



Bis[2-(metilamino)troponato]bakır(II) Molekülünün Yapısal ve Elektronik Özelliklerinin Deneysel ve Kuramsal Analizleri

Serap UZUN^{1*}, Zeynep DEMİRCİOĞLU²

¹Samsun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Temel Bilimler Bölümü, 55420, Samsun, Türkiye

²Sinop Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 57000, Sinop, Türkiye

*yazışılan yazar e-posta: serap.uzun@samsun.edu.tr

(Alınış / Received: 19.09.2019, Kabul / Accepted: 03.01.2020, Yayınlanma / Published: 31.05.2020)

Özet: Bis[2-(metilamino)troponato]bakır(II) molekülünün moleküler, elektronik ve kimyasal yapısı incelendi. Hesaplamalı kimya yöntemlerinden yoğunluk fonksiyonel kuramı kullanılarak molekülün deneysel olarak elde edilemeyen lokal ve global kimyasal aktivite parametreleri ve elektrofilik ve nükleofilik doğasının belirlenmesi amaçlandı. Bunun yanı sıra çalışılan molekülün optik bir materyal olma eğilimi incelenmiştir. Yapının kararlılık enerjisi, konjüge etkileşimler, yörünge orbitallerinin stabilizasyonu, hibritleşme yüzdeleri ve geçiş durumları incelendi.

Anahtar kelimeler YFK, Kimyasal aktivite, Lineer olmayan optik özellikler

Experimental and Theoretical Analysis of Structural and Electronic Properties of Bis [2- (methylamino) troponato]copper (II) Molecule

Abstract: The molecular, electronic and chemical structure of the Bis[2-(methylamino)troponato]copper(II) molecule was clarified. It is aimed to determine the local and global chemical activity parameters and electrophilic and nucleophilic nature by computational chemistry method of density functional theory of the molecule which can not be obtained experimentally. In addition, the tendency of the studied molecule to be an optical material has been investigated. Stabilization energy of the structure, conjugate interactions, stabilization of orbital orbitals, hybridization percentages and transition states were examined by natural bond orbital analysis.

Key words: DFT, Chemical Activity, Nonlinear Optical Properties

1. Giriş

Son yıllarda birinci ve ikinci geçiş elementlerini içeren troponato komplekslerine ilgi oldukça artmıştır. Bunun sebebi katalizör öncülerinde, tıp alanında ve ilaç endüstrisinde uygulama alanının yaygınlığıdır [1]. Bu çalışmada Cu(II) içeren troponato kompleksinin seçilme nedeni ilaç endüstrisi, tıp ve kimya gibi birçok alanda önemli derecede kullanılabilen etkin bileşikler [2-6] olmasıdır. Deneysel çalışmaları desteklemek veya deneysel çalışmalar yapmadan ulaşılabilecek özellikle kimyasal aktivite sonuçlarını önceden tahmin edebilmek amacıyla bilgisayar destekli kuantum kimyasal hesaplamalar, kuramsal moleküler modelleme programları kullanılarak yapılabilmektedir. Bu tür hesaplamaların temelini kuantum mekaniği oluşturmaktadır. Prensip olarak, kuantum teorisi ile bir molekülün bütün kimyasal özellikleri hesaplanabilir. Bilindiği üzere bir bileşiğin yapısı ve kimyası deneysel yöntemlerle

belirlenebilir, ancak hesaplama yolu ile öngörünün yapılabilmesi çok yararlıdır ve pek çok uygulama alanı bulmuştur. Örneğin farmakolojide yeni ilaçların geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Fizikçiler ve kimyacılar bilgisayar kullanarak sentezden önce ilaçların yapıları hakkında önbilgiye sahip olurlar, ilaçta istenen özellikleri belirlerler, sonra bu özelliklere uygun sentezleri gerçekleştirirler böylelikle para ve zaman kaybını önlenmektedir. Bunların ışığında incelenen Bis[2-(metilamino)troponato]bakır(II) molekülüne ait literatürde mevcut olmayan kuramsal kimyasal aktivite çalışması yapılmıştır. İncelenen molekül grubuna benzer yapıların deneysel olarak sentezi ve X-ışını kırınımı deneyine ait çalışmaları literatürde mevcuttur [2-6].

Bu çalışmada molekülün kimyasal ve moleküler özelliklerinin kuramsal olarak incelenerek deneysel olarak elde edilemeyen sertlik ve yumuşaklık parametreleri, elektrofilik ve nükleofilik doğasının belirlenerek sonraki çalışmalara yol göstermesi hedeflenmektedir. Bis[2-(metilamino)troponato]bakır(II) kristalinin X-ışını kırınımı yöntemiyle geometrik parametrelerinin, hidrojen bağlarının ve moleküler yapısının aydınlatılması Steyl ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır [1]. Çalışılan molekülün tüm kuramsal hesaplamaları, deneysel sonuçlara yakın, anlamlı değerler vermesi ve hesapsal maliyeti kısmen düşük olması nedeniyle YFK/B3LYP/6-31++G(d,p) kullanılarak elde edilmiştir. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası, Fukui fonksiyonları, net yükleri lokal kimyasal aktivite tayinini yaparken; sertlik ve yumuşaklık parametreleri ise global kimyasal aktivitenin belirlenmesinde kullanılan yöntemleri temsil etmektedir. Bunların yanı sıra lineer olmayan optik özellikler (NLO) hiperkutuplanabilirlik (β) ve kutuplanabilirlik (α) parametreleri ile belirlenerek optik materyal olma eğilimi incelenmiştir. Doğal bağ orbital analizinde orbital geçiş durumları, kararlılık enerjileri, hibritleşme yüzdeleri, toplam Lewis ve toplam Lewis olmayan etkileşim yüzdeleri hesaplanmıştır. Bunlara ek olarak Hirshfeld yüzey analizi ile yüzey haritaları olan d_{norm} , d_i , d_e , şekil indeksi ve eğrilik indeksi oluşturulmuş ve atomların birbiri ile olan % etkileşimleri 2-boyutlu parmak izi bölgesi tayin edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar; gelecek çalışmalar için bizlere yol gösterici olacağını düşünmekteyiz. Bu sonuçlar kullanılarak; geçiş elementleri içeren metal organik yapıların fiziksel özelliklerinin incelenmesinde yardımcı olacağını umut ediyoruz.

2. Materyal ve Metot

Bis[2-(metilamino)troponato]bakır(II) molekülünün kuramsal yapısını incelemek için üç boyutlu yaklaşık geometrisi GaussView [7] programında çizilerek Gaussian09 paket programında [8] giriş verisi olarak kullanılarak gaz fazında ve taban durumunda optimize edilmiştir. Tüm kuramsal hesaplamalarda yoğunluk fonksiyonel yöntemi ile Becke tipi 3-parametrelili Lee-Yang-Par modeli (B3LYP) ve 6-31++G(d,p) baz seti kullanılmıştır. İlk olarak taban durumunda çalışılan molekülün optimizasyonu yapılmıştır. Optimizasyon sonucunda elde edilen geometrik parametreler olan bağ uzunluğu, bağ açısı ve burulma açısının X-ışınları kırınımı deneyinden elde edilen parametreleri başarılı bir şekilde temsil ettiği bulunmuş ve seçilen yöntem ile baz setinin çalışılan molekül için oldukça başarılı olduğu öngörülmüştür. Optimizasyondan sonra öncü moleküler orbitaller olan HOMO ve LUMO enerjileri, global sertlik ve yumuşaklık parametreleri, lineer olmayan optik özellikleri (polarizebilite ve hiperpolarizebilite), net yükler (Mulliken ve doğal popülasyon yükleri), moleküler elektrostatik potansiyel haritası, Fukui fonksiyonları ile elektrofik ve nükleofilik bölgeleri belirlenmiştir ve bu başlıklar altında sonuçlar değerlendirilmiştir. Bunun yanı sıra Hirshfeld yüzey analizi ile elde edilen d_{norm} , d_i , d_e

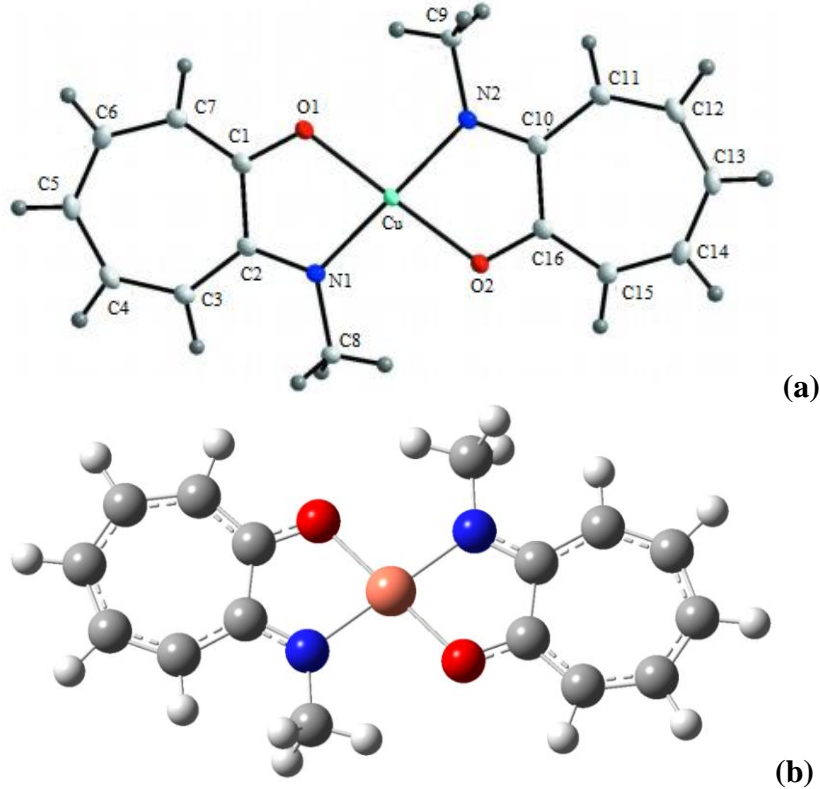
haritalarının görsel olarak gösterimi, atomların % etkileşimleri ve 2-boyutlu parmak izi tayini *Crystal Explorer 3.1* [9] programı kullanılarak elde edilmiştir.

3. Bulgular

3.1. Optimize Yapı

Şekil 1a'da görüldüğü üzere Bis[2-(metilamino)troponato]bakır(II) molekülünde $[Cu(TropNMe)_2]$ Cu(II) iyonu iki TropNMe ligandı ile kare düzlemsel bir geometriye sahiptir. Moleküle ait X-ışını kırınımı deneyinden elde edilen görünüm Şekil 1a' de verilmiştir [1]. Cu-O1 ve Cu-O2 bağ uzunluğu X-ışınları kırınımı deneyinde 1,9313 (2) Å ve 1,9386 (2) Å, kuramsal olarak ise sırasıyla 1,9501 Å ve 1,9502 Å olarak elde edilmiştir. Cu-N1 ve Cu-N2 bağ uzunlukları ise deneysel olarak 1,9276 (2) Å ve 1,9291 (2) Å, kuramsal olarak da 1,9538 Å ve 1,9539 Å değerlerinde bulunmuştur. O1-Cu-N1 ve O2-Cu-N2 açıları deneysel olarak 82,292 (4)° ve 82,090 (4)° olarak literatürde verilmişken, bu açılar kuramsal olarak ise 81,709° ve 81,7086° olarak hesaplanmıştır. Çalışılan moleküle ait bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri literatür ile uyum içindedir [10-12]. Bis[2-(metilamino)troponato]bakır(II) molekülüne ait optimize yapı görünümü Şekil 1b'de verilmiştir.

Tablo 1'de X-ışını kırınımı deneyinden ve YFK/B3LYP/6-31++G(d,p)'den elde edilen geometrik parametreler karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Beklendiği üzere deneysel ve kuramsal sonuçlarda gözlenen ufak farklılıklar kuramsal hesaplamaların yapıyı yalıtılmış, gaz fazındaki ortamda ve hiçbir etkileşimi dikkate almayan bir formda hesaplamasından kaynaklanmaktadır. Yoğunluk fonksiyonel kuramından elde edilen geometrik parametrelerin X-ışınları verilerini başarılı bir şekilde temsil etmesinden dolayı seçtiğimiz yöntem ve baz setinin çalışılan molekül için oldukça başarılı bir seçim olduğu öngörülmüştür.



Şekil 1. a) Bis[2-(metilamino)troponato]bakır(II) molekülüne ait X-ışını kırınımı deneyinden elde edilen [1] ve b) optimize yapı görünümü

Tablo 1. Çalışılan moleküle ait deneysel ve kuramsal geometrik parametre verileri

Bağ Uzunluğu (Å), Bağ açısı (°) ve Torsiyon açısı(°)	X-ışını Kırınımı Deneyi ^[1]	YFK/B3LYP/6-31++G(d,p)
Cu-O1	1,9313 (2)	1,9501
Cu-O2	1,9386 (2)	1,9502
Cu-N1	1,9276 (2)	1,9538
Cu-N2	1,9291 (2)	1,9539
C1-O1	1,2970 (18)	1,293
C2-N1	1,3210 (19)	1,3296
C10-N2	1,3196 (19)	1,3296
C16-O2	1,2958 (18)	1,293
N1-C8	1,4551 (18)	1,4541
N2-C9	1,4582 (18)	1,4541
O1-Cu-O2	179,23 (4)	179,98
N1-Cu-N2	175,77 (5)	179,9994
C1-O1-Cu	114,43 (9)	115,0025
C2-N1-Cu	115,20 (10)	115,1972
C10-N2-Cu	115,52 (10)	115,1975
C16-O2-Cu	114,48 (9)	115,0027
C2-N1-C8	120,21 (12)	121,1996
Cu-N2-C9	124,15 (10)	125,5152
N2-Cu-O1-C1	171,68 (10)	-179,9412
N1-Cu-O1-C1	-4,09 (10)	0,0593
N2-Cu-O2-C16	5,04 (10)	0,0179
N1-Cu-O2-C16	-179,20 (10)	-179,9827
C2-N1-Cu-O2	-175,85 (10)	179,9197

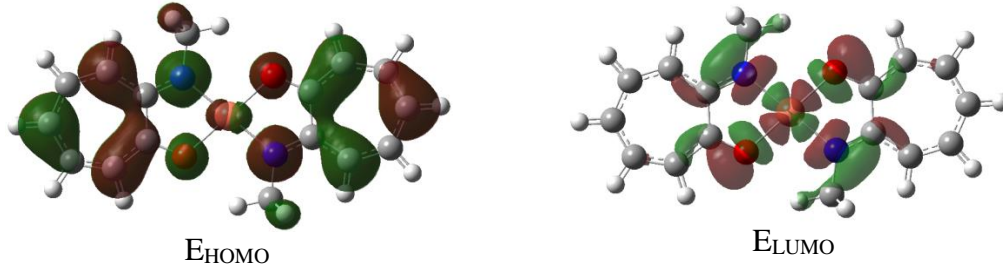
3.2. Global Kimyasal Aktivite: Öncü Moleküler Orbitaler ve Sertlik & Yumuşaklık Parametreleri

En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}) ve en düşük boş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}) öncü moleküler orbitaler olarak adlandırılmakta ve kimyasal reaksiyonlara katılan temel orbitaler olarak adlandırılmaktadır. HOMO enerjisi molekülün elektron verme, LUMO enerjisi ise molekülün elektron alma yeteneği olarak tanımlanır. Global kimyasal aktivite hesaplamalarında molekülün sertlikve yumuşaklık parametreleri HOMO ve LUMO orbital enerjileri ile hesaplanmaktadır [13]. Bu hesaplamalar optimize yapıyı gaz fazı ortamında gerçekleştirmektedir. Molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerji olan iyonizasyon enerjisi $I = -E_{\text{HOMO}}$ ve gaz fazında moleküle bir elektron eklendiğinde yükselen enerji miktarı olan elektron ilgisi ise $A = -E_{\text{LUMO}}$ olarak tanımlanır. Molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsü olan sertlik değeri ise $\eta = (I-A)/2$ ile verilir. Sertliğin tersi yumuşaklık parametresi ise $S = 1/2\eta$ ile temsil edilmektedir. Kimyasal sertliği yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır veya hiç gerçekleşmemektedir. Sertlik ve yumuşaklık parametrelerine ek olarak moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücünü ifade eden $\chi = (I+A)/2$ ise Mulliken elektronegatiflik parametresidir. Bunlara ek olarak elektrofilik indeks $w = \mu^2/2\eta$, kimyasal potansiyel $\mu = -(I+A)/2$ ve maksimum yük transfer parametresi ise $\Delta N_{\text{max}} = (I+A)/2(I-A)$ ile hesaplanmıştır.

Tablo 2. Çalışılan moleküle ait global kimyasal aktivite değerleri

YFK/B3LYP/6-31++G(d,p)	α	β
E_{HOMO} (eV)	-5,379	-5,307
E_{LUMO} (eV)	-1,766	-2,211
İyonizasyon enerjisi (I) (eV)	5,379	5,307
Elektron ilgisi (A) (eV)	1,766	2,211
Enerji aralığı (ΔE) (eV)	3,612	3,096
Elektronegatiflik (χ) (eV)	3,572	3,759
Kimyasal potansiyel (μ) (eV)	-3,572	-3,759
Kimyasal sertlik (η) (eV)	1,806	1,548
Kimyasal yumuşaklık (S) (eV) ⁻¹	0,276	0,322
Elektrofilik indeks (w) (eV)	3,532	4,563
Maksimum yük transfer parametresi ΔN_{max}	0,98	1,214

Çalışılan moleküle ait α spini için $E_{HOMO} = -5,379$ eV, $E_{LUMO} = -1,766$ eV ve $\Delta E = 3,612$ eV, β spini için bu değerler $E_{HOMO} = -5,307$ eV, $E_{LUMO} = -1,766$ eV ve $\Delta E = 3,096$ eV olarak bulunmuştur. Molekülün α spinine ait sertlik değeri 1,806 eV, yumuşaklık parametresi 0,276 eV iken β spinin ait sertlik ve yumuşaklık parametreleri sırasıyla 1,548 ve 0,322 eV olarak hesaplanmıştır.

**Şekil 2.** Çalışılan molekülün HOMO ve LUMO yüzey görüntüleri

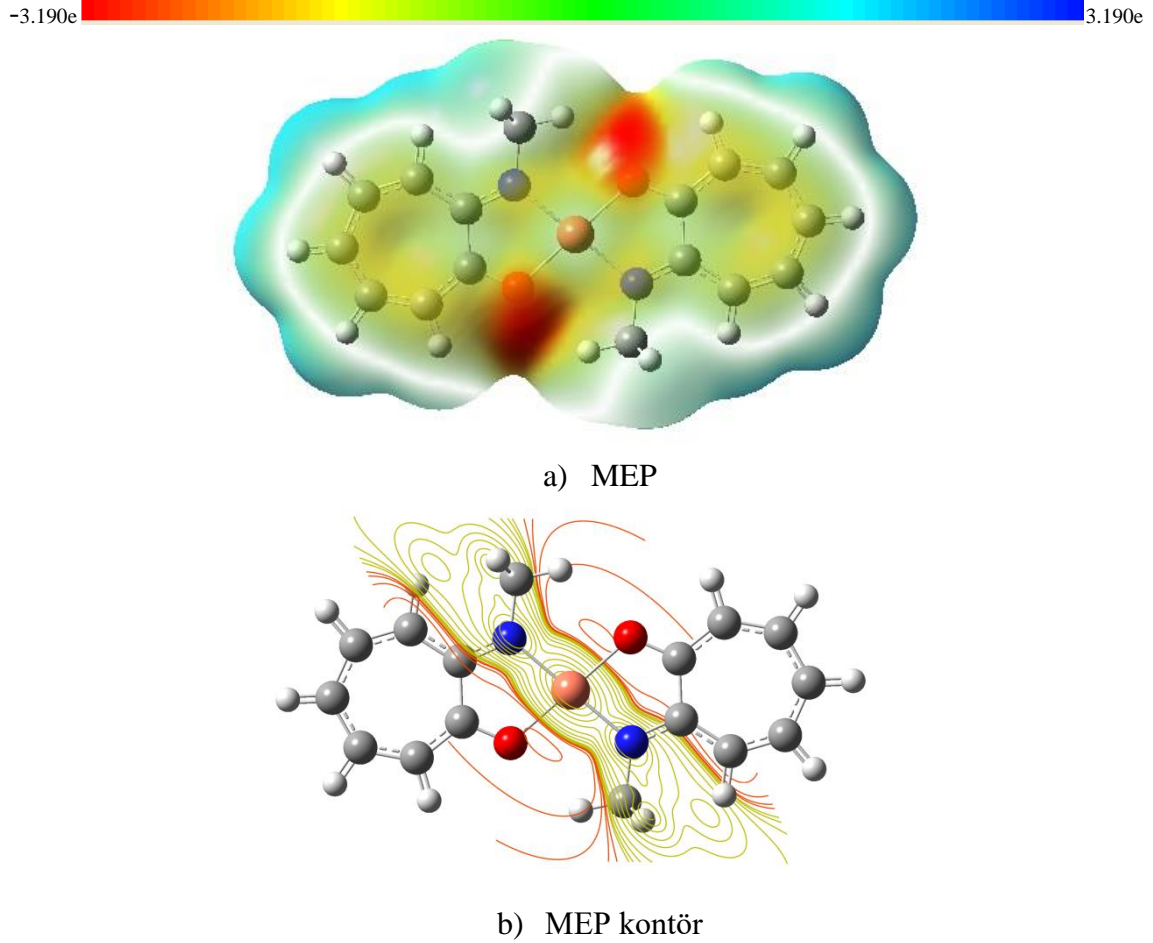
Diğer global kimyasal aktivite parametreleri Tablo 2’de ve HOMO ve LUMO yüzey görüntüleri Şekil 2’de verilmiştir. Bu verilere göre düşük enerji aralığı, düşük sertlik ve yüksek yumuşaklık parametresine sahip olması çalışılan molekülün yüksek kimyasal aktivite ve düşük kinetik stabilite ile kimyasal aktiviteye yatkın olduğunu göstermektedir. Toprak ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Cu(II) kompleksine ait α spini için enerji aralığı $\Delta E = 3,526$ eV, β spini için bu $\Delta E = 2,818$ eV olarak elde edilmiş ve incelenen optimize yapının daha kararlı olduğu öngörülmüştür [14]. Enerji aralığı 0,10691 eV olarak bulunan başka bir Cu(II) kompleksine göre ise Bis[2-(metilamino)troponato]bakır(II) optimize yapısının oldukça yüksek sertlik ve düşük yumuşaklığa sahip olduğu söylenebilir [15].

3.3. Lokal Kimyasal Aktivite: Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) elektrofilik ve nükleofilik dağanın belirlenmesinde, moleküler davranışlarının reaktifliği, yapı aktifliği ve hidrojen bağlarının açıklanmasında sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Elektrostatik potansiyel yüzeyinin farklı değerleri farklı renklerin atanmasıyla yorumlanır [16]. Potansiyel artışı kırmızı<turuncu< sarı< yeşil< mavi olarak tanımlanır. MEP haritasında nötral moleküle elektronca fakir bölge mavi ile kodlanırken elektronca zengin bölgeler ise kırmızı renkli gözükmektedir. En negatif bölgeler kırmızı ile kodlanmış olarak görülmektedir ve oksijen atomları üzerinde yerleşmiştir. Bu bölgeler hidrojen bağlarının oluşumunda aktif olan ve elektrofilik yatkınlığı fazla olan bölgeleri temsil etmektedir. En pozitif nükleofilik

doğanın baskın olduğu bölgeler ise metil ve hidrojen atomlarının yoğun olduğu bölgelerde yerleşmiş konumda bulunmaktadır. Azot atomlarının elektronegatifliği ise komşu Cu atomu ve hidrojen atomlarının varlığı ile perdelenerek sarıya kayma göstermiştir. MEP yüzeyi Şekil 3a'da MEP kontör yüzeyi ise Şekil 3b'de verilmiştir. MEP kontör yüzeyinde ise elektron yoğunluğunun iki boyutlu yüzey eğrileri şeklinde verilmiş gösterimi mevcuttur.

Yapıların kimyasal aktiviteye yatkın olması, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının varlığı yapıların elektrofilik doğasının daha baskın olduğunu öngörmektedir.



Şekil 3. Çalışılan moleküle ait MEP görünümü

3.4. Lokal Kimyasal Aktivite: Mulliken ve Doğal Populasyon Yükleri (MP & NP)

Mulliken populasyon analizi net yüklerin belirlenmesinde en eski ve en yaygın kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Bu method atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonu ile moleküler orbitallerin elde edilmesi ve dalga fonksiyonlarının atomlara dağılımında iki orbitalin çakıştığı durumlarda eşit dağılım ilkesine dayanmaktadır. Ancak bu eşit dağılım bir atomun daha elektronegatif olduğu durumlarda tam doğru sonuç vermez [17]. Bunu daha doğruya yakınsatmak için güçlü bazsetleri kullanmak elverişli bir durumdur. Bu sebeple Mulliken yükleri deneysel sonuçları nicel olarak tahmin etmek yerine nitel bir takım tahminler yapmak için kullanılmasının uygun olduğu öngörülmüştür. Doğal populasyon yük analizi de Mulliken'e benzer kuramsal bir hesaplama yöntemidir. Doğal bağ orbital analizi sonucunda net yüklerin bulunmasını sağlamaktadır. Her iki yöntemde elde edilen net yük değerleri birbiri ile oldukça iyi bir uyuma sahiptir. Tablo 3'de MP ve

NP net yüklerine ait değerler verilmiştir. Beklendiği üzere, MP verilerine göre en negatif yükler O1>O2>C12>C4>N2>C8>N1>C9>C14>C6>C5>C3>C13>C11>C7>C15 olarak bulunurken NP verilerine göre ise O2>O1>N2>N1>C9>C8>C15>C7>C3>C13>C11>C12>C6>C14 olarak elde edilmiştir. En pozitif yükler ise MPY ve NPY göre sırasıyla C10>C2>Cu>C1>C16 ve Cu>C16>C1>C2>C10 şeklinde bulunmuştur. Beklendiği üzere en negatif yükler O1, O2, N1 ve N2 atomları üzerinde, en pozitif yükler ise hidrojen atomları ve Cu atomunda yerleşmiştir.

Tablo 3. Çalışılan moleküle ait Mulliken (MP) ve doğal popülasyon (NP) net yükleri

Atom	MP	NP	Atom	MP	NP
C1	0,040976	0,41766	C12	-0,346540	-0,18803
C2	0,933429	0,18507	C13	-0,134657	-0,28154
C3	-0,145695	-0,29257	C14	-0,219609	-0,18044
C4	-0,302413	-0,18263	C15	-0,085207	-0,30977
C5	-0,149671	-0,28179	C16	0,060108	0,41783
C6	-0,203504	-0,18040	N1	-0,290442	-0,59607
C7	-0,013639	-0,30971	N2	-0,299580	-0,59630
C8	-0,294051	-0,47289	O1	-0,483926	-0,68617
C9	-0,279901	-0,47291	O2	-0,482930	-0,68620
C10	0,992258	0,17916	Cu	0,167587	1,01776
C11	-0,119895	-0,28085			

3.5. Lokal Kimyasal Aktivite: Fukui Fonksiyon (FF) Analizi

Fukui fonksiyon analizinde nötr, anyonik ve katyonik durum için NPY yükleri hesaplanmaktadır. Hesaplanan net yüklerden aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak her bir durum için her atoma ait fonksiyonlar hesaplanır. Bu analizin amacı nötr, anyonik ve katyonik durum için çalışılan moleküle ait atomların net yüklerinin bulunması ve yapının elektrofilik ve nükleofilik bölgelerin tespitidir. Fukui fonksiyon değerleri ($f_k^+(r)$, $f_k^-(r)$, $f_k^0(r)$) fonksiyonları ile belirlenir. $f_k^+(r)$ nükleofilik atağa, $f_k^-(r)$ elektrofilik atağa ve $f_k^0(r)$ serbest radikal atağa yatkınlığı belirleyen parametrelerdir. Aşağıdaki bu fonksiyonlara ait eşitlikler verilmiştir.

$$f_k^+(r) = q_k(r)(N + 1) - q_k(r)(N) \quad (1)$$

$$f_k^-(r) = q_k(r)(N) - q_k(r)(N - 1) \quad (2)$$

$$f_k^0(r) = \frac{1}{2} [q_k(r)(N + 1) - q_k(r)(N - 1)] \quad (3)$$

Yukarıdaki eşitlikte, q_k atomik yükleri, (N) nötr, ($N+1$) anyonik, ($N-1$) ise katyonik kimyasal bölgeye ait k 'inci atomik yükleri temsil etmektedir. Hesaplamalar yapılırken anyonik, katyonik ve nötr durum için doğal bağ analizi yardımıyla her atoma ait yükler Gaussian09 paket programında oluşan OUT dosyasında elde edilerek, bu yükler üzerinden 1 ve 2 numaralı eşitlikler kullanılarak her bir atoma ait fonksiyonlar elde edilir. Yapıya ait atomların elektrofilik ve nükleofilik doğasını belirleyen parametre ise $\Delta f_k(r)$ 'dir. Nükleofilik ve elektrofilik FF farkı $\Delta f_k(r) = [f_k^+(r) - f_k^-(r)]$ ile belirlenir [18]. Eğer $\Delta f_k(r) > 0$ ise nükleofilik yatkınlık, $\Delta f_k(r) < 0$ ise elektrofilik yatkınlık baskındır. Çalışılan moleküle ait $\Delta f_k(r) < 0$, elektrofilik baskın bölgeler C1, C2, C4, C5, C6, C8, C9, C10, C11, C13, C14, C16, N1, N2, O1, O2 atomları üzerinde, $\Delta f_k(r) > 0$, nükleofilik baskın bölgeler ise C3, C7, C12, C15 ve Cu atomları üzerinde yoğunlaşmıştır

(Tablo 4). FF sonuçlarına göre bis[2-(metilamino)troponato]bakır(II) molekülünde elektrofilik doğa, nükleofilik ve nötr doğaya karşı daha baskın olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar diğer lokal kimyasal aktivite parametrelerini destekler yönde bulunmuştur.

Tablo 4. NPA net yükünden elde edilmiş Fukui fonksiyon analiz değerleri

Atom	q_k^0	q_k^+	q_k^-	f_k^-	f_k^+
C1	0,41766	0,39397	0,41900	-0,00134	-0,02369
C2	0,18507	0,19557	0,15979	0,02528	0,0105
C3	-0,29257	-0,26564	-0,31728	0,02471	0,02693
C4	-0,18263	-0,15733	-0,21017	0,02754	0,0253
C5	-0,28179	-0,22969	-0,33616	0,05437	0,0521
C6	-0,18040	-0,16112	-0,20307	0,02267	0,01928
C7	-0,30971	-0,26979	-0,34681	0,0371	0,03992
C8	-0,47289	-0,47881	-0,46889	-0,004	-0,00592
C9	-0,47291	-0,47883	-0,46889	-0,00402	-0,00592
C10	0,17916	0,18956	0,15979	0,01937	0,0104
C11	-0,28085	-0,25369	-0,31728	0,03643	0,02716
C12	-0,18803	-0,16281	-0,21017	0,02214	0,02522
C13	-0,28154	-0,22943	-0,33617	0,05463	0,05211
C14	-0,18044	-0,16117	-0,20306	0,02262	0,01927
C15	-0,30977	-0,26987	-0,34681	0,03704	0,0399
C16	0,41783	0,39413	0,41901	-0,00118	-0,0237
N1	-0,59607	-0,52876	-0,56201	0,26594	0,06754
N2	-0,59630	-0,6636	-0,56201	-0,03429	-0,0673
O1	-0,68617	-0,78118	-0,68149	-0,00468	-0,09501
O2	-0,68620	-0,78121	-0,68148	-0,00472	-0,09501
Cu	1,01776	1,08804	0,94787	0,06989	0,07028

3.6. İkinci Dereceden Çizgisel Olmayan Optik Özellikler (NLO)

Son yıllarda, NLO materyaller birçok bilim alanında yaygın kullanımlarından dolayı oldukça ilgi çekici olmuştur. İyi NLO özellik gösteren organik, inorganik ve organometalik materyaller optik iletişimde, sinyal işlemede, optik hesaplamada, sensörlerde, optik bağlantı materyallerinin tasarımında ve diğer birçok fotonik teknolojide etkili bir şekilde kullanılmaktadır [19]. Yalıtılmış bir molekül üzerine dışarıdan bir elektrik alan uygulandığında molekülün dipol momentini yeniden şekillenir. Bunun sonucunda toplam dipol moment ifadesinde kalıcı dipol moment dışında birinci ve ikinci mertebeden katkılar ortaya çıkar. Uygulanan elektrik alan zayıfsa doğrusal optik özellikleri temsil eden, moleküler kutuplanabilirlik, α , dikkate alınırken daha şiddetli elektrik alan uygulanması durumunda doğrusal olmayan optik özellikleri temsil eden birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik, β , önemli hale gelir. Bir molekülün doğrusal olmayan optik özelliklerini Gaussian09 paket programı kullanarak hesaplamak için optimize molekül üzerinden enerji hesabı yapılır ve anahtar kelime kısmına POLAR=ENONLY ifadesi yazılarak hesaplama başlatılır. Daha sonra çıkış dosyasından moleküler kutuplanabilirliğin ortalama değeri, Kartezyen koordinatlar kullanılarak,

$$\alpha = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad (4)$$

birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik ise

$$\beta_{\text{tot}} = \left[(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2 \right]^{1/2} \quad (5)$$

şeklinde hesaplanır. Moleküllerin HOMO-LUMO enerji aralığı ve doğrusal olmayan optik özellikleri arasında sıkı bir ilişki vardır [20]. Bu enerji aralığı daraldıkça uygulanan elektrik alan yardımı ile HOMO' dan LUMO' ya elektron göçünün daha kolay olacağı söylenebilir. Elektron dağılımının kolay değişebilmesi kutuplanmayı artırır ve böylece β değeri de artar. Ayrıca molekülün uçlarına alıcı-verici grupların bağlanması da yük asimetrisini etkiler ve β değeri artar. Bunların dışında π bağındaki elektronların kutuplanabilirliğine bağlı olan β değeri, konjuge π bağları artırılarak molekül uzatıldığında da artacaktır. Bis[2-(metilamino)troponato]bakır(II) molekülünün moleküler kutuplanabilirlik ve birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değerleri YFK/B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde hesaplanmıştır. Hesaplanan moleküler kutuplanabilirlik α , ve birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik β , değerleri atomik birimden (a.u.) elektrostatik birime (e.s.u.) çevrilerek sırasıyla 42.7378 \AA^3 , 14.8222×10^{-33} esu olarak elde edilmiştir. Prototipik bir NLO materyali olan üre ile karşılaştırıldığında elde edilen β değerinin, oldukça düşük olduğu elde edilmiştir [21,22].

3.7. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi

Moleküller arasındaki etkileşimlerinin anlaşılmasında sıklıkla kullanılan bir yöntem olan doğal bağ orbital analizi (NBO) GaussianO9 program paketi içinde mevcut olan program kullanılarak hesaplanmaktadır. Bu analiz ile farklı bağlardaki σ ve π bağları için ayrı ayrı bağ elektron bulunma yüzdeleri ile her atomun üzerindeki elektronların s, p ve d orbitallerinde bulunma yüzdelerindeki değişimler elde edilmektedir. Bu yöntem ile atomlar üzerinde bağ yapmak üzere oluşan hibritleşmeler de elde edilmektedir. Bunların yanı sıra NBO analizi ile orbitallerin stabilizasyon enerjileri $E^{(2)}$, orbitaller arasındaki etkileşim enerjileri ve geçiş durumları incelenmektedir. Bilindiği üzere π bağları tabiatları gereği C, O ve N atomlarının p atomik orbitallerinden oluşması gerekir. C atomunda oluşan melezleşmede σ bağında s orbitalinin katkı miktarının π orbitalleri lehine azaldığı görülmüştür [23, 24]. O atomlarında ise bu değişim C atomlarına göre çok daha az olmuştur. Bu değişimler π bağları için tahmin edileceği gibi nerdeyse yok gibidir. Bu verilere ait analiz sonuçları Tablo 5'de verilmiştir. Optimize bis[2-(metilamino)troponato]bakır(II) molekülüne ait NBO analizi sonucunda toplam Lewis orbital 96.736%, Lewis olmayan orbital 3.264%, çekirdek orbital 99.968%, valans Lewis orbital 95.092%, valans Lewis olmayan orbital 3.086% ve Rydberg Lewis olmayan orbital ise 0.178% olarak hesaplanmıştır.

Moleküller arası hiperkonjugatif etkileşimler bağ ve antibağ orbitalleri arasında orbitallerin örtüşmesiyle moleküler sistemin kararlılığına sebep olarak moleküller arası yük transferine izin verir. Bu etkileşimler bağ karakterini zayıflatarak, antibağ orbitallerinde alaktron yoğunluğunun artışına yol açar. Bu bağlar incelenen molekülde geçiş durumları ve enerji değerleri ile birlikte $\pi(\text{C16-C15}) \rightarrow \pi^*(\text{C10-C11})$ 6.51 kcal/mol, $\pi(\text{C10-C11}) \rightarrow \pi^*(\text{C12-C13})$ 11.98 kcal/mol, $\pi(\text{C12-C13}) \rightarrow \pi^*(\text{C10-C11})$ 8.70 kcal/mol ve $\pi(\text{C1-C7}) \rightarrow \pi^*(\text{C5-C6})$ 13.40 kcal/mol olarak gözlenmiştir. En güçlü etkileşimler $\pi(\text{C16-C15}) \rightarrow n^*(\text{C14})$, $\pi(\text{C12-C13}) \rightarrow n^*(\text{C14})$, $n^*(\text{C13}) \rightarrow \pi^*(\text{C16-C15})$, $n^*(\text{C13}) \rightarrow \pi^*(\text{C12-C13})$, $n^*(\text{N2}) \rightarrow \pi^*(\text{C10-C11})$, $n^*(\text{O2}) \rightarrow \pi^*(\text{C16-C15})$, $n^*(\text{N1}) \rightarrow n^*(\text{C2})$, $n^*(\text{O1}) \rightarrow \pi^*(\text{C1-C7})$ ile sırasıyla 33.05, 30.99, 28.19, 24.01, 38.42, 29.78, 122.97 ve 29.78 kcal/mol olan kararlılık enerji verileri ile gözlenmiştir. Tablo 5'de diğer donör ve akseptöre ait doluluk değerleri ve enerji değerleri verilmiştir.

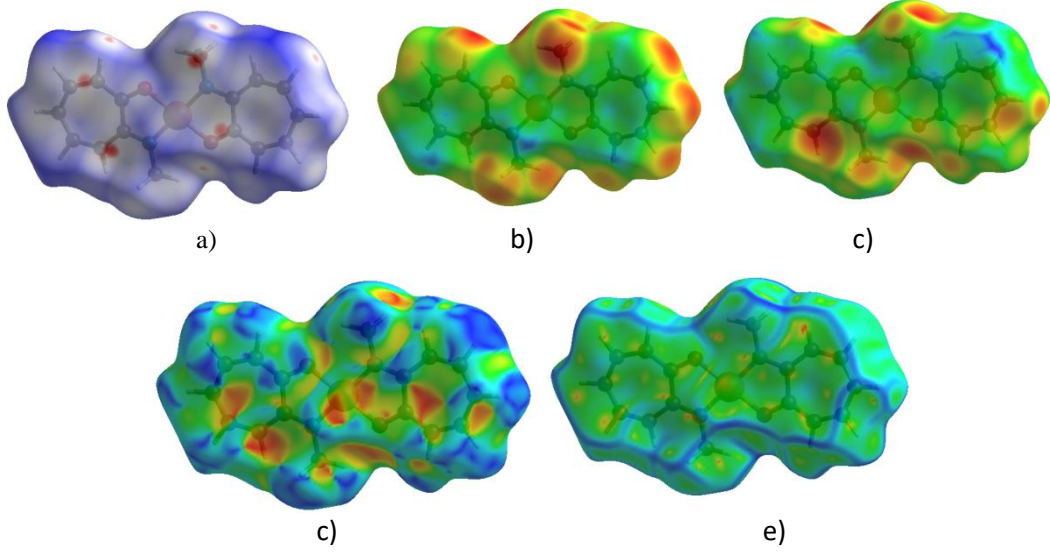
Tablo 5. Çalışılan moleküle ait NBO analiz değerleri

<i>Donör(i)</i> (doluluk)	<i>Tip</i>	<i>ED_A,%</i> <i>ED_B,%</i>	<i>Akseptör(j)</i> (doluluk)	<i>Tip</i>	<i>ED_A,%</i> <i>ED_B,%</i>	<i>E^{(2)a}</i> (kcal/mol)	<i>E_j-E_i^b</i> (a.u.)	<i>F(ij)^c</i> (a.u.)
BDC16-C15 (0.78386)	π	41.58 58.42	LP*C14 (0.47048)	n^*	51.09 48.91	33.05	0.14	0.099
BDC16-C15 (0.78386)	π	41.58 58.42	BD*C10-C11 (0.22629)	π^*	56.74 43.26	6.51	0.27	0.053
BDC10-C11 (0.75932)	π	43.26 56.74	BD* C12-C13 (0.19381)	π^*	54.12 45.88	11.98	0.32	0.081
BD C11-H11 (0.98697)	σ	61.98 38.02	BD*C16-C10 (0.03221)	σ^*	51.09 48.91	2.78	0.96	0.066
BD C12-H12 (0.98811)	σ	61.86 38.14	BD*C10-C11 (0.01669)	σ^*	48.89 51.11	3.23	1.05	0.074
BD C12-C13 (0.80057)	π	45.88 54.12	LP*C14 (0.47048)	n^*	-	30.99	0.14	0.096
BD C12-C13 (0.80057)	π	45.88 54.12	BD*C10-C11 (0.22629)	π^*	56.74 43.26	8.70	0.27	0.062
BD C9-H9a (0.99461)	σ	62.78 37.22	BD*C10-N2 (0.00972)	σ^*	59.33 40.67	1.85	1.05	0.056
CR C2 (0.99952)	-	-	BD*C9-N2 (0.00632)	σ^*	61.24 38.76	0.59	10.47	0.099
CR O2 (1.97217)	-	-	RY*C16 (0.03175)	-	-	1.86	19.92	0.244
CR N2 (0.99969)	-	-	BD*C10-C11 (0.01669)	σ^*	48.89 51.11	0.43	14.40	0.101
LP* C13 (0.47048)	n^*	-	BD*C16-C15 (0.16790)	π^*	58.42 41.58	28.19	0.14	0.098
LP* C13 (0.47048)	n^*	-	BD*C12-C13 (0.19381)	π^*	54.12 45.88	24.01	0.19	0.104
LP N2 (0.73378)	n	-	BD*C10-C11 (0.22629)	π^*	56.74 43.26	38.42	0.23	0.121
LP O2 (0.97420)	n	-	BD*C16-C10 (0.03221)	σ^*	51.09 48.91	4.65	0.97	0.085
LP O2 (0.97420)	n	-	BD*C16-C15 (0.16790)	π^*	58.42 41.58	29.78	0.30	0.119
BD*C10-C11 (0.22629)	n^*	56.74 43.26	BD* C12-C13 (0.19381)	π^*	54.12 45.88	21.25	0.05	0.065
BD C1-C7 (0.78387)	π	41.58 58.42	LP*C2 (0.45718)	n^*	-	17.11	0.14	0.070
BD C1-C7 (0.78387)	π	41.58 58.42	BD*C5-C6 (0.16132)	π^*	46.13 53.87	13.40	0.28	0.080
BDC3-C4 (0.85386)	π	54 46	LP* C2 (0.45718)	n^*	-	23.27	0.15	0.089
LP*C2 (0.45718)	n^*	-	BD*C1-C7 (0.16789)	π^*	58.42 41.58	24.73	0.14	0.093
LP N1 (0.73378)	n	-	LP*C2 (0.45718)	n^*	-	122.97	0.09	0.149
LP O1 (0.82916)	n	-	BD*C1-C7 (0.16789)	π^*	58.42 41.58	29.78	0.30	0.119
LP O1 (0.93101)	n	-	LP*Cu (0.15938)	n^*	-	18.19	0.57	0.135
CR N1 (0.99969)	-	-	LP*Cu (0.15938)	n^*	-	1.68	14.42	0.202
BDC2-N1 (0.99285)	σ	40.67 59.33	LP*Cu (0.15938)	n^*	-	2.08	1.11	0.062
BDC1-O1 (0.99606)	σ	34.67 65.33	LP*Cu (0.15938)	n^*	-	2.25	1.23	0.068
CR Cu (0.99945)	-	-	BD*C16-O2 (0.00707)	σ^*	65.33 34.67	0.28	6.41	0.054

3.8. Hirshfeld Yüzev Analizi

Hirshfeld yüzev analizi moleküller arası etkileşimleri inceleyen bir yöntemdir. Hirshfeld yüzevleri Van der Waals mesafelerini görselleştirmek için ve moleküller arası etkileşim noktalarını belirlemek için kullanılır. Bunun yanı sıra molekülde bulunan atomların

birbirleri ile olan etkileşimlerin yüzdesini belirleyen 2-boyutlu parmak izi tayini de Hirshfeld yüzey analizi ile yapılmaktadır [25]. Hirshfeld yüzey haritaları d_{norm} , d_i , d_e , şekil indeksi ve eğrilik indeksi haritalarını içerir. En temel yüzey haritası d_{norm} fonksiyonu ile görselleştirilmektedir. d_i , Hirshfeld yüzeyinden yüzey içindeki en yakın atoma olan uzaklığı temsil ederken d_e bu yüzeyden yüzeyin dışındaki en yakın atoma olan mesafeyi temsil etmektedir. Yüzey üzerinde görselleştirilen renk kodları kırmızı, mavi ve beyazdır. Kırmızı renkli bölgeler Van der Waals yarıçapı toplamından daha kısa olan temas bölgelerini göstermektedir ve negatif d_{norm} değerine sahiptir. Mavi renkli bölgelerde ise moleküller arası mesafe Van der Waals yarıçapları toplamından daha uzundur.

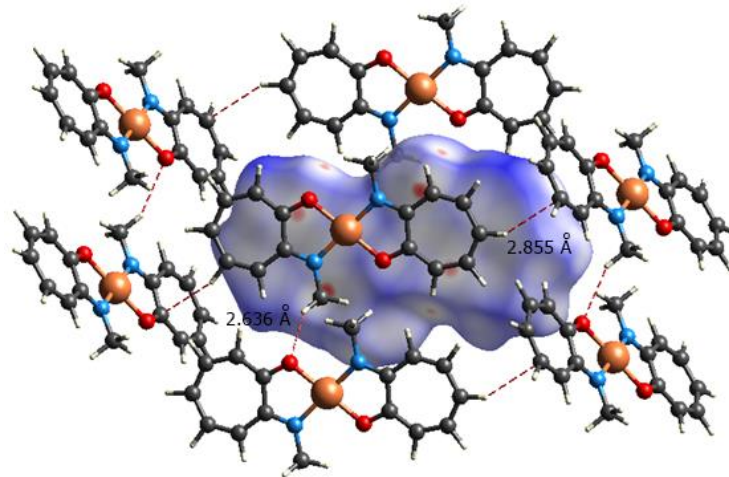


Şekil 4. Hirshfeld yüzeyine ait a) d_{norm} , b) d_i , c) d_e , d) şekil indeksi ve e) eğrilik indeksi haritası

Beyaz bölgelerde moleküller arası mesafeler Van der Waals yarıçapları toplamına eşittir ve d_{norm} sifıra eşittir. d_{norm} eşitliği aşağıda verilmiş olup,

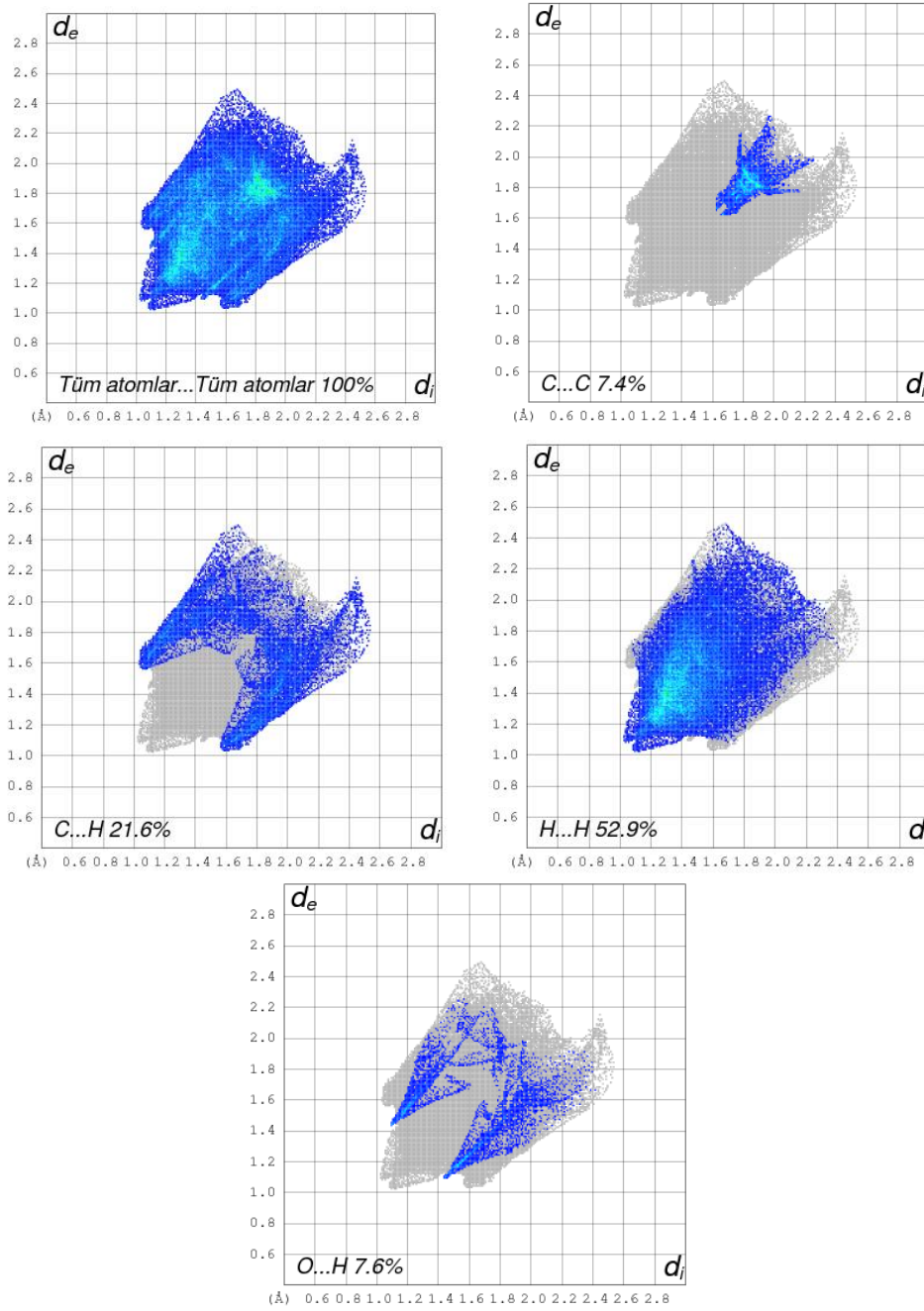
$$d_{norm} = \frac{d_i - d_i^{rdw}}{d_i^{rdw}} + \frac{d_e - d_e^{rdw}}{d_e^{rdw}} \quad (6)$$

moleküller arası hidrojen bağları için özel önem taşıyan bölgelerin belirlenmesini sağlar.



Şekil 5. d_{norm} Hirshfeld yüzeyi üzerinde hidrojen bağları görünümü

d_{norm} , d_i , d_e , yüzey indeksi ve eğrilik indeksine ait haritalar Şekil 4’de verilmiştir. d_{norm} , d_i ve d_e yüzeylerine ait indisler sırasıyla -0,1020 ile 1,1893, 1,0351 ile 2,5562 ve 1,0364 ile 2,5089 aralığında elde edilmiştir. Şekil indeksi ve eğrilik indeksi ise sırasıyla -1 ile 1 ve -4 ile 4 aralığında gözlenmiştir (Şekil 4). Şekil indeksi ise moleküller arasında düzlemsel olarak meydana gelen $\pi \dots \pi$ etkileşmelerini betimler. Bu etkileşimler, Hirshfeld yüzeyinin şekil indeksinde kırmızı ve mavi renkli birbirine bitişik üçgenler ile temsil edilir. Hirshfeld d_{norm} yüzeyi üzerinde hidrojen bağları ise Şekil 5’de gösterilmiştir. Kırmızı ile gösterilen bölgeler hidrojen bağlarının varlığını açık bir şekilde kanıtlamıştır. 2-boyutlu parmak izine ait gösterim ise Şekil 6’da verilmiştir. Toplam Hirshfeld yüzeyine ait en büyük katkılar C...H/H...C (21,6%) ve H...H/H...H (52,9%) etkileşimlerine aittir. Diğer katkılar ise C...C/C...C (7,4%), N...H/H...N (2,8%), O...H/H...O (7,6%) ve Cu...O/O...Cu (2,4%) arasında gözlenmiştir.



Şekil 6. Çalışılan moleküle ait 2-boyutlu parmak izi gösterimi

4. Sonuç ve Yorum

Bis[2-(metilamino)troponato]bakır(II) molekülün lokal ve global kimyasal aktivite parametreleri kuramsal olarak YFK/B3LYP/6-31++G(d,p) yöntemi ile incelenmiştir. Optimizasyon sonucunda elde edilen geometrik parametreler literatürde bulunan X-ışını kırınımı deneyi sonucunda elde edilen verilerle karşılaştırıldığında oldukça başarılı bir seçim olduğu bulunmuştur. Global kimyasal aktivite parametreleri öncü moleküler orbital olan HOMO ve LUMO enerjilerinin hesaplanması sonucunda elde edilmiştir. Moleküle ait α ve β spinlerine ait düşük sertlik ve yüksek yumuşaklık parametreleri (α için sertlik ve yumuşaklık paramereleri sırasıyla 1,806 eV, 0,276 (eV)⁻¹; β için ise sırasıyla 1,548 eV, 0,322 (eV)⁻¹) yapının yüksek kimyasal aktivite ve düşük kinetik stabilite ile kimyasal aktiviteye yatkın olduğunu göstermiştir. Fukui analizi sonucunda elektrofilik baskın bölgeler C1, C2, C4, C5, C6, C8, C9, C10, C11, C13, C14, C16, N1, N2, O1, O2 atomları üzerinde, nükleofilik baskın bölgeler ise C3, C7, C12, C15 ve Cu atomları üzerinde yoğunlaşmıştır. MEP haritasında en negatif bölgeler oksijen atomları üzerinde kırmızı ile kodlanmıştır ve bu bölgeler hidrojen bağlarının oluşumunda aktif olan ve elektrofilik yatkınlığı fazla olan bölgeleri temsil etmektedir. Nükleofilik doğanın baskın olduğu bölgeler ise metil ve hidrojen atomlarının yoğun olduğu bölgelerde yerleşmiş konumda bulunmaktadır. MEP, net yükler ve Fukui fonksiyon analizi sonuçları birbirini desteklediği öngörülmüştür. Yapılan lineer olmayan optik özellik analizi ile moleküler kutuplanabilirlik ve birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değerleri sırasıyla 42,7378 Å³, 14,8222 × 10⁻³³ esu olarak elde edilmiştir. Elde edilen β değeri, molekülün optik bir materyal olmaya iyi bir aday olduğunu göstermemektedir. Doğal bağ orbital analizi ile kararlılık enerjisi, bağlardaki σ ve π bağları için ayrı ayrı bağ elektron bulunma yüzdeleri ve orbitallerin geçiş durumları incelenmiştir. Hirshfeld yüzey analizi sonucunda Hirshfeld yüzey haritaları oluşturulmuştur ve 2-boyutlu parmak izi bölgesi tayini sonucunda atomlar arasındaki en büyük etkileşimler C...H/H...C (21,6%) ve H...H/H...H (52,9%) olarak bulunmuştur. Hirshfeld yüzey haritaları ile moleküler yapının paket yapısı ve moleküler etkileşimleri elde edilerek görsel hale getirilmiştir.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyanı

Serap UZUN: Araştırma, Orijinal Taslak Yazımı.

Zeynep DEMİRCİOĞLU: Araştırma, Doğrulama, İnceleme ve Düzenleme.

Destek ve Teşekkür Beyanı

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir destek ve teşekkür beyanımız bulunmadığını bildiririz.

Çatışma Beyanı

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir çatışma beyanımız bulunmadığını bildiririz.

Etik Kurul Onayı ve/veya Aydınlatılmış Onam Bilgileri

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir etik kurul onayı ve/veya aydınlatılmış onam bilgileri beyanımız bulunmadığını bildiririz.

Kaynakça

- [1] G. Steyl, T.J. Muller and A. Roodt, "Bis[2-(methylamino)troponato]copper(II)," *Acta Cryst.*, E66, m1508, 2010.
- [2] Y.-C. Liang, M.-C., Hong, R. Cao, and Q. Shi, "Bis(pyridine-2,4-dicarboxylato)copper(II) dihydrate," *Acta Cryst.* E57, m380–m381, 2001.
- [3] Z. A. Starikova and E. A. Shugam, "Crystal chemical data for inner complexes of β -diketones," *Zh. Strukt. Khim.*, 10, 290–293, 1969.
- [4] M. P. Byrn, C. J. Curtis, Y.Hsiou, S.I. Khan, P.A. Sawin, S.K. Tendick, A. Terzis, C.E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.*, "Porphyrin sponges: Conservation of host structure in over 200 porphyrin-based lattice clathrates," 115, 9480–9497, 1993.

- [5] K. H. Park and W.J. Marshall, "Routes to N,N'-unsymmetrically substituted 1,3-diketimines," *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 9330–9331, 2005.
- [6] I. A. Baidina, P. A. Stabnikov, A. D. Vasil'ev, S. A. Gromilov, and I. K. Igumenov, "Crystal and molecular structure of copper(II)*trans*-bis-(2-(methylimino)-4-pentanonate)," *Zh. Strukt. Khim.*, 45, 671-677, 2004.
- [7] GaussView, Version 5, R. Dennington, T. Keith and J. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.
- [8] M.J. Frisch, G.W. Trucks, 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, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox, Gaussian 09W, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [9] D. J. G. S. K. Wolff, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka, and M. A. Spackman, *CrystalExplorer*, 2012, Version3.1.
- [10] B.-Y. Zhang, Q. Yang, and J.-J. Nie, " Bis(pyrimidine-2-carboxylato- κ^2N,O)copper(II)," *Acta Cryst.* E64, m7, 2008.
- [11] T. N. Hill and G. Steyl, " Dicarbonyl[2-hydroxy-3,5,7-tris(morpholinomethyl)cyclohepta-2,4,6-trienonato(1-)- κ^2O^1,O^2]rhodium(I)," *Acta Cryst.*, E64, m1580–m1581, 2008.
- [12] O. Kristiansson, "Bis(pyrazine-2-carboxamide)bis(trifluoromethanesulfonato)copper(II) monohydrate," *Acta Cryst.*, E58, m130–m132, 2002.
- [13] K. Bahgat and S. Fraihat, "Normal coordinate analysis, molecular structure, vibrational, electronic spectra and NMR investigation of 4-amino-3-phenyl-1*H*-1,2,4-triazole-5(4*H*)-thione by *ab initio* HF and DFT method," *Spectrochim. Acta A*, 135, 1145-1155, 2015.
- [14] Ş. Toprak, H. Tanak, M. Macit, N. Dege, and M. Orbay, "Experimental and theoretical studies of bis[(E)-1-((3-chloro-4-methylphenylimino)methyl)naphthalen-2-olate-N,O]copper(II)," *J. Mol. Struct.*, 1174, 184-191, 2018.
- [15] Ch. Himasekar, S. Mustafa, and M. S. Babu, "Synthesis, characterization of mixed Cu(II) Pyridyl Tetrazoles and 1,10-Phenanthroline complexes - DFT and biological activity," *Open Chemistry Journal*, 6, 1-7, 2019.
- [16] R. S. Mulliken, "Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I," *J. Chem. Phys.*, 23(10), 1833-1840, 1955.
- [17] R.S.J Mulliken, "Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions", *Chem. Phys.*, 23, 1833-1840, 1955.
- [18] W. Yang and R. G. Parr, "Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 82, 6723-6726, 1985.
- [19] H. S. Nalwa and S. Miyata, *Non-linear Optics of Organic Molecules and Polymers*. CRC Press, Boca Raton, FL, 611, 1997.
- [20] A. Hinchliffe and M. H. J. Soscun, " Ab initio studies of the dipole polarizabilities of conjugated molecules. Part 2. Monocyclic azines," *J. Mol. Struct.*, 110 (2), 109-120, 1994.
- [21] S. Eskikanbur, K. Sayin, M. Kose, H. Zengin, V. McKee, and M. Kurtoglu, "Synthesis of two new azo-azomethines; spectral characterization, crystal structures, computational and fluorescence studies," *J. Mol. Struct.* 1094, 183-194, 2015.
- [22] Z. Demircioğlu, C. C. Ersanlı, G. Kaya Kantar, and S. Şaşmaz, " Spectroscopic, Hirshfeld surface, X-ray diffraction methodologies and local & global chemical activity calculations of 5-(2-methoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenoxy)pyrazine-2,3-dicarbonitrile", *J. Mol. Struct.*, 1181, 25-37, 2019.
- [23] A. E. Reed and F. Weinhold, "Natural bond orbital analysis of near-Hartree-Fock water dimer," *J. Chem. Phys.*, 78, 4066-4073, 1983.
- [24] A. E. Reed and F. Weinhold, "Natural localized molecular orbitals," *J. Chem. Phys.*, 83, 1736-1740, 1985.
- [25] T. Samanta, L. Dey, J. Dinda, S.K. Chattopadhyay, and S.K. Seth, "Structural characterization and Hirshfeld surface analysis of a Co^{II} complex with imidazo[1,2-a]pyridine," *J. Mol. Struct.*, 1068, 58-70, 2014.