ile ilişkilendirilmiştir.

4.7.5 $GeCl_2$ için konik kesişim analizi



*(D_0 haline ait bağ uzunlukları parantez içerisinde gösterilmektedir)

Şekil 4.23. Dipirin-$GeCl_2$ FC ve D_0/D_1 CX geometrisine ait CAS(9,9)/SDD seviyesinde FC ile D_0/D_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve D_0/D_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °).

Optimize edilen D_0/D_1 CX noktası FC'ye göre (3.2 eV) oldukça yüksek bir değerdedir (Şekil 4.23 ve Tablo 4.57). CX D_1'den 3.3 eV yukarıdadır. Kromoforun ışımalı deaktivasyona

uğradığına dair herhangi bir bulgu yoktur. Ancak dipirin-$GeCl_2$'nin uyarıldıktan sonra D_0/D_1 CX noktasına uğramadığı çünkü CX'in erişilebilir bir enerjide olmadığı yorumu yapılabilir.

Tablo 4.57. Dipirin-$GeCl_2$ için CAS(9,9)/SDD seviyesinde D_0, D_1, Q_1 ve D_0/D_1 CX rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE (gaz)
	(CAS) (eV)
D_0	0.0
Q_1	4.2
D_1	2.4
D_0/D_1 CX	5.7
FC	2.4

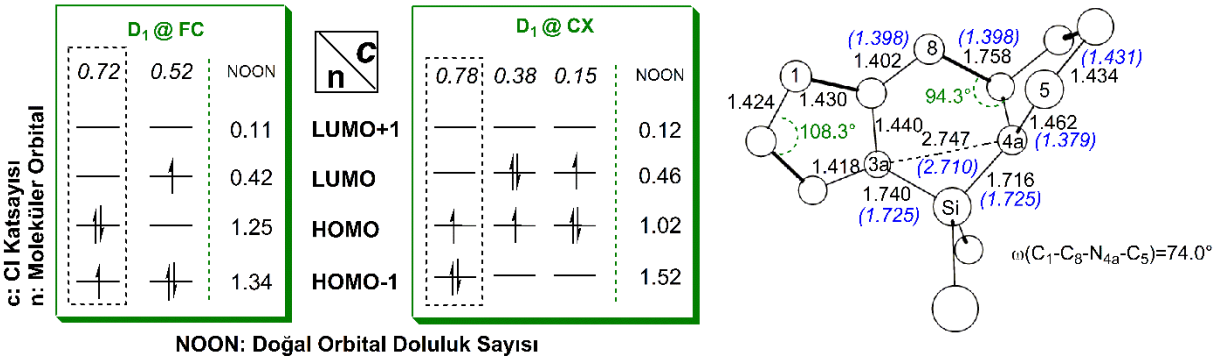
Kromoforun D_0/D_1 CX geometrisinde D_1 CASSCF konfigürasyonları (Şekil 4.23) 0.74, 0.37 ve 0.22 katsayılı üç katkıdan oluşmakta olup HOMO — LUMO tipi hem tekli hem ikili uyarılmalar mevcuttur. D_1 yüzeyinde major konfigürasyonun toplam dalga fonksiyonuna katkısı %44 (cCI=0.66) iken, D_0/D_1 CX noktasında katkı %54'e (cCI=0.74.) yükselmektedir. D_1 geometrisindeki major konfigürasyonun D_0/D_1 CX'e ulaşıldığında uğradığı pertürbasyonun %10 olduğu gözlenmektedir (Tablo 4.58). Pertürbasyonun yüksek değere sahip olması CX noktasına uğrama ihtimalini azaltmakta olup CX'in yüksek enerjisi ile uyumludur.

Tablo 4.58. Dipirin-$GeCl_2$ D_1 hali dalga fonksiyonundan D_0/D_1 CX noktasına gerçekleşen karakter değişimi

D_1		**D_0/D_1 CX**	
C	c^2	C	c^2
0.66	0.44	0.74	0.54
Major konfigürasyondaki değişim = %10			

CX bölgesinin yüksek enerjisini işaret eden en büyük faktör Şekil 4.23'te de görülebildiği üzere yapının düzlemsellikten uzaklaşmasıdır. Dihedral açıya bakıldığında ise yapının çok fazla büküldüğü görülmektedir (ω = 77.3º). CX noktasına uğrama olasılığı RMS-PIC analizleri ile desteklenmiş olup ilgili kısım incelenebilir.

4.7.6 $SiCl_2$ için konik kesişim analizi



NOON: Doğal Orbital Doluluk Sayısı

*(D_0 haline ait bağ uzunlukları parantez içerisinde gösterilmektedir)

Şekil 4.24. Dipirin-$SiCl_2$ FC ve D_0/D_1 CX geometrisine ait CAS(9,9)/SDD seviyesinde FC ile D_0/D_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve D_0/D_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °).

FC noktasından (3.3 eV) daha yüksek bir değerde bulunan D_0/D_1 CX noktası temel hal denge geometrisine göre 5.7 eV'dedir (Şekil 4.24 ve Tablo 4.59). Bu değer birinci uyarılmış halden de oldukça yukarıdadır. CX noktası enerjitik olarak erişilebilir olmadığı için kromoforun uyarılmış hal dalga paketinin D_0/D_1 CX noktasına ulaşmadığı açıktır. Yapının Si-N merkez bölgesindeki bağ uzunluklarında belirgin farklar görülmemektedir ancak beşli halkalardan biri ileri derecede bozulmuştur. Bu geometrik deformasyon CX'in yüksek enerjisinin sebebi olmalıdır.

Tablo 4.59. Dipirin-$SiCl_2$ için CAS(9,9)/SDD seviyesinde D_0, D_1, Q_1 ve D_0/D_1 CX rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE (gaz)
	(CAS) (eV)
D_0	0.0
Q_1	4.0
D_1	2.4
D_0/D_1 CX	5.7
FC	2.4

Kromoforun D_0/D_1 CX noktasında dalga fonksiyonları incelenmiştir. D_0/D_1 CX geometrisinde D_1 CASSCF konfigürasyonlarının (Şekil 4.24) 0.64 ve 0.57 katsayılı iki katkıdan oluşarak HOMO — LUMO tipi ikili ve tekli uyarılmaların olduğu görülmektedir. D_1 FC ile D_0/D_1 CX dalga fonksiyonları karşılaştırıldığında D_1 geometrisinde major konfigürasyonun toplam dalga fonksiyonuna katkısı %52 (cCI=0.72) iken, D_0/D_1 CX noktasında katkı %41'e (cCI=0.74.)

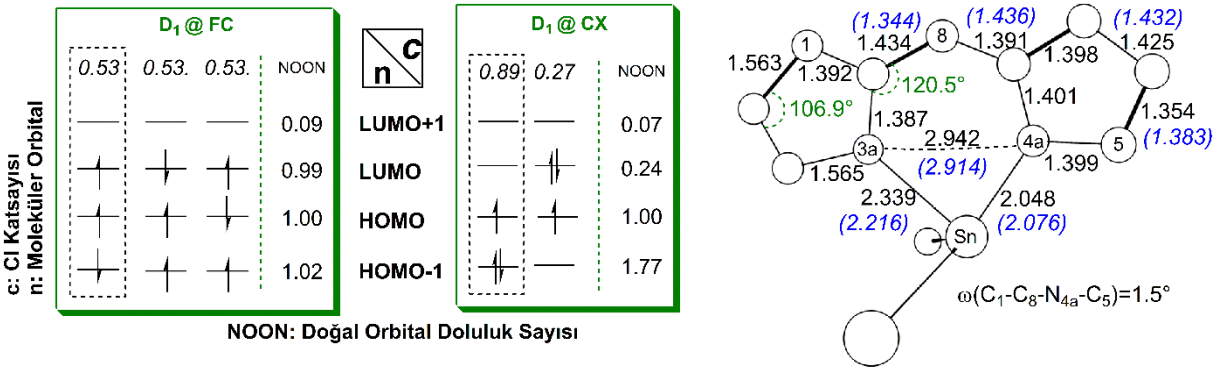
düşmektedir. D_1 geometrisindeki major konfigürasyonun D_0/D_1 CX'e ulaşıldığında uğradığı pertürbasyonun %9 olduğu gözlenmektedir (Tablo 4.60).

Tablo 4.60. Dipirin-$SiCl_2$ D_1 hali dalga fonksiyonundan D_0/D_1 CX noktasına gerçekleşen karakter değişimi

D_1		D_0/D_1 CX	
C	c^2	C	c^2
0.72	0.52	0.64	0.41
Major konfigürasyondaki değişim = %9			

Dihedral açıya bakıldığında yapının çokça bozulduğu görülmektedir (ω = 61.2º). D_0/D_1 CX yapısının yüksek enerjisinin nedeni yapının fazlaca değişen geometrisidir. Bu yüksek enerjili CX noktasına ulaşma dolayısıyla oradan D_1 yüzeyine relaksasyon ihtimali düşük gözükmektedir. Bu noktada farklı elektronik haller arasında geçiş ihtimali bir de RMS-PIC analizi ile değerlendirilmiştir, sonuçlar ilgili kısımdadır.

4.7.7 $SnCl_2$ için konik kesişim analizi



*(D_0 haline ait bağ uzunlukları parantez içerisinde gösterilmektedir)

Şekil 4.25. Dipirin-$SnCl_2$ FC ve D_0/D_1 CX geometrisine ait CAS(9,9)/SDD seviyesinde FC ile D_0/D_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve D_0/D_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °).

Optimize edilen D_0/D_1 CX noktası FC'den -0.3 eV ve D_1 halinden 0.7 eV daha düşük olup ulaşılabilir bir değerdedir (Şekil 4.25 ve Tablo 4.61). Bu durumda kromoforun uyarıldıktan sonra D_0/D_1 CX üzerinden ışımasız bozunma yolunu tercih etmesi beklenebilir.

Tablo 4.61. Dipirin-$SnCl_2$ için CAS(9,9)/SDD seviyesinde D_0, D_1, Q_1 ve D_0/D_1 CX rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE (gaz)
	(CAS) (eV)
D_0	0.0
Q_1	1.2
D_1	2.8
D_0/D_1 CX	2.1
FC	2.4

D_0/D_1 CX noktasındaki dalga fonksiyonları incelendiğinde D_0/D_1 CX geometrisinde D_1 CASSCF konfigürasyonlarının (Şekil 4.25) 0.89 ve 0.27 katsayılı iki katkıdan oluştuğu ve (HOMO-1) — (LUMO) tipi ikili uyarılmaların domine ettiği görülmektedir. D_1 FC ile D_0/D_1 CX dalga fonksiyonları karşılaştırıldığında D_1'deki ana konfigürasyonun D_0/D_1 CX halinde tekli uyarılmadan ikili uyarılmaya dönüştüğü görülmektedir. Bu noktada BH_2, Al ve Ga ile benzer özellik göstermektedir. D_1 geometrisinde (HOMO-1)—(LUMO) major konfigürasyonunun toplam dalga fonksiyonuna katkısı %28 (cCI=0.53) iken, D_0/D_1 CX noktasında katkı %79'a (cCI=0.89.) yükselmektedir. D_1 geometrisindeki major konfigürasyonun D_0/D_1 CX'e ulaşıldığında uğradığı pertürbasyonun %51 olduğu gözlenmektedir (Tablo 4.61). Bu değer diğer tüm kromoforların uğradığı pertürbasyondan çok daha fazladır. Pertürbasyonun fazla olması ile yapının düşük enerjili CX noktası birbiri ile uyumsuzdur. Nitekim dalga fonksiyonunda gerçekleşen bu pertürbasyon yapının geometrik deformasyonuna yansımamıştır. Bu ilgi çekici sonuç diğer tüm dipirin türevlerinden farklı olup yayına hazırlanan çalışmamızda önemle vurgulanacaktır.

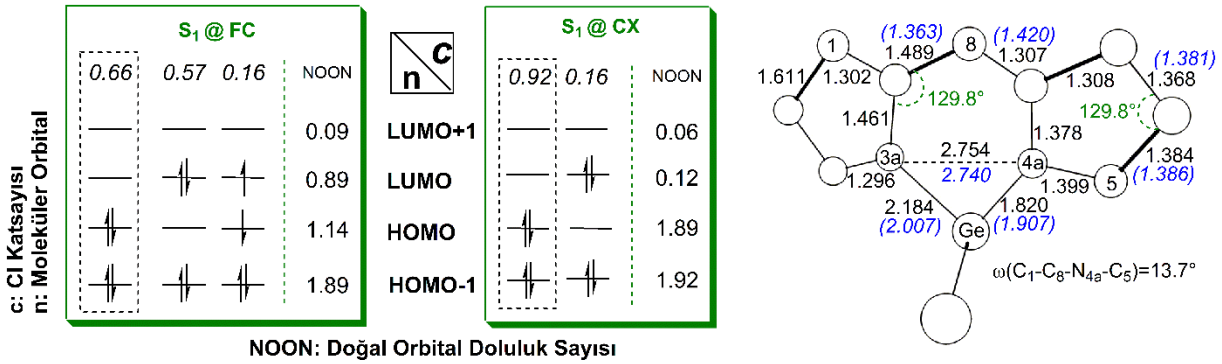
Tablo 4.62. Dipirin-$SnCl_2$ D_1 hali dalga fonksiyonundan D_0/D_1 CX noktasına gerçekleşen karakter değişimi

D_1		**D_0/D_1 CX**	
C	c^2	C	c^2
0.53	0.28	0.89	0.79
Major konfigürasyondaki değişim = %51			

Şekil 4.25'te verilen D_0/D_1 CX geometrisi incelendiğinde Sn ile N_{3a}'nın birbirinden uzaklaştığı N_{4a}'ya ise yaklaştığı görülmektedir. Dihedral açıya bakıldığında ise yapının düzlemsellikten çok az uzaklaştığı görülmektedir. Kromoforun CX noktasının ulaşılabilir olması ve geometrik deformasyonunun az olması D_0 ile D_1 elektronik halleri arası bir geometrideki CX'in rolünü göstermektedir. CX geometrisinin iki elektronik hal arası bir yapıda olmasına karşın dalga

fonksiyonundaki yüksek pertürbasyon ilginçtir. Haller arası geometrik parametrelerin enerjitik, elektronik ve yapısal olarak daha detaylı değerlendirmesi için RMS-PIC analizi gerçekleştirilmiştir. İlgili kısım incelenebilir.

4.7.8 GeCl için konik kesişim analizi



*(S_0 haline ait bağ uzunlukları parantez içerisinde gösterilmektedir)

Şekil 4.26. Dipirin-GeCl FC ve S_0/S_1 CX geometrisine ait CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde FC ile S_0/S_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve S_0/S_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °).

Optimize edilen S_0/S_1 CX noktası FC'ye göre 0.1 eV daha yüksektedir (Şekil 4.26 ve Tablo 4.62). S_1'den 0.1 eV yukarıda bulunan CX noktası 3.4 eV değerindedir. Kromoforun uyarıldıktan sonra S_0/S_1 CX noktasına uğraması mümkün görünmektedir. Diğer ışımasız bozunma yollarından birisi olan triplet geçişi tercihine ilişkin olasılıklar PIC-RMS verileri üzerinden tartışılmış olup ilgili kısımda yer almaktadır (Bkz. 4.8 RMS-PIC Analizi). Yapının elektronik haller arası reaksiyon koordinatı boyunca bağ uzunluklarındaki değişim incelendiğinde özellikle Ge-N arası ortalama 0.1 Å'lık artma/azalma görülmektedir. Bu fark yapının CX noktasında yüksek derecede geometrik deformasyona uğramasını gerektirmez.

Tablo 4.63. Dipirin-GeCl için CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde S_0, S_1, T_1 ve S_0/S_1 CX rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE (gaz)
	(CAS) (eV)
S_0	0.0
T_1	2.2
S_1	3.3
S_0/S_1 CX	3.4
FC	3.2

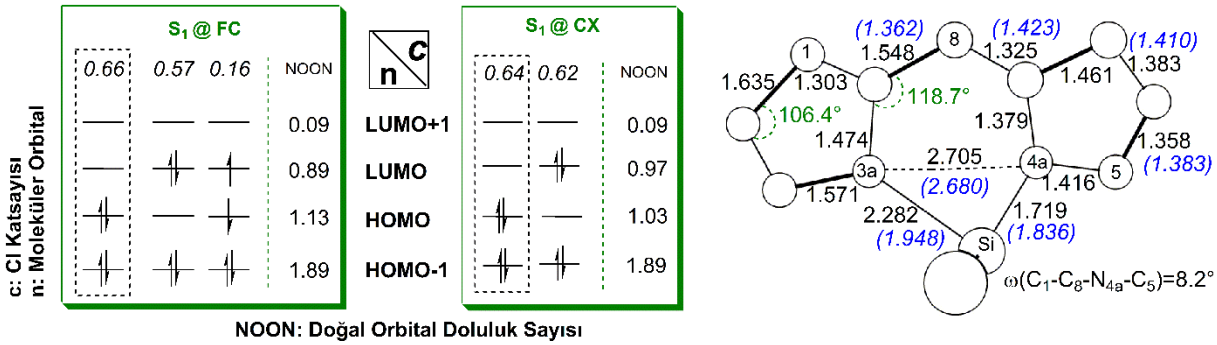
Kromoforun S_0/S_1 CX noktasında meydana gelen elektronik değişimleri inceleyebilmek için dalga fonksiyonları incelenmiştir. S_0/S_1 CX geometrisinde S_1 CASSCF konfigürasyonlarının (Şekil 4.26) 0.92 ve 0.16 katsayılı iki katkıdan oluştuğu ve referans konfigürasyonun domine ettiği görülmektedir. FC geometrisinde de baskın konfigürasyon referans konfigürasyondur ancak ikili uyarılma da oldukça önemlidir. S_1 geometrisinde major konfigürasyonunun toplam dalga fonksiyonuna katkısı %44 (cCI=0.66) iken, S_0/S_1 CX noktasında %84'e (cCI=0.92) yükselmektedir. S_1 geometrisindeki major konfigürasyonun S_0/S_1 CX'e ulaşıldığında uğradığı pertürbasyonun %40 olduğu gözlenmektedir (Tablo 4.64). Bu derece yüksek pertürbasyon yapının CX noktasının yüksek enerjide olması ile uyumludur.

Tablo 4.64. Dipirin-GeCl S_1 hali dalga fonksiyonundan S_0/S_1 CX noktasına gerçekleşen karakter değişimi

S_1		**S_0/S_1 CX**	
C	c^2	C	c^2
0.66	0.44	0.92	0.84
Major konfigürasyondaki değişim = %40			

Geometrik farklılığa esas katkı dihedral açıdan olup yapının düzlemsellikten uzaklaştığını göstermektedir (ω = 13.7º). S_0/S_1 CX yapısının ulaşılabilir enerjide olması, fakat dalga fonksiyonundaki yüksek pertürbasyon $SnCl_2$ benzeri bir durumdur. Ağır metal içeren yapılardaki bu benzerlik kayda değer ilginç bir sonuçtur.

4.7.9 SiCl için konik kesişim analizi



NOON: Doğal Orbital Doluluk Sayısı

*(S_0 haline ait bağ uzunlukları parantez içerisinde gösterilmektedir)

Şekil 4.27. Dipirin-SiCl FC ve S_0/S_1 CX geometrisine ait CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde FC ile S_0/S_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve S_0/S_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °).

Optimize edilen S_0/S_1 CX noktası FC'de 2.1 eV, S_1'den ise 2.3 eV daha yüksektedir (Şekil 4.27 ve Tablo 4.64). Dolayısıyla CX ulaşılabilir değildir. $S_1 \leftarrow S_0 \rightarrow$ CX reaksiyon koordinatları boyunca Si — N_{3a} arasındaki bağ uzunluğu değerleri 1.864 ← 1.948 → 2.282 Å şeklinde değişmiştir. CX'te bağ neredeyse kopmuştur. CX noktasının bu derece yüksek enerjide olması için yapısal deformasyonların fazla olması gerekmekte olup, bağ uzunluklarındaki bu değişim öngörümüzü desteklemektedir.

Tablo 4.65. Dipirin-SiCl için CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde S_0, S_1, T_1 ve S_0/S_1 CX rölatif enerjileri

Elektronik Hal	**ΔE (gaz)**
	(CAS) (eV)
S_0	0.0
T_1	1.9
S_1	2.9
S_0/S_1 CX	5.2
FC	3.2

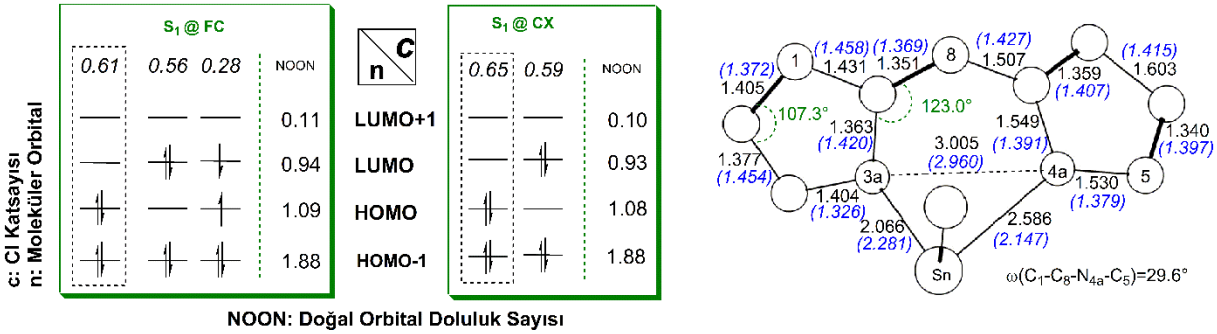
Kromoforun S_0/S_1 CX geometrisinde S_1 CASSCF konfigürasyonlarında (Şekil 4.27) 0.64 ve 0.62 katsayılı iki katkı (referans ve ikili uyarılma) domine etmiştir. S_1 geometrisinde major konfigürasyonun toplam dalga fonksiyonuna katkısı %44 (cCI=0.66) iken, S_0/S_1 CX noktasında katkı %41'e (cCI=0.64) düşmektedir. Bunun dışında önemli bir fark olarak S_1 geometrisindeki HOMO — LUMO tekli geçiş CX'te artık belirgin değildir.

Tablo 4.66. Dipirin-SiCl S_1 hali dalga fonksiyonundan S_0/S_1 CX noktasına gerçekleşen karakter değişimi

S_1		**S_0/S_1 CX**	
C	c^2	C	c^2
0.66	0.44	0.64	0.41
Major konfigürasyondaki değişim = %3			

Dihedral açıya bakıldığında yapının düzlemsellikten bir miktar uzaklaştığı görülebilmektedir (ω = 8.2º). S_0/S_1 CX yapısının yüksek enerjili olması yapının ışımalı bozunma yolunu tercih etmesini daha olası kılmaktadır. Literatürde yapının ışımalı bozunma gerçekleştirdiğine dair herhangi bir bulgu yoktur. Bu nedenle kromoforun ışımasız deaktivasyonu tercih etme olasılığı da değerlendirilerek ilgili veriler RMS-PIC analizi kısmında incelenmiştir.

4.7.10 SnCl için konik kesişim analizi



*(S_0 haline ait bağ uzunlukları parantez içerisinde gösterilmektedir)

Şekil 4.28. Dipirin-SnCl FC ve S_0/S_1 CX geometrisine ait CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde FC ile S_0/S_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve S_0/S_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °).

Optimize edilen S_0/S_1 CX noktası FC'ye göre 0.6 eV daha yukarıdadır (Şekil 4.28 ve Tablo 4.67). Dolayısıyla CX ulaşılabilir görünmektedir. CX noktasında yapının maruz kalacağı değişiklikler değerlendirildiğinde özellikle Sn-N_{4a} bağ uzunlukları incelendiğinde S_0 → CX boyunca (2.147 → 2.586 Å) artış belirgindir. Fakat bu belirgin artışa rağmen yüksek enerjide bir CX noktası elde edilmemiştir. Bu durum CX enerjisini belirleyen bir faktörün de ilgili bağ(lar)ın kuvveti olduğunu göstermesi açısından önemlidir.

Tablo 4.67. Dipirin-SnCl için CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde S_0, S_1, T_1 ve S_0/S_1 CX rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE (gaz)
	(CAS) (eV)
S_0	0.0
T_1	2.2
S_1	3.2
S_0/S_1 CX	3.8
FC	3.2

S_0/S_1 CX bölgesinde S_1 CASSCF açılımının (Şekil 4.28) 0.65 ve 0.59 katsayılı iki katkı tarafından domine edildiği görülmektedir. S_1 geometrisinde HOMO — LUMO major konfigürasyonunun toplam dalga fonksiyonuna katkısı %37 (cCI=0.61) iken, S_0/S_1 CX noktasında katkı %42'e (cCI=0.65.) yükselmektedir. SnCl S_1 geometrisindeki HOMO — LUMO major konfigürasyonun S_0/S_1 CX'e ulaşıldığında uğradığı pertürbasyonun %5 olduğu

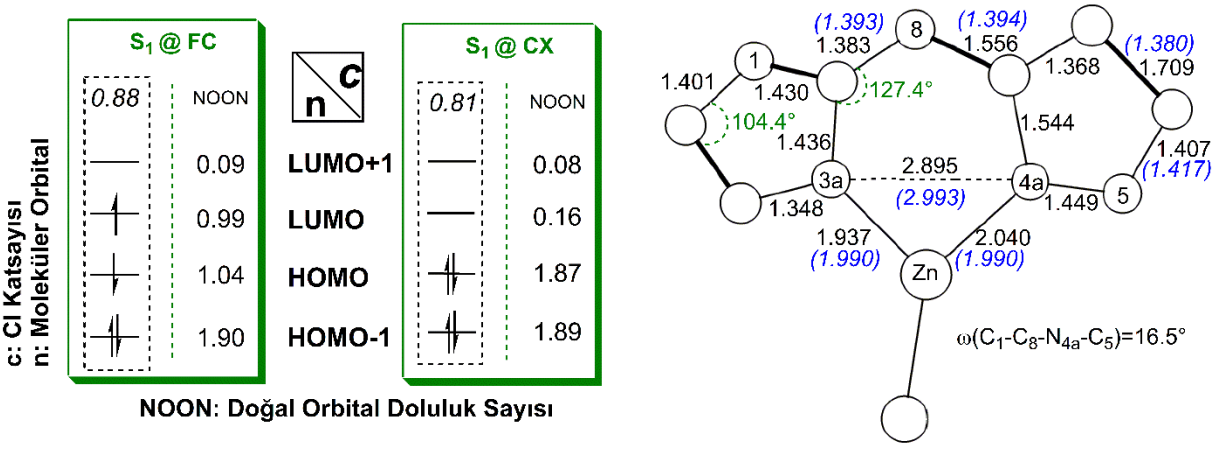
gözlenmektedir (Tablo 4.68). Önemli bir farklılaşma S_1'deki tekli geçişin CX'te belirsiz hale gelmesidir.

Tablo 4.68. Dipirin-SnCl S_1 hali dalga fonksiyonundan S_0/S_1 CX noktasına gerçekleşen karakter değişimi

S_1		S_0/S_1 CX	
C	c^2	C	c^2
0.61	0.37	0.65	0.42
Major konfigürasyondaki değişim = %5			

Dihedral açıya bakıldığında ise yapının düzlemsellikten bir hayli uzaklaştığı görülmektedir (ω = 29.6º). Daha önceki türlerde düzlemselliğin az olduğu fakat CX nokta enerjisinin yüksek olduğu örneklerle karşılaşmıştık. Burada ise tam tersi mevcuttur. S_0/S_1 CX yapısının ulaşılabilirliği ve farklı spin yüzeyine geçişle ilgili olasılıklar RMS-PIC analizi üzerinden tartışılmıştır.

4.7.11 ZnCl için konik kesişim analizi



*(S_0 haline ait bağ uzunlukları parantez içerisinde gösterilmektedir)

Şekil 4.29. Dipirin-ZnCl FC ve S_0/S_1 CX geometrisine ait CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde FC ile S_0/S_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve S_0/S_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °).

Optimize edilen S_0/S_1 CX noktası FC'ye göre 0.4 eV, S_1 denge geometrisine göre ise 0.5 eV daha yüksektedir (Şekil 4.29 ve Tablo 4.69). CX'e ulaşılması mümkün görünmektedir. Elektronik haller arası reaksiyon koordinatları boyunca belirgin yapısal farklar göze

çarpmamaktadır. Bu da yapının CX noktasında uğrayacağı geometrik deformasyonu azaltmakta ve enerjitik olarak daha ulaşılabilir kılmaktadır.

Tablo 4.69. Dipirin-ZnCl için CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde S_0, S_1, T_1 ve S_0/S_1 CX rölatif enerjileri

Elektronik Hal	**ΔE (gaz)**
	(CAS) (eV)
S_0	0.0
T_1	1.9
S_1	3.0
S_0/S_1 CX	3.5
FC	3.1

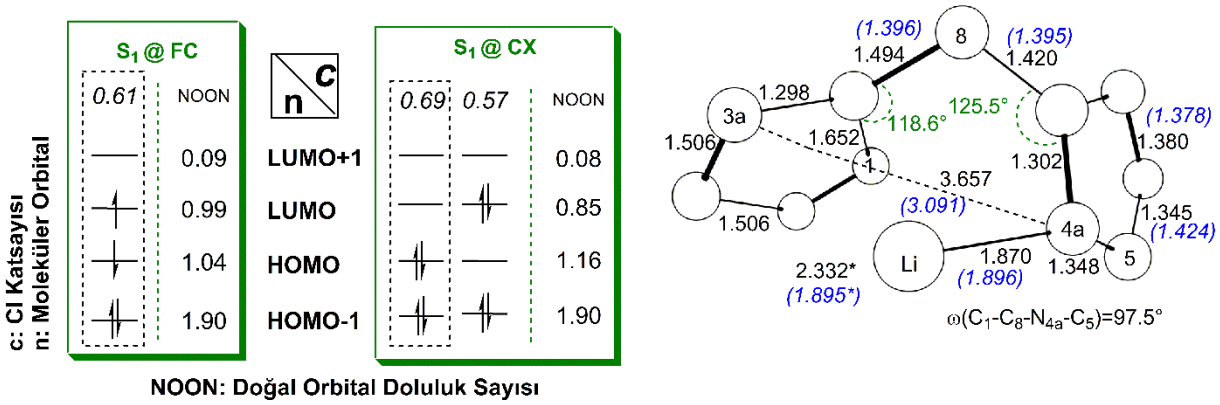
Kromoforun S_0/S_1 CX noktasında meydana gelen elektronik değişimleri takip etmek için dalga fonksiyonları incelenmiştir. S_0/S_1 CX geometrisinde S_1 CASSCF konfigürasyonlarının (Şekil 4.29) sırasıyla 0.88 ve 0.81 katsayılı katkılardan oluştuğu görülmektedir.

Tablo 4.70. Dipirin-ZnCl S_1 hali dalga fonksiyonundan S_0/S_1 CX noktasına gerçekleşen karakter değişimi

S_1		**S_0/S_1 CX**	
C	c^2	C	c^2
0.88	0.77	0.81	0.65

Dihedral açıya bakıldığında yapının düzlemsellikten uzaklaştığı görülmektedir (ω = 16.5º). CX noktasının ulaşılabilir bir seviye de olması ile singlet → singlet deaktivasyon yolunun fluoresansı bastırabileceği düşünülmektedir. Kromoforun uyarıldıktan sonra S_0/S_1 CX veya triplet yüzeye ulaşımına ilişkin olasılıklar RMS-PIC analizi kısmında tekrar değerlendirilmiştir.

4.7.12 Li için konik kesişim analizi



*(S_0 haline ait bağ uzunlukları parantez içerisinde gösterilmektedir)

Şekil 4.30. Dipirin-Li FC ve S_0/S_1 CX geometrisine ait CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde FC ile S_0/S_1 CX'deki dalga fonksiyonu detayları ve S_0/S_1 CX geometrisine ait yapısal parametreler (A, °).

Optimize edilen S_0/S_1 CX noktası FC'den 2.1 eV daha yüksekte olup (Şekil 4.30 ve Tablo 4.71). CX'in ulaşılabilir olmadığı değerlendirilmektedir. Li'nin açıkça görülen geometrik deformasyonu CX'in fotofizikte operatif bir rolü olmamasını desteklemektedir.

Tablo 4.71. Dipirin-Li için CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde S_0, S_1, T_1 ve S_0/S_1 CX rölatif enerjileri

Elektronik Hal	ΔE (gaz)
	(CAS) (eV)
S_0	0.0
T_1	2.1
S_1	3.1
S_0/S_1 CX	5.2
FC	3.1

Kromoforun S_0/S_1 CX geometrisinde S_1 CASSCF açılımının (Şekil 4.30) 0.69 ve 0.57 katsayılı iki katkıdan oluştuğu ve referans ile HOMO — LUMO tipi ikili uyarılmanın domine ettiği görülmektedir. S_1 geometrisinde HOMO — LUMO tipi tekli geçişin toplam dalga fonksiyonuna katkısı %37'dir (cCI=0.61). S_0/S_1 CX noktasında bu tekli geçiş konfigürasyonu görülmemekle beraber ana konfigürasyonun katkısıs %47 (cCI=0.69) olmuştur.

Tablo 4.72. Dipirin-Li S_1 hali dalga fonksiyonundan S_0/S_1 CX noktasına gerçekleşen karakter değişimi

S_1		**S_0/S_1 CX**	
C	c^2	C	c^2
0.61	0.37	0.69	0.47

Şekil 4.30'da verilen S_0/S_1 CX geometrisinde yapı diğer hiçbir dipirin kompleksi için gözlenmemiş şekilde bozulmuştur. Dihedral açıya bakıldığında yapının tamamen büküldüğü görülmektedir (ω = 97.5º). S_0/S_1 CX'in yüksek enerjisi ve beklenmedik geometrisi yapının fluoresans özellik gösterebileceğini düşündürmektedir. Literatürde dipirin-Li sentezlenmiş ancak ışımalı deaktivasyona uğramadığı saptanmıştır. Bu noktada yapının neden fluoresans göstermediği ve uyarılmış halde diğer elektronik yüzeylerden birini tercihine dair olasılıklar PIC-RMS analizi üzerinden değerlendirilmiştir.

Buraya kadar özetlenen CX noktalarının bulunmasına dair hesaplarımız ile projemizin altıncı iş paketinin birinci kısmı olan *''**LM** Bileşiklerinin Konik Kesişimlerinin (CX) Araştırılması''* başarı ile tamamlanmıştır. İş paketinin devamı 4.8 *Root Mean Square-Partitioned Internal Coordinates* (RMS-PIC) Analizi kısmında yer almaktadır.

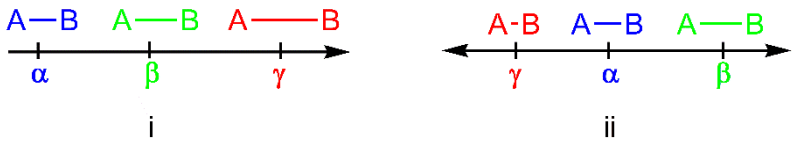
4.8 Root Mean Square – Partitioned Internal Coordinates (RMS-PIC) Analizi:

Bileşiklerin yapısal, elektronik ve enerjitik özellikleri birbirine bağlıdır. Farklı geometrilerin karşılaştırılması ile pek çok kimyasal argüman üretilebilir ve bu metot sıkça kullanılır. Ancak bunun için standart bir yöntem yoktur, üstelik geometrik farklılıkların ifade ettiği anlam tam belirgin değildir. Örneğin bileşiklerin farklı elektronik hallerinin üst üste çakıştırılması gibi basit yöntemler geometrik değişiklikler için sınırlı bilgi barındırır [28, 29]. Ancak fluoresans etkinliği gibi daha hassas konularda daha detaylı analizlerin gerçekleşmesi gerekmektedir.

Kromoforların farklı elektronik halleri arasındaki benzerlik/farklılıkları incelersek temel hal ile uyarılmış haller arasında bazı geometrik parametrelerin özellikle önemli olduğu görülmektedir. Örneğin BODIPY'de $S_0 \rightarrow S_1$ ve $S_0 \rightarrow T_1$ vektörleri (reaksiyon koordinatları) zıt konumda yer almakta olup, iyi ayrılmış S_1 ve T_1 denge geometrilerini temsil etmektedir. İyi bir fluorofor olan BODIPY'deki bu özellik rastlantısal mıdır yoksa başka fluoroforlar için de gözlemlenebilir mi, sorusu önemlidir.

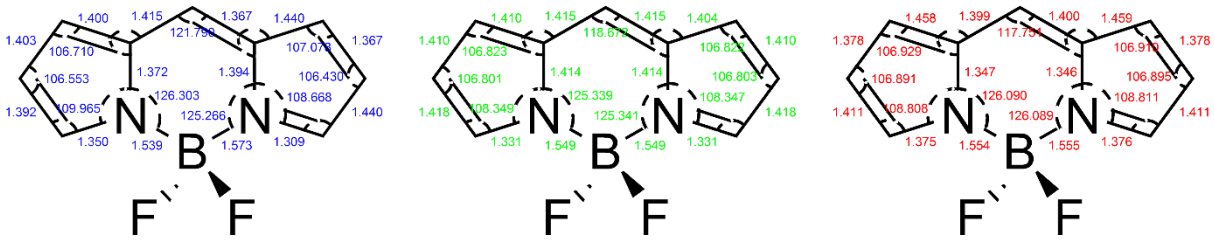
LM bileşiklerindeki yapısal farklılıkların daha net anlaşılabilmesi için çok boyutlu sistemler 3 boyuttan iki boyuta indirgenerek xy-düzlemine aktarılmıştır. İki boyutlu koordinat sistemi ile kantitatif geometri karşılaştırmaları basitçe yapılabilmiştir. PIC analizi potansiyel enerji yüzeyleri ile alakalı tüm detaylı analizleri kapsamaz. Bu analiz ile S_1 ve T_1 (D_1 ve Q_1) hallerinin yapısal farklılıkları değerlendirilerek CX'lerin zor ve uzun süreli hesaplamalarından kaçınmak hedeflenmiştir. Elektronik hal geçişlerinde meydana gelen bağ uzunluklarının ve açılarının artması/azalması gibi geometrik değişiklikler değerlendirilerek, tüm değişkenlerin temel hal değerleri referans olacak şekilde artan (Δ(+Q)) veya azalan (Δ(-Q)) koordinatlar belirlenmiştir. Elde edilen değerlerin RMS (*root mean square*) ortalamaları (birer adet artan ve azalan koordinat) hesaplanmıştır. Bu iki koordinat ile bir elektronik halin geometrisi temel hale kıyasla xy-düzleminde gösterilmiştir. Geliştirilen metot sayesinde fluoresans ve triplet kuantum verimi ile ilgili korelasyonların tüm **LM** bileşikleri için elde edilmesi amaçlanmıştır [5].

Metodun amacı, çok boyutlu sistemlerdeki geometrik değişimlerin veri kaybı olmadan iki boyutta incelenebilmesidir. Bu şekilde yapısal benzerlikler/farklılıklar hakkında sayısal bilgiler elde edilebilmektedir. Şekil 4.31'de yer alan hipotetik AB molekülünün elektronik halleri incelendiğinde üç farklı ihtimal görülmektedir.



Şekil 4.31. AB molekülündeki α, β ve γ varsayımsal halleri.

İlk olasılıkta (i) α halinden β ve γ hallerine dönüşümde bağ uzunlukları artmaktadır. İkinci olasılıkta (ii) ise α halinden β'ye geçişte uzayan bağ γ'ya geçişte kısalmıştır. Üçüncü olasılık ise değişikliklerde bağ uzunluklarının kısalması olabilir ki; bu durum (i) ile aynı mantık içerisinde değerlendirilebilir. Bu şekilde β ve γ'ya geçişler tek boyutta gösterilebilir haldedir [5]. Amaç bu metodun daha büyük sistemlerde kullanılması olduğu için daha detaylı örnekleme BODIPY üzerinden yapılmıştır.



Şekil 4.32. BODIPY için S_0, S_1 ve T_1 hallerinin yapısal parametreleri (A,º). Teorik seviye CAS(12,11)/6-31+G(d,p)

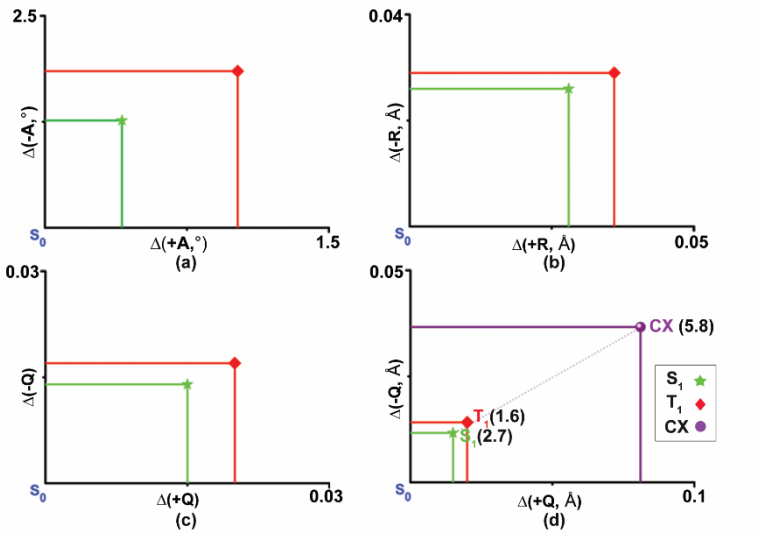
BODIPY için S_0, S_1 ve T_1 parametreleri Tablo 4.73 de verilmiştir. Dihedral açılardaki ve H bağlarındaki değişimler ihmal edilerek analize dâhil edilmemiştir. Bu durumda 29 serbestlik derecesi S_0'daki değerlere göre artan (Δ(+Q)) ve azalan (Δ(-Q)) olarak ayrılmıştır. PIC analizi ile (Δ(+Q)) için yatay eksen, (Δ(-Q)) için de dikey eksen elde edilmiştir. Bağ uzunlukları ve atomlar arası açılardaki değişikliklerin eldesi de aynı yöntem üzerinden gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.73. BODIPY'e ait S_0, S_1 ve T_1 hallerindeki yapısal parametreler ve göreceli değişkenler

R[a]	S_0	S_1	T_1	S_1-S_0	T_1-S_0	$\Delta S_1/S_0$	$\Delta T_1/S_0$
R(5-4)	1.415	1.415	1.399	0.000	-0.016	0.000	-0.011
R(6-5)	1.367	1.415	1.400	0.048	0.033	0.035	0.024
R(7-6)	1.440	1.404	1.459	-0.036	0.019	-0.025	0.013
…							
Δ(+R)				0.028	0.036		
Δ(-R)				0.026	0.029		
A[b]							
θ(6-5-4)	121.790	118.672	117.751	-3.118	-4.039	-0.026	-0.033
θ(5-4-3)	130.349	131.219	129.513	0.87	-0.836	0.007	-0.006
θ(4-3-2)	106.710	106.823	106.929	0.113	0.219	0.001	0.002
…							
Δ(+A)				0.407	1.018		
Δ(-A)				1.266	1.848		
Q[c]							
Δ(+Q)				0.015	0.020		
Δ(-Q)				0.014	0.017		

[a]R – bağ uzunluğu (A), [b]A – atomlar arası acı (°), [c]Q – yüzde değişimler (bağ uzunluğu ve açı birlikte).

S_0-S_1 geçişi için bağ uzunluklarındaki değişimlere bakıldığında, uzayan bağlar için RMS değeri (Δ(+R)) 0.028 Å iken kısalan bağlar (Δ(-R)) 0.026 Å değerindedir. Aynı yöntem S_0-T_1 geçişi için izlendiğinde T_1, (0.036, 0.029) noktasında yer almaktadır (Şekil 4.33(a)). Bu noktaların xy-düzleminde gösterimi Şekil 4.33'te verilmiştir. Bağ uzunlukları için uygulanan yöntem açılar için de uygulanarak, S_1 halinin (0.4, 1.3) ve T_1 halinin (1.0,1.8) noktalarında olduğu görülmüştür (Şekil 4.33(b)). Bağ uzunluğu ve açı değişimlerinin birlikte değerlendirilebilmesi için iki nicelik de referans durumlarına göre ölçeklenmiştir (Şekil 4.33 (c)). S_0, T_1 ve S_1 hallerinde dihedral açılar değişmediği için yani tüm yapılar düzlemselliğini koruduğu için analize eklenmemiştir.

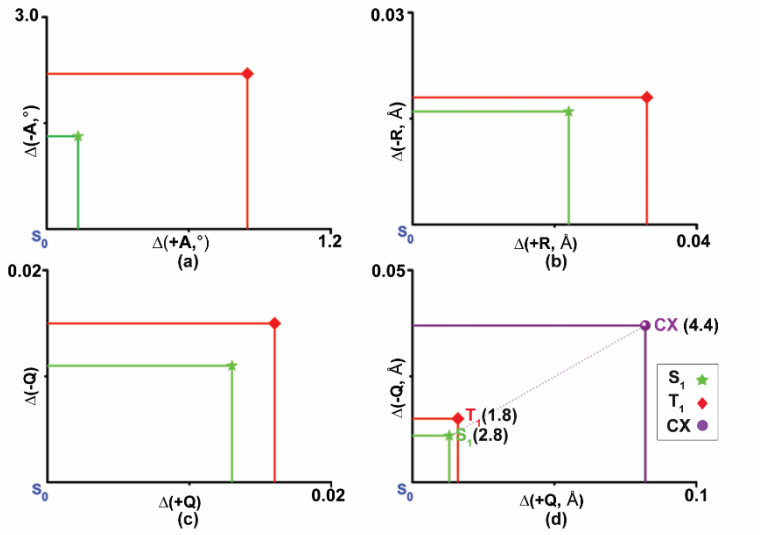


Şekil 4.33. BODIPY'nin CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde PIC analizi (a) bağ uzunlukları, (b) atomlar arası açılar, (c) uzunluk ve açı birlikte, (d) S_1, T_1 ve CX geometrilerindeki bağ uzunluklarının S_0'a göre değişimleri.

Şekil 4.33 (d) grafiğinde S_0 yapısından S_1 haline geçiş için gerekli parametrelerin S_0'dan T_1'e geçişi kapsamadığı yani S_1 alanının T_1 içinde kaldığı görülmektedir. S_1 (0.015, 0.014) noktasında iken T_1 (0.020, 0.017) noktasındadır. İyi bir fluoroforun sahip olması gereken konjuge π sistemi, düzlemsel yapı ve S_1 ile T_1 hallerinin yapısal parametrelerinin birbirlerinden farklı olması BODIPY'nin yüksek fluoresans kuantum verimini destekler nitelikte olup PIC-RMS verileri ile de desteklenmektedir. Sistemler arası ($S_1 \rightarrow T_1$) geçişi için elektronik hallerin geometrileri ulaşılabilir enerjide ve birbirlerine yakın olmalıdır. BODIPY için gösterdiğimiz bu geometrik farklılık fluoresans emisyon harici deaktivasyon yolları için uygun bir zemin sağlamamaktadır. Bu durum BODIPY'nin ışımalı deaktivasyon tercihini desteklemektedir. Konik kesişim noktasının yüksek bir enerjide bulunması (5.8 eV) yapının maruz kalacağı deformasyonu göstermekte olup PIC-RMS verileri ile uyum içerisindedir. S_1 ve T_1 elektronik

hallerinin birbirlerinden belirgin şekilde ayrılması fluoresans etkinliği açısından oldukça önemli olup BODIPY'nin yüksek kuantum verimini doğrulamaktadır.

BODIPY üzerinden örnekleme yapacak olursak: S_1 ve T_1 elektronik halleri PIC-RMS noktalarının (noktalara ulaşım için taranacak alanların) birbirini kapsamaması; yani geometrik parametrelerin birbirlerinden belirgin şekilde farklı olması; iki hal arası enerji farkının yüksek olması; S_1 elektronik halinin T_1 denge yapısı için gereken değişiklikleri kapsamaması iyi bir fluorofor için belirleyici özelliklerdir.

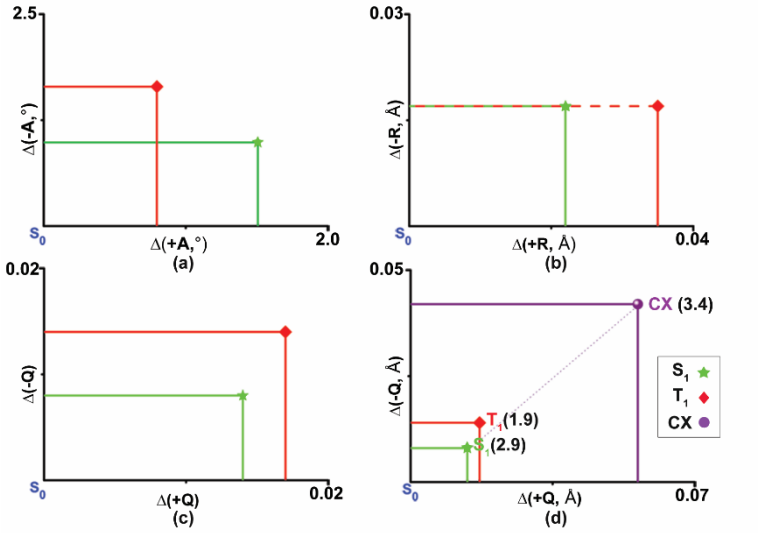


Şekil 4.34. BH_2'nin CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde PIC analizi (a) bağ uzunlukları, (b) atomlar arası açılar, (c) uzunluk ve açı birlikte, (d) S_1, T_1 ve CX geometrilerindeki bağ uzunluklarının S_0'a göre değişimleri.

Dipirin-BH_2 PIC-RMS verileri BODIPY'e benzemektedir. S_0-S_1 geçişleri S_0-T_1 geçişlerini kapsamamakta olup sistemler arası geçiş için uygun geometri olmadığını göstermektedir. Şekil 4.34 (d)'de S_1 (0.013, 0.011) noktasında iken T_1 (0.016, 0.015) noktasında olup S_0-S_1 geçişinin S_0-T_1'e geçişi kapsamadığı görülmektedir. Ancak BODIPY ile kıyaslandığında haller arası yapısal farkın daha az olduğu söylenebilir. Ayrıca konik kesişim noktasının 4.4 eV seviyesinde olması yapının S_0 geometrisinin maruz kalacağı geometrik deformasyonun BODIPY'e kıyasla daha az olacağını göstermektedir. Fakat CX noktası yine de ulaşılabilir bir enerjide görülmemektedir. Bileşiğin CX noktasına uğrayarak ışımasız bozunma gerçekleştirme ihtimali düşük gözükmektedir.

Kromoforun ışımalı/ışımasız deaktivasyon yaptığına dair literatürde herhangi bir bulgu yoktur. Sonuçlarımıza göre ışımalı emisyon yolunu tercih etmelidir. Çünkü S_1 elektronik hali T_1 denge yapısını kapsamamakta yani bileşik için yüksek triplet kuantum verimi söz konusu olmamaktadır. Ayrıca BH_2 atomlar/bileşikler arası H bağı, uyarılmış halde proton transferi (ESIPT) gibi olaylar için de uygun geometrik özelliklere sahip değildir.

Sonuç itibari ile dipirin-BH_2 fluorofor adayı olabilir. Fakat ışımasız deaktivasyona uğruyorsa bunun için daha farklı analizlerin değerlendirilmesi gerekmektedir. Proje kapsamında yer almayan bu analizler makale çalışmamız için devam etmektedir.

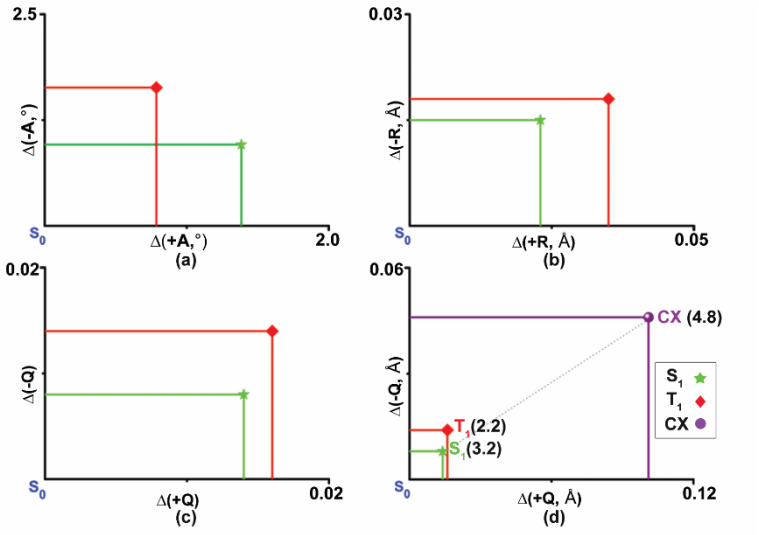


Şekil 4.35. $AlCl_2$'nin CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde PIC analizi (a) bağ uzunlukları, (b) atomlar arası açılar, (c) uzunluk ve açı birlikte, (d) S_1, T_1 ve CX geometrilerindeki bağ uzunluklarının S_0'a göre değişimleri.

Dipirin-$AlCl_2$ PIC-RMS verileri incelendiğinde Şekil 4.34'te S_1 (0.014, 0.008) noktasında iken T_1 (0.017, 0.014) noktasındadır. Konik kesişim noktasının dipirin-BH_2'ye kıyasla daha ulaşılabilir bir enerjide (3.4 eV) olduğu görülmektedir. Bu da yapının uğrayacağı deformasyonun daha az olacağını doğrulamaktadır. Yapının ışımasız deaktivasyon tercihi konik kesişim üzerinden olabilir, düşük bir ihtimalle de triplete geçiş gözlenebilir.

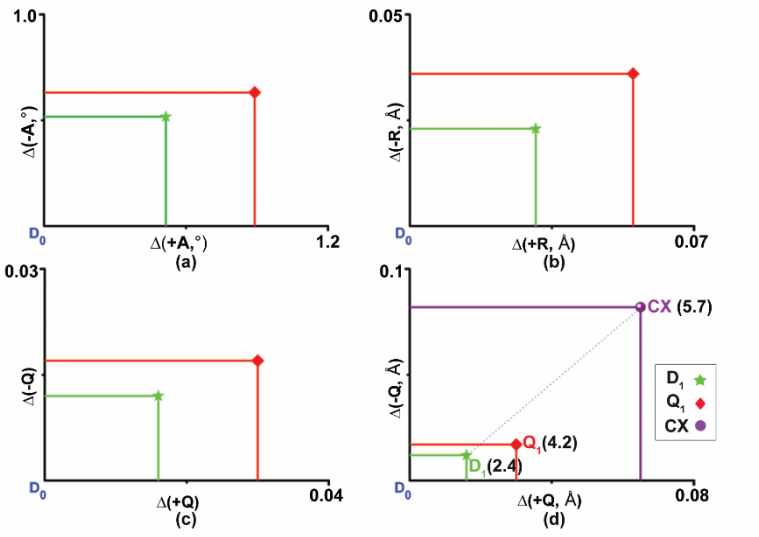
Dipirin-$AlCl_2$'nin ışımasız bozunma yaptığına dair herhangi bir bulgu yoktur. Sonuçlarımıza göre yapı ışımasız bozunma ihtimali mevcuttur. Ancak bunun desteklenebilmesi için triplet yüzeye geçiş gibi diğer ışımasız bozunma ihtimallerinin de çalışılması gerekmektedir. Bu

doğrultudaki çalışmalar proje kapsamamızda olmadığından makale çalışmamız içinde değerlendirilecektir.



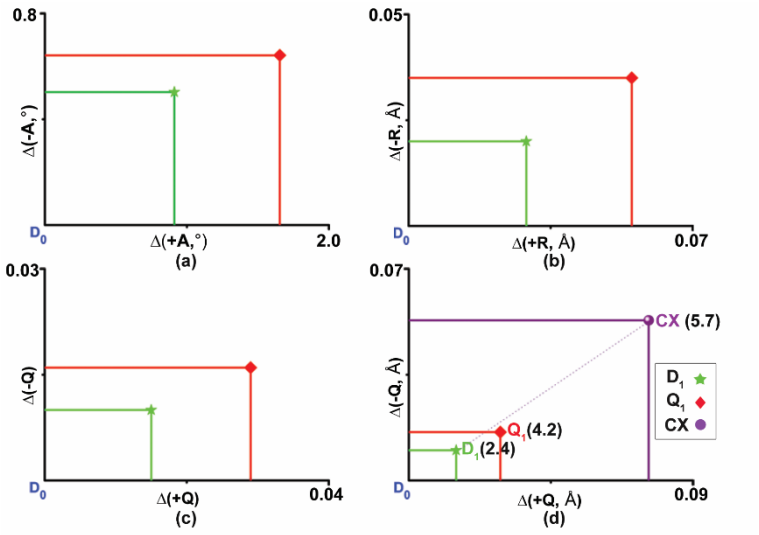
Şekil 4.36. $GaCl_2$'ün CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde PIC analizi (a) bağ uzunlukları, (b) atomlar arası açılar, (c) uzunluk ve açı birlikte, (d) S_1, T_1 ve CX geometrilerindeki bağ uzunluklarının S_0'a göre değişimleri.

Dipirin-$GaCl_2$ RMS verileri incelendiğinde S_0-S_1 geçişlerinin S_0-T_1 geçişlerini kapsamadığı görülmektedir. Şekil 4.36 (d) grafiğinde S_1 (0.014, 0.008) ve T_1 (0.016, 0.014) noktasında olup S_0-S_1 geçişi S_0-T_1'e geçişi kapsamamaktadır. BODIPY ile kıyaslandığında elektronik haller arası yapısal farkın daha fazla olduğu söylenebilir. Konik kesişim noktasının 4.8 eV'de olması yapının S_0 geometrisinin maruz kalacağı geometrik deformasyonun BODIPY'e kıyasla daha az olacağını gösterse de CX yine de ulaşılabilir bir enerjide değildir. Bu durumda yapının ışımalı deaktivasyona uğrama ihtimali yüksektir. Dipirin-BH_2 ile benzer deformasyonları sergileyen dipirin-$GaCl_2$'ün ışımasız aktivasyon tercih yolları makale çalışmamızda yer alacaktır. Konik kesişim konfigürasyonları incelendiğinde yük transfer geçişleri de mümkün görülmektedir.



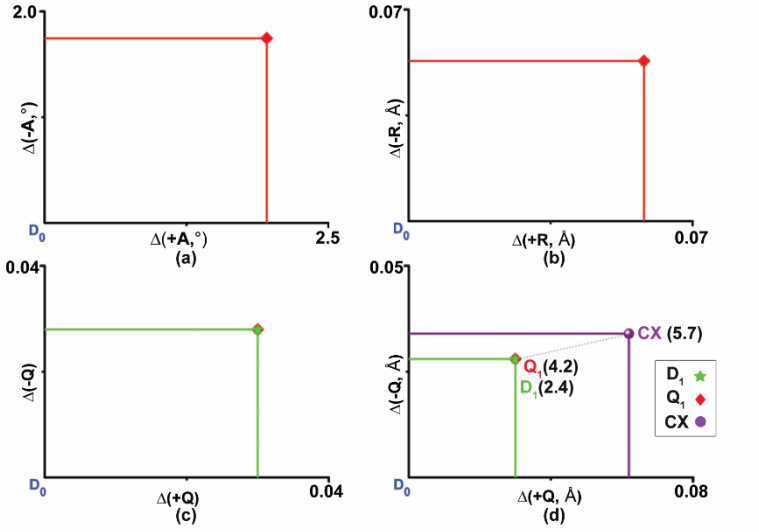
Şekil 4.37. $GeCl_2$'ün CAS(9,9)/SDD seviyesinde PIC analizi (a) bağ uzunlukları, (b) atomlar arası açılar, (c) uzunluk ve açı birlikte, (d) D_1, Q_1 ve CX geometrilerindeki bağ uzunluklarının D_0'a göre değişimleri.

Dipirin-$GeCl_2$ RMS verileri BODIPY'e benzer niteliktedir. Haller arası geçişler incelendiğinde D_0-D_1 geçişlerinin D_0-Q_1 geçişlerini kapsamadığı D_1 (0.016, 0.012) ve Q_1 (0.030, 0.017) noktaları ile görülebilmektedir. Elektronik haller arası farklılıkların fazla olduğu söylenebilir. Konik kesişimin 5.7 eV'de olması yapının D_0 geometrisinin maruz kalacağı geometrik deformasyonun fazla olacağını göstermektedir. Dolayısıyla dipirin-$GeCl_2$'nün ışımalı deaktivasyona uğraması beklenebilir. Sistemler arası geçiş ile ışımasız bozunmaya uğrama ihtimali, D_1 ile Q_1 denge geometrileri birbirlerinden oldukça iyi ayrılmış olduğu için söz konusu değildir.



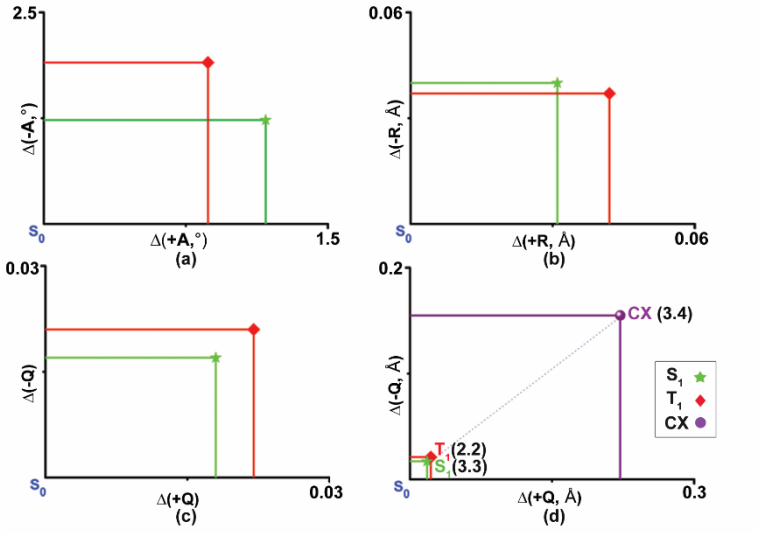
Şekil 4.38. $SiCl_2$'ün CAS(9,9)/SDD seviyesinde PIC analizi (a) bağ uzunlukları, (b) atomlar arası açılar, (c) uzunluk ve açı birlikte, (d) D_1, Q_1 ve CX geometrilerindeki bağ uzunluklarının D_0'a göre değişimleri.

Dipirin-$SiCl_2$ RMS verileri dipirin-$GeCl_2$'e benzer şekilde olup D_0-D_1 geçişlerinin D_0-Q_1 geçişlerini kapsamadığı D_1 (0.015, 0.010) ve Q_1 (0.029, 0.016) noktaları ile görülebilmektedir. Konik kesişimin 5.7 eV'de olması CX'in ulaşılabilir bir enerjide olmadığını göstermektedir. CX'te çok fazla yapısal değişikliğe maruz kalınması da göz önüne alınırsa CX noktasının ışımasız deaktivasyonda rol almayacağı söylenebilir.



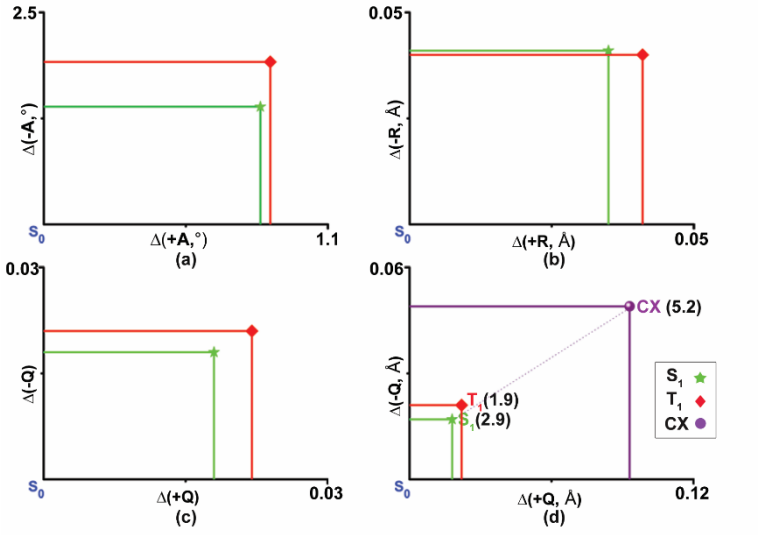
Şekil 4.39. $SnCl_2$'ün CAS(9,9)/SDD seviyesinde PIC analizi (a) bağ uzunlukları, (b) atomlar arası açılar, (c) uzunluk ve açı birlikte, (d) D_1, Q_1 ve CX geometrilerindeki bağ uzunluklarının D_0'a göre değişimleri.

Dipirin-$SnCl_2$ RMS verilerinde D_1 ve Q_1 noktaları çakışmıştır. D_1 ve Q_1 hallerinin enerjileri ve geometrileri farklı olsa da PIC-RMS analizi ile bu ayırım gösterilememektedir. Buna rağmen konik kesişim noktasının 5.7 eV'de olması CX'in ulaşılabilir olmadığını göstermektedir. D_0 geometrisinin CX bölgesine ulaşabilmek için çok fazla yapısal modifikasyona maruz kalacağı göz önüne alındığında, CX noktası ışımasız deaktivasyonda rol almayacaktır. Bileşiğin ışımalı/ışımasız deaktivasyonuna ilişkin literatürde herhangi bir bulgu yer almamaktadır. Sonuçlarımıza göre yapının sistemler arası geçişe uğrama ihtimali daha fazladır. Bu duruma göre dipirin-$SnCl_2$, triplet (kuartet) kuantum verimi kapsamında incelenebilecek potansiyele sahiptir.



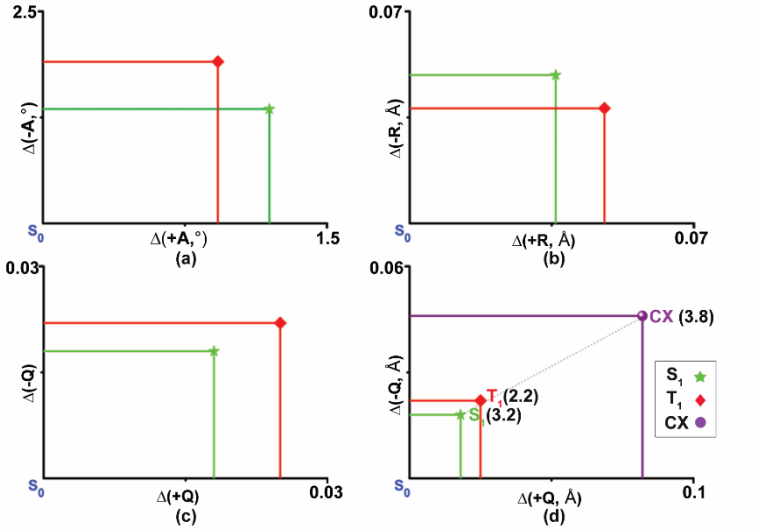
Şekil 4.40. GeCl'ün CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde PIC analizi (a) bağ uzunlukları, (b) atomlar arası açılar, (c) uzunluk ve açı birlikte, (d) S_1, T_1 ve CX geometrilerindeki bağ uzunluklarının S_0'a göre değişimleri.

Dipirin-GeCl RMS-PIC analizinde S_0-S_1 geçişlerinin S_0-T_1 geçişlerini kapsamadığı S_1 (0.018, 0.017) ve T_1 (0.022, 0.021) noktaları ile görülebilmektedir. Haller arası yapısal değişiklikler az olsa da sistemler arası geçiş ihtimalinin düşük olduğunu değerlendirmekteyiz. Konik kesişim (0.222, 0.155) incelendiğinde, noktanın elektronik hallerden çok farklı geometrik parametrelere sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.40, d). Ancak CX enerjitik olarak ulaşılabilir durumdadır (3.4 eV). Bu nedenle S_1 elektronik halinden (3.3 eV) konik kesişim noktasına uğramanın mümkün olması beklenebilir. Bilinmeyen kısım ise FC→CX yolu üzerinde herhangi bir bariyer olup olmadığıdır. Bu durumun incelenmesi proje kapsamında olmayıp makale çalışmamızda değerlendirilecektir



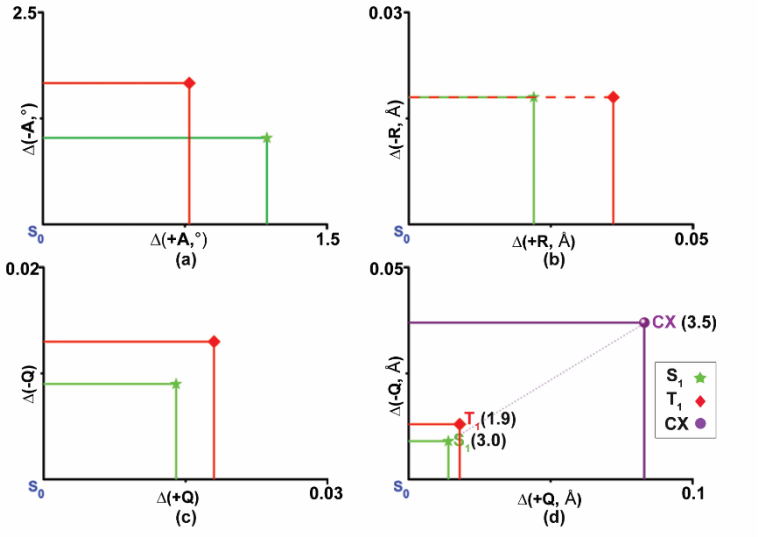
Şekil 4.41. SiCl'ün CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde PIC analizi (a) bağ uzunlukları, (b) atomlar arası açılar, (c) uzunluk ve açı birlikte, (d) S_1, T_1 ve CX geometrilerindeki bağ uzunluklarının S_0'a göre değişimleri.

Dipirin-SiCl RMS-PIC analizinde S_0-S_1 geçişlerinin S_0-T_1 geçişlerine oldukça yakın olduğu görülmektedir. En büyük farklılık bağ uzunluğu ve bağ açısının birlikte değerlendirildiği Şekil 4.41 (c)'de görülebilir. Yakın seyreden geometrik deformasyonlar sistemler arası geçiş ihtimalini öne çıkarmaktadır. Yapının konik kesişim noktasının (5.2 eV) yüksek bir enerjide bulunması FC'den CX'e ulaşmak için gereken yapısal deformasyonunun oldukça fazla olacağını göstermektedir. Bu nedenle CX üzerinden ışımasız deaktivasyon ihtimali düşüktür. Öte yandan sistemler arası geçiş mümkün olabilir. Yapının ışımalı/ışımasız bozunmaya uğradığına dair herhangi bir bulgu yoktur. Sonuçlarımıza göre bileşiğin fluoresans davranış göstermeyeceği söylenemez ancak CX üzerinden ışımasız deaktivasyon ihtimali çok düşüktür. CX harici diğer ışımasız deaktivasyon ihtimalleri için daha farklı analizlerin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Proje kapsamında olmayan bu çalışmalar makale taslaklarımızda ele alınacaktır.



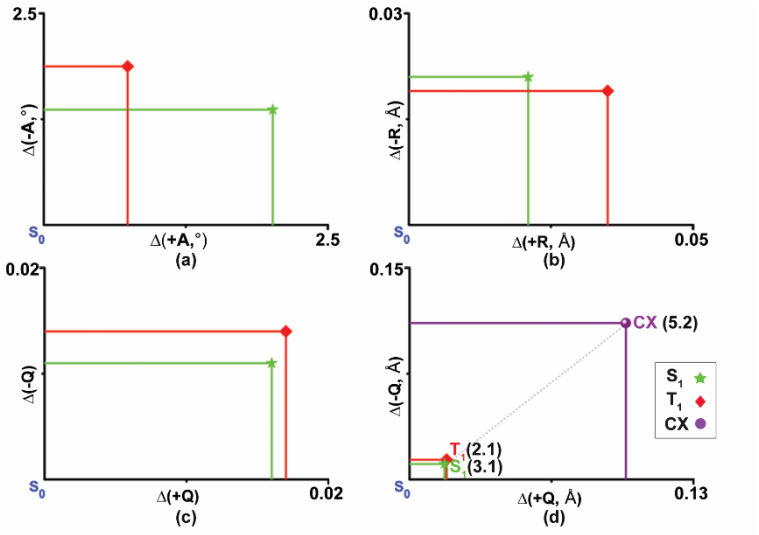
Şekil 4.42. SnCl'ün CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde PIC analizi (a) bağ uzunlukları, (b) atomlar arası açılar, (c) uzunluk ve açı birlikte, (d) S_1, T_1 ve CX geometrilerindeki bağ uzunluklarının S_0'a göre değişimleri.

Dipirin-SnCl RMS-PIC analizinde S_0-S_1 geçişleri S_0-T_1 geçişlerini kapsamamakta olup S_1 (0.018, 0.018) ve T_1 (0.025, 0.022) noktalarında bulunmaktadır. Haller arası yapısal farklılıklar belirgin olduğundan sistemler arası geçiş ihtimali düşük olmalıdır. Konik kesişim (0.082, 0.046) incelendiğinde, noktanın elektronik hallerden farklı geometrik parametrelere sahip olduğu, yine de ulaşılmaz bir noktada olmadığı görülmektedir (Şekil 4.42, d). CX S_1 denge geometrisinden 0.6 eV yukarıdadır dolayısıyla ışımasız deaktivasyon ihtimali daha detaylı analizlerde ortaya çıkabilir. Dipirin-SnCl için literatürde ışımalı/ışımasız deaktivasyona uğradığına dair herhangi bir bulgu yoktur. CX üzerinden ışımasız deaktivasyonun anlaşılması için proje kapsamında bulunmayan daha detaylı analizeler ileride gerçekleştirilecektir.



Şekil 4.43. ZnCl'ün CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde PIC analizi (a) bağ uzunlukları, (b) atomlar arası açılar, (c) uzunluk ve açı birlikte, (d) S_1, T_1 ve CX geometrilerindeki bağ uzunluklarının S_0'a göre değişimleri.

Dipirin-ZnCl RMS-PIC analizinde S_0-S_1 geçişleri S_0-T_1 geçişlerini kapsamamaktadır. Bağ uzunlukları değişimleri birbirlerine yakın (Şekil 4.43, b) görünse de yapısal farklılığın haller arası geçiş için yeterli olmadığı her iki parametrenin de birlikte ele alındığı grafikte (Şekil 4.43, c) görülmektedir. Konik kesişim (0.083, 0.037) noktası incelendiğinde, CX enerjisinin (3.5 eV) S_1 ile (3.0 eV) çok uzak olmadığı görülmektedir. Dolayısıyla CX üzerinden ışımasız deaktivasyon ihtimal dışı değildir.



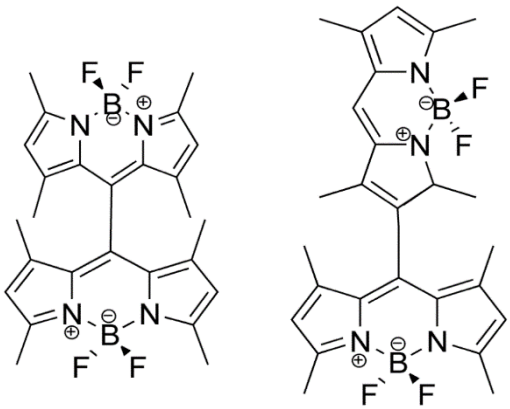
Şekil 4.44. Li'un CAS(12,11)/6-31+G(d,p) seviyesinde PIC analizi (a) bağ uzunlukları, (b) atomlar arası açılar, (c) uzunluk ve açı birlikte, (d) S_1, T_1 ve CX geometrilerindeki bağ uzunluklarının S_0'a göre değişimleri.

Dipirin-Li RMS-PIC analizinde S_0-S_1 geçişleri S_0-T_1 geçişlerini kapsamamaktadır. Ayrıca konik kesişim noktası (5.2 eV) temel hal, uyarılmış singlet ve uyarılmış tripletten gayet iyi ayrılmıştır. Bu nedenle CX üzerinden ışımasız deaktivasyon beklenmemektedir. Sistemler arası geçiş ile deaktivasyon veya fluoresans birinci uyarılmış hal dalga paketi için en uygun seçenekler olarak görülmektedir.

Buraya kadar özetlenen sonuçlarımız ile projemizin altıncı iş paketinin son kısmı *"bulunan CX, S_0, S_1, S_2, T_0, T_1 ve T_2 noktalarındaki enerjilerin ve geometrik benzerliklerin PIC-RMS ile incelenmesi."* bitirilmiş olup iş paketi başarı ile tamamlanmıştır.

4.9 Ortogonal bis-BODIPY'lerin L_2M bileşikleri ile karşılaştırılması

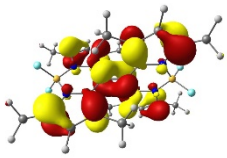
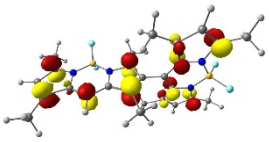
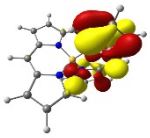
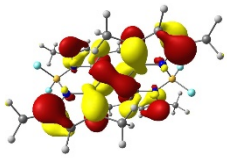
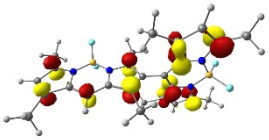
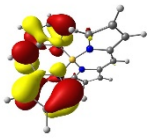
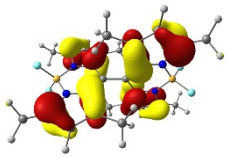
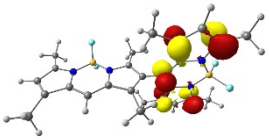
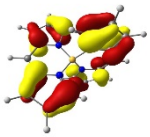
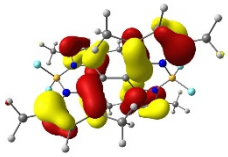
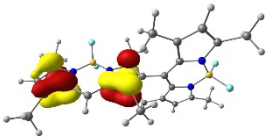
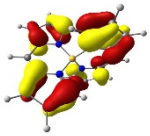
8-8' ve 8-2' dik tetrametil-BODIPY dimerlerinin yüksek değerlikte singlet oksijen verimine sahip oldukları tespit edilmişti. Her iki dimerin beklenmedik S_1 elektronik hal yapısından kaynaklanan singlet oksijen oluşturma potansiyeli grubumuz tarafından daha önce açıklanmıştı [6-8].



Şekil 4.45. 8,8’ ve 8,2’ dik tetrametril-BODIPY (bis-BODIPY) dimerleri

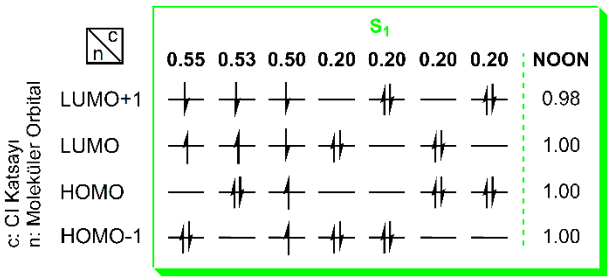
Her iki dimerde de BODIPY monomerleri dik olarak yönlenmişlerdir. Diklik sayesinde monomerlerin π sistemleri karışmadan kalmıştır. Bu geometri dimerlerin uyarılma özelliğini doğrudan etkilemiştir. Dimerlerin uyarılmış halleri incelendiğinde LM ile L_2M sistemlerinin dalga fonksiyonlarının araştırılması kısmında açıkladığımız DS-TR (Doubly Substituted Tetra-radical) özelliği ilk defa bis-BODIPY’ler için tarafımızdan gözlenmiştir [6-8]. Proje kapsamında çalıştığımız L_2M bileşikleri bis-BODIPY’lerden farklı olarak 8 ve 8’ karbon atomlarından birleşmemiş, tek metal ile iki dipirinin kompleksleşmesi sonucu oluşturulmuştur. Dolayısıyla iki adet bor atomu yerine bir tek metal merkezi içermektedir. Bu metal merkez üzerinden dipirin halkalarının birleşmesi ile oluşmuş olan L_2M sistemlerinin DS-TR benzeri bir özelliğe sahip olup olmadığı incelenmiştir.

Tablo 4.74. L_2B ve bis-BODPY'lerin uyarılmış hal sınır orbital gösterimleri ve NOONlar[a]

8,8' dimer		**8,2' dimer**		**L_2B**	
					
LUMO+1	0.99	LUMO+1	0.95	LUMO+1	0.98
					
LUMO	1.01	LUMO	0.99	LUMO	1.00
					
HOMO	1.00	HOMO	1.00	HOMO	1.00
					
HOMO-1	1.00	HOMO-1	1.05	HOMO-1	1.00

[a]HOMO, LUMO adlandırması temel hale göre yapılmıştır. NOON: Doğal orbital doluluğu

Bis-BODIPY'lerin S_1 halinde eşit katkılı beş konfigürasyon olduğu görülmüştür [6-8]. Dimerlerin uyarılmış hal orbitallerinde gözlenen öncül orbital delokalizasyonu Tablo 4.74'te yer alan L_2B için gözlenmiştir. Bis-BODIPY'lerde eşit katkılı beş konfigürasyon, L_2B'de toplam yedi konfigürasyon gözlenmiştir. Tüm konfigürasyonlar ve NOON'lar DS-TR özelliğini doğrulamaktadır. Bu özellik L_2B'nin sistemler arası geçiş performansının yüksek olacağını göstermektedir.



Şekil 4.46. L_2B için S_1 halinde dalga fonksiyonu detayları. cCI< 0.10 olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir.

L_2Cu, L_2Ni ve L_2Zn bileşiklerinde HOMO→LUMO tipi tekli veya ikili geçişler görülmüştür. Bu nedenle diğer L_2M sistemlerinden ortogonal bis-BODIPY benzeri bir neden ile sistemler arası geçiş beklenmese de metal atomlarının görece yüksek spin orbit eşleşme katsayısı nedeniyle sistemler arası geçiş mümkün olabilir. Bu durum proje kapsamında olmamakla birlikte ileriki çalışmalarda El-Sayed kuralları çerçevesinde kalitatif olarak ve spin orbit eşleşme katsayısının hesaplanması ile kantitatif olarak ele alınabilir. Ayrıca dipirin halkaları uygun şekilde modifiye edilerek daha uzun dalga boyunda soğuracak hale getirilebilirler. Bu durumda (bu proje konusundan bağımsız olarak ileride) L_2M benzeri sistemlerin teröpatik uygulamalar için incelenmesi gündeme gelebilir.

Bis-BODIPY'lerin S_1 halinde gözlenen eşit katkılı beş konfigürasyon benzeri durum L_2Co'da gözlenmiş gibi düşünülse de buradaki benzerliğin nedeni L_2Co'ın kuintet spin (dört eşleşmemiş elektron) durumunda bulunmasıdır. Bu kapsamda L_2Co'ın da diğer L_2M bileşikleri gibi ortogonal bis-BODIPY benzeri bir sistemler arası geçiş performansı göstermesi beklenmemektedir.

Buraya kadar özetlenen sonuçlarımız ile projemizin dokuzuncu iş paketinin son kısmı *''L_2M ve ortogonal bis-BODIPY'lerin karşılaştırılması''* başarı ile tamamlanmıştır.

4.10 CAS-MP2 Hesaplamaları

Proje kapsamında incelenen bileşiklerin uyarılmış halleri çok determinantlı/konfigürasyonlu (MCSCF) metotlardan CASSCF ile incelenmiştir. CASSCF konfigürasyonları (CSF) aktif uzayın seçimine bağlıdır ve kimyasal olarak anlamlı bir aktif uzay seçimi ile CASSCF rölatif enerjileri yeterli doğrulukta olabilir. Ancak çoğu zaman aktif uzay seçiminde hatalar vardır ve/ya sistemin büyüklüğü nedeniyle aktif uzay yeterince geniş seçilemez. Bu durumlarda rölatif

enerjiler için dahi olsa CASSCF sonuçlarına temkinle yaklaşmak gerekir. Günümüzde bilgisayar kaynakları açısından uygun olan bir enerji düzeltmesi çok konfgürasyonlu dalga fonksiyonuna pertürbasyon uygulayarak dinamik elektron korelasyonunun bir kısmını hesaplamak şeklindedir. Bu durumda korelasyon enerjisinin CASSCF ile hesaplanamayan önemli bir kısmı elde edilmiş olur. Pertürbasyon düzeltmesinin uygulamanın matematiksel açıdan eşsiz bir hali olmasa da mevcut teknikler rölatif enerjiler açısından çok yakın sonuçlar verirler [30]. Çalışmalarımızda pertürbasyon düzeltmesi için CASMP2 metodu kullanılmıştır [30]. Gerektiğinde CASMP2 hesaplarının mevcut bilgisayar altyapısı ile tamamlanması için aktif uzaylarda küçültmeye gidilmiştir.

CASMP2 sonuçlarına göre BODIPY ile kıyaslama yapıldığında dipirin—BH_2, $GaCl_2$, $GeCl_2$ ve $SiCl_2$'ün daha kısa dalga boyunda ışıma yapacağı görülmektedir. Bu detay önemlidir çünkü bu bileşiklerden dipirin—BH_2 ve $GaCl_2$ için CX analizleri sonucunda ışımalı bozunma yolunun kayda değer olduğu görülmüştü. Dipirin—ZnCl, L_2B, L_2Zn gibi bileşiklerin ise daha kısa dalga boylarında ışıma yapacağı görülmektedir.

Tablo 4.75. LM ve **L_2M** bileşikleri için CAS-MP2 rölatif enerjileri

Dipirin bileşiği	Elektronik Hal	ΔE(CAS) (eV)	ΔE(CAS-MP2) (eV)
BODIPY	S_0	0.0	0.0
	T_1	2.3	1.9
	S_1	3.7	3.2
BH_2	S_0	0.0	0.0
	T_1	1.8	1.9
	S_1	2.8	2.8
$AlCl_2$	S_0	0.0	0.0
	T_1	1.9	1.8
	S_1	2.9	2.6
$CuCl_2$	D_0	0.0	0.0
	Q_1	2.3	2.1
	D_1	2.0	1.9
$GaCl_2$	S_0	0.0	0.0
	T_1	2.2	1.9
	S_1	3.2	2.6
$GeCl_2$	D_0	0.0	0.0
	Q_1	4.2	3.5
	D_1	2.4	2.6
$SiCl_2$	D_0	0.0	0.0
	Q_1	4.0	3.5
	D_1	2.4	2.7

	D_0	0.0	0.0
$SnCl_2$	Q_1	1.2	1.9
	D_1	2.8	3.2
	D_0	0.0	0.0
$ZnCl_2$	Q_1	2.6	3.2
	D_1	1.8	1.6
	S_0	0.0	0.0
GeCl	T_1	2.2	2.3
	S_1	3.3	2.9
	S_0	0.0	0.0
SiCl	T_1	1.9	2.3
	S_1	2.9	3.1
	S_0	0.0	0.0
SnCl	T_1	2.2	2.3
	S_1	3.2	2.8
	S_0	0.0	0.0
ZnCl	T_1	1.9	1.9
	S_1	3.0	3.4
	S_0	0.0	0.0
Li	T_1	2.1	1.9
	S_1	3.1	2.6
	S_0	0.0	0.0
L_2B	T_1	1.8	2.1
	S_1	3.7	4.2
	Q_0	0.0	0.0
L_2Co	Q_1	2.4	2.5
	$Sext_1$	2.9	3.1
	D_0	0.0	0.0
L_2Cu	Q_1	2.1	2.5
	D_1	1.4	1.3
	S_0	0.0	0.0
L_2Ni	T_1	1.9	2.3
	S_1	3.9	3.6
	S_0	0.0	0.0
L_2Zn	T_1	2.2	2.0
	S_1	3.6	3.9

MP2 düzeltmeleri ile dinamik elektron korelasyonu düzeltmeleri de rölatif enerjilere eklenmiş olup **LM** ve **L_2M** sistemlerinde farklı spin halleri için daha güvenilir enerji değerleri elde edilmiştir.

Buraya kadar özetlenen sonuçlarımız ile projemizin beşinci ve onuncu iş paketlerinde yer alan *''S_0, S_1, S_2, T_0, T_1 ve T_2 hallerinde MP2 ile enerji düzeltmelerinin yapılması''* başarı ile tamamlanmıştır.

5.SONUÇ

“İndasen Tabanlı Yeni Fluoroforların Çok Referanslı (MCSCF) Metotlarla Kuantum Kimyasal Tasarımı’’ isimli projemizde dipirin ve bis-dipirin tabanlı komplekslere ait çalışmalar çok referanslı metotlardan CASSCF kullanılarak yapıldı. Çalışılan tüm sistemlerin geometri optimizasyonları frekans hesapları tamamlandı. **LM** kompleksleri için elde edilen geometrilerin düzlemsel bir yapıya sahip olduğu, **L_2M** komplekslerinde ise dipirin halkalarının birbirlerine göre dik bir konumda (~90) olduğu görülerek literatürle uyumlu olduğu doğrulandı.

Projenin ana hedefi olan uyarılmış hallerin incelenmesi için çok determinantlı yöntemlerden olan CASSCF tekniği kullanılarak detaylı uyarılmış hal analizleri gerçekleştirildi ve sistemlerin elektronik yapıları aydınlatıldı. Dipirin tabanlı komplekslerin uyarılmış halde tercih ettikleri ışımasız deaktivasyonun nedenlerine dair incelemeler yapıldı. Bunun için tüm sistemlerin CX noktaları bulunarak optimize edildi. CX noktalarının bulunma aşaması oldukça zor ve zahmetli olmasına rağmen tüm **LM** kompleksleri için gerekli datalar elde edilebilmiştir. Elde edilen bilgiler *“Dipirin komplekslerinin ışımasız yol ile deaktivasyona uğrama nedenleri”* temasıyla yayına hazırlanmaktadır (Bkz. Ek3).

Bis-BODIPY ile ilişkilerini açıklamak üzere bis-dipirin sistemlerine dair CASSCF hesaplamaları gerçekleştirildi. **LM** ve **L_2M** sistemleri için bilgisayar kaynakları yeterli olduğu sürece aktif uzay genişletildi. Genel olarak dipirin halkalarındaki π-orbital ve elektronları, azot atomu elektronları ile d orbital ve elektronları dâhil edilerek aktif uzaylar şekillendirdi. Optimize edilen dalga fonksiyonu detayları tartışılarak uyarılmış haller analiz edildi. Bu çalışmalar ışığında CASSCF orbitalleri ve dalga fonksiyonları BODIPY, benzer dipirin tabanlı kompleksler ve bis-BODIPY’ler ile kıyaslandı. Tüm CASSCF bağıl enerjilerine CAS-MP2 metodu ile dinamik korelasyon düzeltmeleri eklendi. Bu bulgular **L_2M** sistemleri özelinde spin geçişi (*spincrossover (SCO)*) arenası için önemlidir.

Tüm **LM** bileşikleri için temel ve uyarılmış haller ile konik kesişim geometrileri iç koordinatların artan ve azalan şeklinde gruplandırılarak iki boyuta indirgenmesiyle xy-düzleminde incelendi. Bu sayede farklı elektronik hallerin yapılarının ne kadar benzer veya ayrık olduğu tartışıldı. Bu noktadan hareketle sistemlerin ışımalı/ışımasız deaktivasyon ihtimalleri değerlendirilmeye çalışıldı. Bu analizler ve CX hesaplamaları sonuçlarımıza göre fluorofor olarak kullanım potansiyeli bulunan bileşiklerin olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmalarımıza uluslararası düzeyde gösterilen ilgiye dair başka birkaç önemli gelişmeyi de eklemek isteriz. Dipirin tabanlı boyaların triplet uyarılmış halleri üzerine *Dalian Institute of Technolgoy, Dalian*, Çin Halk Cumhuriyeti'nden *Prof. Jianzhang Zhao* ile bir işbirliği başlatıldı. *Prof. Zhao* BODIPY temelli yapıların triplet haller alanını domine eden çalışmalara sahiptir. Bu konuda bir makalemiz *"triplet ve singlet hallerin sönümlenme farkları teması ile"* yayına hazırlanmaktadır.

Proje önerimizde yer alan BODIPY ile benzerliğini vurguladığımız BOPHY'nin temel halde düzlemsel olmayan bir geometride bulunduğu doğrulandı. Literatürde fluoresans potansiyel ile ilişkisi kabul edilen düzlemselliğin görülmediği bu kromofor ile ilgili çalışmalarımızın bir özeti 2016 Kasım ayında Romanya'da yapılan *Molecular Modeling in Chemistry and Biochemistry Conference - MolMod 2016* adlı kongrede sunuldu. Ayrıca Korean Advanced Institute of Science and Technology (KAIST)'den Prof. Hyotcherl Ihee'nin ultra-hızlı spektroskopi ile katıldığı bir işbirliği çerçevesinde BOPHY molekülünün uyarılmış halleri çalışılmaktadır. BOPHY bileşiği ile BODIPY karşılaştırmalarına dair sonuçlarımız oldukça dikkat çekicidir şu anda yayına hazırlanmaktadır ve sonraki dönemlerde yeni projelere konu olabilir.

2017 Mayıs'ında kromofor uyarılmış halleri çalışmalarımız kapsamında elde edilen bulguların bir kısmı Gebze Teknik Üniversitesi'nde düzenlenen ve Dr. Dede'nin davetli konuşmacı olarak katıldığı "2nd Photodynamic Day"de sözlü olarak sunuldu.

Proje önerimizde 24 aylık dönemde taahhüt edilen iş paketlerinin tamamlanmış olduğunu ifade eder katkılarından dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

EK.1

KAYNAKLAR

1. Loudet, A. and Burgess, K. 2007. "BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties", Chemical Reviews, 107(11), 4891-4932.
2. Celli, J.P., et al. 2010. "Imaging and photodynamic therapy: mechanisms, monitoring and optimization", Chemical Reviews, 110(5), 2795.
3. De Silva, A.P., et al. 1997. "Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches", Chemical Reviews, 97(5), 1515-1566.
4. Hattori, S., et al. 2005. "Charge separation in a nonfluorescent donor− acceptor dyad derived from boron dipyrromethene dye, leading to photocurrent generation", The Journal of Physical Chemistry B, 109(32), 15368-15375.
5. Buyuktemiz, M., Duman, S., and Dede, Y. 2013. "On Luminescence of BODIPY and Dipyrrin: An MCSCF Comparison of Excited States", The Journal of Physical Chemistry A.
6. Duman, S., *Bor di-pirometen (BODIPY) Merkezli Floroforlarin Elektronik Yapilarinin Çok Referansli (MCSCF) Metotlarla Kuantum Kimyasal Ýncelenmesi*, in *Chemistry*. 2012, Gazi University: Ankara.
7. Cakmak, Y., et al. 2011. "Designing Excited States: Theory-Guided Access to Efficient Photosensitizers for Photodynamic Action", Angewandte Chemie International Edition, 50(50), 11937-1194.
8. Duman, S., et al. 2012. "Heavy atom free singlet oxygen generation: doubly substituted configurations dominate S1 states of bis-BODIPYs", J Org Chem, 77(10), 4516-27.
9. Oleynik, P., Ishihara, Y., and Cosa, G. 2007. "Design and synthesis of a BODIPY-α-tocopherol adduct for use as an off/on fluorescent antioxidant indicator", Journal of the American Chemical Society, 129(7), 1842-1843.
10. Krumova, K., Greene, L.E., and Cosa, G. 2013. "Fluorogenic α-tocopherol analogue for monitoring the antioxidant status within the inner mitochondrial membrane of live cells", Journal of the American Chemical Society, 135(45), 17135-17143.
11. Yuan, M., et al. 2007. "A colorimetric and fluorometric dual-modal assay for mercury ion by a molecule", Organic Letters, 9(12), 2313-2316.
12. Lopez Arbeloa, F., et al. 2005. "Structural, photophysical and lasing properties of pyrromethene dyes.", International Reviews in Physical Chemistry, 24(2), 339-374.
13. López Arbeloa, F., et al. 2004. "Intramolecular charge transfer in pyrromethene laser dyes: photophysical behaviour of PM650", ChemPhysChem, 5(11), 1762-1771.
14. Prieto, J.B., et al. 2004. "Structural and spectroscopic characteristics of Pyrromethene 567 laser dye. A theoretical approach.", Physical Chemistry Chemical Physics, 6(17), 4247-4253.
15. Stratmann, R.E., Scuseria, G.E., and Frisch, M.J. 1998. "An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules", The Journal of Chemical Physics, 109(19), 8218-8224.
16. Kölmel, D.K., et al. 2016. "Linear and nonlinear optical spectroscopy of fluoroalkylated BODIPY dyes", The Journal of Physical Chemistry C, 120(8), 4538-4545.
17. Kolemen, S., et al. 2014. "Design and characterization of Bodipy derivatives for bulk heterojunction solar cells", Tetrahedron, 70(36), 6229-6234.
18. Krishnan, R., et al. 1980. "Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions", The Journal of Chemical Physics, 72(1), 650-654.
19. Dunning, T.H., Jr. 1989. "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen", Journal of Chemical Physics, 90(2), 1007-23.
20. Bergner, A., et al. 1993. "Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13–17", Molecular Physics, 80(6), 1431-1441.

21. Dolg, M., et al. 1987. "Energy-adjusted abinitio pseudopotentials for the first row transition elements", The Journal of Chemical Physics, 86(2), 866-872.
22. Igel-Mann, G., Stoll, H., and Preuss, H. 1988. "Pseudopotentials for main group elements (IIIa through VIIa)", Molecular Physics, 65(6), 1321-1328.
23. Stoll, H., et al. 1984. "Cu and Ag as one-valence-electron atoms: CI results and quadrupole corrections for Cu2, Ag2, CuH, and AgH", The Journal of Chemical Physics, 81(6), 2732-2736.
24. M. J. Frisch, G.W.T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. 1988. "Gaussian 09, revision A. 02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009 ", 37, 785.
25. Tomasi, J., Mennucci, B., and Cammi, R. 2005. "Quantum mechanical continuum solvation models", Chemical Reviews, 105(8), 2999-3094.
26. Tomasi, J. and Persico, M. 1994. "Molecular interactions in solution: an overview of methods based on continuous distributions of the solvent", Chemical Reviews, 94(7), 2027-2094.
27. Robb, M.A., Bernardi, F., and Olivucci, M. 1995. "Conical Intersections as a Mechanistic Feature of Organic-Photochemistry", Pure and Applied Chemistry, 67(5), 783-789.
28. Cioslowski, J. and Fleischmann, E.D. 1991. "Assessing molecular similarity from results of ab initio electronic structure calculations", Journal of the American Chemical Society;(United States), 113(1).
29. Cioslowski, J. and Nanayakkara, A. 1993. "Similarity of atoms in molecules", Journal of the American Chemical Society;(United States), 115(24).
30. McDouall, J., Peasley, K., and Robb, M. A. 1988 “A Simple MC-SCF Perturbation Theory: Orthogonal Valence Bond Møller-Plesset 2 (OVB-MP2),”Chemical Physics Letters,148, 183-189.
31. Roos, B. r. O., K. Andersson, et al. 2007. Multiconfigurational Perturbation Theory: Applications in Electronic Spectroscopy. Advances in Chemical Physics, John Wiley & Sons, Inc.**:** 219-331
32. Schmidt, M. W. and M. S. Gordon (2003). THE CONSTRUCTION AND INTERPRETATION OF MCSCF WAVEFUNCTIONS. Annual Review of Physical Chemistry 49(1): 233-266.

EK.2 LM ve L_2M KARTEZYEN KOORDİNATLARI

BF_2, Elektronik Enerji S_0 = -681.387227			
Atom	X	Y	Z
C	-3.050398	-2.091526	0.090265
C	-1.754073	-2.578324	0.004208
C	-0.888581	-1.452973	-0.013837
C	-2.952886	-0.682502	0.121958
N	-1.670327	-0.300749	0.059801
C	0.498827	-1.362036	-0.070261
C	1.157740	-0.136575	-0.047698
N	0.434810	1.053461	0.024786
C	2.540530	0.184777	-0.066217
C	2.636504	1.567397	-0.002795
C	1.314804	2.063212	0.051791
B	-1.135035	1.180367	0.030281
H	-3.967830	-2.660875	0.129233
H	-1.436209	-3.611222	-0.037691
H	-3.743566	0.052537	0.185474
H	1.084714	-2.274209	-0.124295
H	3.347900	-0.533109	-0.115801
H	3.535343	2.166863	0.006703
H	0.974678	3.088212	0.107956
F	-1.549385	1.853928	1.161511
F	-1.557858	1.807348	-1.125330

BH_2, Elektronik Enerji S_0 = -482.775634			
Atom	X	Y	Z
C	3.055089	-2.090469	0.043203
C	-1.756053	-2.572078	0.037723
C	-0.898133	-1.440045	0.023400
C	-2.965256	-0.678114	0.032740
N	-1.687186	-0.286579	0.021006
C	0.488976	-1.344842	0.009027
C	1.150712	-0.122067	-0.010178
N	0.428073	1.074137	-0.013780
C	2.536395	0.189343	-0.032784
C	2.636584	1.571042	-0.049734
C	1.314126	2.074864	-0.037581
B	-1.137822	1.184268	0.014678
H	-3.971983	-2.662385	0.053060
H	-1.429384	-3.603014	0.041825
H	-3.764710	0.050647	0.033501
H	1.076433	-2.258061	0.010833
H	3.339285	-0.535153	-0.036525
H	3.536966	2.168380	-0.069345
H	0.982334	3.104492	-0.044547
H	-1.485774	1.751278	1.026457
H	-1.523493	1.758352	-0.978982

$AlCl_2$, Elektronik Enerji S_0 = -1619.736024			
Atom	X	Y	Z
C	-3.019292	-2.314033	0.047537
C	-1.674826	-2.654008	0.034307
C	-0.933172	-1.443450	0.019394
C	-3.073738	-0.906265	0.039718
N	-1.837143	-0.371978	0.023105
C	0.451770	-1.287226	0.001810
C	1.168144	-0.091688	-0.015073
N	0.567541	1.175003	-0.015860
C	2.577165	0.081609	-0.035495
C	2.824831	1.446107	-0.048470
C	1.566253	2.078973	-0.035699
Al	-1.318310	1.464689	0.013649
H	-3.870362	-2.979403	0.060784
H	-1.243697	-3.646149	0.034920
H	-3.951095	-0.272207	0.045883
H	1.039517	-2.201141	0.000444
H	3.301437	-0.721901	-0.040039

$CuCl_2$, Elektronik Enerji D_0 = -3017.557534			
Atom	X	Y	Z
C	2.034638	-1.646142	0.022901
C	-0.908546	-2.465313	-0.007250
C	0.425252	-2.064917	-0.033748
N	0.826915	-0.732185	-0.063057
Cu	-0.343405	0.853158	-0.000388
N	-1.972769	-0.255683	0.060356
C	1.581991	-2.900951	-0.065618
C	2.678422	-2.058745	-0.118203
C	2.159684	-0.734715	-0.123008
C	-3.402839	-2.052594	0.051641
C	-4.158953	-0.895430	0.110516
C	-3.231466	0.182427	0.122021
Cl	0.908056	2.107033	-1.447037
Cl	-1.107642	2.448536	1.449475
H	-1.091197	-3.538388	-0.010373
H	1.572099	-3.984104	-0.053889
H	3.724667	-2.332728	-0.156837
H	2.698749	0.200609	-0.194739
H	-3.751906	-3.077941	0.033835
H	-5.236955	-0.808122	0.148967
H	-3.431101	1.242942	0.199643

$GaCl_2$, Elektronik Enerji S_0 = -3300.188881			
Atom	X	Y	Z
C	-3.864054	-1.734080	0.000674
C	-3.944826	-0.349850	0.000480
C	-2.615571	0.151859	0.000052
N	-1.741589	-0.938542	0.000122
C	-2.490953	-2.053275	0.000556
C	-2.203820	1.483368	-0.000496
C	-0.898756	1.972187	-0.001121
N	0.241092	1.163761	-0.001227
C	-0.476158	3.328626	-0.002160
C	0.910377	3.329472	-0.002364
C	1.309751	1.977375	-0.002089
Ga	0.194697	-0.779095	0.000070
Cl	1.052135	-1.588730	-1.830359
Cl	1.051733	-1.586074	1.831877
H	-4.678501	-2.443950	0.000934
H	-4.838832	0.259220	0.000522
H	-2.030767	-3.032684	0.000696
H	-2.994355	2.228785	-0.000557
H	-1.136915	4.185153	-0.002439
H	1.570987	4.184358	-0.002897
H	2.314325	1.575119	-0.002272

$GeCl_2$, Elektronik Enerji D_0 = -3452.157257			
Atom	X	Y	Z
C	-3.804461	-1.786757	0.000968
C	-3.942227	-0.380595	0.000531
C	-2.661079	0.190157	0.000042
N	-1.748469	-0.887077	0.000181
C	-2.458355	-2.080106	0.000789
C	-2.267062	1.543137	-0.000584
C	-0.939544	2.015593	-0.001184
N	0.189373	1.167775	-0.001170
C	-0.445163	3.328083	-0.002038
C	0.966647	3.273126	-0.002255
C	1.338543	1.946497	-0.001948
Ge	0.051197	-0.643522	0.000074
Cl	1.010419	-1.549177	-1.710866
Cl	1.010309	-1.546772	1.712387
H	-4.604616	-2.513460	0.001368
H	-4.865741	0.181321	0.000519
H	-1.941968	-3.028418	0.001005
H	-3.055436	2.286309	-0.000671
H	-1.060596	4.216842	-0.002319
H	1.644900	4.114747	-0.002766
H	2.315332	1.486297	-0.002064

$SiCl_2$, Elektronik Enerji D_0 = -1666.692922			
Atom	X	Y	Z
C	-3.756203	-1.797157	0.000996
C	-3.928099	-0.394426	0.000561
C	-2.661661	0.203688	0.000017
N	-1.709506	-0.849135	0.000128
C	-2.405358	-2.059109	0.000723
C	-2.284330	1.559179	-0.000571
C	-0.953311	2.015051	-0.001165
N	0.153508	1.126203	-0.001146
C	-0.430651	3.314437	-0.001822
C	0.979725	3.225065	-0.002530
C	1.320477	1.891871	-0.001835
Si	0.000235	-0.595760	-0.000125
Cl	0.904577	-1.449532	-1.645797
Cl	0.904822	-1.447597	1.646429
H	-4.537475	-2.544166	0.001448
H	-4.862980	0.148158	0.000609
H	-1.876530	-3.000715	0.000892
H	-3.072597	2.302325	-0.000596
H	-1.027450	4.215693	-0.001981
H	1.679458	4.048953	-0.003289
H	2.291350	1.418973	-0.001947

$SnCl_2$, Elektronik Enerji D_0 = -1380.427489			
Atom	X	Y	Z
C	-3.062706	-2.505364	0.090440
C	-1.692683	-2.779717	-0.039940
C	-0.997908	-1.527954	-0.033812
C	-3.188072	-1.092146	0.169843
N	-1.958502	-0.496603	0.098188
C	0.387821	-1.319065	-0.118338
C	1.079539	-0.105449	-0.063378
N	0.482928	1.174011	0.082909
C	2.504521	0.073617	-0.083959
C	2.761182	1.440737	0.056183
C	1.494579	2.085180	0.158234
Sn	-1.623480	1.687612	0.015433
H	-3.876638	-3.215016	0.124947
H	-1.223041	-3.751183	-0.125584
H	-4.093926	-0.507665	0.269350
H	1.000017	-2.212905	-0.221747
H	3.227589	-0.726114	-0.178648
H	3.721778	1.933677	0.088971
H	1.291976	3.139378	0.288981
Cl	-1.288230	3.359748	1.947383
Cl	-1.518743	2.406224	-2.401456

$ZnCl_2$, Elektronik Enerji D_0 = -3156.286142			
Atom	X	Y	Z
C	-3.917097	-1.695502	0.000816
C	-3.970398	-0.337314	0.000387
C	-2.591692	0.127193	-0.000114
N	-1.730542	-0.972837	0.000199
C	-2.498383	-2.040897	0.000566
C	-2.178620	1.459714	-0.000709
C	-0.872610	1.949940	-0.001177
N	0.276112	1.154851	-0.001061
C	-0.489994	3.353498	-0.001802
C	0.868964	3.380220	-0.002217
C	1.297139	1.984141	-0.001769
Zn	0.335497	-0.912158	0.000241
Cl	1.078546	-1.614832	-1.972847
Cl	1.078239	-1.611996	1.974491
H	-4.736438	-2.400526	0.001227
H	-4.842957	0.301352	0.000374
H	-2.069047	-3.036223	0.000787
H	-2.969043	2.205118	-0.000786
H	-1.179006	4.186891	-0.001943
H	1.524487	4.239676	-0.002761
H	2.315842	1.613690	-0.001899

GeCl, Elektronik Enerji S_0 = -2991.946072			
Atom	X	Y	Z
C	-3.799180	-1.760888	0.053527
C	-3.917511	-0.382588	-0.042832
C	-2.602104	0.154342	-0.042990
N	-1.699481	-0.905571	0.051965
C	-2.417533	-2.038154	0.108937
C	-2.208949	1.488097	-0.096435
C	-0.900583	1.958833	-0.044764
N	0.210473	1.120032	0.050742
C	-0.441921	3.303515	-0.046004
C	0.940912	3.266431	0.050414
C	1.298874	1.903429	0.107064
Ge	0.298731	-0.877162	0.015605
Cl	0.449513	-1.022293	-2.280175
H	-4.594673	-2.491525	0.082359
H	-4.828219	0.199030	-0.097171
H	-1.925734	-3.000825	0.173478
H	-2.997671	2.231402	-0.171248
H	-1.076121	4.178374	-0.101014
H	1.623472	4.103568	0.078474
H	2.288706	1.468951	0.172068

SiCl, Elektronik Enerji S_0 = -1206.429876			
Atom	X	Y	Z
C	-3.755861	-1.768978	0.092345
C	-3.906043	-0.396252	-0.043215
C	-2.604701	0.167712	-0.084407
N	-1.672239	-0.871151	0.023256
C	-2.369834	-2.017892	0.130071
C	-2.226201	1.504204	-0.151017
C	-0.914203	1.960436	-0.086118
N	0.177517	1.090540	0.022264
C	-0.427618	3.292672	-0.046476
C	0.951532	3.223368	0.089043
C	1.281356	1.854343	0.128323
Si	0.225945	-0.808521	-0.110027
Cl	0.309421	-0.888972	-2.298551
H	-4.533714	-2.515424	0.163722
H	-4.828829	0.166990	-0.086433
H	-1.857300	-2.967230	0.220993
H	-3.014385	2.247033	-0.232212
H	-1.044074	4.180739	-0.090554
H	1.651028	4.043787	0.159427
H	2.259201	1.398596	0.219564

SnCl, Elektronik Enerji S_0 = -920.247128			
Atom	X	Y	Z
C	-3.901744	-1.758930	0.054323
C	-3.943006	-0.362774	-0.036676
C	-2.587698	0.111080	-0.016702
N	-1.729706	-1.009627	0.085985
C	-2.523623	-2.117127	0.126558
C	-2.164514	1.446244	-0.068752
C	-0.856592	1.947354	-0.018460
N	0.312592	1.156780	0.083758
C	-0.463243	3.328139	-0.039066
C	0.932983	3.369088	0.051527
C	1.371538	2.014341	0.123932
Sn	0.495777	-1.062304	0.030172
Cl	0.555764	-1.125671	-2.501673
H	-4.735839	-2.445811	0.065501
H	-4.820996	0.266505	-0.106069
H	-2.102485	-3.112804	0.193387
H	-2.954599	2.190871	-0.150811
H	-1.143178	4.167552	-0.108314
H	1.569531	4.242209	0.062398
H	2.390038	1.651884	0.190981

ZnCl, Elektronik Enerji S_0 = -2696.105086			
Atom	X	Y	Z
C	-3.924753	-1.702312	-0.049266
C	-3.962703	-0.326814	0.115620
C	-2.625066	0.146534	0.005192
N	-1.785041	-0.947586	-0.225799
C	-2.568006	-2.037747	-0.255720
C	-2.188962	1.469430	0.104794
C	-0.894010	1.982070	0.004074
N	0.247429	1.207497	-0.226572
C	-0.500090	3.345359	0.112746
C	0.875220	3.388092	-0.052555
C	1.289613	2.053085	-0.257941
Zn	0.123003	-0.711815	-0.432297
Cl	1.668222	-2.169015	-0.788900
H	-4.754001	-2.395010	-0.027447
H	-4.831038	0.293344	0.295048
H	-2.141633	-3.019183	-0.422480
H	-2.968922	2.205014	0.286499
H	-1.170261	4.175872	0.291560
H	1.517859	4.256740	-0.031826
H	2.294137	1.684447	-0.424729

Li, Elektronik Enerji S_0 = -464.259021			
Atom	X	Y	Z
C	-3.938653	-1.732681	-0.011034
C	-3.909232	-0.349880	0.005506
C	-2.534515	0.038033	-0.008534
N	-1.734177	-1.110415	-0.033002
C	-2.581502	-2.145512	-0.034032
C	-2.071743	1.358584	0.001023
C	-0.780743	1.898256	-0.009668
N	0.412555	1.166668	-0.034150
C	-0.473871	3.293352	0.003026
C	0.904876	3.403632	-0.014312
C	1.396390	2.072973	-0.036179
Li	0.115292	-0.702736	-0.053579
H	-4.805565	-2.379305	-0.007315
H	-4.750712	0.331154	0.025005
H	-2.212109	-3.165760	-0.051202
H	-2.863660	2.105409	0.020405
H	-1.202763	4.093739	0.022180
H	1.499712	4.306866	-0.011677
H	2.436422	1.763626	-0.053462

L_2B, Elektronik Enerji S_0 = -937.9460320			
Atom	X	Y	Z
C	0.160840	0.087851	-0.182147
C	0.259231	0.172574	1.211576
C	1.503121	0.094239	1.849506
N	2.674771	-0.051434	1.101725
N	1.305885	-0.089856	-0.963694
B	2.762237	-0.165444	-0.439611
C	-0.951209	0.164904	-1.049320
C	-0.467836	0.042189	-2.356815
C	0.917970	-0.106781	-2.268425
C	1.858088	0.112908	3.216080
C	3.248288	-0.032979	3.286709
C	3.715982	-0.136350	1.975129
H	-0.639329	0.297652	1.804868
H	-1.975991	0.308956	-0.735406
H	-1.042664	0.056743	-3.272070
H	1.645778	-0.229063	-3.058046
H	1.161836	0.205373	4.038385
H	3.859637	-0.062178	4.177621
H	4.727956	-0.257762	1.615597
C	4.593779	-1.613248	-1.641665
C	5.237140	-0.473428	-2.138576
C	4.754957	0.807815	-1.846452
N	3.625805	0.972837	-1.039225
N	3.441673	-1.492305	-0.859988
C	4.900779	-2.986887	-1.755685

C	3.933296	-3.690722	-1.029637
C	3.058399	-2.745360	-0.490326
C	5.200799	2.088833	-2.239744
C	4.328389	3.024606	-1.672681
C	3.373049	2.307571	-0.949213
H	6.122199	-0.584416	-2.754575
H	5.745705	-3.392727	-2.295017
H	3.861430	-4.761427	-0.900251
H	2.184537	-2.894677	0.127864
H	6.053954	2.282552	-2.875406
H	4.371258	4.100675	-1.765242
H	2.534081	2.671883	-0.373363

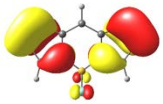
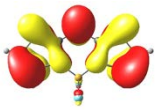
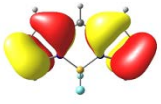
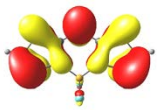
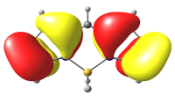
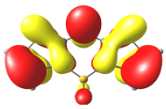
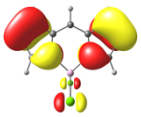
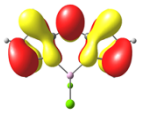
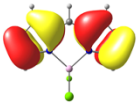
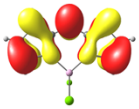
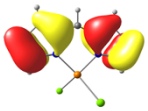
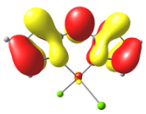
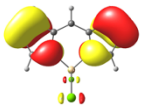
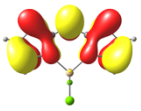
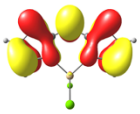
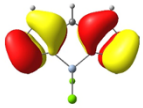
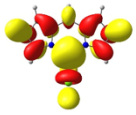
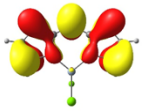
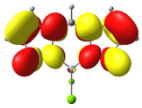
L_2Ni, Elektronik Enerji S_0 = -1084.204165			
Atom	X	Y	Z
C	-0.073489	0.553343	0.052089
C	-0.000830	0.182003	1.389017
C	1.129492	-0.318919	2.023101
N	2.329070	-0.566839	1.353787
N	1.025879	0.519440	-0.807555
Ni	2.758392	-0.160062	-0.446760
C	-1.233650	0.917457	-0.688277
C	-0.837253	1.070790	-2.004547
C	0.554797	0.815935	-2.032119
C	1.312821	-0.560455	3.414082
C	2.636696	-0.922184	3.586805
C	3.222534	-0.911456	2.298360
H	-0.901443	0.292660	1.987398
H	-2.228839	1.018547	-0.275681
H	-1.448965	1.332797	-2.856617
H	1.214262	0.848831	-2.887141
H	0.549004	-0.445388	4.171833
H	3.143296	-1.168466	4.509599
H	4.243086	-1.149203	2.035748
C	5.151921	-1.574605	-1.470262
C	5.513240	-0.510483	-2.287334
C	4.820038	0.688591	-2.398169
N	3.620452	0.937314	-1.729161
N	4.058259	-1.531022	-0.603708
C	5.725057	-2.877246	-1.433112
C	4.953395	-3.629914	-0.566379
C	3.942400	-2.765619	-0.082381
C	5.223933	1.867809	-3.085902
C	4.281473	2.839731	-2.802298
C	3.317810	2.226358	-1.966498
H	6.411383	-0.625227	-2.888621
H	6.584732	-3.195608	-2.007958
H	5.078791	-4.669379	-0.296864
H	3.157641	-2.998946	0.622390
H	6.119704	1.962742	-3.685415
H	4.263374	3.866574	-3.140132
H	2.427357	2.673213	-1.548838

L_2Cu, Elektronik Enerji D_0 = -1110.5848754			
Atom	X	Y	Z
C	-0.187385	-0.289601	0.100604
C	-0.009322	0.186116	1.397932
C	1.190586	0.533681	2.015021
N	2.430932	0.481424	1.380175
N	0.860990	-0.523566	-0.788311
Cu	2.759256	-0.160682	-0.445278
C	-1.419815	-0.594499	-0.547073
C	-1.108713	-1.004526	-1.832009
C	0.303434	-0.948022	-1.931339
C	1.376798	0.969714	3.359040
C	2.735154	1.171693	3.532279
C	3.339996	0.862679	2.288950
H	-0.909570	0.299278	1.997402
H	-2.400399	-0.505308	-0.097768
H	-1.789383	-1.311074	-2.614089
H	0.919779	-1.206220	-2.782821
H	0.587713	1.101840	4.087890

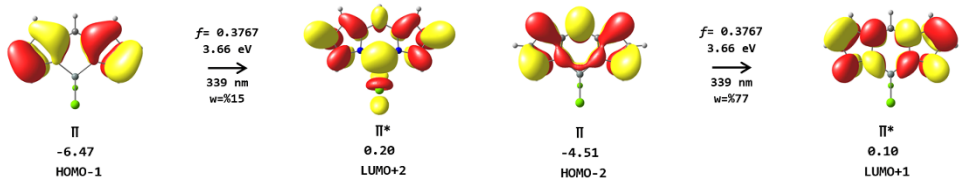
H	3.248946	1.499621	4.425256
H	4.390040	0.912954	2.031118
C	4.703720	-1.631142	-2.192808
C	5.523420	-0.509126	-2.294741
C	5.323698	0.740973	-1.712855
N	4.243821	1.045709	-0.885117
N	3.499637	-1.648632	-1.489934
C	4.935751	-2.924241	-2.745347
C	3.870495	-3.721796	-2.364543
C	3.013416	-2.893319	-1.598849
C	6.135645	1.902935	-1.860678
C	5.535309	2.909942	-1.124823
C	4.379743	2.334453	-0.541175
H	6.421598	-0.622094	-2.897286
H	5.795490	-3.204341	-3.340076
H	3.706581	-4.765201	-2.595561
H	2.070507	-3.159398	-1.138752
H	7.041682	1.961090	-2.449798
H	5.865910	3.932396	-1.005574
H	3.660361	2.809406	0.113420

L_2Zn, Elektronik Enerji S_0 = -1140.4087233			
Atom	X	Y	Z
C	-0.185242	0.086608	-0.001344
C	0.023647	0.180814	1.375412
C	1.219297	0.151893	2.094941
N	2.485641	0.015152	1.522211
N	0.830109	-0.061537	-0.948638
Zn	2.758684	-0.160573	-0.446551
C	-1.441231	0.123494	-0.675409
C	-1.178151	-0.002773	-2.028094
C	0.229742	-0.113193	-2.144010
C	1.363330	0.256519	3.509711
C	2.717419	0.182411	3.785007
C	3.363538	0.034655	2.532607
H	-0.876922	0.293590	1.975219
H	-2.404921	0.230834	-0.194623
H	-1.887474	-0.016495	-2.843851
H	0.810158	-0.227238	-3.051875
H	0.549124	0.371973	4.213335
H	3.201945	0.226473	4.750445
H	4.426930	-0.056102	2.345436
C	4.895856	-1.698494	-1.859011
C	5.491787	-0.505592	-2.271232
C	5.102230	0.811802	-2.024331
N	3.981203	1.179705	-1.277078
N	3.737463	-1.778630	-1.083114
C	5.347477	-3.019690	-2.148598
C	4.458901	-3.892262	-1.545368
C	3.489279	-3.081828	-0.904291
C	5.760696	1.992817	-2.476887
C	5.033586	3.069389	-2.000174
C	3.951563	2.517929	-1.270099
H	6.391179	-0.619222	-2.872651
H	6.224226	-3.265830	-2.733465
H	4.482730	-4.973090	-1.550839
H	2.632138	-3.409197	-0.327885
H	6.659646	2.014652	-3.079181
H	5.233959	4.121903	-2.144569
H	3.166286	3.052249	-0.748675

Tablo E2. 1. LM komplekslerinin TD-(U)B3LYP/6-31G(d,p), PCM(kloroform) seviyesindeki elektronik geçişleri, osilatör kuvvetleri ve ilgili moleküler orbitaller

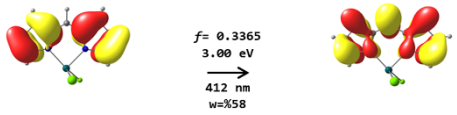
Kompleks Yapısı						
BF_2		f= 0.5445 2.98 eV 416 nm w=%17			f= 0.5445 2.98 eV 416 nm w=%69	
	Π -7.38 HOMO-1		Π* -3.10 LUMO	Π -6.23 HOMO		Π* -3.10 LUMO
BH_2		f= 0.5808 3.00 eV 412 nm w=%70				
	Π -6.05 HOMO		Π* -2.87 LUMO			
$AlCl_2$		f= 0.5940 3.04 eV 408 nm w=%15			f= 0.5940 3.04 eV 408 nm w=%69	
	Π -7.49 HOMO-1		Π* -3.15 LUMO	Π -6.31 HOMO		Π* -3.15 LUMO
$CuCl_2$		f= 0.3831 3.09 eV 401 nm w=%61				
	Π -5.30 HOMO		Π* -2.05 LUMO			
$GaCl_2$		f= 0.5917 3.05 eV 407 nm w=%15			f= 0.5917 3.05 eV 407 nm w=%69	
	Π -7.51 HOMO-1		Π* -3.15 LUMO	Π -6.32 HOMO		Π* -3.15 LUMO
$GeCl_2$		f= 0.4106 3.69 eV 336 nm w=%15			f= 0.4106 3.69 eV 336 nm w=%84	
	Π -6.46 HOMO-1		Π* 0.07 LUMO+2	Π -4.47 HOMO		Π* 0.00 LUMO+1

$SiCl_2$



Π -6.47 HOMO-1 | Π* 0.20 LUMO+2 | Π -4.51 HOMO-2 | Π* 0.10 LUMO+1

$SnCl_2$



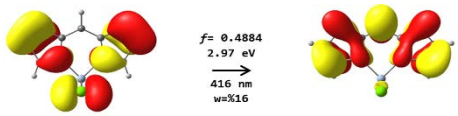
Π -6.40 HOMO-1 | Π* -3.24 LUMO

$ZnCl_2$



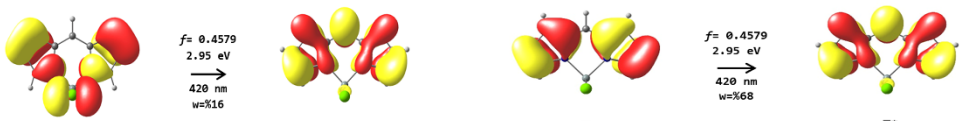
Π -8.07 HOMO-6 | Π* -3.35 LUMO | Π -7.06 HOMO | Π* -3.35 LUMO

GeCl



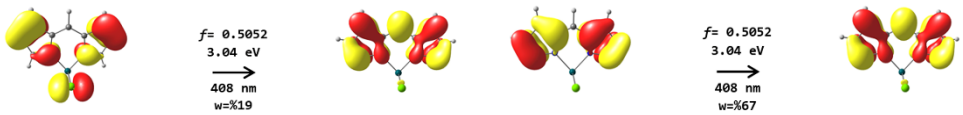
Π -7.36 HOMO-2 | Π* -3.05 LUMO

SiCl



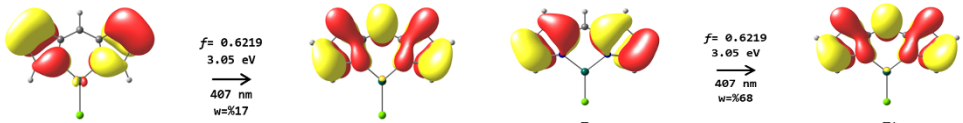
Π -7.41 HOMO-2 | Π* -3.14 LUMO | Π -6.27 HOMO-1 | Π* -3.14 LUMO

SnCl



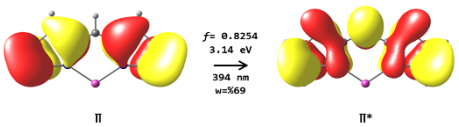
Π -7.27 HOMO-2 | Π* -3.01 LUMO | Π -6.20 HOMO | Π* -3.01 LUMO

ZnCl



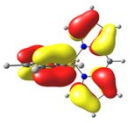
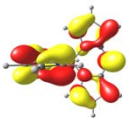
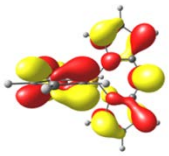
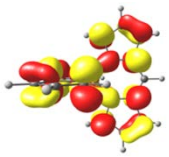
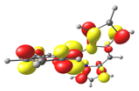
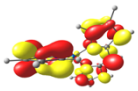
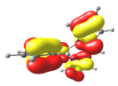
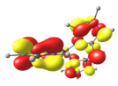
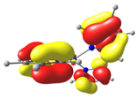
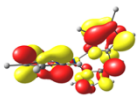
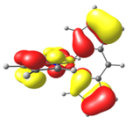
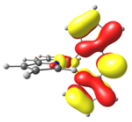
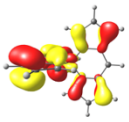
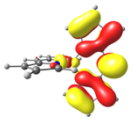
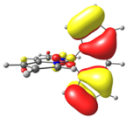
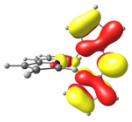
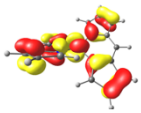
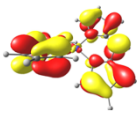
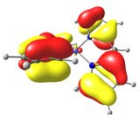
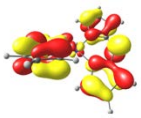
Π -7.07 HOMO-1 | Π* -2.75 LUMO | Π -5.94 HOMO | Π* -2.75 LUMO

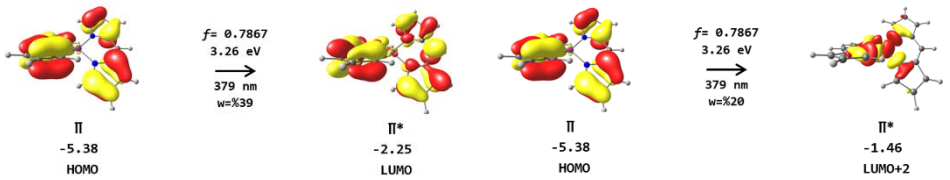
Li

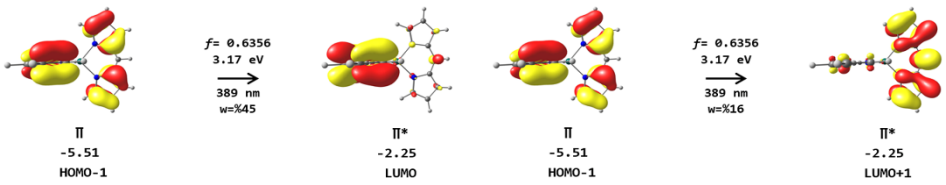


Π -5.43 HOMO | Π* -2.19 LUMO

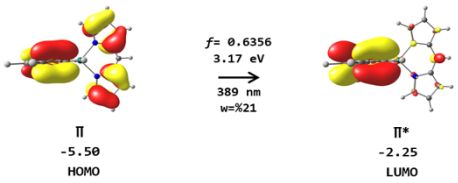
Tablo E2. 2. L_2M komplekslerinin TD-(U)B3LYP/6-31G(d,p), PCM(kloroform) seviyesindeki elektronik geçişleri, osilatör kuvvetleri ve ilgili moleküler orbitaller

Kompleks Yapısı						
L_2B		*f*= 0.3238 3.59 eV 344 nm w=%18			*f*= 0.3238 3.59 eV 344 nm w=%87	
	Π -5.75 HOMO-1		Π* -2.94 LUMO	Π -3.58 HOMO		Π* 0.68 LUMO+1
		*f*= 0.5148 3.05 eV 405 nm w=%20			*f*= 0.5148 3.05 eV 405 nm w=%44	
	Π -5.97 HOMO-3		Π* -2.60 LUMO	Π -5.86 HOMO-1		Π* -2.60 LUMO
L_2Co		*f*= 0.5148 3.05 eV 405 nm w=%32				
	Π -5.70 HOMO		Π* -2.59 LUMO+1			
		*f*= 0.3023 3.35 eV 369 nm w=%50			*f*= 0.3023 3.35 eV 369 nm w=%26	
	Π -6.54 HOMO-6		Π* -2.45 LUMO	Π -6.27 HOMO-5		Π* -2.45 LUMO
L_2Cu		*f*= 0.3023 3.35 eV 369 nm w=%35				
	Π -5.71 HOMO-3		Π* -2.45 LUMO			
L_2Ni		*f*= 0.7867 3.26 eV 379 nm w=%17			*f*= 0.7867 3.26 eV 379 nm w=%50	
	Π -5.92 HOMO-4		Π* -2.25 LUMO	Π -5.58 HOMO-1		Π* -2.22 LUMO+1


f= 0.7867
3.26 eV
379 nm
w=%39
π
-5.38
HOMO
π*
-2.25
LUMO
π
-5.38
HOMO
f= 0.7867
3.26 eV
379 nm
w=%20
π*
-1.46
LUMO+2

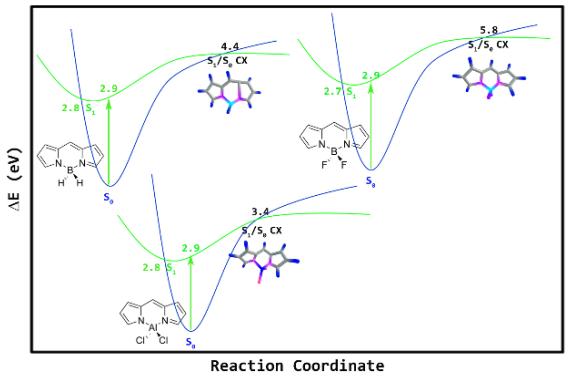

f= 0.6356
3.17 eV
389 nm
w=%45
π
-5.51
HOMO-1
π*
-2.25
LUMO
π
-5.51
HOMO-1
f= 0.6356
3.17 eV
389 nm
w=%16
π*
-2.25
LUMO+1

L_2Zn


f= 0.6356
3.17 eV
389 nm
w=%21
π
-5.50
HOMO
π*
-2.25
LUMO

What Difference BF_2 Makes? A Comparison of Conical Intersections of Various Dipyrrin Based Chromophores

Yavuz Dede, Meltem Alkış



Designing of new fluorescent compounds have a large impact on chemical sciences. Although many practical features of fluorophores are well described, designing a fluorophore from the scratch is still challenging due to involvement of events taking place on a multitude of excited states in fluorescence action. Thus, quantum chemical exploration of low lying excited states, prior to and in conjunction with experimental efforts towards realization of new fluorophores, should rather assist in overcoming the challenge.

We have previously shown critical ground and excited state features pertinent to fluorophores by comparing and contrasting the popular BODIPY (**1**) fluorophore with **1**'s non-emissive cousin, dipyrrin. The rigidity imposed by the BF_2 moiety was key to observing fluorescence action in **1**. In order to further elaborate this finding in designing new potent fluorophores we here studied excited states as well as S_0/S_1 Conical Intersections (CX) of dipyrrin complexes of $AlCl_2$ (**2**) and BH_2 (**3**) with dipyrrin. The multi-configurational CASSCF method corrected with perturbation treatment was utilized to study excited states. CAS-MP2(12,11)/6-31+G(d,p) energies, natural orbitals and configurations making up the wave functions are discussed in detail. Structural similarities of S_0, S_1, and T_1 equilibrium geometries were analyzed.

Table 1. Relative Energies (eV) of S_0, S_1, and T_1 States at CAS(12,11)/6-31+G(d,p) Level of Theory

Complex	Electronic States	ΔE(CAS)(eV)
	S_0	0.0
1	T_1	1.7
	S_1	2.8
	S_0	0.0
2	T_1	1.9
	S_1	2.9, CX at 3.4
	S_0	0.0
3	T_1	1.8
	S_1	2.8 CX at 4.4

Interestingly, relative energies of S_1 and T_1 excited states are similar for all three compounds (Table 1). Moreover, all species have a closed shell nature at the ground state, and S_1 states are dominated by a HOMO-LUMO type singly excited (substituted) configuration (Figures S1, S2).

Since relative S_1 and T_1 energies of **2** and **3** does not show a drastic difference compared to those of **1**, further exploration of the photophysics was performed by optimizing the CX geometries for **2** and **3.** CXs for both species are located at lower energies compared to **1** (S_0/S_1 CX at 5.8 eV).

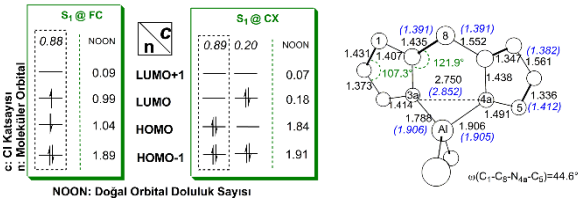


Figure 1. CX geometry and wavefunctions of **2** at CAS(12,11)/6-31+G(d,p) level of theory.

CX of **2**, which is 0.5 eV above the S_1 equilibrium geometry, lies 0.4 eV higher than the FC point. As shown in Figure 1, Al–N_{3a} bond at CX got shortened and Al–N_{4a} bond nearly remained unchanged in reference to the ground state values. Most importantly, there is a huge deviation from planarity as the dihedral angle exceeded 44° at CX.

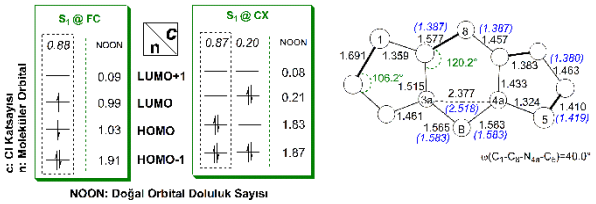


Figure 2. CX geometry and wavefunctions of **3** at CAS(12,11)/6-31+G(d,p) level of theory.

CX of **3**, which is 2.4 eV above the S_1 equilibrium geometry, lies 1.4 eV higher than the FC point. Thus CX seems clearly inaccessible. Similar to **2**, B–N_{3a} bond at CX got shortened and Al–N_{4a} bond remained unchanged in reference to the ground state values (Figure 1). Again a large deviation of 40° from planarity is observed.

These findings suggest that the slightly higher lying CX in case of **2** might be accessible yet the geometrical deformations, in particular the large dihedral angle would hamper emissive behavior. Therefore, the lack of spectroscopic data on emission of **2** is justified and CX of **2** may be an operative deactivation channel at the excited state. For **3**, the high lying CX is very similar to CX of **1** except the large deviation from planarity. The energetically inaccessible CX of **3** is suggests that the facile spin conserved deactivation channel through CX should not be operative and **3** might have emissive properties.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. YAVUZ DEDE
Proje No:	114Z790
Proje Başlığı:	İndasen Tabanlı Yeni Floroforların Çok Referanslı (Mcscf) Metotlarla Kuantum Kimyasal Tasarımı
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	GAZİ Ü. FEN F. KİMYA B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/05/2015 - 01/05/2017
Onaylanan Bütçe:	268805.0
Harcanan Bütçe:	197689.68
Öz:	Yüksek kuantum verimine sahip fluoresans maddelerin fotofiziksel özelliklerinin detaylı kuramsal analizlerine ilişkin literatür eksikliği, organik fluoroforların dizaynını uzun süren laboratuvar sentezlerine mecbur bırakmaktadır. Üstelik nasıl sonuçlanacağı belirsiz olan bu sürecin fluorofor dizaynına yönelik katkıları benzer yapılar ve basit modifikasyonlardan öteye gidememektedir. Literatürdeki bu boşluktan yola çıkarak 'İndasen Tabanlı Yeni Fluoroforların Çok Referanslı (MCSCF) Metotlarla Kuantum Kimyasal Tasarımı' isimli TÜBİTAK projesi oluşturulmuştur. İyi bir fluorofor olan BODIPY'de bulunan dipirin halkası temel alınarak dipirin-metal (LM) kompleksleri çok referanslı metotlar ile çalışılmıştır. LM bileşiklerine yönelik optimizasyon ve frekans hesapları, TD-DFT uyarılma motifleri, CASSCF aktif uzayları ve farklı elektronik hallerdeki dalga fonksiyonu optimizasyonları tamamlanmıştır. Tüm LM sistemleri için spin yüzeylerinin dejenere olduğu konik kesişim (Conical Intersection-CX) noktaları bulunmuş olup ışımasız deaktivasyon ihtimalleri değerlendirilmiştir. İncelenen yapıların geometrik ve elektronik parametreleri açıklanmış, ışımasız deaktivasyon sebepleri aydınlatılmıştır. Elektronik haller arası yapısal farklılıklar üzerinden ışımalı/ışımasız emisyon ihtimalleri tartışılmıştır. Çalışmalarımız neticesinde, proje önerisinde de belirttiğimiz, 'What difference BF2 makes' temalı makalemiz hazırlık aşamasına getirilmiştir. Ayrıca, bis-BODIPY yapılarında gözlemlediğimiz DS-TR (Doubly Substituted Tetra-Radical) uyarılmış hal yapısının, benzer komplekslerde de takip edilmesi ve emisyonsuz deaktivasyon yoluna ait özelliklerin aydınlatılması amacı ile bis-dipirinat (L2M) bileşikleri de incelenmiştir. Projemiz B planında yer alan BOPHY molekünün çeşitli seviyelerde optimizasyon hesapları gerçekleştirilmiştir. Tamamlanan CASSCF hesaplamaları neticesinde molekülün benzer fluoroforların aksine, düzlemsel olmayan bir yapıda olduğu anlaşılmıştır. Moleküle ait fotofiziksel özellikler ve uyarılmış haller çeşitli seviyelerde çalışılmış olup, elde edilen veriler hazırlanan makale de yer almaktadır. Ön sonuçlarımız Romanya'da Kasım ayında düzenlenmiş olan MolMod2016 konferansında sunulmuştur. Proje kapsamında bir doktora ve bir yüksek lisans öğrencisi bursiyer olarak desteklenmiştir Finansal desteklerinden ötürü TÜBİTAK'a, CPU zamanı için TÜBİTAK ULAKBİM'e (Ulusal Akademik Ağ ve Bilgi Merkezi, TR-Grid) ve Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü'ne (Pizag) teşekkürlerimizi sunmaktayız.
Anahtar Kelimeler:	BODIPY, dipirin, MCSCF, CASSCF, uyarılmış hal, fluoresans, bis-BODIPY, bis-dipirin
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Proton Transfer without the Secondary Sphere Base ? Computational Study of an HPCD Mimic (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 2- THEORETICAL ANALYSIS OF THE BOPHY FLUOROPHORE (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),

TÜBİTAK