

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

**PIKRAT İÇEREN BAZI BİLEŞİKLERİN YAPISAL,
SPEKTROSKOPİK, ELEKTRONİK VE DOĞRUSAL OLMAYAN
OPTİK ÖZELLİKLERİNİN DFT YÖNTEMİ İLE ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Çağla AKALIN

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yusuf ATALAY

Şubat 2021

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİK RAT İÇEREN BAZI BİLEŞİKLERİN YAPISAL,
SPEKTROSKOPİK, ELEKTRONİK VE DOĞRUSAL OLMAYAN
OPTİK ÖZELLİKLERİNİN DFT YÖNTEMİ İLE ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

Çağla AKALIN

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 10/ 02 /2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı

Üye

Üye

Üye

Üye

BEYAN

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

Çağla AKALIN

16.06.2020

TEŞEKKÜR

Doktora ve yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandđđm, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araŐtırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aŐamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danıŐman hocam Prof. Dr. Yusuf ATALAY'a teŐekkürlerimi sunarım.

ÇalıŐmalarım boyunca desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Erdođan TARCAN, Prof. Dr. Seda GNEŐDOđDU SAđDIN, Prof. Dr. Mustafa İMAMOğLU, Prof. Dr. Davut AVCI, Doç. Dr. Adil BAŞOğLU, Doç. Dr. Ömer TAMER hocalarıma ve çalışma arkadaŐım Sümeyye BYKKAZAZ'a teŐekkürlerimi sunarım. Bu çalıŐmam boyunca manevi olarak desteğini esirgemeyen aileme, yakın arkadaŐlarıma ve çok sevgili eŐime de teŐekkürü borç bilirim.

Tezimi, eđitim hayatım boyunca benden desteđini maddi ve manevi desteđini esirgemeyen, annem ve babama ithaf ediyorum.

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Hartree	: Hartree birimi (27.192 eV)
\vec{B}_0	: Dış manyetik alan vektörü
$\vec{\mu}$: Manyetik moment vektörü
\vec{H}	: Hamiltoniyen operatörü
\vec{I}	: Açısal momentum
μ	: Etkin kütle
$c_{\mu i}$: Moleküler orbital açılım katsayısı
e	: Elektron yükü ($1e=1.6 \times 10^{-19}$ C)
h	: Planck sabiti (6.626×10^{-34} J.s)
\hbar	: h Planck sabitinin 2π ' ye bölümü
H_0	: Manyetik alan şiddeti
I	: Çekirdek spini
t	: Kıvrılma
γ	: Jiromanyetik oran, Düzlem dışı açı bükülmesi
δ	: Açı bükülme titreşimi
ΔE	: Enerji farkı
δ_s	: Makaslama
ζ	: Relative spin polarizasyonu
λ	: Dalga boyu
ρ_r	: Sallanma
σ	: Perdeleme sabiti
τ	: Burulma
ν	: Frekans, gerilme titreşimi
$\bar{\nu}$: Dalga sayısı
Ψ	: Dalga fonksiyonu
ω	: Larmor frekansı

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	viii
ÖZET	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı.....	1
1.2. Pikrik Asitler	3
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	7
2.1. Spektroskopi	7
2.1.1. Kızıl ötesi (Infrared-IR) spektroskopisi	8
2.1.2. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi.....	9
2.1.3. Mor ötesi-görünür bölge (Ultraviyole) spektroskopisi	18
2.2. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi	19
2.3. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Analizi.....	20
BÖLÜM 3.	
YÖNTEM.....	22
3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)	22
3.1.1. Hartree-Fock (HF) yaklaşımı.....	25

3.1.2. DFT-B3LYP yöntemi	26
3.1.3. DFT-HSEh1PBE yöntemi	27
3.1.4. Gaussian 09 ve GaussView5 programı	28
3.1.5. Temel setlerin seçimi ve adlandırılması	29
BÖLÜM 4.	
SONUÇ VE ÖNERİLER	31
4.1. Hesaplama Sonuçları	31
4.1.1. Karbazol pikrat molekülü	31
4.1.1.1. KP molekülünün yapısal parametreleri	32
4.1.1.2. KP molekülünün kızıl ötesi (IR) spektrumu	34
4.1.1.3. KP molekülünün nükleer manyetik rezonans (NMR) ile incelenmesi	36
4.1.1.4. KP molekülünün elektronik özellikleri	38
4.1.1.5. KP molekülünün doğrusal olmayan optik (NLO) analizi	39
4.1.1.6. KP molekülünün doğal bağ orbital (NBO) analizi	40
4.1.1.7. KP'nin moleküler yüzeyleri	41
4.1.2. Kafenyum pikrat molekülü	43
4.1.2.1. KAFP molekülünün yapısal parametreleri	43
4.1.2.2. KAFP molekülünün kızıl ötesi (IR) spektrumu	46
4.1.2.3. KAFP molekülünün nükleer manyetik rezonans (NMR) ile incelenmesi	48
4.1.2.4. KAFP molekülünün elektronik özellikleri	50
4.1.2.5. KAFP molekülünün doğrusal olmayan optik (NLO) analizi	51
4.1.2.6. KAFP molekülünün doğal bağ orbital (NBO) analizi	52
4.1.2.7. KAFP'in moleküler yüzeyleri	53
4.1.3. Benzotriazolinyum pikrat molekülü	53
4.1.3.1. BTP molekülünün yapısal parametreleri	54
4.1.3.2. BTP molekülünün kızıl ötesi (IR) spektrumu	56
4.1.3.3. BTP molekülünün nükleer manyetik rezonans (NMR) ile incelenmesi	58

4.1.3.4. BTP molekülünün elektronik özellikleri	59
4.1.3.5. BTP molekülünün doğrusal olmayan optik (NLO) analizi	60
4.1.3.6. BTP molekülünün doğal bağ orbital (NBO) analizi	61
4.1.3.7. BTP'nin moleküler yüzeyleri	62
4.1.4. 2,6-diamino pikrat molekülü	63
4.1.4.1. DAPP molekülünün yapısal parametreleri	64
4.1.4.2. DAPP molekülünün kızıl ötesi (IR) spektrumu	65
4.1.4.3. DAPP molekülünün nükleer manyetik rezonans (NMR) ile incelenmesi	67
4.1.4.4. DAPP molekülünün elektronik özellikleri	68
4.1.4.5. DAPP molekülünün doğrusal olmayan optik (NLO) analizi	69
4.1.4.6. DAPP molekülünün doğal bağ orbital (NBO) analizi	70
4.1.4.7. DAPP'nin moleküler yüzeyleri	71
4.1.5. Naftalin pikrat molekülü	71
4.1.5.1. NP molekülünün yapısal parametreleri	72
4.1.5.2. NP molekülünün kızıl ötesi (IR) spektrumu	73
4.1.5.3. NP molekülünün nükleer manyetik rezonans (NMR) ile incelenmesi	75
4.1.5.4. NP molekülünün elektronik özellikleri	76
4.1.5.5. NP molekülünün doğrusal olmayan optik (NLO) analizi	77
4.1.5.6. NP molekülünün doğal bağ orbital (NBO) analizi	78
4.1.5.7. NP'nin moleküler yüzeyleri	79
4.2. Genel Sonuçlar ve Öneriler	80
KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ	94

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	7
Şekil 2.2. Perdelenmiş tekli spin spektrumu	13
Şekil 2.3. Perdelenmiş protonların spektrum görüntüsü	14
Şekil 2.4. C ₂ H ₅ OH etil alkolün nükleer manyetik rezonansı.	15
Şekil 2.5. Bir insan kafasının manyetik rezonans tomografisi.....	16
Şekil 2.6. Görünür bölge spektroskopisi	18
Şekil 3.1. Temel setlerin adlandırılması.....	30
Şekil 4.1. (a) Karbazol pikrat kompleksinin kristal yapısı (b) teorik olarak DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ile elde edilmiş gösterimi.	32
Şekil 4.2. CP molekülünün teorik ve deneysel IR spektrum çizgileri.	34
Şekil 4.3. CP molekülü için HOMO ve LUMO orbitalleri	39
Şekil 4.4. CP molekülü için B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile elde edilen MEP görüntüsü	42
Şekil 4.5. (a) Kafenyum pikrat kompleksinin kristal yapısı (b) teorik olarak DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ile elde edilmiş gösterimi	44
Şekil 4.6. CAFP molekülünün teorik ve deneysel IR spektrum çizgileri.	47
Şekil 4.7. CAFP molekülü için HOMO-LUMO orbitallerinin gösterimi	51
Şekil 4.8. CAFP molekülü için B3LYP ile elde edilen MEP görüntüsü	53
Şekil 4.9. (a) Benzotriazolinyum pikrat molekülünün kristal yapısı (b) teorik olarak DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ile elde edilmiş gösterimi.	55
Şekil 4.10. BTP molekülünün teorik ve deneysel IR spektrumu	56
Şekil 4.11. BTP molekülü için HOMO ve LUMO orbitalleri	60
Şekil 4.12. BTP molekülü için B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile elde edilen MEP görüntüsü	62
Şekil 4.13. (a) 2,6-diaminopiridin-pikrik asit molekülünün kristal yapısı (b) teorik olarak DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ile elde edilmiş gösterimi...	64

Şekil 4.14. HBCT molekülünün deneysel ve teorik IR spektrum çizgileri.....	65
Şekil 4.15. HBCT molekülü için HOMO ve LUMO orbitalleri	69
Şekil 4.16. HBCT molekülü için B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile elde edilen MEP görüntüsü	71
Şekil 4.17. (a) NP kompleksinin kristal yapısı (b) NP kompleksinin teorik olarak DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ile elde edilmiş gösterimi...	72
Şekil 4.18. NP molekülünün deneysel ve teorik olarak spektrum çizgileri	74
Şekil 4.19. NP molekülü için HOMO ve LUMO orbitalleri.....	77
Şekil 4.20. NP molekülü için B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile elde edilen MEP görüntüsü.....	80

TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1. CP molekülünün bazı bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri (Å, °).....	33
Tablo 4.2. CP için teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm ⁻¹)	35
Tablo 4.3. CP molekülü için ¹ H and ¹³ C NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)..	37
Tablo 4.4. CP molekülü için deneysel ve teorik elektronik absorpsiyon dalga boyları ve önemli katkılar	38
Tablo 4.5. CP molekülü için hesaplanan doğrusal olmayan optik parametreler.....	40
Tablo 4.6. CP molekülü için NBO analizi	41
Tablo 4.7. CAFp molekülü için bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri (Å, °)	44
Tablo 4.8. CAFp için teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm ⁻¹)	48
Tablo 4.9. CAFp molekülü için ¹ H and ¹³ C NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)	49
Tablo 4.10. CAFp molekülü için deneysel ve teorik elektronik absorpsiyon dalga boyları ve önemli katkılar.....	50
Tablo 4.11. CAFp molekülü için hesaplanan doğrusal olmayan optik parametreler	51
Tablo 4.12. CAFp molekülü için NBO analizi	52
Tablo 4.13. Benzotriazolinyum pikrat molekülünün bazı bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri (Å, °).	56
Tablo 4.14. BTP için teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm ⁻¹).....	57
Tablo 4.15. BTP molekülünün kimyasal kayma değerleri (ppm).....	59
Tablo 4.16. BTP molekülü için deneysel ve teorik elektronik absorpsiyon dalga boyları ve önemli katkılar.....	59
Tablo 4.17. BTP molekülü için hesaplanan doğrusal olmayan optik parametreler	61
Tablo 4.18. BTP molekülü için NBO analizi.....	62
Tablo 4.19. 2,6-diaminopiridin-pikrik asit molekülünün bazı bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri (Å, °).....	65

Tablo 4.20. 2,6 diaminopiridin-pikrik asit molekülü için teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm^{-1}).....	66
Tablo 4.21. HBCT molekülü için ^1H and ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri (ppm).....	67
Tablo 4.22. HBCT molekülü için deneysel ve teorik elektronik absorpsiyon dalga boyları ve önemli katkılar.....	68
Tablo 4.23. HBCT molekülü için hesaplanan doğrusal olmayan optik parametreler.....	69
Tablo 4.24. HBCT molekülü için NBO analizi.....	70
Tablo 4.25. NP molekülünün bazı bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri (Å , $^\circ$).....	73
Tablo 4.26. NP için teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm^{-1}).....	75
Tablo 4.27. NP molekülü için ^1H and ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)	76
Tablo 4.28. NP molekülü için deneysel ve teorik elektronik absorpsiyon dalga boyları ve önemli katkılar.....	77
Tablo 4.29. NP molekülü için hesaplanan doğrusal olmayan optik parametreler ..	78
Tablo 4.30. NP molekülü için NBO analizi.....	79

ÖZET

Anahtar kelimeler: Pikrik asit, Spektroskopi, DFT, NBO, NLO, NMR, UV-Vis, Görünür, HOMO-LUMO

Bu çalışmada, daha önce deneysel olarak sentezlenmiş olan ancak teorik olarak çalışılmamış olan bazı pikrik asit içeren moleküller; karbazol pikrat molekülü, kafeniyum pikrat molekülü, benzotriazolinyum pikrat molekülü, 2,6-diamino pikrat molekülü ve naftalin pikrat molekülü Gaussian 09W ve GaussianView 5 paket programı yardımıyla B3LYP ve HSEh1PBE yöntemleri kullanılarak 6-311++G(d,p) temel seti ile optimize edilerek en kararlı durumda bağ uzunluğu, bağ açısı gibi yapısal parametreleri hesaplandı. Daha sonra IR spektrumları çizildi, ^1H ve ^{13}C NMR değerleri elde edildi ve titreşim spektrumu incelemesiyle teorik olarak hesaplanarak yapılmaya çalışıldı. Elde edilen tüm teorik veriler deneysel sonuçlarıyla karşılaştırıldı. Moleküllerin doğrusal olmayan optik özellikleri (NLO) incelendi ve doğal bağ orbital (NBO) analizi yapıldı. Bunlara ek olarak UV-Vis analizleri ve MEP çalışmaları da yapılarak moleküller incelenmiştir.

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, SPECTROSCOPIC, ELECTRONIC AND NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES WITH DFT METHOD OF SOME COMPOUNDS CONTAINING PICRIC ACID

SUMMARY

Keywords: Picric acid, Spectroscopy, DFT, NBO, NLO, NMR, UV-Visible, HOMO-LUMO

In this study, some picric acid derivatives which were synthetically synthesized but not studied theoretically, were optimized with the basic set 6-311++G(d,p) using B3LYP and HSEh1PBE methods with the help of Gaussian 09W and GaussianView 5 package program. In this case, structural parameters such as bond length, bond angle were calculated. Then IR spectra were drawn and ^1H and ^{13}C NMR values were obtained and vibration analysis was performed to analyze the structure. All obtained data were compared with experimental results. Nonlinear optical properties (NLO) of the molecules were examined and natural bond orbital (NBO) analysis was performed. Additionally, MEP and UV-Vis analysis of these molecules were done.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı

Kuantum fiziği, Schrödinger denkleminin çözümleri kullanılarak moleküllerin yapısal, spektroskopik, elektronik ve optik özelliklerinin hesaplanabildiği ve kimyasal problemlerin çözüldüğü bir araştırma alanıdır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) atomların, moleküllerin ve katıların elektronik yapısını hesaplamak için kimya ve fizikte kullanılan kuantum mekaniksel bir yöntemdir ve 1980'lerin sonundan bu yana hesaplamalı fizikte çok popüler bir metot olmuştur. Bu bağlamda, DFT yöntemi hesaplama yöntemleri arasında artan bir öneme sahip olmaktadır. DFT metodunun herhangi bir deneysel veriye ihtiyaç duymadan, hızlı ve kesin sonuçlar verdiği bilinmektedir. Bu yüzden, DFT metodu kullanılarak organik, organometalik, inorganik ve yarıiletken bileşiklerin doğrusal olmayan optik özelliklerinin hesaplanması büyük bir ilgi görmektedir. Doğrusal olmayan optik, elektromanyetik dalganın madde ile etkileşimi sonucunda oluşan frekans, faz ve diğer fiziksel özelliklerdeki değişimi inceleyen bilim dalıdır. Atom ve molekül, katı hal fiziği, malzeme bilimi, farmakoloji ve biyofizik doğrusal olmayan optik malzemelerin kullanıldığı farklı çalışma alanlarından bazılarıdır. Organik moleküller kristaller doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri nedeniyle lazer teknolojisi, telekomünikasyon, optik bilgi işleme ve depolama gibi alanlardaki geniş uygulamaları sayesinde muazzam bir ilgi toplamaktadır. Hesaplamalı yöntemler kullanılarak şu ana kadar yapılan çalışmalarda birçok yeni malzeme bulunmuş ve bu malzemelerin doğrusal olmayan optikte önemli uygulamaları olduğu gösterilmiştir [6,7]. Fakat günden güne artan teknolojik gereksinimleri karşılamak amacıyla, yeni NLO malzemelerinin araştırılması hala önemini koruyan bir çalışma alanıdır. Organik moleküllerde NLO özellikler, moleküller arası yük transferinden kaynaklanır. Aynı zamanda hidrojen bağlarının molekülün NLO özelliklerini ayarlanmasında önemli bir

rol oynadığı tespit edilmiştir [8]. Bir moleküldeki π konjugeli sistemin her iki ucunun uygun birer elektron sağlayıcı ve çekici grup ile koordine edilmesi temel ve uyarılmış hal durumlarda asimetrik yük dağılımını arttırılabilir. Bu da doğrusal olmayan optik özelliklerinin artmasına neden olur. Bu yüzden, birçok moleküler organik kristalin doğrusal olmayan optik özellikleri, gerekli olan asimetrik yük dağılımını arttıran elektron sağlayıcı ve elektron çekici grupları birbirine bağlayan delokalize π elektron sistemlerinin varlığı ile ölçülebilir. Yük transfer bileşikler sahip oldukları elektriksel iletkenlik ve yüksek NLO özelliği sayesinde günümüzde büyük önem taşımaktadır. Benzen halkası, sahip olduğu elektron sağlayıcı hidroksil (OH) ve elektron çekici nitro (NO_2) grupları sayesinde, pikrik asit ilgi çekici bir bileşiktir. Merkezi simetrik olamayan doğası, sahip olduğu fonksiyonel gruplar ve bu grupları bağlayan delokalize π -sistemi, bileşik içindeki yük transferi ve hidrojen bağı etkileşimlerini desteklerken NLO özelliklerin artışında ciddi rol oynamaktadır. Yukarıda bahsedilen durumlar göz önünde bulundurulduğunda, pikrik asitin NLO malzemeleri için muazzam bir aday olduğu düşünülmektedir ve farklı ligantlar eklenerek oluşturulan pikrat bileşiklerinin NLO özelliklerinin daha da iyileştirilebileceği açıktır.

Bu çalışmada, daha önce farklı araştırmacılar tarafından sentezlenen farklı ligantlı pikrat içeren bileşiklerinin minimum enerjili kararlı hal yapıları yoğunluk fonksiyonel teorisi “Density Functional Theory (DFT)” metodu kullanılarak elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen kararlı yapılar üzerinden, bileşiklerin Kırmızı-altı (IR), Morötesi-Görünür bölge (UV-Vis) ve çekirdek manyetik rezonans (NMR) spektrumları hesaplandı. Bileşiklerin içerdikleri fonksiyonel gruplar, bu gruplar arasında meydana gelen elektronik geçişler ve bu grupların kimyasal çevreleri hakkında deneysel olarak detaylı bilgi sahibi olunmuştur. Pikrat bileşiklerinin yapısal ve spektroskopik özellikleri belirlendikten sonra, işgal edilmemiş en düşük enerjili orbital (LUMO) ve işgal edilmiş en yüksek enerjili orbital (HOMO) enerjileri teorik olarak bulundu. Bu parametreler kullanılarak, moleküllerin kimyasal sertlik, yumuşaklık, elektronegatif ve elektrofilik indeksi hesaplanmıştır. Pikrat bileşiklerindeki yük transferi etkileşimlerini, yüksek mertebeli konjugatif etkileşimleri ve hidrojen bağı etkileşimlerini görmek için doğal bağ “Natural Bond Orbital (NBO)” analizi yapıldı. Bu çalışmada son olarak elde edilen minimum enerjili pikrat bileşiklerinin doğrusal

olmayan optik “Nonlinear optic (NLO)” özellikleri teorik yöntemle hesaplanmıştır. Farklı liganlı pikrat bileşiklerinin NLO özelliklerindeki değişimleri incelendi ve buna göre pikrat içeren bileşiklerinin teknolojiye kullanılmak üzere etkin NLO malzemeleri olabileceği öngörülmüştür.

1.2. Pikrik Asitler

Doğrusal olmayan optik alanındaki ilk çalışmalar 1875’de Kerr tarafından, bazı malzemelerde kırılma indisinin uygulanan elektrik alan genliğinin karesine bağlı olduğunu gözlemlemesiyle başlamıştır [1]. 1960’da lazerin icadıyla birlikte, doğrusal olmayan optik alanındaki araştırmalar hız kazanmıştır. Bunun sonucunda ise doğrusal olmayan optik özellikler gösteren malzemelerin geliştirilmesi ile devam edilmiştir [2]. Doğrusal olmayan optik alanında kullanılan yüksek şiddete sahip ışımaya lazer kaynaklarından elde edilebilir. Lazer ışığının madde üzerine düşürüldüğünde yeni optik etkiler ortaya çıkarttığı bilinmektedir [3]. NLO özellik gösteren malzemelerin optik, veri depolama, haberleşme, optik anahtarlama, optik sınırlama gibi önemli teknolojik uygulamaları vardır. Araştırmacılar, bu alandaki optik çalışmalarının başlangıcında, inorganik malzemelere odaklanmışlardır. Bu sayede kuartz, potasyum dihidrojen fosfat, lityum niyobat, kadmiyum sülfid, kadmiyum selenid, kadmiyum telürid, ve kadmiyum germanyum arsenit gibi malzemelerin doğrusal olmayan optik özellikleri araştırılmıştır [4]. Son yıllarda ise organik ve organometalik bileşiklerin doğrusal olmayan optik özellikleri üzerine yoğun olarak araştırma mevcuttur [5-10]. Organik malzemelerde, doğrusal olmayan optik etkisi moleküler birimler içindeki elektronlar ile yüksek şiddetli lazer ışığı arasındaki etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Moleküler sistem içinde bulunan elektronların daha kolay erişilebilir olması daha hızlı ve daha büyük tepkiler verilmesine olanak sağlar. Bu amaçla, özellikle büyük delokalize π sistemleri içeren organik yapıların kullanışlı yapılar oldukları ispatlanmıştır. Bunun sebebi, π elektronları çekirdeğe nispeten daha uzak oldukları için çekirdek tarafından daha küçük bir kuvvet ile çekilirler. Bunun sonucunda ise, çekirdeğe uzak olan π elektronları bir dış optik alan ile daha kolay bir şekilde etkilenerek ve delokalize orbitaller bütün molekül üzerine dağıtılabirler. Bu sayede daha hızlı ve büyük kutuplanabilirlik oluşturulabilmektedir [11-14]. Organik

malzemelerde optik özellikler kutuplanabilirlik ile belirlenir. Bir atom veya molekülün kutuplanabilirliği, çekirdek ve elektronların kararlı durumlarından ne kadar kolay bir şekilde yer değiştirebildiklerinin ölçüsüdür. Bir atom veya molekülde kolaylıkla yer değiştiren elektronlar, çekirdekten en uzakta bulunan değerlik elektronlarıdır. Bu nedenle değerlik elektronlarının bir molekülün kutuplanabilirliğine çok büyük katkısı vardır.

Organik NLO malzemeler inorganik eşlenikleri ile karşılaştırıldığında, yüksek doğrusal olmayan optik doğaları ve elektrik alandaki hızlı ve büyük tepkileri nedeniyle daha büyük bir ilgi toplamıştır [15-17]. Yük transferine izin veren konjuge konumlarda bir yada daha fazla aromatik sistem içeren moleküler organik bileşikler son yirmi yılda kayda değer bir ilgi görmüştür. Organik NLO malzemelerinin doğrusal olmayan doğalarının asıl kaynağını anlayabilmek için kayda değer ölçüde teorik ve deneysel araştırmalar yapılmıştır. Konjuge π sisteminin karşılıklı uçlarına uygun birer elektron sağlayıcı ve elektron çekici grup ile koordine edilmesi temel ve uyarılmış hal durumlarda asimetrik yük dağılımı arttırdığı bilinmektedir. Bu da doğrusal olmayan optik özelliklerinin artmasına neden olur [18-20]. Moleküler kutuplanabilirlik ve yüksek mertebeden kutuplanabilirlik katsayılarının büyüklükleri elektron sağlayıcı ve elektron çekici gruplar arasındaki konjuge uzunlukla da doğrusal bir şekilde artmaktadır. Elektron sağlayıcı ve çekici grupların etkinliği ve sisteme koordine oldukları konumlar doğrusal olmayan etkinliğin büyüklüğünde önemli bir rol oynar [20,21]. Özetle organik kristaller, moleküler yük transferini indükleyen ve molekülün karşılıklı kenarlarına yerleşmiş elektron sağlayıcı ve elektron çekici gruplar arasında delokalize π elektronlarının kolayca hareket edebileceği konjuge moleküllerdir ve bu moleküller yüksek dereceden kutuplanabilirlik gösteren moleküllerdir [22-24].

Yük transferi bileşiklerinin anti-mikrobiyal aktivite ve DNA'ya bağlanma gibi biyolojik sistemlerdeki hayati rollerinin yanı sıra, manyetizma, elektriksel iletkenlik, lazer teknolojisi, optoelektronik, optik haberleşme, fotokatalizör ve doğrusal olmayan optik alanlarında da önemli bir rol oynamaktadır. Elektron çekici aromatik halka ve azot, oksijen ya da sülfür atomu içeren elektron sağlayıcı gruplar arasındaki yük transfer etkileşimleri ilaç-reseptör bağlanma etkileşimlerinde önemli roller oynadığı

için son dönemlerde çok fazla dikkat çekmiştir. Pikrik asit üç adet elektron çekici nitro (NO_2) grubuna sahiptir ve bu sayede elektron sağlayıcı moleküller için iyi bir π -alıcısı olarak bilinir [25,26]. Pikrik asit iyonik, hidrojen bağları ve π - π etkileşimleri yoluyla çeşitli organik moleküllerle birlikte kristal yapılar oluşturmaktadır. Bunlara ek olarak, içerdiği OH grubu sayesinde farklı gruplar ile hidrojen bağı etkileşimleri kurabilmektedirler. Pikrik asit temel halde içerdiği hem elektron sağlayıcı hem de elektron çekici gruplar sayesinde temel hal yük asimetrisine sahiptir [27,28]. Bunun sonucunda, ikinci-mertebe doğrusal olmayan tepki için gerekli olan en önemli şartı sağlamaktadır. Elektron sağlayıcı ve elektron çekici gruplar içeren benzen türevleri uygulanan alana karşı kayda değer bir doğrusal olmayan tepkiye sahiptirler. Ayrıca, organik bir molekülün etkili bir NLO malzemesi olarak kullanılabilmesi yüksek-mertebeli kutuplanabilirlik değerinin oldukça büyük olması gerekmektedir. Benzen halkasına farklı grupların eklenmesi π -elektronlarının artması anlamına gelir ve buda yüksek-mertebeli kutuplanabilirliğin artmasına neden olur. Genellikle pikrik asit türevleri farklı organik bazlar ile bileşik oluşturmak için iyi adaylardır [29,30].

Naftalin pikrat, kafenyum pikrat, 2,6-diaminopiridin pikrat, karbazol pikrik asit, benzotriazolinium pikrat kristalleri daha önce farklı araştırmacılar tarafından sentezlenmiş, X-ışını kırınım yöntemi kullanılarak yapıları aydınlatılmışlardır [31-35]. Daha sonra IR, UV-Vis, NMR spektrumları deneysel olarak kaydedilmiştir. 2008 yılında, A. Chandramahan ve arkadaşları naftalin pikrat ve kafenyum pikrat komplekslerinin deneysel olarak X-ışını yapısını elde etmiştir, UV-Vis, IR ve NMR spektrumlarını kaydetmişlerdir [31,32].

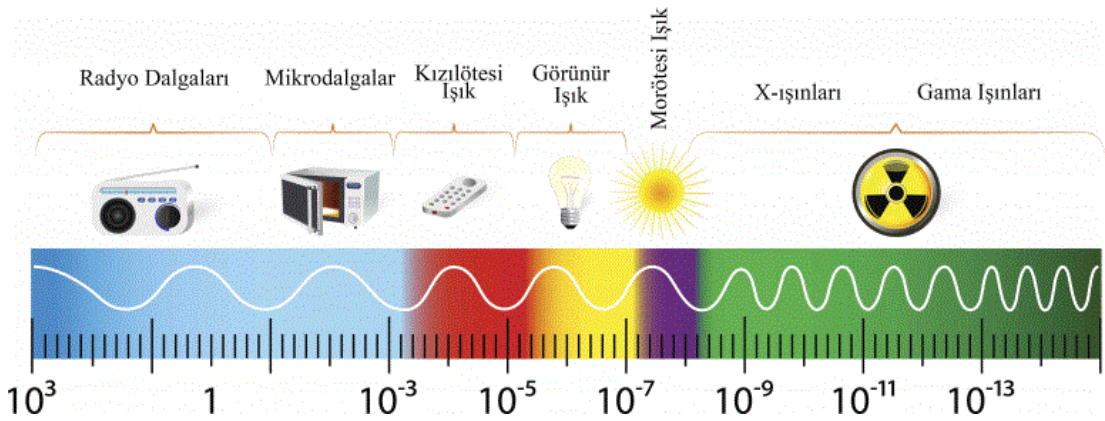
Benzer şekilde, 2011 yılında yine Ishaat M. Khan ve arkadaşları tarafından bir pikrik asit türevi olan 2,6-diaminopiridin pikrat kompleksinin, IR, NMR ve X-ışını yapısı çalışılmıştır [33]. 2014 yılında Munusamy Saravanabhavan ve arkadaşları tarafından karbazol pikrik asit kompleksinin deneysel olarak X-ışını, IR, NMR ve UV-Vis analizleri yapılmıştır [34]. 2013 yılında T. Dhanabal ve arkadaşları tarafından benzotriazonilium pikrat kompleksinin deneysel olarak X-ışını yapısı elde edilmiş ve IR ve UV-Vis spektrumları kaydedilmiştir [35]. Fakat bu bileşiklerin teorik olarak modellenmesi IR, UV-Vis, NMR Spektroskopileri, NLO ve NBO özellikleri

günümüze kadar çalışılmamıştır. Dolayısı ile bu çalışmada, yukarıda bahsedilen bileşiklerin DFT yöntemi ile teorik incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Spektroskopi

Elektromanyetik ışımının madde ile etkileşimini konu alan bilim dalına spektroskopi denilmektedir. Elektromanyetik ışımının organik moleküller tarafından soğurulması, moleküldeki atomların türüne, düzenlenmesine, moleküllerin şekline, büyüklüğüne vb. bağlı olduğundan organik kimyada spektroskopik yöntemler, organik maddelerin kalitatif ve kantitatif analizi, yapıların aydınlatılması, stereokimyasal özelliklerinin bulunması ve saflık kontrolü vb. gibi çok geniş bir alanda kullanılmaktadır. Elektromanyetik ışın, geniş bir frekans ve dalga boyu aralığına sahiptir. Elektromanyetik ışımının enerjisi frekansına ve dalga boyuna bağlı olarak çeşitli spektrum bölgelerine ayrılmıştır. Elektronların seviyeler arası geçişlerini incelemek için atomik spektroskopi ve moleküller arası geçişler için moleküler spektroskopiden yararlanılmaktadır.



Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri

Tablo 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

Bölge	Dalga boyu	Spektroskopi Türü
Radyodalga frekans	10m-1m	NMR
Mikrodalga	1cm-100 μ m	ESR ve moleküller dönme
Kızılötesi	100 μ m-1 μ m	Moleküler dönme ve titreşim
Görünür bölge ve Morötesi	1 μ m-10nm	Dış elektron geçişleri
X-Işınları	10nm-100pm	İç elektron geçişleri

Organik kimyada en çok kullanılan spektroskopik yöntemlerden olan UV-Vis spektroskopisi, IR (Kızılötesi) spektroskopisi, NMR (Nükleer manyetik rezonans) spektroskopisi kısaca alt başlıklarda açıklanmıştır [36].

2.1.1. Kızıl ötesi (Infrared-IR) spektroskopisi

Kırmızı-altı ışınması, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ve mikrodalga bölgesi arasında bulunur ve dalga boyu 0,8-500 μ m (12500-4000 cm^{-1}) olan ışımadır. Kırmızı-altı spektroskopisi dalga boyu, dalga sayısını veya frekansına bağlı olarak üç kısma ayrılmaktadır. 0.8-2.5 μ m (12500-400 cm^{-1}) yakın infrared bölgesi, 2.5-25 μ m (4000-400 cm^{-1}) orta infrared bölgesi, 25-500 μ m (400-20 cm^{-1}) uzak infrared bölgesi olarak bilinmektedir [36].

IR spektrum bölgeleri genel olarak dalga sayısı $\bar{\nu}$ ya da dalga boyu λ ile gösterilmektedir. Birim uzunluktaki dalga uzunluktaki dalga sayıları, dalga sayısı ile ifade edilmektedir. Dalga sayısının IR soğurma enerjisi ve frekansı ile doğrudan bir ilişki içinde olduğu bilinmektedir. Modern spektroskopi cihazlarının da birim olarak dalga sayısını tercih etmesi sebebi ile, çalışmamızda birim olarak dalga sayısının kullanmıştır. IR soğurma verileri, x eksenini dalga boyu veya dalga sayısı ve y eksenini % geçirgenlik (transmittans) ya da soğurma yoğunluğu (absorbans) şeklinde bir spektrum olarak kaydedilmektedir [37]. λ dalga boyulu fotonun enerjisini bulurken,

$$E = h \cdot \nu \quad (2.1)$$

(2.1) denkleminde E yerine $\frac{hc}{\lambda}$ ifadesi ve λ yerine $\frac{1}{\bar{\nu}}$ ifadesi yazılırsa,

$$\frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (2.2)$$

denklemini elde edilmiş olur.

Kızılötesi spektroskopisi organik bileşiklerin yapılarındaki fonksiyonel grupların varlığını gösterir ve iki organik bileşiğin aynı olup olmadığını anlamak konusunda bize bilgi verir.

Seçim kurallarına göre bir molekül titreşim frekansının aktif olabilmesi için molekülün net elektriksel dipol momentinin sıfırdan farklı olması diğer bir ifade ile değişmesi gerekir.

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_K} \right) \neq 0 \quad (2.3)$$

Benzer şekilde seçim kurallarına göre, $\Delta n=0$ ve $\Delta l=\pm 1$ olmalıdır. Burada n, baş kuantum sayısı; l, açısal momentum kuantum sayısını ifade etmektedir.

Daha açık olarak kuantum teorisine göre molekülün temel dalga fonksiyonu Ψ^n ve uyarılmış dalga fonksiyonu Ψ^m ile tanımlanan titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçiş sırasında net dipol momentinin sıfırdan farklı olması gerekir. Aşağıda verilen denkleminde μ molekülün dipol momentini, Ψ^n ve Ψ^m taban ve uyarılmış enerji düzeylerindeki titreşim dalga fonksiyonlarıdır [37].

$$\mu_{mn} = \int \Psi^n \mu \Psi^m d\tau \neq 0 \quad (2.4)$$

2.1.2. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, çekirdeklerin tipleri ve sayıları hakkında bilgi vermektedir. Örneğin, etanolün $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 1:1 oranında iki tip karbona ve 3:2:1 oranında üç değişik tip hidrojene sahip olduğu tespit edilebilmektedir. Manyetik olarak aktif olan çekirdeğin spin durumunun değişmesi

sonucu tespit edilebilmektedir. Yaygın olarak incelenen ^1H ve ^{13}C spektrumlarıdır [38]. NMR, manyetik alanda tutulan ve spini olan (dönme hareketi olan) bir çekirdeğin uygun frekanstaki bir radyo dalgası fotonu ile rezonansa girmesi ilkesine dayanır.

- Ya manyetik alan değeri sabit tutulur, radyo dalgası fotonunun frekansı değiştirilir.
- Ya da fotonun frekansı sabit tutulur, manyetik alanın değeri değiştirilerek rezonans gerçekleştirilir.
- Absorpsiyon nedeniyle foton şiddetinde oluşan fark çok küçük olduğundan ölçülmesi çok zordur. Üst spin enerji düzeyindeki çekirdek temel düzeye dönerken yaydığı enerjinin ölçülmesiyle daha kolay NMR sinyali elde edilir.
- Dıştan manyetik alan uygulandığında, çekirdeği saran elektron bulutunda dış manyetik alana ters yönde bir manyetik alan oluşur. Elektronların bu etkisine Perdeleme Etkisi denir. Farklı kimyasal çevreye sahip çekirdeklerin farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesine Kimyasal Kayma denir.
- Organik maddelerin büyük bir kısmında hidrojen atomu bulunduğundan, yöntem önce protonlar için uygulanmıştır. Böylece NMR yöntemiyle örnekte hidrojen olup olmadığı, varsa ne kadar bulunduğu ölçülebilir. Uygulanan dış manyetik alana protonun etrafını saran elektronlar ters yönde manyetik alan oluşturduklarından rezonansın gerçekleşmesi için daha fazla dış manyetik alan uygulanmalıdır.
- Böylece C-H bağındaki hidrojen çekirdeği O-H bağındaki hidrojen çekirdeğine göre daha fazla elektron yoğunluğu etkisindedir (Oksijenin daha fazla elektronegatif olmasından dolayı).
- Elektronların çekirdeği dış manyetik alana karşı ne kadar perdeleyeceği elektron yoğunluğuna bağlı olup, σ ile gösterilir ve perdeleme sabiti olarak adlandırılır. $\sigma_{\text{C-H}} > \sigma_{\text{O-H}}$ 'dir. Böylece CH_3OH NMR spektrumunda O-H ve C-H türü protonlar farklı manyetik alan değerlerinde pik verirler. Ayrıca CH_3OH 'da 3 tane C-H ve 1 tane O-H protonu bulunduğundan C-H NMR piki O-H pikinden 3 kat daha şiddetlidir. Ayrıca π elektronları da perdeleme etkisini artırmaktadır.

- Organik ve inorganik bileşikler hidrojeninden daha az karbon içerdiklerinden ^{13}C -NMR spektrumu daha sadedir. Yani ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri protonunkinden çok daha geniş bir aralıkta gözlenir [39].

Statik bir manyetik alanda izole spin için enerjiye olan katkı aşağıda verilmiştir, B_0 manyetik alan, γ jromanyetik oran olmak üzere,

$$\hat{H}_0 = -\hat{m}_z B_0 = -\gamma \hat{I}_z B_0 \quad (2.5)$$

Çekirdek spini olarak kabul edilirse (proton için) bu Hamilton enerji seviyeleri ile kolayca çalışılabilir.

$$\pm E = \pm \frac{1}{2} \gamma \hbar B_0 \equiv \pm \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \quad (2.6)$$

Burada $\omega_0 = \gamma B_0$ ifadesi çekirdek Larmor frekansı (rad/saniye) olarak adlandırılır. Çekirdeklerin etrafı daima elektronlar ile çevrilidir. Elektron hareketi B_0 'a zıt bir B 'manyetik alanı oluşturur ve kuvvet bakımından σB_0 'a (σ , sabit) eşittir. Böylece çekirdekteki etkin alan,

$$B = (1 - \sigma) B_0 \quad (2.7)$$

ile verilir.

σ (perdeleme sabiti), kimyasal olarak farklı çekirdek spinlerinin her biri için farklıdır. Hamilton operatörü kimyasal kaymaya göre düzenlenirse,

$$\hat{H}_0 = -\hat{m}_z B_0 (1 - \sigma) = -\gamma \hat{I}_z B_0 (1 - \sigma) \quad (2.8)$$

Böylece B_0 şiddetinde bir manyetik alan görmek yerine, bir moleküldeki bir proton, $(1 - \sigma) B_0$ şiddetindeki manyetik alanı ve hamiltonyeni gösterecektir. Spin hâl enerjileri aşağıdaki gibi olacaktır:

$$E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} \gamma \hbar B_0 (1 - \sigma) \equiv \pm \frac{1}{2} \hbar \omega_0 (1 - \sigma) \quad (2.9)$$

Hamiltonyen'in işareti, α hâlin (B_0 'a paralel spin) enerjisi, β hâlin (B_0 'a antiparalel spin) enerjisinden küçük olacak şekilde seçilir.

Salınan bir alanda spinin spektrumunu tanımlamak için Fermi'nin Altın Kuralını kullanılır. Seçim kuralı:

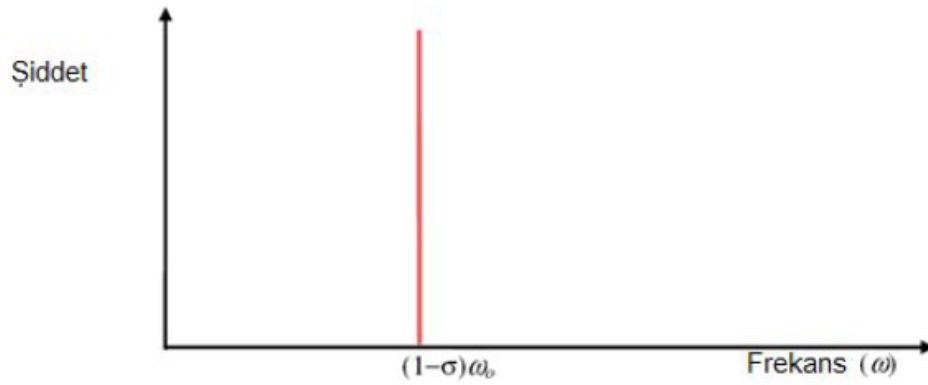
$$|V_{fi}|^2 = \left| \int \phi_f^* m \cdot B_1 \phi_i d\tau \right|^2 = \left| \gamma B_x \cdot \int \phi_f^* \hat{I}_x \phi_i d\tau \right|^2 \quad (2.10)$$

\hat{I}_x açısal momentum için artırma ve azaltma operatörleri cinsinden yazılabilir;

$$\hat{I}_x \propto (\hat{I}_+ + \hat{I}_-) \quad (2.11)$$

$$|V_{fi}|^2 \propto \left| \gamma B_x \cdot \int \phi_f^* (\hat{I}_+ + \hat{I}_-) \phi_i d\tau \right|^2 \quad (2.12)$$

İntegralin, ilk ve son spin hâlleri ± 1 açısal momentum kuantum (yani $\Delta M = \pm 1$) kadar farklıysa ancak sıfırdan farklı olduğu kolayca görülür. Çünkü operatör, \hat{I}_z 'nin özdeğerini arttırmalı ya da azaltmalıdır. Böylece mümkün olan iki geçiş söz konusudur: $\alpha \rightarrow \beta$ ve $\beta \rightarrow \alpha$ olan geçişlerdir. Ayrıca enerji korunumuna göre bu geçişler sadece fotonun enerjisi, iki hâl arasındaki enerji farkına karşılık geldiğini söyler. Sonuç olarak perdelenmiş tekli spin spektrumu aşağıdaki gibi olacaktır;



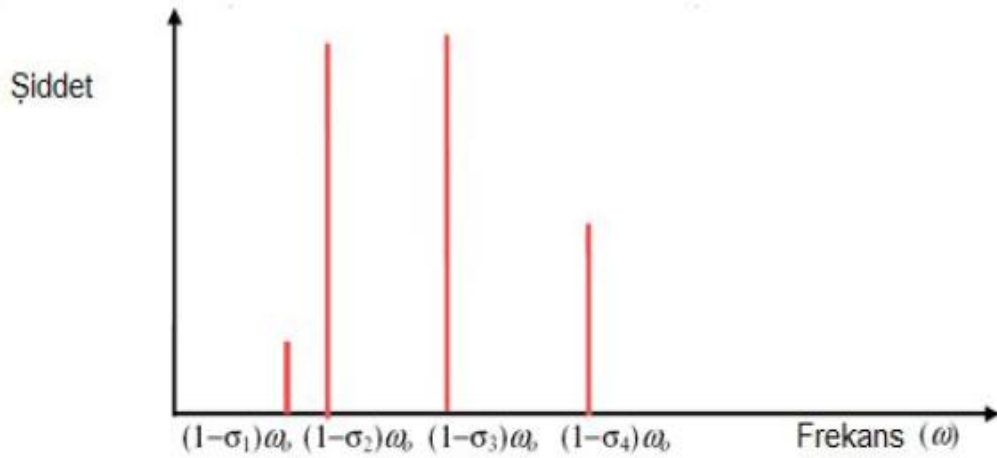
Şekil 2.2. Perdelenmiş tekli spin spektrumu

Buradaki geçişte spektrumun geçişe ait olan frekansı içerdiği çıkarımını yapabiliriz. Ancak bu sonuçla ilgili olarak, osilasyon yapan bir alanı, statik alana paralel uygulamayı seçiysek herhangi bir geçiş oluşturulamaz. Osilasyon yapan alan x- ekseninde artırma ve azaltma operatörlerine ayrıldığından sadece spin alanı değiştirilmiştir. Alan z- ekseninde osilasyon yaparsa o zaman aşağıdaki ifade elde edilir:

$$|V_{fi}|^2 \propto |\gamma B_x \cdot \int \phi_f^* \hat{I}_z \phi_i d\tau|^2 \quad (2.13)$$

Bu ifadede, yalnızca önemsiz olan $\alpha \rightarrow \alpha$ ve $\beta \rightarrow \beta$ geçişleri için sıfırdan farklıdır. İkincisi, spin $1/2$ 'den büyükse (örnek olarak, $3/2$ 'lik spine sahip çekirdek) o zaman (2.10)'deki seçim kuralı kesinlikle aynı olur. Böylece, $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ ve $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ geçişleri izinlidir ve bütün bu geçişler aynı frekansta gerçekleşir.

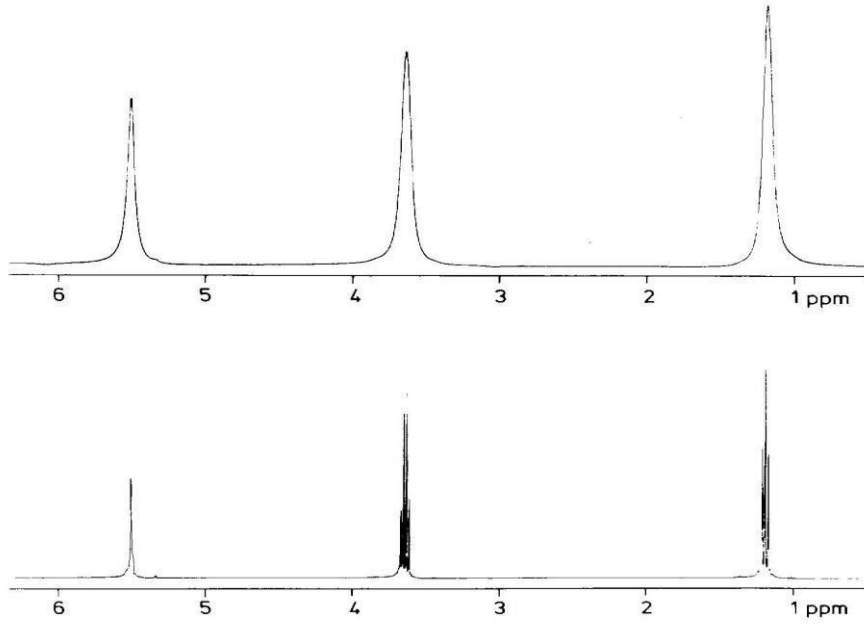
Daha öncede belirtildiği gibi çevresine bağlı olarak tüm protonlar farklı şekilde perdelenir ve sonuç spektrumunun görüntüsü Şekil 2.3.'teki gibi görünür;



Şekil 2.3. Perdelenmiş protonların spektrum görüntüsü

Buradaki geçiş momenti, kimyasal çevreden bağımsızdır. Geçiş momenti, bir molekülün perdeleme veya başka bir özelliğine bağlı değildir. Böylece NMR pikinin altındaki alan, tam olarak o frekansta geçiş yapan spin ile orantılıdır. Bu durum, her osilatörün başlangıç haline, karakteri gibi özelliklerine bağlı olduğu IR spektroskopisindekinin tersidir [40]. NMR oldukça hassas manyetik alan ölçümleri için kullanılabilir. NMR'ın bundan başka çok sayıda uygulamaları bulunmaktadır. Çekirdek fiziğinde jromanyetik oranları ve böylece I çekirdek spini bilindiğinden $\vec{\mu}_I$ manyetik momentlerini belirlemede kullanılır.

Bir atom kimyasal olarak bağlandığında, B_0 'ın bağlayıcı eşlerinin elektronik kabukları üzerindeki etkisi, atom çekirdeğinin NMR frekansının bir karakteristik kaymasına sebep olur. Bağlanmaya bağlı olarak elektronlar, uygulanan alanı değişik derecelerde perdelerler. Bu diyamanyetik perdeleme sebebiyle rezonans frekansındaki değişim kimyasal kayma olarak adlandırılır. Bu ppm (milyonda bir) biriminde ölçülür.



Şekil 2.4. C₂H₅OH etil alkolün nükleer manyetik rezonansı.

Bir örnek olarak etanolun proton NMR'ı gösterilmiştir. Çok düşük çözünürlükte bile (üst parça), C₂H₅OH'ın -CH₃, -CH₂ ve -OH gruplarında bağlı protonlara karşılık gelen üç farklı kimyasal kayma olduğundan, üç rezonans maksimumu elde edilir. Rezonans eğrileri altındaki alanlar bu rezonans frekansında çekirdeklerin sayısı ile orantılıdır. Oldukça homojen manyetik alanlar ve iyi tanımlı yüksek frekanslı sinyallerle, nispeten yüksek çözünürlük elde edilebilir. Böylece bu üç rezonans çizgisinin birçok ayrılmış alt çizgilere yarılacağı gözlenir. Bu yapı moleküldeki bütün protonlar arasında (elektronlar üzerinden çiftlenmiş) dolaylı çekirdek-çekirdek etkileşmelerinin (*J*-çiftlenmesi) bir sonucudur. Bu yarılma burada daha ayrıntılı ele alınmayacaktır; bu çalışılan yapı ve moleküldeki bağlanma hakkında bilgi içerecektir. NMR böylece kimya ve katılal fiziğindeki çalışmaların genişlemesinde oldukça büyük öneme sahiptir. Diğer uygulamalarına örnek olarak, sıvı ve katılardaki hareketin araştırılması, reaksiyon kinetiği ve analitik kimyadaki araştırmalar gösterilebilir. Yakın geçmişte bir cismin metalik olmayan iç kısmının görüntüsünü elde etmek NMR ile mümkün olmuştur. Böylece proton gibi belli atomik çekirdeklerin uzaysal dağılımı hakkında bilgi sahibi de olunmuştur. Bundan başka var olabilecek çekirdek spin durulma zamanlarındaki uzaysal homojensizlikler de belirlenebilmektedir. Bu, tıbbi teşhiste ümit verici bir alanı açmış ve biyolojik sistemlerin canlı NMR'ını mümkün kılmıştır.

Manyetik Rezonans Tomografisi adı altında bu yöntem, X-ışını teşhis metotlarının olasılıklarını genişletecek şekilde uygulamalı tıpta uygulama bulmuştur.



Şekil 2.5. Bir insan kafasının manyetik rezonans tomografisi

Tıbbi tanıyla ilgili bir örnek (bir insanın kafasının manyetik rezonans tomografisi) Şekil 2.5.'te gösterilmiştir [41].

Kimyasal kaymanın hangi ölçüde ortaya çıkacağını, molekülde bulunan π elektronlarının manyetik alan varlığında yaptığı hareketler sonucu oluşan manyetik alanın yönünü de etkiler. Bir çekirdek etrafında elektron yoğunluğu ne kadar fazla ise (elektron verici) meydana gelecek manyetik alan şiddeti o kadar fazla olacağından kimyasal kayma daha düşük değerde yani yukarı alanda gözlenir. Ters durum olan çekirdek etrafında elektron yoğunluğunun az olması (elektron çekici) durumunda ise kimyasal kayma daha yüksek değerde yani aşağı alanda gözlenecektir. Kimyasal kayma, bir protonun rezonans frekansı ile standardın rezonans frekansı arasındaki fark olarak tanımlanır. Bu fark NMR cihazının alan şiddetine göre değişecektir. Değişim alan şiddeti ile doğru orantılı olacaktır. Yani manyetik alan gücü ne kadar fazla ise, bu fark o oranda artacaktır. Bu fark, cihazın çalıştığı sabit frekansa bölünür ve bu değer 10^6 ile çarpılırsa tüm cihazlar için geçerli olan, değişmeyen sabit kimyasal kayma formülü ortaya çıkar.

$$\delta = (\nu_{\text{num}} - \nu_{\text{stan}}) \times 10^6 / \nu_{\text{cihaz}} \quad (2.14)$$

Burada δ kimyasal kayma, ν_{num} numunenin rezonans frekansı, ν_{stan} standardın rezonans frekansı ve ν_{cihaz} cihazın çalıştığı frekans olarak adlandırılır.

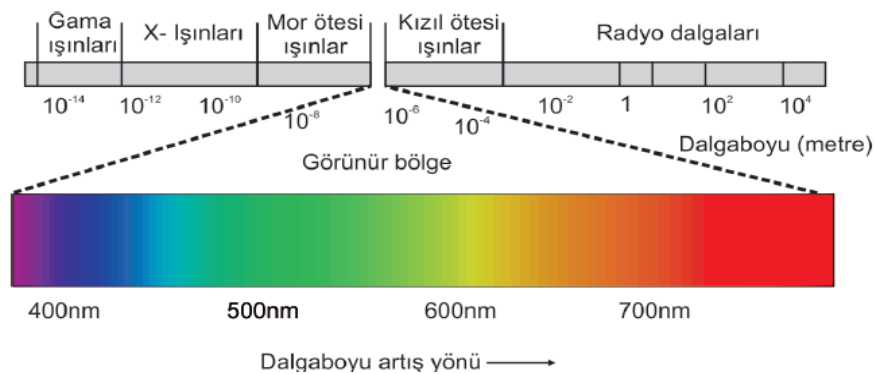
Teorik hesaplamalarda kullanılan karşılaştırma maddesi tetrametilsilandır [TMS, Si(CH₃)₄]. Bu maddenin kullanılma sebepleri ucuz ve alımının kolay olması, kimyasal maddelerle rezonansa girmemesi, kaynama noktası düşük olduğu için ölçümden sonra ortamdaki hemen uzaklaştırılması, 12 eşdeğer protona sahip olduğundan HNMR'ının singletten (tek pik) oluşması ve bu singlet değerinin çalışılan bileşiklere göre daha yukarı alanda olmasından dolayı piklerin birbirine karışmaması ve HNMR'ının da aynı şekilde singletten oluşmasıdır. TMS ile karşılaştırılma yapılırken TMS' nin proton rezonansına ait pikin kimyasal kayma değeri sıfır kabul edilir ve öteki piklerin kimyasal kayma değerleri TMS' ninkine göre aşağıdaki denklemde verilmiştir

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\text{TMS ye göre ölçülen kimyasal kayma (Hz)}}{\text{spektrometrede kullanılan radyodalga frekansı (Hz)}} \times 10^6 \quad (2.15)$$

Karbon-13 (¹³C) NMR spektroskopisi organik moleküldeki karbonlar hakkında yapısal bilgi verir. Doğada karbon atomlarının % 98,9'u spini olmayan çekirdekler içeren ¹²C izotopudur. ¹³C karbon atomlarının % 1,1'ini oluşturur. Aynı zamanda, bir ¹³C çekirdeğinin paralelden antiparalele geçişi düşük enerji geçişidir. Sonuç olarak ¹³C NMR spektrumları ancak çok duyarlı spektrometreler ile elde edilir. ¹³C çekirdeklerinin düşük bollukta oluşu, alet tasarımına karmaşıklık getirirken, ¹H spektrumları ile karşılaştırılınca, ¹³C-NMR spektrumlarının karmaşıklığı azalır. Moleküldeki komşu ¹³C çekirdeklerinin birbirlerinin sinyallerini yarabilmelerine karşın, birbirlerini bulma şansları oldukça düşüktür. Bu nedenle ¹³C NMR spektrumlarında ¹³C-¹³C yarıma örnekleri hiç gözlenmez. ¹³C-NMR'daki kimyasal kaymalar ¹H NMR'da gözlenenenden daha büyüktür. ¹³C soğurması TMS'den düşük alanda 0-200 ppm aralığında gözlenir [42].

2.1.3. Mor ötesi-görünür bölge (Ultraviyole) spektroskopisi

Mor ötesi ışınması, dalga boyu 10-400 nm olan ışımadır ve elektromanyetik spektrumda X-ışınları ile görünür bölge arasında bulunur. 10-200 nm bölgesine uzak mor ötesi ve 200-400 nm bölgesine yakın mor ötesi, 400-800 nm bölgesine görünür bölge adı verilmektedir. Mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi elektronik spektroskopi olarak adlandırılmaktadır. Bütün organik bileşikler mor ötesi ışınmasını soğururlar ve bununla birlikte çok kısa dalga boylarında ışınma yaptıklarından sadece 200 nm den yukarıda soğurma yapan organik bileşiklerin mor ötesi analizinin pratik değeri bulunmaktadır. Mor ötesi analizi ile konjüge dienler, izole dienlerden ayrılabilirdiği gibi çift bağların sayısı da bulunabilir. α,β -konjuge karbonil bileşikleri α,γ -konjuge karbonil bileşiklerden ayrılabilir. Çok halkalı bileşiklerde aromatik konjugasyon derecesi de yine mor ötesi analizi ile anlaşılabilir. Mor ötesi spektroskopisinden elde edilen bilgiler, IR ve NMR spektroskopilerinden elde edilen bilgilerin tamamlayıcısıdır [36]. UV-görünür bölge spektroskopisi, Beer-Lambert eşitliğine göre moleküllerin monokromatik ışınları absorplamasına dayanmaktadır. Mor ötesi ve görünür bölge (UV-Vis) spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiklerin analizinde kullanılmaktadır. Bu spektroskopide maddenin soğurduğu enerji, yapısında bulunan bir elektronu bir üst enerji seviyesine çıkardığından dolayı UV-Vis spektroskopisine elektronik spektroskopisi adı da verilmektedir [43]. Moleküllerde bulunan elektronlar buldukları orbitallere göre farklı çekim kuvvetleri etkisi altında kalır. Atom gruplarında soğurma yapan değerlik elektronlarına göre elektronik geçişler, d-d geçişleri ve yük aktarım geçişleri olmak üzere üç tip geçiş yapar.



Şekil 2.6. Görünür bölge spektroskopisi

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$: Diğer geçişlere göre bu geçişler için daha büyük enerji gereklidir. Örneğin CH_4 'de sadece C-H bağları vardır ve bu bağlar 125 nm'de absorpsiyon yaparlar. C_2H_5 'te C-C bağı, C-H'tan daha zayıf olduğundan bu bağın uyarılması daha az enerji gerektirir. Bu nedenle bu bağlar 135 nm'de soğurma yaparlar.
- $n \rightarrow \sigma^*$: Hidrojence doymuş bileşikler fonksiyonel grup taşıyorlarsa bu grupta ortaklanmamış elektron çifti bulunabilir. Bunlar 150-250 nm arasında soğurma geçişi yaparlar.
- $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$: 200-700 nm arası ışınları absorplar. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin dalga boyları 10-100 nm; $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde ise ϵ 1000-10000 $\text{Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ arasındadır.
- $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerindeki pikler çözücünün polarlığı arttıkça kısa dalga boyuna kayarlar. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde ise ters bir eğilim yani kırmızıya kayma meydana geldiği bilinmektedir [39] .

2.2. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi

Molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri açıklamak ve yorumlamak için oldukça etkili bir yöntem olan NBO analizi kullanılmaktadır. Bir sistemdeki elektron alışverişleri, hidrojen bağları, hiperkonjugasyon, atomik hibritleşme, moleküler hibritleşme, elektron delokalizasyonu gibi kavramları açıklamada kullanılmaktadır. Elektron yoğunluğunun mümkün olan en doğru Lewis benzeri tanımını veren ve lokalize olmuş “maksimum dolu” orbitallerin ortanormal kümelerini NBO'lar oluşturmaktadır. Lewis tipi NBO'lar, dalga fonksiyonunun yerleştirilmiş doğal Lewis yapısını (NLS) temsil ederler. Lewis tipi olmayan NBO'lar, kalan delokalizasyon etkilerini tanımlamaktadırlar. Bu etkileşimler açıklanırken, moleküle ait tam dolu orbitallerden yani donörlerden, boş moleküler orbitallere yani akseptörlere olan yük transferleri temel alınmaktadır.

Doğal bağ orbital analizi, bir bağın dolu donör orbitali (Lewis tipi NBO'lar) ile bir başka bağın boş alıcı orbitali (Lewis olmayan NBO'lar) arasındaki çeşitli etkileşimleri

açıklamaktadır. NBO analizi, moleküler sistemlerdeki konjüгатif etkilerin anlaşılması için de yaygın olarak kullanılan kullanışlı bir araçtır.

NBO hesaplamalarının sonuçlarından olan -tabloda da bulunan- E(2) değeri, ikinci dereceden pertürbasyon teorisi analizi sonucu elde edilen stabilizasyon enerjisidir. Donör-akseptör etkileşiminin ortalama şiddetini ifade etmektedir. Aynı zamanda E(2) değeri NBO analizinin de temelini oluşturmaktadır. E(2) değerini veren formül;

$$E(2) = E_{ij} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (2.16)$$

Burada q_i donör orbital doluluk oranı; $\epsilon_j - \epsilon_i$: köşegensel (diagonal) elemanlar (orbitaler arasındaki enerji farkı); $F(i,j)$: köşegensel olmayan (off-diagonal) NBO Fock matris elemanlarıdır [44].

2.3. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Analizi

Bir molekülde dipol moment önemli bir özelliktir. Dipol moment molekül boyunca enerji hareketinin bir göstergesi olarak kullanılmaktadır ayrıca momentin yönü pozitif ve negatif enerji merkezlerine bağlıdır.

Hiperpolarizabilite, bir molekülün lineer olmayan optik özelliğidir ve birim hacim başına düşen ikinci derece elektrik duyarlılığıdır. Polarizabilitenin etkinliği ve molekül sisteminin ilk hiperpolarizabilitesi intramoleküler enerji transferini belirlemede önemli bir rol oynayan itici ve çekici gruplar arasındaki enerji transferine bağlıdır [42].

NLO analizi ile moleküllerin dipol momenti (μ), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle a \rangle$), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δa), birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle \beta \rangle$) ve ikinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle \gamma \rangle$) değerleri hesaplanmaktadır. Ortalama kutuplanabilirlik ($\langle a \rangle$),

$$\langle a \rangle = \frac{(a_{xx} + a_{yy} + a_{zz})}{3} \quad (2.17)$$

yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δa),

$$\Delta a = \left\{ \frac{1}{2} \left[(a_{xx} - a_{yy})^2 + (a_{yy} - a_{zz})^2 + (a_{zz} - a_{xx})^2 \right] \right\}^{1/2} \quad (2.18)$$

ve birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle \beta \rangle$),

$$\langle \beta \rangle = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (2.19)$$

denklemleri ile hesaplanır. Burada $\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}$, $\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz}$, $\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxy} + \beta_{zxx}$ olarak verilir [43]. Elde edilen sonuçlardan a değerleri $0,1482 \times 10^{-24}$ esu ve β değerleri $8,6393 \times 10^{-33}$ esu ile çarpılarak atomik birimden elektrostatik birime çevrilir.

Herhangi bir molekül için Kleinman simetri ifadeleri kullanılarak ikinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle \gamma \rangle$) değerleri kartezyen koordinatlarda,

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})] \quad (2.20)$$

denklemleri ile verilir [43].

BÖLÜM 3. YÖNTEM

3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

DFT, moleküler sistemin temel hal özelliklerini incelemeye kullanılan geleneksel yaklaşımlardan yarı-deneysel ve ab-initio metotlarına alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Bu yöntem, 1970'lerde katı hal hesaplamaları için kullanılan popüler bir metottu. Kuantum fiziğinde 1990'lara kadar yeteri derecede doğru bir metot olarak kabul edilmedi.

Bugünlerde ise DFT hem katı halde hem de kuantum fiziği alanında yaygın bir şekilde kullanılan bir hesaplama yöntemidir. Fakat bu metot molekülün sadece temel hal özelliklerini hesaplamakta, uyarılmış hallerdeki özelliklerini hesaplamamaktadır.

Bununla beraber, özellikle çok atomlu moleküller üzerinde geniş temel setli kesin hesaplamaları yapma zorluğu gibi sınırlamalara sahiptir. Karşılıklı elektron etkileşimini hesaba katan DFT'nin popüleritesinin artmasının sebeplerinden biri daha az hesaplama gerektirmesidir. Ayrıca, d-bloğu metallerini içeren sistemler için DFT, yapılan HF hesaplamalarından deneysel verilerle daha uyumlu sonuçlar verdiği bilinmektedir. [45].

DFT teorisi, 1920'lerdeki Thomas Fermi Dirac ve 1950'lerdeki Slater'ın çalışmaları gibi kuantum mekanik çalışmalardan çıkartılan metotlara dayanmaktadır. Geçen kırk yıl üzerinde popüleritesinde büyüme olan HF metodunun alternatifi olan DFT, 1964 de Hohenberg ve Walter Kohn tarafından ileri sürülen teori üzerine inşa edilmiştir. Bu teoriye göre temel haldeki elektronik enerji, tamamen elektron yoğunluğu ile belirlenebilmektedir. Diğer bir deyişle sistemin elektron yoğunluğu ile enerjisi arasında birebir ilişki vardır. Dalga fonksiyonu yaklaşımında N tane elektron içeren

bir sistemde her bir elektron için 3 tane olmak üzere (spini de katarsak 4) $3N$ tane koordinat bulunmaktadır. Elektron yoğunluğu ise $N+1$ tane koordinat üzerinden integrali alınmış dalga fonksiyonunun karesidir. Diğer yandan yoğunluk sistemdeki elektron sayısından bağımsız olarak sadece 3 koordinata bağlı düşünülebilir. Dalga fonksiyonunun karmaşıklığı elektron sayısı ile artarken elektron yoğunluğu sistemin büyüklüğünden bağımsız olarak aynı sayıda değişkene bağlıdır. Farklı yoğunlukların farklı temel hal enerjileri verdiği ispatlanmasına rağmen tek problem bu iki niceliği birbirine bağlayacak fonksiyoneldir. Dolayısıyla DFT metotlarının amacı elektron yoğunluğunu enerji ile ilişkilendirecek fonksiyoneller üretmektir [46]. Burada terim olarak fonksiyon ve fonksiyonelin arasındaki farka dikkat etmek gerekir. Fonksiyon değişkenler setinden sayı üreten bir reçete iken fonksiyonel değişkenlere bağlı fonksiyondan sayı üreten reçetedir. Böylece dalga fonksiyonu ve elektron yoğunluğu fonksiyon iken enerji dalga fonksiyonuna veya elektron yoğunluğuna bağlı fonksiyoneldir.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin esasları 1960'larda çok elektronlu sistemlerin temel durum özelliklerini açıklamak için HF ve yarı deneysel metotlara alternatif bir yöntem olarak kullanılmaya başlanmıştır. Hohenberg-Kohn teoremi ve onun devamı olarak da Kohn-Sham teoremi temellerine dayandırılarak oluşturulmuş bir yöntemdir.

DFT modelindeki ana düşünce, enerji ifadesinin elektron yoğunluğu (ρ) na bağlı olmasıdır. Bu yoğunluğa bağlı enerji $E[\rho]$ ile tanımlanarak toplam enerji ifadesine eklenmiştir.

Pierre Hohenberg ve Walter Kohn, taban durumda dejenere olmamış bir molekül için, taban durum molekül enerjisini, dalga fonksiyonunu ve moleküle bağlı tüm elektronik özelliklerini, elektron olasılık yoğunluğuna $\rho(x,y,z)$ bağlı olarak hesaplamayı başardılar [46]. Olasılık yoğunluğu,

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi|^2 \quad (3.1)$$

şeklinde verilir. Kohn ve Sham tarafından ileri sürülen n elektronlu bir sistemin E temel hal elektronik enerjisi aşağıdaki gibi gösterilmiştir.

$$E(\rho) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \psi_i^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - \sum_{A=1}^n \int \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] \quad (3.2)$$

ile ifade edilmektedir. Burada ilk terim elektronun kinetik enerjisi, ikincisi ise elektron-çekirdek çekimini temsil eder, üçüncü enerji Coulomb etkileşimini gösterir ve dördüncü terim de sistemin değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisini ifade etmektedir. DFT'nin değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi,

$$E_{XC} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.3)$$

olarak yazılır. Burada ϵ_{xc} terimine sabit yoğunluklu bir elektron gazı için her bir elektronun değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisi adı verilmektedir. N elektrona sahip olan bir sistem için Kohn-Sham (KS) ifadesi;

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{i=1}^N \frac{z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i1}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc}(\vec{r}_1) \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \quad (3.4)$$

olarak yazılmaktadır [47]. Burada, ϵ_i KS orbital enerjileri, ψ_i 'ler KS yörüngeleri ve V_{xc} ifadesi ise değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisinin değişimi olarak ifade edilmektedir.

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3.5)$$

(3.5) denkleminde, eğer E_{xc} bulunursa V_{xc} kolaylıkla hesaplanabilmektedir. Kohn ve Sham denklemleri bir öz-uyum biçimde çözülmektedir. Birinci adım olarak bir yük yoğunluğu ρ tahmin edilmesi E_{xc} 'nin yoğunluğuna bağlı olduğundan dolayı bazı yaklaşımların kullanılması gerekmektedir. Bir sonraki aşamada V_{xc} ifadesi, r nin bir fonksiyonu olarak hesaplanmaktadır. Bu sürekli olarak tekrarlanan döngü yoğunluk ve

değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisi küçük bir toleransla bir noktada eşitleninceye kadar tekrarlanmaktadır ve sonrasında elektronik enerji hesaplanır [48].

3.1.1. Hartree-Fock (HF) yaklaşımı

Hartree-Fock yaklaşımı çok elektronlu sistemlere uygulanan tek elektron yaklaşımı olduğu bilinmektedir. Bu modele göre her elektron, çekirdeğin çekici alanı ve diğer elektronların varlığı sebebiyle oluşan Coulomb etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan etkin bir potansiyelde hareket etmektedir. Moleküler Hamiltonyen ifadesi, bireysel tek elektronlu Hamiltonyenlere ayrılmaktadır. Hartree-Fock hesaplamalarında sistemin toplam dalga fonksiyonu tek elektron dalga fonksiyonlarının ürünü olan bir polielektronik dalga fonksiyonudur. Yani her bir elektron diğer elektronlardan bağımsız hareket ediyormuş gibi varsayılır. Coulomb terimi olarak, diğer elektronların etkisi ortalama bir değer olarak hesaba katılır:

$$\Psi_0 = \Psi_0(1). \Psi_0(2). \Psi_0(3) \dots \Psi_0(n) \quad (3.6)$$

Ψ_0 tüm elektronların koordinatlarının bir fonksiyonudur. 1. elektronun koordinatının bir fonksiyonu $\Psi_0(1)$, 2. elektronun koordinatının bir fonksiyonu $\Psi_0(2)$ 'dir. Bu ifadeler atomik ya da molekül orbitallerini tanımlamaktadır. Artım yapılmamış olduğu için, Ψ_0 sıfırıncı derece yakınsama olarak adlandırılmaktadır. Artımın yapılabilmesi için yani tek elektron dalga fonksiyonunun çözülmesi için $\Psi_0(2), \Psi_0(3) \dots \Psi_0(n)$ 'den gelen ortalama bir elektron-elektron itmesi teriminin ilave edilmesi gerekir. Buna göre, ilk çözümde hareket eden tek parçacık 1. elektrondur. Bu denklemin çözülmesiyle, $\Psi_0(1)$ 'in değişim enerjisi eklenerek düzeltilmiş versiyonu olan $\Psi_1(1)$ elde edilir. Bu işlemler tekrarlanarak aynı süreç n. elektrona kadar devam eder ve ilk çevrim tamamlanmış olur.

$$\Psi_1 = \Psi_1(1). \Psi_1(2). \Psi_1(3) \dots \Psi_1(n) \quad (3.7)$$

Döngü tekrarlandığında,

$$\Psi_2 = \Psi_2(1). \Psi_2(2). \Psi_2(3) \dots \Psi_2(n) \quad (3.8)$$

ile devam eder. Sonuç olarak, son döngü de bir önceki döngüyle aynı enerji elde edilinceye kadar k tane döngü gerçekleştirilir ve Ψ_k son dalga fonksiyonu bulunmuş olur. Yani k nolu döngü, k-1 nolu döngü ile uyuşuncaya kadar işlem devam etmektedir. Bu sürece öz uyumlu alan (SCF) süreci denir.

Her bir döngüde dalga fonksiyonları yer değiştirirken işaret değiştirmemektedir. Bildiğimiz gibi, Pauli dışarlama ilkesine göre uzayda aynı konumda aynı kuantum sayılarına sahip iki parçacık bulunamaz. Dalga fonksiyonları elektron gibi zıt işaretli iki farklı spin değeri alabilen bir fermiyonu tanımladığına göre işaret değiştirmelidir. Bu eksikliği Slater ve Fock elektronun dalga fonksiyonunu determinantlarla tanımlayarak gidermiştir [49,50].

3.1.2. DFT-B3LYP yöntemi

En yaygın kullanılan hibrit fonksiyonu B3LYP modelidir. B, fonksiyonun değiş-tokuş kısmını çalışan Becke'nin kısaltması olduğu bilinmektedir. LYP'nin ise fonksiyonun korelasyon kısmını çalışan Lee, Yang ve Parr'ın kısaltması olduğu bilinmektedir. Becke, değişim ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^X \quad (3.9)$$

Burada c'lerin sabit olduğu bilinmektedir. B3LYP modelinde değişim ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1(\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C) + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^{XC}) \quad (3.10)$$

ifadesi ile verilir. Burada c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitler olup sırası ile değerleri 0.2, 0.7 ve 0.8'dir. Böylece B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.11)$$

olarak verilebilir [42].

3.1.3. DFT-HSEh1PBE yöntemi

Standart DFT'deki Exc enerjisi daha önce de bahsedildiği gibi tam olarak tanımlanamamaktadır. Değiş-tokuş ve korelasyon etkileri standart DFT'de LDA veya GGA yaklaşımlarıyla ele alınmaktadır. Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) metodu son zamanlarda E^{XC} enerjisini daha doğru hesaplayabilmek için geliştirilmiş hibrit yöntemlerden biridir. DFT-GGA, E^{XC} fonksiyoneli geliştirilmek için tam HF değiş-tokuş enerjisi belirli bir oranda katılmaktadır. HSE, HF'nin uzun menzil (long range, LR) kısmını perdelemek için perdelenmiş Coulomb potansiyelini yalnızca değiş-tokuş etkileşimine uygulamayı önermektedir. Buna göre, elektronların Coulomb itmesi gibi Hamiltonyen'in diğer tüm Coulomb etkileşimleri perdelenmeyecektir. Coulomb operatörü eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim kısa menzil (SR) ve ikinci terim uzun menzil (LR) olmak üzere;

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erf}(\omega r)}{r} \quad (3.12)$$

şeklinde verilmektedir. Burada $\text{erfc}(\omega r) = 1 - \text{erf}(\omega r)$ 'dir ve ayarlanabilir menzil ayırma parametresidir. Denklemden LR kısmı sıfır olur ve SR kısmı tüm Coulomb operatörüne eşit olurken olduğunda ise tersi olmaktadır. HSEh1PBE ise literatürde HSE06 olarak bilinir. HSE fonksiyonunun yeniden parametrize edilmiş halidir. HSE fonksiyonunun denklemi ise

$$E_{HSE}^{XC} = \alpha E_{HF,SR}^X(\omega) + (1 - \alpha) E_{PBE,SR}^X(\omega) + E_{PBE,LR}^X(\omega) + E_{PBE}^C \quad (3.13)$$

şeklinde verilmektedir. Burada α , karıştırma katsayısıdır ve pertürbasyon teorisi hesapları ile $\frac{1}{4}$ olarak belirlenmiştir [42].

3.1.4. Gaussian 09 ve GaussView5 programı

Bu çalışmada moleküler mekanik, yarı-deneysel ve ab-initio yöntemlerini içeren, çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahip olan oldukça kapsamlı bir program olan Gaussian 09W [51] paket programı kullanılmıştır.

Program kullanılırken ilk olarak teori düzeyi belirlemek gerekmektedir. Gaussian 09W programında en çok kullanılan teori düzeylerinin kısaltmaları şöyledir: HF (Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi), B3LYP (Becke tipi Lee-Yang-Parr 3 parametrelili korelasyon modeli yoğunluk fonksiyonel teorisi), HSEh1PBE ise literatürde HSE06 olarak bilinir. HSE fonksiyonunun yeniden parametrize edilmiş halidir [52].

Bir sonraki adımda bir temel set kümesi belirlenmektedir. Temel set fonksiyonları ve teori düzeyleri ile ilgili bilgiler önceki kısımlarda geniş olarak ele alınmıştır.

Gaussian 09W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilmektedir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime güzergahını tarayabilir, molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilmektedir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasını sağlar. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir.

GaussView programı, bir molekülün üç boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasına, bu değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesine ve giriş dataları oluşturarak hesaplamaların başlatılmasına olanak veren, Gaussian paket programlarına dâhil edilmiş olan bir grafik ara yüzüdür [53]. Bu

program molekülleri görsel hale getirip onları istenildiği gibi döndürmemize, hareket ettirmemize, moleküllerde değişiklik yapmamıza ve Gaussian programında çalışılmış bir molekül için hesaplanmış olan sonuçları grafiksel olarak incelememize imkan sağlamaktadır. Bu sonuçlar; optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman, NMR, spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal mod analizleri gibi sıralanabilmektedir.

3.1.5. Temel setlerin seçimi ve adlandırılması

Teorik hesaplamaların amacı moleküler özellikleri matematiksel olarak elde etmektir. Bu özelliklerin en önemlilerinden bir tanesi moleküler orbitallerdir. Moleküler orbitallere yöntemler için temel setler kullanılır. Temel setler atomik orbitallerin matematiksel olarak temsilidir. Genel bir ifade ile temel setler, elektronların elde edileceği bulunabileceği yerleri matematiksel olarak hesaplayan sayılar tablosudur. Her bir moleküler orbital temel set olarak bilinen atomik orbital terimlerinin doğrusal toplamıdır. Dolayısıyla, moleküler orbital kuramına göre molekülün dalga fonksiyonu,

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu j} \Phi_{\mu} \quad (3.14)$$

şeklinde molekülün barındırdığı atomik dalga fonksiyonlarının toplamı şeklinde yazılmaktadır. Burada, Ψ_i moleküler orbitali, Φ_{μ} atomik orbitalleri ve $c_{\mu j}$ ise moleküler orbital katsayılarını temsil etmektedir [54-56].

Slater Tipi Orbital (STO), Schrödinger denklemi ile çözümlene imkanı olan atomlar yani hidrojen ve benzeri atomlar için çok yaygın kullanılan setlerden sayılmaktadır.

$$STO = N Y_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\xi r} \quad (3.15)$$

biçiminde yazılır. Bu ifadede, N normalizasyon katsayısını, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ ise küresel harmonik ve ξ de etkin yükü belirleyen bir sabittir. STO setleri üç veya daha fazla atomlu moleküller için çözümünü zor olduğundan dolayı Gaussian Tipi Orbitali (GTO) meydana getirilmiştir.

$$GTO = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{n-2-l}e^{-ar^2} \quad (3.16)$$

şeklinde yazılmaktadır. GTO'lar, üstel olarak r^2 'ye ait olduğu için STO'lardan daha hızlı sifıra gitmesine sebep olmaktadır. Bu da GTO'ları daha kullanışlı hale getirmektedir [57].

Kor orbital veya iç kabuktaki elektronlar kaç tane ilkel gaussian tipi fonksiyon ile temsil ediliyor.

Difüze fonksiyonlar için + veya ++ gösterimi kullanılır. + ağır atomlar için p-fonksiyonunu, ++ ise Hidrojen atomu için s-fonksiyonunu tanımlar.

Karbon atomları için d, hidrojen atomları için p ve geçiş metalleri için f harfleri kullanılır.

k-nlm++G(d,p)

Hem valans orbitallerinin kaçta yarıldığını hem de bunların kaç tane ilkel gaussian fonksiyonu ile temsil edildiğini gösterir. Eğer gösterimde sadece (nl) var ise ikili yarıma, (nlm) var ise üçlü yarıma dikkate alınır.

Şekil 3.1. Temel setlerin adlandırılması.

BÖLÜM 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Hesaplama Sonuçları

Hesaplama sonuçları daha önce sentezlenmiş olan moleküller ayrı ayrı temel alınarak, taban durumunda HSEh1PBE ve B3LYP metotları ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak geometrik yapısı, IR, mor ötesi-görünür bölge (UV-Vis) spektrum, NLO, NBO ve MEP analizi yapılmıştır.

4.1.1. Karbazol pikrat molekülü

2014 yılında Munusamy Saravanabhavan ve arkadaşları tarafından karbazol pikrik asit (KP) bileşiğinin deneysel olarak X-ışını, IR, NMR ve mor ötesi-görünür bölge spektrum analizleri yapılmıştır [34]. Bu çalışmada, daha önce sentezlenmiş olan bu molekül temel alınarak, taban durumunda, HSEh1PBE ve B3LYP metotları ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak molekülün kararlı yapısı elde edildi. Bu metotlarla, KP molekülünün moleküler geometrisi, titreşim frekansı, elektronik geçişler ve bağ özellikleri bulunmuştur.

HOMO-LUMO enerjileri arasındaki en küçük enerji farkı, molekülün içerisinde meydana gelen yük transferlerini gösterir. Yoğun etkileşimler ve yük transferleri ile belirlenen moleküler dipol moment (μ), kutuplanabilirlik (α) ve hiperpolarizebilite (β), KP molekülünün NLO özellikte bir molekül olduğunu gösterir.

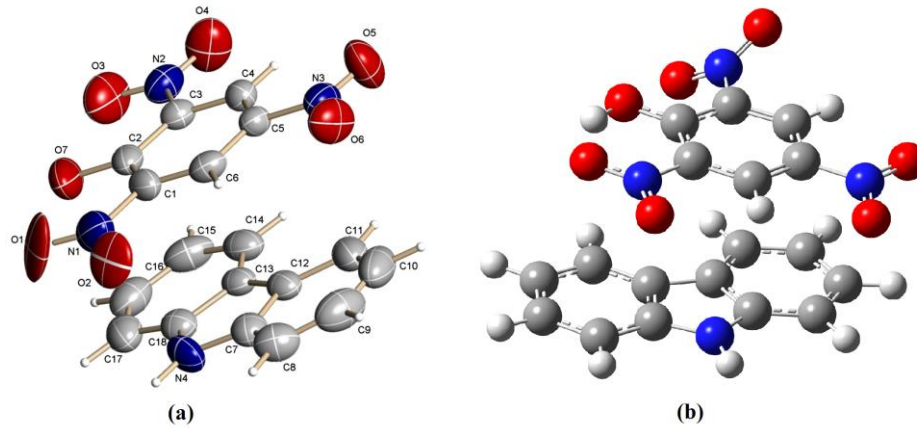
KP molekülünün hidrojen bağ etkileşimleri MEP (moleküler elektrostatik potansiyel) yüzeyinde gösterilmiştir. Clausena (Rutaceae) türündeki karbazol alkaloidler antibakteriyel, glokom, sitotoksosite ve sıtma gibi [58-61] bir çok biyolojik aktivitede rol oynar. Aynı zamanda bu maddeler, tarihte Çin'in güney kısmında öksürük, baş

ağrısı, mide ve bağırsak hastalıkları tedavisinde kullanılması amacıyla ilaç olarak dağıtılmıştır [61,62,34]. Bunlara ek olarak, KP molekülü, kemoterapik müdahalelerde de kullanılmaktadır [63-58,34].

Karbazollar, ışığı kırma, fotoiletken ve ışığı yayma özellikleri ile de iyi bir organik materyaldir. Bu nedenle bir çok çalışmada, bu molekülün yapısal, spektroskopik ve elektronik özellikleri rapor edilmiştir [64,34].

4.1.1.1. KP molekülünün yapısal parametreleri

Moleküllerin hiç bir kısıtlama yapılmaksızın HSEh1PBE ve B3LYP metotlarıyla 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiş olan yapısal parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları) için hesaplanan sonuçlar Şekil 4.1.'de verilen atom numaralarına uygun olarak Tablo 4.1.'de listelenmiştir.



Şekil 4.1. (a) Karbazol pikrat kompleksinin tek kristal yapısı [34] (b) teorik olarak DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ile elde edilmiş gösterimi.

KP molekülünde O1-N1 ve O1-N2 bağ uzunlukları B3LYP metodu ile 1.22 Å ve 1.24 Å, HSEh1PBE metodu ile 1.20 Å ve 1.23 Å olarak hesaplandı. Bu bağ uzunlukları 1.22 Å ve 1.25 Å olarak gözlenmiştir [34]. Benzen halkasındaki C-C bağ uzunlukları 1.377-1.446 Å sırasında gözlendi ve B3LYP metodu ile 1.378-1.446 Å aralığında, HSEh1PBE metodu ile 1.376-1.444 Å aralığında elde edildi.

KP molekülündeki C2-C1-N1 ve C6-C1-N1 bağ açıları 120.7° ve 116.5° olarak gözlemlendi. Bu bağ açıları B3LYP metodu kullanılarak 122.6° ve 117.1°, HSEh1PBE metodu kullanılarak 118.9° ve 116.5° olarak bulundu. Tablo 4.1.'den görülebildiği gibi KP molekülünün, deneysel ve teorik geometrik parametrelerin sonuçları arasında iyi bir uyum vardır. Tek aromatik bağ uzunlukları hemen hemen aynıken, C=C bağ uzunlukları literature göre oldukça farklı bulunmuştur. Bunun sebebi ise KP molekülüne eklenmiş olan fonksiyonel ligandlardır.

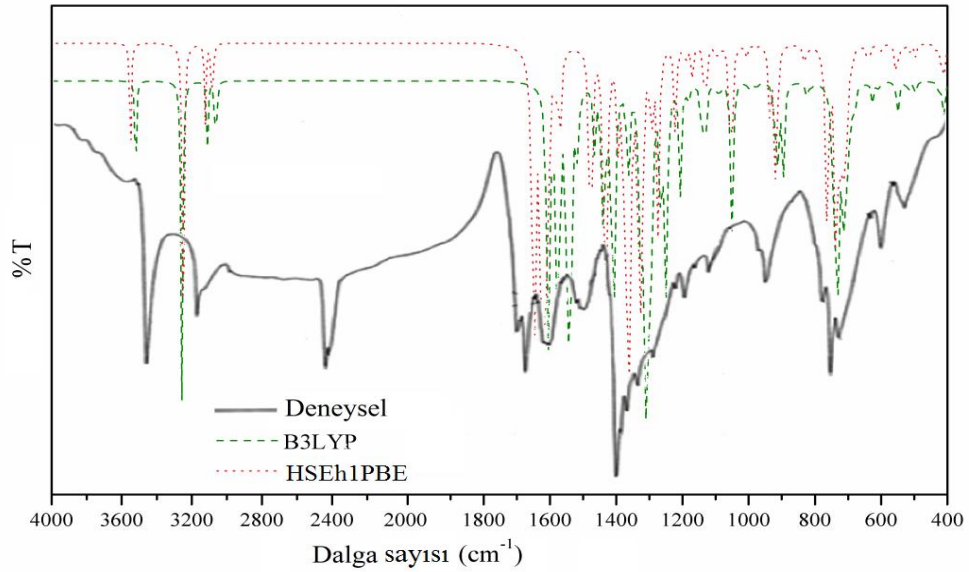
Tablo 4.1. KP molekülünün bazı bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri (Å, °).

Parametreler	Deneysel [34]	Bağ uzunluğu (Å)	
		B3LYP/6-311++G(d,p)	HSEh1PBE/6-311++G(d,p)
O1-N1	1.220(1)	1.220	1.200
O2-N1	1.250(2)	1.240	1.230
O3-N2	1.232(3)	1.223	1.214
O4-N2	1.210(3)	1.219	1.210
O5-N3	1.219(3)	1.242	1.215
O6-N3	1.216(3)	1.215	1.212
O7-C2	1.333(3)	1.317	1.308
O7-H(7O)	0.940(2)	0.980	0.990
N1-C1	1.468(4)	1.473	1.461
N2-C3	1.452(3)	1.463	1.453
N3-C5	1.475(3)	1.479	1.468
C1-C6	1.381(3)	1.389	1.376
C1-C2	1.394(4)	1.414	1.384
C2-C3	1.406(4)	1.421	1.411
C3-C4	1.377(3)	1.378	1.378
C4-H4	0.930	1.080	1.082
C5-C6	1.378(3)	1.381	1.378
C6-H6	0.930	1.080	1.081
N4-C18	1.379(3)	1.387	1.379
N4-C7	1.383(3)	1.388	1.380
N4-H4A	0.860	1.006	1.005
C7-C8	1.395(4)	1.395	1.387
C7-C12	1.396(4)	1.419	1.419
C9-C10	1.382(5)	1.390	1.376
C12-C13	1.446(4)	1.450	1.444
C16-C17	1.370(4)	1.390	1.387
		Bağ açısı (°)	
C2-O7-H(7O)	103.0(4)	107.0	107.0
O1-N1-O2	116.0(3)	123.0	124.0
O1-N1-C1	120.4(11)	117.6	117.2
O2-N1-C1	123.0(3)	119.0	118.8
O4-N2-O3	122.3(3)	125.2	125.4
O4-N2-C3	118.6(3)	117.1	116.5
O3-N2-C3	119.0(3)	117.4	117.6
C6-C1-C2	122.8(3)	122.6	121.4
C6-C1-N1	116.5(3)	117.1	115.7
C2-C1-N1	120.7(3)	122.6	118.9
C3-C4-H4	120.6	120.9	119.1
C19-N4-H(4A)	109.4(2)	125.0	125.0
C7-N4-H(4A)	125.3	125.0	125.0
N4-C7-C12	108.8(3)	108.5	108.4
C7-C12-C11	119.1(3)	117.6	119.4
C16-C17-H17	121.3	119.2	121.9

4.1.1.2. KP molekülünün kızıl ötesi (IR) spektrumu

Kimyasal bileşiklerin titreşim dalga sayısı araştırılması spektral analizde önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. KP molekülünün titreşim spektrumu daha önce deneysel olarak $4000-500\text{ cm}^{-1}$ orta IR bölgesinde incelenmiştir [34]. Bununla beraber bu molekül için literatürde teorik sonuçların olmadığı bilinmektedir. Bu çalışmada, deneysel sonuçlar ile karşılaştırma yapmak için, teorik olarak aynı bölgede HSEh1PBE ve B3LYP metotları ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplamalar titreşim spektrumu ve moleküler parametreleri anlamak için önemlidir. Moleküllerin teorik olarak titreşim frekans ve kiplerinin incelenmesi için kuantum mekaniksel hesaplamaları kullanıldı. Molekülün elektronik yapısı, kuantum mekanik kurallar kullanılarak ve Schrödinger eşitliğinin çözümü ele alınarak sağlanır.

Şekil 4.2.'de KP molekülünün deneysel FT-IR spektrumları ile birlikte B3LYP ve HSEh1PBE yöntemleriyle beraber elde edilen IR spektrumları gösterilmiştir. Elde edilen titreşim dalga sayıları B3LYP metodu için 0,9614 ölçeklendirme faktörü ve HSEh1PBE metodu için 0,96 ölçeklendirme faktörü ile çarpılarak deneysel değerlere daha yakın sonuçlar elde edilmiştir [65,66].



Şekil 4.2. KP molekülünün teorik ve deneysel IR spektrum çizgileri

Genel olarak asit bulunduran moleküllerde alıcıdan (asit) vericiye (temel) proton transferi vardır [67]. Alıcının bantları daha küçük frekanslara kayar. Pikrik asitteki -OH gerilme titreşimi 3522 cm^{-1} 'de gözlenirken [34] B3LYP ve HSEh1PBE metotlarıyla 3387 cm^{-1} ve 3384 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Molekül içerisindeki -OH pikinin kaybolması, vericinin bir protonunun alıcıya iletilmesiyle moleküller-arası hidrojen bağına yol açar.

Aromatik yapıda C-H gerilme titreşimleri $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenir [68,69]. Deneysel çalışmada, C-H gerilme titreşimi 3103 cm^{-1} olarak gözlenirken, B3LYP metodu ile 3114 cm^{-1} 'de ve HSEh1PBE metodu ile 3130 cm^{-1} 'de hesaplandı. Aromatik bileşiklerde, C-H düzlem içi bükülme titreşim bandı $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülür [75]. C-H düzlem içi bükülme titreşimi deneysel olarak 1175 cm^{-1} olarak gözlendi, teorik olarak B3LYP metodu ile 1142 cm^{-1} 'de ve HSEh1PBE metodu ile 1170 cm^{-1} 'de hesaplandı. Genel olarak, C=C bantları 1625 cm^{-1} ve 1430 cm^{-1} sırasında deneysel olarak gözlenmektedir [68,70]. Çalışmada, C=C bükülme titreşimi $1630\text{-}1503\text{ cm}^{-1}$ aralığında tespit edilmiştir [34,70] ve B3LYP metodu ile $1605\text{-}1546\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve HSEh1PBE metodu ile $1650\text{-}1582\text{ cm}^{-1}$ aralığında hesaplandı.

Bir nitro (NO_2) grubuna sahip moleküller için simetrik titreşimlerin $1400\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ aralığında, asimetric titreşimler ise $1625\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkar [70]. Tablo 4.2.'de görüldüğü üzere, B3LYP metodu ile 1545 cm^{-1} 'de ve HSEh1PBE metodu ile 1577 cm^{-1} 'de hesaplanan pikler KP molekülünde asimetric NO_2 titreşimi olarak belirlenmiştir. Ayrıca 1341 cm^{-1} 'deki pik NO_2 simetrik gerilme titreşimine ayrılmıştır ve B3LYP metodu ile 1327 cm^{-1} ve HSEh1PBE metodu ile 1373 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, asimetric titreşimlerin değerleri simetrik titreşim değerlerinden büyük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar deneysel sonuçlar ile ve literatürle uyum içerisindedir [70].

Tablo 4.2. KP için teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm^{-1})

İşaretlemeler	FT-IR [34]	Frekans	
		B3LYP/6-311++G(d,p)	HSEh1PBE/6-311++G(d,p)
$\nu(\text{O-H})$	3522	3387	3384
$\nu(\text{N-H})$	3271	3520	3554
$\nu(\text{C-H})_{\text{aro}}$	3103	3114	3130
$\nu(\text{C=C})_{\text{aro}}$	1630	1605	1650
$\nu(\text{C=C})_{\text{aro}}$	1604	1574	1610

Tablo 4.2. (Devamı)

$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aro}}$	1537	1551	1607
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aro}}$	1503	1546	1582
$\nu(\text{N}-\text{O}2)_{\text{as}}$	1572	1545	1577
$\beta(\text{C}-\text{H})$	1461	1465	1482
$\beta(\text{C}-\text{H})$	1439	1416	1434
$\nu(\text{N}-\text{O}2)_{\text{sim}}$	1341	1327	1373
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1320	1316	1343
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1311	1295	1320
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1202	1247	1272
$\nu(\text{C}-\text{C})$	1238	1206	1222
$\beta(\text{C}-\text{H})_{\text{aro}}$	1175	1142	1170
$\beta(\text{N}-\text{H})$	1149	1136	1136
$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	1120	1132	1134
$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	1080	1128	1128
$\nu(\text{C}-\text{NO}2)$	918.0	1050	1051
$\gamma(\text{C}-\text{NO}2)_{\text{wag}}$	729.0	813.0	827.0
$\beta(\text{N}-\text{H})$	705.0	708.0	720.0
$\tau(\text{N}-\text{O}2)$	585.0	546.0	557.0
$\tau(\text{N}-\text{O}2)$	521.0	498.0	498.0

ν : gerilme titreşimi, β : açı bükülme titreşimi, δ : düzlem dışı açı bükülme titreşimi, τ : burulma titreşimi.

4.1.1.3. KP molekülünün nükleer manyetik rezonans (NMR) ile incelenmesi

Son zamanlarda literatürde, kuantum kimyasal metotlarla yapılan NMR kimyasal kayma hesaplamaları ile ilgili birçok çalışma görülmektedir [72]. Bu çalışmalar, moleküler geometrik optimizasyonunun NMR kimyasal kayma değerleri için önemli bir faktör olduğunu göstermektedirler. Hatta NMR Spektroskopisinin büyük biyomoleküllerin yapısını aydınlatmak için olağanüstü bir araç olduğu kanıtlanmıştır. Bu durumlar göz önüne alınarak, bu teoriksel NMR kimyasal kayma hesaplamaları için kararlı moleküler geometrik yapılar elde edilmiştir.

Manyetik tensörleri hesaplamak için GIAO (Gauge independent atomic orbital) metodu kullanıldı [75]. Optimize edilmiş yapıya dayalı olarak B3LYP ve HSEh1PBE metotlarının her ikisi ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak ^{13}C ve ^1H NMR değerleri hesaplanmış teorik NMR değerleri ile deneysel olarak verilen [34] değerler karşılaştırmalı olarak Tablo 4.3.'te sunulmuştur.

Genellikle, aromatik protonların TMS'ye göre kimyasal kaymaları 7 ve 8 ppm aralığında bulunmaktadır [73]. KP molekülünde aromatik protonlar 7.48 ve 7.80 ppm'de sinyaller üretmiştir [34]. Tablo 4.3.'te görüldüğü gibi, çalışmamızda bu pikler B3LYP metodu ile 8.51 ve 8.21 ppm, HSEh1PBE metodu ile 8.77 ppm ve 8.55 ppm

olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte, pikrik asitin aşağı alan kaymasında, C4 karbon için deneysel ^{13}C NMR değerleri 153 ppm olarak belirlenmiştir [34]. Deneysel sonuca karşılık teorik çalışmada B3LYP metodu ile bu pik, 133 ppm ve HSEh1PBE metodu ile 137 ppm olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde, diğer karbon pikleri, B3LYP metodu ile 123 ppm ve 160 ppm arasında ve HSEh1PBE metodu ile 117 ppm ve 154 ppm arasında hesaplanır ve bu pikler 103 ppm ila 153 ppm arasında gözlemlenir [34]. O-H için ^1H NMR 11.95 ppm'de iken ve B3LYP metodu ile 11.53 ppm, HSEh1PBE metodu ile 11.68 ppm'de hesaplanmaktadır. Diğer C-H grupları için ^1H NMR deneysel olarak 7.42, 7.25 ve 7.23 ppm'de ve teorik olarak ise bu pikler sırasıyla 8.19, 7.89 ve 7.27 ppm'de B3LYP metodu ile ve 8.27, 8.05 ve 7.62 ppm'de HSEh1PBE metodu ile elde edilmiştir. N-H grubundaki ^1H NMR pik 8.05 ppm'de gözlemlenmektedir ve B3LYP metodu ile 6.97 ppm'de ve HSEh1PBE metodu ile 7.84 ppm'de hesaplanmıştır. Tablo 4.3.'ten görüleceği üzere, KP molekülünün teorik sonuçları deneysel değerleriyle iyi bir uyum içindedir [34].

Tablo 4.3. KP molekülü için ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)

Atom	Deneysel [34]	B3LYP/6-311++G(d,p)	HSEh1PBE/6-311++G(d,p)
^1H			
O1-H	11.95	11.53	11.68
C4-H	7.800	8.510	8.770
C1-H	7.480	8.210	8.550
C2-H	7.420	8.190	8.270
C3-H	7.250	7.890	8.050
N-H	8.050	6.970	7.840
C8-H	7.280	7.270	7.620
^{13}C			
C4	153	133	137
C3	126	141	136
C5	126	137	133
C2	125	160	154
C6	125	128	129
C1	139	146	128
C11	135	132	127
C10	135	131	126
C3	123	128	123
C6	123	128	122
C4	121	127	121
C5	121	127	120
C7	119	143	138
C9	110	124	119
C12	110	123	119
C1	103	113	117
C8	103	112	108

4.1.1.4. KP molekülünün elektronik özellikleri

Tüm moleküller, yüksek sönüm katsayılarına sahip mor ötesi-görünür (UV-Vis) bölgede güçlü $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine izin verir [76]. KP yaklaşımının görünür bölge soğurma spektrumunda, sırasıyla $n \rightarrow \pi^*$ geçişinde 450 nm'de güçlü soğurma, 256 nm'de ve 380 nm'de orta soğurma $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi gösterilmektedir [34]. Soğurma dalga boylarına karşılık gelen en önemli elektronik geçişler SWizard programı kullanılarak elde edilmiştir [77].

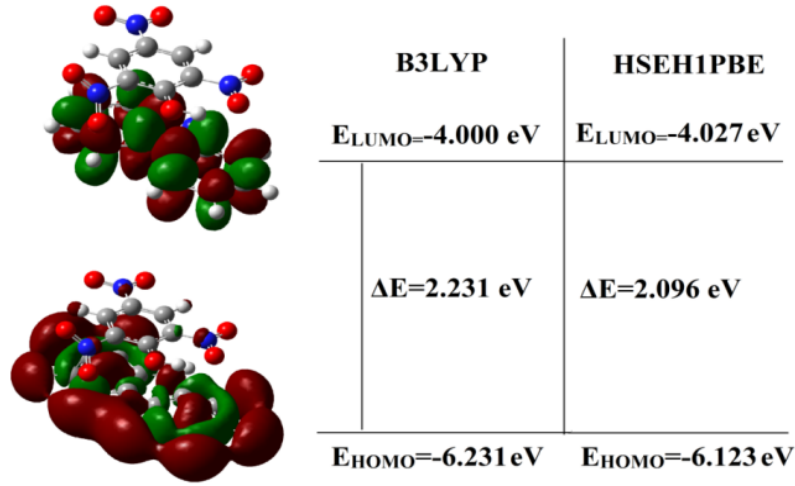
Deneysel çalışmadan görülebileceği gibi, KP molekülü 800-450 nm aralığında gözlenmiştir[34]. Bu çalışmada, bu geçişler B3LYP için 867.659-575.7 nm'lerde ve HSEh1PBE seviyesi için 649.99-503.29 nm aralığında hesaplanmıştır ve bu sonuçlar Tablo 4.4.'te verilmiştir.

Elektronik absorpsiyon, yük yoğunluğunun, taban durumundan ilk uyarılmış duruma geçişidir. Diğer bir ifade ile, HOMO ve LUMO'dan bir elektron geçişi ile tanımlanmaktadır. Böylece, HOMO, bir elektron vericisi olarak görev yapan orbitaldir; LUMO, bir elektron alıcısı olarak işlev gören bir orbitaldir.

Tablo 4.4. KP molekülü için deneysel ve teorik elektronik absorpsiyon dalga boyları ve önemli katkılar

Deneysel λ (nm) [34]	DFT		DFT		Önemli Katkılar (HSEh1PBE)
	B3LYP/6-311++G(d,p) λ (nm)	Osilatör Şiddeti	HSEh1PBE/6-311++G(d,p) λ (nm)	Osilatör Şiddeti	
380	575.70	0.0068	503.29	0.0152	HOMO \rightarrow LUMO (%100)
450	659.00	0.0069	565.70	0.0137	HOMO-1 \rightarrow LUMO (%99)
800	767.72	0.0002	649.99	0.0009	HOMO \rightarrow LUMO+1 (%99)

Şekil 4.3.'te gösterildiği gibi, HOMO ve LUMO'nun moleküler yörünge enerjileri, B3LYP seviyesi için -6.231 ve -4.000 eV, HSEh1PBE seviyesi için -6.123 ve -4.027 eV olarak hesaplanmıştır. Enerji aralığı 2.231 eV ve 2.096 eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, molekül içerisinde yük geçişlerinin kolay bir şekilde yapılabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.3. KP molekülü için HOMO ve LUMO orbitalleri

4.1.1.5. KP molekülünün doğrusal olmayan optik (NLO) analizi

Konjuge elektronlar içeren ve büyük moleküler ilk hiperpolarizabilite ile karakterize edilen birçok organik molekül titreşim spektroskopisi ile analiz edilmiştir [79,80].

Bir moleküldeki dipol momenti önemli bir özelliktir çünkü molekül boyunca yük hareketinin bir göstergesi olarak kullanılabilir. Dipol momentin yönü pozitif ve negatif enerji merkezlerine bağlıdır. Bu parametre, NLO malzemelerini tasarlamak için güçlü bir araç olarak kullanılır. Başlangıçta, farklı NLO materyalleri üzerinde ayrıntılı teorik çalışmalar yapılmıştır [83-87]. Bu çalışmada, dipol momenti, polarizasyon ve birinci dereceden statik hiperpolarizabilite değerleri DFT/B3LYP ve DFT/HSEh1PBE yöntemleri ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır.

Ortalama polarize edilebilirlik değeri sırasıyla B3LYP ve HSEh1PBE seviyeleri için 304×10^{-24} ve 299×10^{-24} esu olarak hiperpolarizabilite değeri ise 15.2×10^{-30} esu ve 17.9×10^{-30} esu olarak bulunmuştur. Dipol moment değerleri sırasıyla B3LYP ve HSEh1PBE metotlarıyla 3.08 D ve 2.94 D olarak hesaplanmıştır. Elde edilen teorik sonuçlar tipik NLO malzemeleri olan paranitroanilin (pNA) [98,99] ve üre [100] ile karşılaştırıldı. KP'de hesaplanan 1. mertebeden yüksek kutuplanabilirlik değerleri

pNA'ya göre sırasıyla 0.98 ve 1.12 kat daha yüksektir. Bu sonuçlar KP molekülünün etkili bir NLO malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Tablo 4.5. KP molekülü için hesaplanan doğrusal olmayan optik parametreler.

Özellik	B3LYP/6-311++G(d,p)	HSEh1PBE/6-311++G(d,p)
μ	3.08	2.94
μ	2.44 ^a	
$\langle\alpha\rangle$	304	299
$\Delta\alpha$	725	710
$\langle\alpha\rangle$	22 ^b	
$\langle\beta\rangle$	15.2	17.3
$\langle\beta\rangle$	15.5 ^c , 0.13 ^c	

pNA^{a,b,c} [98,99], üre^c [100] sonuçları.

Toplam statik dipol moment (μ , Debye mertebesindedir), ortalama polarizabilite ($\langle\alpha\rangle$, 10^{-24} esu mertebesindedir), polarizabilitenin anizotropisi ($\Delta\alpha$, 10^{-24} esu mertebesindedir), birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$, 10^{-30} esu mertebesindedir).

4.1.1.6. KP molekülünün doğal bağ orbital (NBO) analizi

Doğal bağ analizi moleküller arası yerelliğin bozulması olarak adlandırılan bir alt sistemin dolu orbitalleri ile bir diğer alt sistemin boş orbitalleri arasındaki çeşitli ikincil etkileşimleri anlamak için uygulanmaktadır. NBO analizinin kullanışlı bir yanı da molekül için ve molekül dışı etkilerin analizini arttırabilen hem dolu hem de boş orbital alanlarının bilgisini vermesidir.

KP molekülünde, hiper konjugatif etkileşimler ikinci dereceden tiptedir ve σ ve σ^* orbitalleri arasında veya elektron yalnız-çift (LP) ve σ^* orbitalleri arasında yer alır. İkinci dereceden Fock matrisi, verici-alıcı etkileşimlerini NBO temelinde değerlendirmek için kullanılmıştır. Etkileşimler, idealleştirilmiş Lewis yapısının yerleştirilmiş NBO'sundan Lewis dışı bir orbital içine boşaltılmasına neden olur. Her donör (i) ve alıcı (j) için, $i \rightarrow j$ delokalizasyonu ile ilişkili stabilizasyon enerjisi E (2) belirtilmiştir [91-104].

KP molekülünde, LP (yalnız-çift) ile bağlar arasındaki geçişler, önemli geçişlerin varlığının ve yüksek etkileşimin yük transferine katkıda bulunduğunu gösterir. Tablo 4.6.'da görüldüğü gibi, KP molekülündeki güçlü etkileşimler, $\pi(\text{C9-C8}) \rightarrow \pi^*(\text{C5-C6})$ için B3LYP metodu ile $1247.64 \text{ kcal/mol}^{-1}$ ve HSEh1PBE metodu ile $1759.85 \text{ kcal/mol}^{-1}$ bulunmuştur. $\sigma(\text{C3-N2}) \rightarrow \pi^*(\text{C5-C6})$ geçişi için sırasıyla B3LYP metodu ve HSEh1PBE metoduyla $845.6 \text{ kcal/mol}^{-1}$ ve $1112 \text{ kcal/mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. KP molekülünün LP (yalnız-çift) geçişlerinin LP(3)O1 $\rightarrow \pi^*(\text{N1-O2})$ B3LYP ve HSEh1PBE metodlarıyla sırasıyla $136.1 \text{ kcal/mol}^{-1}$ ve $126.5 \text{ kcal/mol}^{-1}$, LP(3)O6 $\rightarrow \pi^*(\text{N3-O5})$ $160.8 \text{ kcal/mol}^{-1}$ ve $156.4 \text{ kcal/mol}^{-1}$ LP (1) O3 $\rightarrow \pi^*(\text{C5-C6})$ $957.8 \text{ kcal/mol}^{-1}$ ve $1652 \text{ kcal/mol}^{-1}$ LP(1)O7 $\rightarrow \pi^*(\text{N2-O3})$ $80.32 \text{ kcal/mol}^{-1}$ ve $20.09 \text{ kcal/mol}^{-1}$ LP(3)O7 $\rightarrow \sigma^*(\text{N4-H})$ $1792 \text{ kcal/mol}^{-1}$ ve $1614 \text{ kcal/mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Tablo 4.6. KP molekülü için NBO analizi

Verici Tür	Alıcı Tür	E(2)(kcal/mol) B3LYP	E(2)(kcal/mol) HSEh1PBE
$\sigma(\text{C3-C4})$	$\pi^*(\text{N2-O3})$	21.380	20.690
$\pi(\text{C3-C4})$	$\pi^*(\text{C1-C2})$	27.100	25.490
$\sigma(\text{C3-C2})$	$\pi^*(\text{C5-C6})$	1649.0	1564.0
$\sigma(\text{C3-N2})$	$\sigma^*(\text{C4-H})$	38.690	24.22
$\sigma(\text{C3-N2})$	$\pi^*(\text{C5-C6})$	845.60	1112.0
$\sigma(\text{C3-N2})$	$\sigma^*(\text{C2-O7})$	609.30	314.30
$\sigma(\text{C3-N2})$	$\pi^*(\text{N2-O3})$	113.20	39.440
$\sigma(\text{C2-O7})$	$\pi^*(\text{C5-C6})$	47.530	57.740
$\sigma(\text{N1-O2})$	$\pi^*(\text{C5-C6})$	609.70	1051.0
$\sigma(\text{C3-N2})$	$\sigma^*(\text{N4-H})$	359.00	95.240
$\pi(\text{C10-C11})$	$\pi^*(\text{C5-C6})$	49.800	1285.0
$\pi(\text{C9-C8})$	$\pi^*(\text{C5-C6})$	1247.0	1759.0
$\pi(\text{C9-C8})$	$\pi^*(\text{N2-O3})$	520.16	10.160
LP(3)O1	$\pi^*(\text{N1-O2})$	136.10	126.50
LP(3)O6	$\pi^*(\text{N3-O5})$	160.80	156.40
LP(1)O3	$\pi^*(\text{C5-C6})$	957.80	1652.0
LP(1)O7	$\pi^*(\text{N2-O3})$	80.320	20.090
LP(3)O7	$\sigma^*(\text{N4-H})$	1792.0	1614.0

4.1.1.7. KP'nin moleküler yüzeyleri

Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) haritaları elektrostatik potansiyel enerji haritaları veya moleküler elektrik potansiyel yüzeyleri olarak bilinir. Ayrıca, genel olarak, yük dağılımı ile molekül çevresinde boşlukta bir noktada bulunur ve dipol momentleri, elektronegatiflik, kısmi yükler ve moleküllerin kimyasal reaktivitesi ile

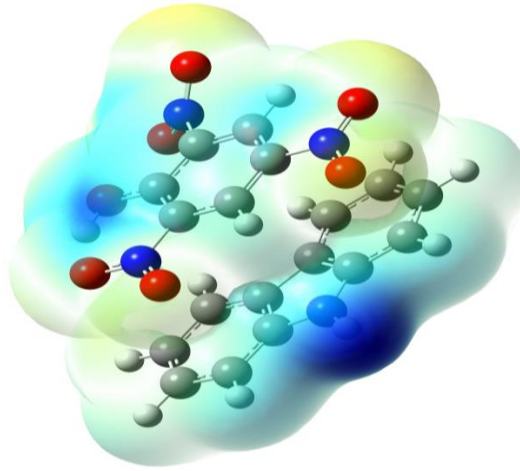
korelasyonu gösterir. MEP, elektrofilik atak ve nükleofilik reaksiyonlar, hidrojen bağlanma etkileşimleri [104-109] biyolojik tanıma süreçleri ve moleküler yapının fizyokimyasal mülkiyet ilişkileri ile ilgili alanların anlaşılmasında çok yararlı bir tanımlayıcı olan elektronik yoğunluk ile ilgilidir [109-111].

MEP (moleküler elektrostatik potansiyel) yüzeyinin renk şeması aşağıdaki gibidir: elektron açısından zengin, kısmen negatif yük için kırmızı; elektron eksikliği için mavi, kısmen pozitif yük; hafif elektron eksikliği olan bölge için açık mavi; hafif elektronlu zengin bölge için sarı; nötr için yeşil; sırasıyla belirtilebilir. [111]. Başka bir deyişle, kırmızı < turuncu < sarı < yeşil < mavi için sırayla elektrostatik potansiyel artar.

MEP, organik moleküller üzerinde yüklü noktasal benzeri reaktiflerin muhtemel elektrofilik (elektroncul) bölgelerin gösterildiği bir reaktivite haritası olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [113].

Reaktif yerleri elektrofilik (elektroncul) ve nükleofilik (protoncul) olarak varsaymak için, MEP B3LYP/6-311++ G(d,p) metodu ile simüle edilmiştir.

Şekil 4.4.'e baktığımızda negatif bölgenin çoğunlukla nitro grubunun oksijen atomları üzerinde yoğunlaşmıştır ve için olası bir elektrofilik (elektroncul) bölgeyi göstermektedir.



Şekil 4.4. KP molekülü için B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile elde edilen MEP görüntüsü

4.1.2. Kafenyum pikrat molekülü

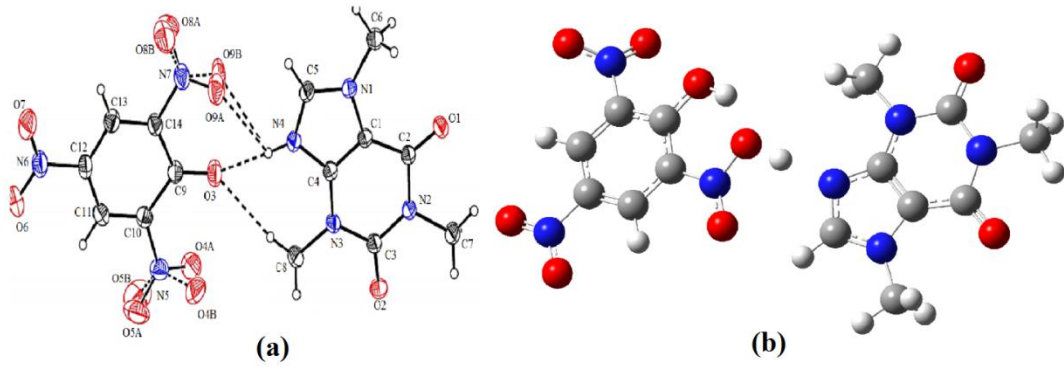
2008 yılında, A. Chandramahan ve arkadaşları kafenyum pikrat (KAFP) [32] kompleksinin deneysel olarak X-ışını tek kristal yapısını elde etmiş ve mor ötesi-görünür bölge (UV-Vis), IR ve NMR spektrumlarını kaydetmişlerdir.

Pikrik asit, elektron verme ve elektron çekme grupları olduğu iyi bilinen organik ligandlardır. Üç elektron çeken nitro grubu ile elektron veren hidroksil grubu vardır [32]. Bu özellik onların doğrusal ve doğrusal olmayan optik özelliklerini incelememize izin verir. Organik NLO malzemeleri, büyük optik doğrusal olmayanlık sergiler. Telekomünikasyon, optik bilgi işleme ve yüksek optik disk veri depolama alanında geniş uygulamalara sahiptirler [10,11–13]. Genel olarak, pikrik asit türevleri, çeşitli organik bazlarla tuzların oluşumu için ilginç adaylardır. Konjuge baz, pikrat oluşumuna bağlı olarak, proton transferi nedeniyle moleküler hiperpolarize edilebilirliğin değeri artar.

Pikrik asit, çeşitli organiklerle birlikte kristalli pikrat tuzları oluşturur Lewis yapısı asit davranışı sayesinde moleküller daha iyi hizmet eder. Spesifik elektrostatik veya hidrojen bağlanma etkileşimleri yoluyla tuzların oluşumundaki asidik ligand [14]. gücü ve elektron vericisi-alıcısı cinsi bağın doğası pikrik asit kompleksleri ortakların yapısı gereği belirlenir. Tahvil oluşturma sürecine dahil edilir. Kafenyum pikrat molekülü de bir yük transfer kompleksidir.

4.1.2.1. KAFP molekülünün yapısal parametreleri

Molekülün hiçbir kısıtlama yapılmaksızın HSEh1PBE ve B3LYP metotlarıyla 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiş olan yapısal parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları) için hesaplanan sonuçlar Şekil 4.5.'te verilen atom numaralarına uygun olarak Tablo 4.7.'de listelenmiştir.



Şekil 4.5. (a) Kafenyum pikrat kompleksinin kristal yapısı [32] (b) teorik olarak DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ile elde edilmiş gösterimi

KAFP molekülünde C14-N7 bağ uzunluğu B3LYP metodu ile 1.461 Å, HSEh1PBE metodu ile 1.462 Å olarak hesaplanırken, deneysel olarak 1.459 Å olarak gözlemlendi. Benzen halkasındaki C-C bağ uzunlukları 1.374-1.450 Å aralığında gözlemlendi ve B3LYP metodu ile 1.372-1.451 Å aralığında, HSEh1PBE metodu ile 1.372-1.452 Å aralığında hesaplandı. KAFP molekülündeki N7-C14-C9 bağ açısı sırasıyla 119.89° ve 119.09° olarak hesaplanırken bu değer 118.34° olarak gözlemlendi. Tablo 4.7.'den açıkça görülebileceği gibi teorik geometrik parametrelerin deneysel veriler ile arasında iyi bir uyum vardır.

Tablo 4.7. KAFP molekülü için bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri (Å, °)

Parametreler	Deneysel [32]	B3LYP/6-311++G(d,p)	HSEh1PBE/6-311++G(d,p)
		Bağ uzunluğu (Å)	
C1-C4	1.3590(2)	1.3580	1.3590
C1-N1	1.3840(2)	1.3830	1.3830
C1-C2	1.4310(2)	1.4390	1.4390
C2-O1	1.2170(2)	1.2190	1.2190
C2-N2	1.4030(2)	1.4070	1.4070
C3-O2	1.2170(2)	1.2190	1.2190
C3-N2	1.3910(2)	1.3870	1.3870
C3-N3	1.3920(2)	1.3900	1.3900
C4-N3	1.3610(2)	1.3580	1.3590
C4-N4	1.3690(2)	1.3730	1.3720
C5-N1	1.3150(2)	1.3290	1.3200
C5-N4	1.3430(2)	1.3440	1.3440
C6-N1	1.4650(2)	1.4670	1.4680
C7-N2	1.4650(2)	1.4670	1.4680
C8-N3	1.4660(2)	1.4670	1.4680
C9-O3	1.2550(2)	1.2570	1.2570
C9-C14	1.4450(2)	1.4510	1.4550
C9-C10	1.4500(2)	1.4520	1.4530
C10-C11	1.3740(2)	1.3720	1.3720
C10-N5	1.4640(2)	1.4610	1.4620
C11-C12	1.3840(3)	1.3830	1.3840
C12-C13	1.3850(2)	1.3830	1.3840
C12-N6	1.4490(2)	1.4520	1.4520

Tablo 4.7. (Devamı)

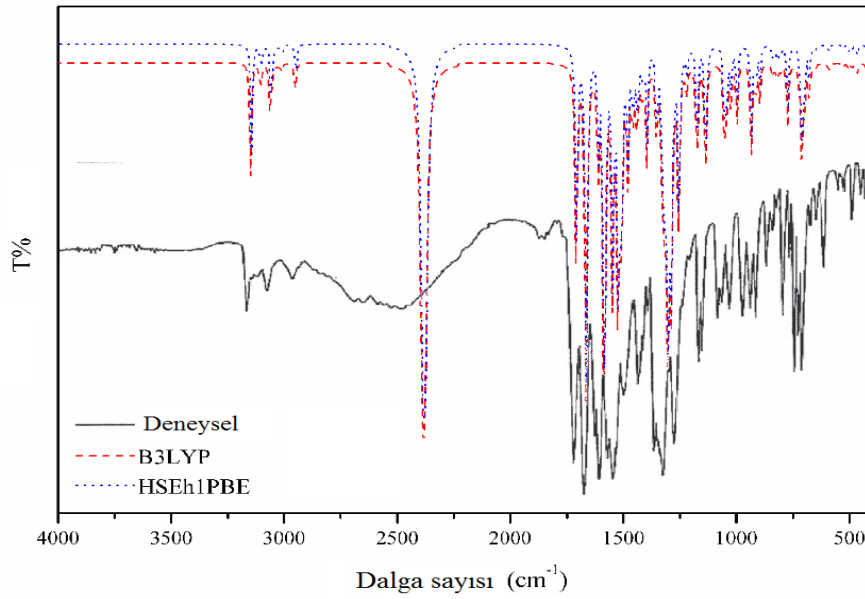
C13-C14	1.3710(2)	1.3720	1.3800
C14-N7	1.4590(2)	1.4610	1.4620
C13-C14	1.3710(2)	1.3720	1.3800
C14-N7	1.4590(2)	1.4610	1.4620
Bağ Açısı (°)			
C4-C1-N1	106.83(13)	105.13	107.01
C4-C1-C2	122.78(14)	123.25	123.10
N1-C1-C2	130.34(14)	132.50	135.52
O1-C2-N2	122.18(14)	121.15	122.84
O1-C2-C1	126.61(14)	123.65	125.74
N2-C2-C1	111.21(13)	111.96	112.93
O2-C3-N2	121.55(14)	121.70	123.01
O2-C3-N3	120.94(14)	119.96	120.45
N2-C3-N3	117.51(13)	117.49	118.50
C1-C4-N3	123.21(13)	123.73	125.45
C1-C4-N4	107.95(13)	108.16	109.10
N3-C4-N4	128.83(13)	127.24	129.23
N1-C5-N4	110.33(14)	112.52	112.42
N1-C5-H5	124.80	124.70	125.80
N4-C5-H5	124.80	124.70	125.80
N1-C6-H6A	109.50	107.50	109.94
N1-C6-H6B	109.50	107.50	109.94
H6A-C6-H6B	109.50	107.50	109.94
N1-C6-H6C	109.50	107.50	109.94
H6A-C6-H6C	109.50	107.50	109.94
H6B -C6- H6C	109.50	107.50	109.94
N2-C7-H7A	109.50	107.50	109.94
N2- C7 -H7B	109.50	107.50	109.94
H7A- C7- H7B	109.50	109.98	110.51
N2 -C7 -H7C	109.50	107.50	109.94
H7A -C7 -H7C	109.50	109.98	110.51
H7B -C7 -H7C	109.50	109.98	110.51
N3 -C8 -H8A	109.50	107.50	109.94
N3- C8- H8B	109.50	107.50	109.94
H8A- C8 -H8B	109.50	109.98	110.51
N3 -C8 -H8C	109.50	107.50	109.94
H8A -C8 -H8C	109.50	109.98	110.51
H8B -C8 -H8C	109.50	109.98	110.51
O3-C9-C14	124.40(15)	125.07	127.00
O3-C9-C10	124.06(16)	124.70	127.32
C14- C9-C10	111.49(14)	111.96	113.45
C11-C10-C9	123.91(16)	123.15	120.81
C11-C10-N5	116.72(15)	117.69	119.12
C9-C10-N5	119.33(15)	119.43	119.74
C10-C11-C12	119.61(16)	118.30	120.41
C10 -C11- H11	120.20	119.42	120.44
C12 -C11-H11	120.20	119.42	120.44
C11 -C12- C13	121.20(15)	120.32	122.41
C11 -C12 -N6	119.73(16)	119.01	121.38
C13- C12 -N6	119.07(16)	118.93	119.45
C14- C13- C12	118.36(16)	118.32	119.58
C14- C13- H13	120.80	120.27	121.93
C12- C13- H13	120.80	120.27	121.93
C13 -C14- C9	125.43(15)	124.71	126.52
C13- C14- N7	116.23(15)	114.45	117.45
C9- C14 -N7	118.34(14)	119.89	119.09
C5- N1- C1	107.85(13)	108.91	109.54
C5- N1- C6	125.71(14)	126.88	128.04
C1- N1-C6	126.39(13)	127.24	128.44

Tablo 4.7. (Devamı)

C3- N2-C2	126.90(13)	129.38	130.01
C3- N2- C7	116.85(13)	114.51	115.88
C2-N2-C7	116.24(13)	114.45	115.62
C4-N3-C3	118.25(12)	117.70	119.06
C4-N3-C8	123.01(13)	126.80	128.56
C3-N3-C8	118.51(13)	118.30	119.89
C5-N4-C4	107.04(13)	108.01	109.86
C5-N4-H4	126.50	127.10	128.45
C4-N4-H4	126.50	127.10	128.00
O5B-N5-O5A	40.700(5)	50.420	52.050
O5B-N5-O4A	99.300(7)	100.09	102.00
O5A-N5-O4A	122.90(2)	123.73	125.03
O5B-N5-O4B	120.00(6)	118.60	118.87
O5A-N5-O4B	100.80(4)	103.77	105.29
O4A-N5-O4B	60.100(4)	70.510	71.210
O5B-N5-C10	123.00(6)	123.25	124.01
O5A-N5-C10	117.50(2)	118.92	119.31
O4A-N5-C10	119.19(17)	120.57	121.60
O4B-N5-C10	115.50(3)	116.05	117.52
O7-N6-O6	123.39(17)	124.96	125.24
O7-N6-C12	118.17(16)	118.78	119.07
O6-N6-C12	118.44(17)	118.59	119.15
O8B-N7-O9B	118.90(14)	118.98	119.98
O8B-N7-O8A	26.900(17)	14.240	20.250
O9B-N7-O8A	106.10(8)	106.16	108.56
O8B-N7-O9A	117.80(14)	116.09	118.52
O9B-N7-O9A	39.200(9)	45.040	50.010
O8A-N7-O9A	124.40(3)	125.07	125.99
O8B-N7-C14	116.00(12)	116.05	117.00
O9B-N7-C14	124.20(7)	123.26	124.69
O8A-N7-C14	118.60(3)	119.66	120.04
O9A-N7-C14	116.90(2)	117.50	118.25
N5-O4A-O4B	63.200(3)	35.450	45.010
O4A-O4B-N5	56.700(4)	65.770	68.690
O5B-O5A-N5	65.100(7)	77.570	78.520
O5A-O5B-N5	74.300(7)	84.560	88.620
O9B-O9A-N7	65.000(10)	76.010	79.960
O9A-O9B-N7	75.800(12)	85.630	87.560

4.1.2.2. KAFP molekülünün kızıl ötesi (IR) spektrumu

Bu çalışmada, deneysel sonuçlar ile karşılaştırma yapmak için, teorik olarak aynı bölgede HSEh1PBE ve B3LYP metotları ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Şekil 4.6.'da KAFP molekülünün deneysel (FT-IR) spektrumları ile birlikte B3LYP ve HSEh1PBE yöntemleriyle beraber elde ettiğimiz spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 4.6. KAFP molekülünün teorik ve deneysel IR spektrum çizgileri.

Aromatik yapı, $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde C–H gerilme titreşiminin varlığını gösterir [66,67]. Bizim çalışmamızda, bu değer 2960 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Bu değer, B3LYP ile 3103 cm^{-1} 'de ve HSEh1PBE ile 3115 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. KP molekülü için bu değer 3203 cm^{-1} 'de gözlenirken, B3LYP ile 3114 cm^{-1} 'de, HSEh1PBE'de 3130 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. KAFP molekülünde C-H gerilme titreşimi deneysel olarak 1029 cm^{-1} 'de gözlenmiştir ve B3LYP seviyesinde 1051 cm^{-1} ve HSEh1PBE seviyesinde 1057 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. KP molekülünde ise bu pik 1175 cm^{-1} 'de gözlenmiş ve B3LYP ile HSEh1PBE'de sırasıyla 1142 cm^{-1} 'de ve 1170 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. Genel olarak, C=O gerilme titreşimi, $1750\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görünür [114-116]. Bizim çalışmamızda C=O pikinin 1716 cm^{-1} değerinde olduğu gözlenmiştir. Hesaplamalarımızda, bu titreşimler sırasıyla B3LYP ve HSEh1PBE kullanılarak 1706 ve 1741 cm^{-1} 'de elde edilmiştir.

Tablo 4.8.'den de açıkça görüleceği gibi deneysel sonuçlar ile teorik sonuçlar iyi bir uyum içerisindedir.

Tablo 4.8. KAFP için teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm⁻¹)

İşaretlemeler	KAFP		
	Frekans		
	FT-IR[32]	B3LYP/6-311++G(d,p)	HSEh1PBE/6-311++G(d,p)
v(NH)	3160.25	3144.00	3159.00
v(CH)	3071.16	3103.00	3115.00
v(CH) + v(CH ₃)	2960.37	3097.00	3109.00
v(CH ₃)	2750.00	2945.00	2962.00
v(C=O)	1716.52	1706.00	1741.00
v(C=C)	1671.00	1663.00	1643.00
β(NH)	1608.00	1610.00	1624.00
v(C=C)	1566.00	1582.00	1565.00
v(NO ₂)	1545.00	1547.00	1558.00
v(C=C)	1497.00	1478.00	1515.00
β(CH ₃)	1439.00	1426.00	1428.00
β(CH ₃)	1363.25	1394.00	1379.00
v(NO ₂)	1322.42	1313.00	1332.00
β(CH)	1165.00	1170.00	1162.00
β(CH)	1029.00	1051.00	1057.00
v(C-NO ₂)	912.000	920.000	922.000
β(NO ₂)	839.600	805.000	830.000
γ(CH)	794.000	838.000	843.000
γ(NO ₂)	745.000	749.000	764.000
γ(C=O)	484.000	487.000	492.000

v: gerilme titreşimi, β: açılı bükülme titreşimi, δ: düzlem dışı açılı bükülme titreşimi, τ: burulma titreşimi.

4.1.2.3. KAFP molekülünün nükleer manyetik rezonans (NMR) ile incelenmesi

KAFP molekülünün manyetik tensörlerini hesaplamak için GIAO (Gauge independent atomic orbital) metodu kullanıldı [75]. Optimize edilmiş yapıya dayalı olarak B3LYP ve HSEh1PBE metodlarının her ikisi ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak ¹³C ve ¹H NMR değerleri hesaplanmış deneysel olarak verilen NMR değerleri ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.9.'da verilmiştir [32].

Pikrat aromatik benzen halka protonları KAFP 7.971 ppm'de sinyaller üretmiştir ve bu pikler, HSEh1PBE kullanılarak B3LYP ve 9.352 ve 9.144 ppm'de 9.201 ppm ve 9.071 ppm'de hesaplanmıştır [32]. Benzen halkasında bulunan bu pikler KP molekülünde 7.48 ve 7.80 ppm'de gözlenmişti. KAFP'de N4 atomuna bağlı protonlara atfedilen ¹H NMR sinyalleri KAFP'de 18.575 ppm ve 19.303 ppm'de hesaplandı. Rezonans frekansındaki bu aşağı alan kayması, kafein ve pikrik asit arasındaki güçlü H bağı etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Metil grubu protonları KAFP'de 3.838-3.165 ppm aralığında rezonans gösterir [32]. Bu protonlar için ¹H NMR kimyasal kaymaları, B3LYP kullanılarak 5.453-2.926 ppm ve HSEh1PBE kullanılarak 5.663-2.856 ppm

aralığında hesaplandı. Yukarıda belirtildiği gibi, H bağlanma etkileşimi (C8-H •• O) katılan metil proton, diğer protonlardan daha yüksek frekansta rezonansa girer. ¹³C NMR kimyasal kaymaları söz konusu olduğunda, B3LYP ve HSEh1PBE seviyeleri deney spektrumu ile karşılaştırılabilir sonuçlar verdi. Aromatik karbon atomlarının 100-150 ppm aralığında rezonans sinyali verdiği iyi bilinmektedir. KAFP kompleksinde, sırasıyla 160.24, 154.40 ve 150.91 ppm'de gözlemlenen sinyallerden sorumlu C9, C2 ve C3 atomları vardır. Bu sinyaller, B3LYP seviyesi, 167.197, 156.761 ve 152.972 ppm kullanılarak 167.771, 157.397 ve 153.793 ppm'de HSEh1PBE seviyesi kullanılarak hesaplanmıştır. Frekanstaki bu yukarı alan kayması, elektronegatif O atomu ile koordinasyona bağlanmıştır. Metil grubu karbon atomları için ¹³C NMR sinyallerinin 33.05-27.36 ppm bölgesinde görüldüğü bildirilmiştir [32]. Bu sinyaller ayrıca sırasıyla 37.289-28.112 ppm ve 37.349-28.356 ppm aralığında hesaplandı. Sonuç olarak, Tablo 4.9. B3LYP ve HSEh1PBE seviyelerinin deneysel ¹H ve ¹³C NMR spektrumlarını yeniden üretebildiğini gösterir.

Tablo 4.9. KAFP molekülü için ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)

Atom	Deneysel [32]	B3LYP/6-311++G(d,p)	HSEh1PBE/6-311++G(d,p)
¹H			
N4-H	18.5750	19.3030	8.58500
C13-H	9.20100	9.35200	7.97100
C11-H	9.07100	9.14400	7.97100
C5-H	9.05200	9.05900	7.46900
N1-CH3	4.198-3.670	4.165-3.634	3.16500
N2-CH3	4.572-2.926	4.593-2.856	3.35800
N3-CH3	5.453-3.438	5.663-3.403	3.83800
¹³C			
C9	167.771	167.197	160.240
C10	152.600	150.398	141.670
C14	145.148	142.772	141.670
C11	133.898	134.993	125.100
C13	133.517	134.376	125.100
C12	136.007	134.921	124.830
C2	157.397	156.761	154.400
C3	153.793	152.972	150.910
C1	112.818	112.058	106.500
C4	147.323	146.560	142.550
C5	141.416	141.554	147.820
C6	37.2890	37.3490	33.0500
C7	28.1120	28.3560	27.3600
C8	35.2800	35.3370	29.2900

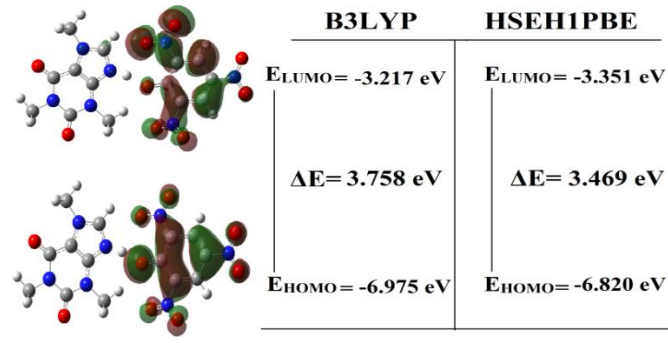
4.1.2.4. KAFP molekülünün elektronik özellikleri

KAFP molekülünde, mor ötesi-görünür bölgede 366 nm'de bir elektronik soğurma bandı gözlenmiştir [32]. Bu bant ayrıca sırasıyla H →L (%96) ana katkılarıyla 390 ve 371 nm'de hesaplanmıştır. KAFP için ikinci soğurma bandı, sırasıyla B3LYP ve HSEh1PBE seviyesi kullanılarak H→L+2'nin (%40) büyük katkılarıyla 343 ve 325 nm'de hesaplandı (Tablo 4.10.). Yük yoğunluğunun elektronik absorpsiyon geçişi, zemin durumundan ilk uyarılmış duruma geçer. Başka bir deyişle, bu esas olarak HOMO ve LUMO'dan bir elektron geçişi ile tanımlanır. HOMO, elektron vericisi görevi gören yörüngedir, LUMO ise elektron alıcısı görevi gören bir yörüngedir. Frontier Molecule Orbitals (FMO) arasındaki enerji boşluğu, moleküllerin moleküler kimyasal stabilitesini, kimyasal reaktivitesini ve spektroskopik özelliklerini karakterize eder.

Tablo 4.10. KAFP molekülü için deneysel ve teorik elektronik absorpsiyon dalga boyları ve önemli katkılar

Deneysel λ (nm) [32]	DFT		DFT		Önemli Katkılar (HSEh1PBE)
	B3LYP/6-311++G(d,p) λ (nm)	Osilatör Şiddeti	HSEh1PBE/6-311++G(d,p) λ (nm)	Osilatör Şiddeti	
336	390	0.1061	371	0.1109	H→L (+96%)
	346	0.0052	330	0.0071	H-2→L (+69%) H-7→L(+8%)
	343	0.0290	325	0.0181	H→L+2 (+40%) H→L+3 (+20%) H-3→L (+6%) H-3→L+3 (+5%) H-3→L+2 (+5%)

Şekil 4.7.'de gösterildiği gibi, HOMO ve LUMO'nun moleküler yörünge enerjileri, B3LYP ve HSEh1PBE seviyelerinde hesaplanmıştır. KAFP'de bu değerler sırasıyla 3.758 ve 3.469 eV olarak bulunmuştur. KP molekülünde ise bu değerler sırası ile 2.231 eV ve 2.096 eV olarak bulunmuştur. Bu enerji boşlukları moleküllerdeki yük transferlerini göstermektedir.



Şekil 4.7. KAFP molekülü için HOMO-LUMO orbitallerinin gösterimi

4.1.2.5. KAFP molekülünün doğrusal olmayan optik (NLO) analizi

Bu çalışmada, dipol momenti, polarizasyon ve birinci dereceden statik hiperpolarizabilite değerleri DFT/B3LYP ve DFT/HSEh1PBE yöntemleri ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır.

KAFP'de, polarizasyon parametresi de sırasıyla 318×10^{-24} ve 312×10^{-24} esu olarak hesaplanır. KAFP'de birinci dereceden statik hiperpolarizabilite parametresi sırasıyla 10.3×10^{-30} ve 9.75×10^{-30} esu olarak hesaplanır. Elde edilen teorik sonuçlar tipik NLO malzemeleri olan paranitroanilin (pNA) [98,99] ve üre [100] ile karşılaştırılması yapıldı. KAFP'de hesaplanan 1. mertebeden yüksek kutuplanabilirlik değerleri sırasıyla pNA'dan 0.66 ve 0.63 kat daha düşük üreye göre sırasıyla 79.2 ve 75 kat daha yüksektir. KP molekülünde ise birinci dereceden statik hiperpolarizabilite parametresi sırasıyla 15.2×10^{-30} ve 17.3×10^{-30} esu olarak hesaplandığını belirtmiştik. Bu sonuçlar KP molekülü gibi KAFP molekülünün de etkili bir NLO malzemesi olarak kullanılabileceklerini göstermektedir.

Tablo 4.11. KAFP molekülü için hesaplanan doğrusal olmayan optik parametreler

Özellik	B3LYP/6-311++G(d,p)	HSEh1PBE/6-311++G(d,p)
μ	12.08	11.58
μ	2.44 ^a	
$\langle \alpha \rangle$	318.0	312.0
$\Delta \alpha$	815.0	799.0
$\langle \alpha \rangle$	22 ^b	
$\langle \beta \rangle$	10.30	9.750
$\langle \beta \rangle$	15.5 ^c , 0.13 ^c	

pNA^{a,b,c} [98,99], üre^c [100] sonuçları.

Toplam statik dipol moment (μ , Debye mertebesindedir), ortalama polarizabilite ($\langle\alpha\rangle$, 10^{-24} esu mertebesindedir), polarizabilitenin anizotropisi ($\Delta\alpha$, 10^{-24} esu mertebesindedir), birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$, 10^{-30} esu mertebesindedir).

4.1.2.6. KAFP molekülünün doğal bağ orbital (NBO) analizi

Doğal bağ analizi moleküller arası yerelliğin bozulması olarak adlandırılan bir alt sistemin dolu orbitalleri ile bir diğer alt sistemin boş orbitalleri arasındaki çeşitli ikincil etkileşimleri anlamak için uygulanmaktadır. NBO analizinin kullanışlı bir yanı da molekül için ve molekül dışı etkilerin analizini arttırabilen hem dolu hem de boş orbital alanlarının bilgisini vermesidir.

NBO analizleri KAFP'de, B3LYP/6-311 ++ G (d,p) ve HSEh1PBE/6-311 ++ G (d, p) seviyeleri arasında çeşitli ikinci dereceden etkileşimleri anlamak için gerçekleştirilmiştir. moleküller arası delokalizasyon veya hiperkonjugasyonun bir ölçüsü olan bir alt sistemin dolu orbitalleri ve başka bir alt sistemin boş orbitalleri [118]. KAFP için önemli etkileşimler Tablo 4.12.'de verilmektedir. NBO analizinin sonuçları, karbon/azot orbitallerinin ve π^* orbitallerinin yalnız-çifti (LP) arasında önemli donör-alıcı tipi delokalizasyon olduğunu göstermektedir. En güçlü etkileşim enerjisi, LP(3)O6 \rightarrow $\pi^*(\text{N6-O7})$ için etkileşim enerjisi KAFP için sırasıyla 172.6 ve 164.8 kcal/mol olarak bulunur. Büyük hiperkonjugatif etkileşim enerjilerinin, KAFP'de moleküller arası yük aktarımının (ICT) varlığını ima ettiği açıkça görülmektedir.

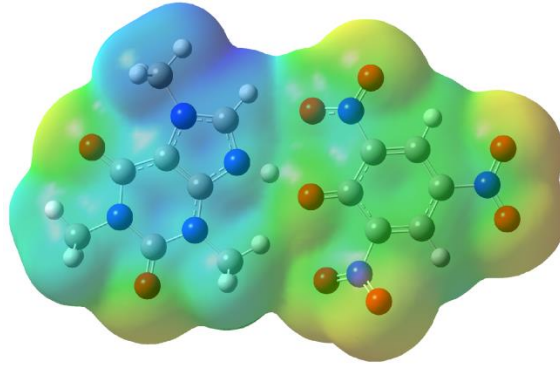
Tablo 4.12. KAFP molekülü için NBO analizi

Verici Tür	Alıcı Tür	E(2)(kcal/mol) B3LYP	E(2)(kcal/mol) HSEh1PBE
LP(3)O6	$\pi^*(\text{N6-O7})$	172.57	164.79
LP(1)C12	$\pi^*(\text{N6-O7})$	846.06	478.09
LP(3)O4	$\pi^*(\text{N5-O4})$	134.29	132.06
$\sigma(\text{C1-N10})$	$\sigma^*(\text{N11-O15})$	54.110	55.120
$\pi(\text{C13-C14})$	$\pi^*(\text{C9-O3})$	53.240	55.030
$\sigma(\text{C5-N4})$	$\sigma^*(\text{N7-O9})$	54.120	104.47
LP(1)C5	$\pi^*(\text{N9-O13})$	496.81	478.21
LP(2)O14	$\sigma^*(\text{N11-O15})$	41.380	19.470
LP(1)C9	$\pi^*(\text{C10-C11})$	71.030	71.450

4.1.2.7. KAFP'ın moleküler yüzeyleri

Reaktif yerleri elektrofilik (elektroncul) ve nükleofilik (protoncul) olarak varsaymak için, MEP B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile simüle edilmiştir.

Şekil 4.8.'de negatif bölge esas olarak KAFP için elektrofilik atak için olası bir bölgeyi gösteren nitro grubunun oksijen atomları üzerinde görülmektedir. Şekil 4.8.'e göre, nükleofilik bölge metil ve azot protonlarının çevresinde bulunur. Şekil 4.8. ayrıca KAFP'de hidrojen bağlanma etkileşimlerinin oluşum mekanizmasını açıklamaktadır.



Şekil 4.8. KAFP molekülü için B3LYP ile elde edilen MEP görüntüsü

4.1.3. Benzotriazolinyum pikrat molekülü

Benzotriazolinyum pikrat (BTP) molekülünün deneysel olarak incelenmesi T. Dhanabal ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [35]. Deneysel olarak yapısal parametreleri, IR spektrumu, mor ötesi-görünür bölge (UV-Vis) spektrum özellikleri çalışılmıştır [35]. Bu çalışmada, daha önce sentezlenmiş olan bu molekül temel alınarak, taban durumunda, HSEh1PBE ve B3LYP metotları ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak molekülün kararlı yapısı bulundu. Bu metodlarla, BTP molekülünün moleküler geometrisi, titreşim frekansı, elektronik geçişler ve bağ özellikleri bulunmuştur.

HOMO-LUMO enerjileri arasında hesaplanmış en küçük enerji boşlukları, molekülün içerisinde meydana gelen yük transferlerini gösterir. Yoğun etkileşimler ve yük

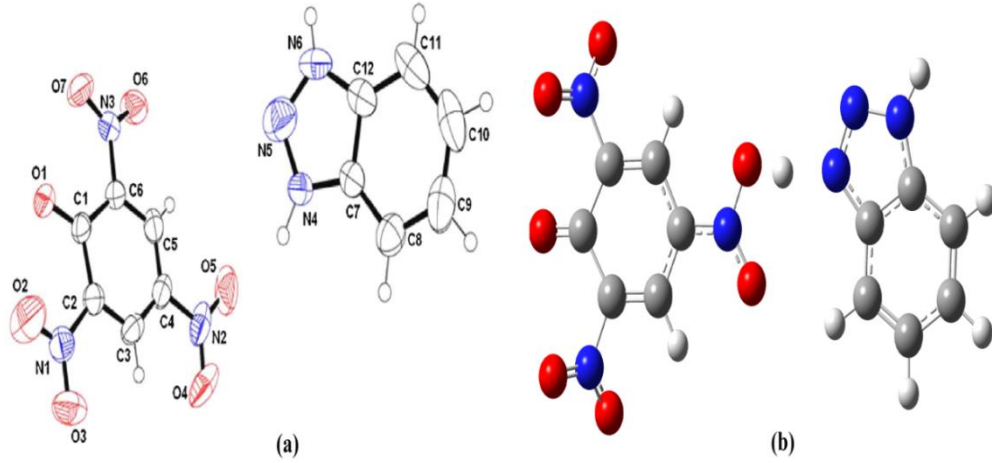
transferleri ile belirlenen moleküler dipol moment (μ), kutuplanabilirlik (α) ve hiperpolarizebilite (β) BTP molekülünün NLO özellikte bir molekül olduğunu gösterir.

BTP molekülü bir proton-transfer kompleksidir. Sentez sonucunda benzotriazolinyum donör (verici) pikrik asitin akseptör (alıcı) olarak davrandığı görülmüştür. Kristal yük transfer komplekslerinin uzun süredir biyolojik sistemlerde lazer teknolojinin yanında antibiyolojik aktivite ve DNA bağlanmasında optoelektronik, optiksel iletişim, fotokatalist ve optik sinyal süreçlerinde önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Bu komplekslerin bazıları, ilginç elektriksel iletkenlik özellik gösterir. Aynı zamanda elektronik ve güneş pili uygulamasında kullanıldığı bilinmektedir.

Aromatik elektron alıcıları ve elektron vericileri arasında yük transfer etkileşimleri, azot oksijen veya sülfür atomlarını içerdiği yıllar önce rapor edilmiştir. Yük transfer kompleksi organik süper iletkenler olarak kullanılması için önemli materyaldir.

4.1.3.1. BTP molekülünün yapısal parametreleri

BTP molekülü hiç bir kısıtlama yapılmaksızın HSEh1PBE ve B3LYP metotlarıyla 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiş olan yapısal parametreleri (bağ uzunlukları ve bağ açıları) için hesaplanan sonuçlar Şekil 4.9.'da verilen atom numaralarına uygun olarak Tablo 4.13.'te listelenmiştir.



Şekil 4.9. (a) Benzotriazolinyum pikrat molekülünün kristal yapısı [35] (b) teorik olarak DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ile elde edilmiş gösterimi.

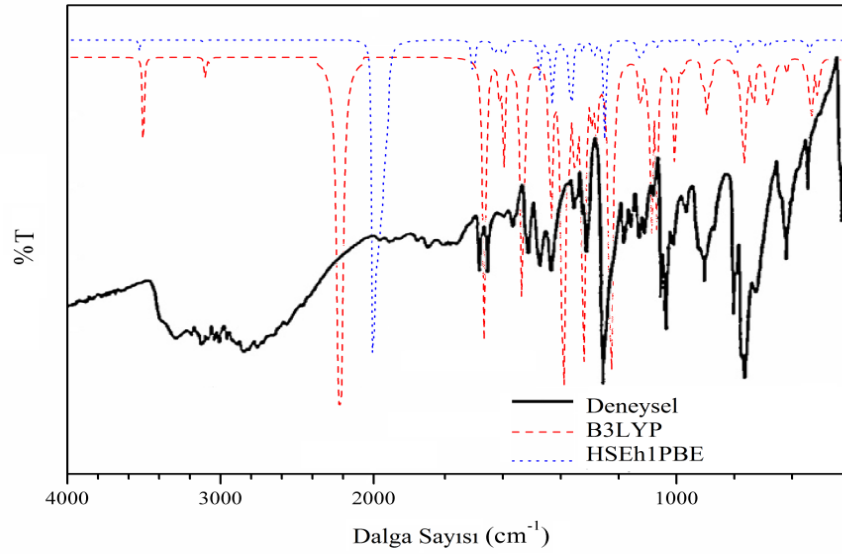
BTP molekülünde benzen halkasındaki C-C bağ uzunlukları B3LYP metodu ile 1.350-1.483 Å aralığında, HSEh1PBE metodu ile ise 1.348-1.477 Å aralığında hesaplandı. Bu bağ uzunlukları deneysel olarak 1.352-1.450 Å aralığında gözlemlendi [35]. Benzen içindeki halka mükemmel bir altıgen olarak bilinir, çünkü tüm karbon bağları aynı uzunlukları 1.40 Å'dır. Bununla birlikte, benzen halkasının elektron verici ve alıcı gruplarla etkileşim içinde olması, özdeş C=C bağ uzunluklarında bir değişikliğe yol açar. Tek aromatik bağ uzunluklarının hemen hemen aynı olduğu, ancak C=C bağ uzunluklarının literatüre göre oldukça farklı olduğu bulunmuştur. Bu farkın nedeninin fonksiyonel ligandlardan kaynaklandığı düşünülmüştür. BTP molekülündeki C-H bağları B3LYP ve HSEh1PBE metodlarında 1.08 Å olarak hesaplanırken bu bağ uzunlukları sırasıyla 0.96 ve 0.90 Å olarak gözlemlendi. N-H bağları B3LYP ve HSEh1PBE metodlarıyla 1.00 Å olarak hesaplanırken deneysel olarak bu bağ uzunlukları 0.83 ve 0.91 Å olarak gözlemlendi. C-C-C bağ açıları B3LYP metodu ile 121°, HSEh1PBE metoduyla 121° hesaplandı ve 120° olarak gözlemlenmiştir. Tablo 4.13.'ten görülebildiği gibi BTP molekülünün, deneysel ve teorik geometrik parametrelerin sonuçları arasında iyi bir uyum vardır.

Tablo 4.13. BTP molekülünün bazı bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri (Å, °).

Parametreler	Deneysel [35]	B3LYP/6-311++G(d,p)	HSEh1PBE/6-311++G(d,p)
Bağ Uzunluğu (Å)			
C1-C2	1.450(4)	1.483	1.477
C1-C6	1.367(4)	1.351	1.350
C2-C3	1.450(4)	1.483	1.447
C5-C6	1.360(4)	1.350	1.348
C10-H10	0.960(4)	1.080	1.080
C9-H9	0.900(4)	1.080	1.080
N6-H6N	0.830(4)	1.000	1.000
C5-H5	0.810(3)	1.080	1.080
N4-H4N	0.910(4)	1.000	1.000
C11-H11	0.960(4)	1.080	1.080
Bağ açısı (°)			
C-C-C	120.0	121.0	122.0

4.1.3.2. BTP molekülünün kızıl ötesi (IR) spektrumu

BTP molekülünün titreşim spektrumu daha önce deneysel olarak 4000-400 cm^{-1} orta IR bölgesinde incelenmiştir [35]. Bu çalışmada, deneysel sonuçlar ile karşılaştırma yapmak için, teorik olarak aynı bölgede HSEh1PBE ve B3LYP metotları ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Şekil 4.10.'da BTP molekülünün deneysel FT-IR spektrumları ile birlikte B3LYP ve HSEh1PBE yöntemleriyle beraber elde ettiğimiz spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 4.10. BTP molekülünün teorik ve deneysel IR spektrum çizimleri.

Genel olarak asit temelli moleküllerde alıcıdan (pikrat) vericiye (benzotriazolinyum) proton transferi vardır [35]. Alıcının bantları daha küçük frekanslara kayar. Pikrik asitteki –NH pikleri 3248 cm^{-1} 'de gözlenirken [35] B3LYP ve HSEh1PBE metotlarıyla 3645 ve 3678 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Bu çalışmada, C-H gerilme titreşimi 2793 cm^{-1} olarak gözlendi, B3LYP metodu ile 3224 cm^{-1} 'de ve HSEh1PBE metodu ile 3226 cm^{-1} 'de hesaplandı. Bu pik KP ve KAFP moleküllerinde sırası ile 3203 ve 2960, cm^{-1} 'de gözlenmiştir; B3LYP ve HSEh1PBE yöntemleri ile sırasıyla 3114, 3130 cm^{-1} ve 3103 ve 3115 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada, C-H düzlem içi bükülme titreşimi 1419 ve 1458 cm^{-1} olarak gözlendi, B3LYP metodu ile 1534 ve 1581 cm^{-1} 'de ve HSEh1PBE metodu ile 1552 ve 1616 cm^{-1} 'de hesaplandı. Bu pik, KP ve KAFP moleküllerinde sırasıyla 1175 ve 1029 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. C-N gerilme titreşimi B3LYP metodu ile 1375 cm^{-1} hesaplanırken, HSEh1PBE metodu ile 1379 cm^{-1} olarak hesaplanmış ve 1307 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Genel olarak, C=O gerilme titreşimi 1650-1750 cm^{-1} bölgesinde görülür [119]. Karboksil titreşim piki, BTP molekülü için 1720 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Hesaplamalarımızda, BTP molekülü için bu pikler, B3LYP ve HSEh1PBE seviyeleri kullanılarak 1661 cm^{-1} ve 1653 cm^{-1} 'de elde edilir. Nitro (NO_2) grubuna sahip moleküller için BTP için 1093 cm^{-1} 'de C= NO_2 gerilme titreşimi gözlenmiştir [35]. BTP molekülü için bu pikler ayrıca sırasıyla 1087 cm^{-1} ve 1105 cm^{-1} 'de hesaplandı. Tablo 4.14. ve Şekil 4.10. dikkatle incelendiğinde, titreşim spektrumlarının hesaplanmasında B3LYP yönteminin sonuçlarının HSEh1PBE'den üstün olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.14. BTP için teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm^{-1})

İşaretleme	FT-IR [35]	Frekans	
		B3LYP/6-311++G(d,p)	HSEh1PBE/6-311++G(d,p)
$\nu(\text{NH})$	3248	3645	3678
$\nu(\text{CH})$	2793	3230-3224	3236-3226
$\nu(\text{C=O})$	1720	1730	1772
$\nu(\text{C=O})$	1622	1675	1664
$\nu(\text{C=C})$	1595	1661	1652
$\beta(\text{C-H})$	1458	1581	1616
$\beta(\text{C-H})$	1419	1534	1552
$\nu(\text{C-C})$	1383	1447	1444
$\nu(\text{C-N})$	1307	1375	1379
$\nu(\text{CO})$	1267	1328	1335
$\nu(\text{C-C})$	1209	1258	1278
$\nu(\text{C-O})$	1145	1168	1180
$\gamma(\text{O-H})$	1022	1110	1112

Tablo 4.14. (Devamı)

β (CH)	1005	1070	1088
ν (C-NO ₂)	1093	1131	1151
γ (CH)	877.0	861.0	865.0
ν (C-C)	779.0	792.0	801.0
ω (NO ₂)	740.0	711.0	725.0
τ (NO ₂)	536.0	556.0	563.0
ν (C-N)	424.0	477.0	483.0
ν (C-N)	407.0	424.0	426.0

ν : gerilme titreşimi, β : açı bükülme titreşimi, δ : düzlem dışı açı bükülme titreşimi, τ : burulma titreşimi

4.1.3.3. BTP molekülünün nükleer manyetik rezonans (NMR) ile incelenmesi

NMR spektroskopisinin büyük biyomoleküllerin yapısını aydınlatmak için olağanüstü bir araç olduğu kanıtlanmıştır. Bu durumlar göz önüne alınarak, BTP molekülünün teorik sonuçları karşılaştırmalı olarak Tablo 4.15.'te verilmiştir.

Tablo 4.15.'te görüldüğü gibi, aromatik protonlar B3LYP metodu ile 7.629-7.836 ppm aralığında, HSEh1PBE metodu ile 7.859-8.047 ppm aralığında bulunmuştur. Bu pikler KP ve KAFP molekülünde sırasıyla 7.48 ve 7.971 ppm'de gözlenmiştir. Pikrik asitin aşağı alan kaymasında, C5 karbon için ¹³C NMR değerleri B3LYP metodu ile 128.55 ppm ve HSEh1PBE metodu ile 129.487 ppm olarak hesaplanmıştır. BTP molekülü için pikrat aromatik benzen halka protonları da sırasıyla 8.761 ve 8.433 ppm ve 8.914 ve 8.626 ppm'de hesaplandı. BTP N4 atomuna bağlı protonlara atfedilen ¹H NMR sinyalleri, BTP'de 20.297 ve 21.402 ppm'de hesaplandı. Rezonans frekansındaki bu aşağı alan kayması, kafein ve pikrik asit arasındaki güçlü H bağı etkileşiminden kaynaklanmaktadır.

Diğer karbon pikleri, B3LYP metodu ile 111.8 ppm ve 168.3 ppm arasında ve HSEh1PBE metodu ile 107.0 ppm ve 164.9 ppm arasında hesaplanmıştır. O-H piki B3LYP metodu ile 10.92 ppm, HSEh1PBE metodu ile 11.00 ppm olarak hesaplanmaktadır. Tablo 4.15.'ten görüleceği üzere, teorik yapısal parametrelerin hesaplama sonuçları uyum içindedir.

Tablo 4.15. BTP molekülünün ^1H ve ^{13}C kimyasal kayma değerleri (ppm)

Atom	B3LYP/6-311++G(d,p)	HSEh1PBE/6-311++G(d,p)
^1H		
O1-H	10.92	11.00
C5-H	9.135	9.467
C8-H	7.836	8.047
C9-H	7.796	8.039
C10-H	7.629	7.859
^{13}C		
C1	168.3	164.9
C6	155.6	158.3
C2	153.2	148.7
C12	148.2	147.0
C7	137.7	141.7
C10	134.6	140.9
C9	131.3	131.2
C5-C3	128.5	129.5
C4	125.3	126.5
C11	124.9	123.9
C8	111.8	107.0

4.1.3.4. BTP molekülünün elektronik özellikleri

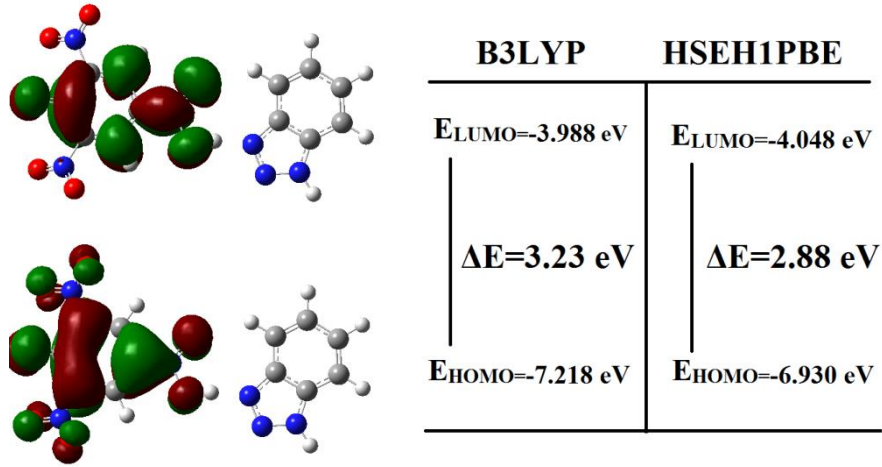
Bu çalışmada, elektronik geçişler mor ötesi-görünür bölgede 474-70 nm aralığında gözlenirken, B3LYP için 460.06-360.9 nm aralığında ve HSEh1PBE seviyesi için 449.51-352.42 nm aralığında hesaplanmıştır ve bu sonuçlar Tablo 4.16.'da verilmiştir.

Tablo 4.16. BTP molekülü için deneysel ve teorik elektronik absorpsiyon dalga boyları ve önemli katkılar

DeneySEL	DFT				Önemli Katkılar (B3LYP)
	B3LYP/6-311++G(d,p)		HSEh1PBE/6-311++G(d,p)		
λ (nm) [35]	λ (nm)	Osilatör Şiddeti	λ (nm)	Osilatör Şiddeti	
374	460	0.0001	450	0.0001	H-1→L (+97%)
	370	0.0084	353	0.0832	H-3→L (+92%)
	364	0.4298	352	0.4367	H→L (+75%)
	349	0.0008	392	0.0637	H-5→L (+15%)
	342	0.0566	328	0.0015	H-2→L (+98%)
					H→L+1 (+75%)
					H-5→L (+33%)
	329	0.1575	322	0.0270	H-5→L+3 (+11%)

Şekil 4.11.'de gösterildiği gibi, HOMO ve LUMO'nun moleküler yörünge enerjileri, B3LYP seviyesi için -7.218 ve -3.988 eV, HSEh1PBE seviyesi için -6.930 ve -4.048 eV olarak hesaplanmıştır. Enerji aralığı 3.23 eV ve 2.88 eV olarak hesaplanmıştır. Bu

enerji boşlukları KP ve KAFP moleküllerinde sırası ile 2.231 ve 2.096 eV; 3.758 ve 3.469 eV olarak bulunmuştur. Bu değerler moleküllerdeki yük transferlerine işaret etmektedir.



Şekil 4.11. BTP molekülü için HOMO ve LUMO orbitalleri

4.1.3.5. BTP molekülünün doğrusal olmayan optik (NLO) analizi

Bu çalışmada, dipol moment, polarizasyon ve birinci dereceden statik hiperpolarizabilite değerleri DFT/B3LYP ve DFT/HSEh1PBE yöntemleri ve 6-311++G(d, p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır.

BTP'de birinci dereceden statik hiperpolarizabilite parametresi sırasıyla 1.9×10^{-30} ve 3.1×10^{-30} esu olarak hesaplanır. Elde edilen teorik sonuçlar tipik NLO malzemeleri olan paranitroanilin (pNA) [98,99] ve üre [100] ile karşılaştırılması yapıldı. BTP'de hesaplanan 1. mertebeden yüksek kutuplanabilirlik değerleri sırasıyla pNA'dan 0,12 ve 0,20 kat daha düşük, üreye göre sırasıyla 14,62 ve 23,85 kat daha yüksektir. KP ve KAFP moleküllerinin pNA ve üre sonuçlarına göre etkili bir NLO malzemesi olabileceği görülmüştür. Hesapladığımız yüksek kutuplanabilirlik değerlerini üre sonuçları [100] ile karşılaştırdığımızda, BTP'nin de etkili bir NLO malzemesi olarak kullanılabileceğini öngörülmüştür.

Tablo 4.17. BTP molekülü için hesaplanan doğrusal olmayan optik parametreler

Özellik	B3LYP/6-311++G(d,p)	HSEh1PBE/6-311++G(d,p)
μ	18.70	17.30
μ	2.44 ^a	
$\langle\alpha\rangle$	36.60	36.00
$\Delta\alpha$	30.20	33.30
$\langle\alpha\rangle$	22 ^b	
$\langle\beta\rangle$	1.900	3.100
$\langle\beta\rangle$	15.5 ^c , 0.13 ^c	

pNA^{a,b} [98,99], üre^c [100] sonuçları.

Toplam statik dipol moment (μ , Debye mertebesindedir), ortalama polarizabilite ($\langle\alpha\rangle$, 10^{-24} esu mertebesindedir), polarizabilitenin anizotropisi ($\Delta\alpha$, 10^{-24} esu mertebesindedir), birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$, 10^{-30} esu mertebesindedir).

4.1.3.6. BTP molekülünün doğal bağ orbital (NBO) analizi

Doğal bağ analizi moleküller arası yerelliğin bozulması olarak adlandırılan bir alt sistemin dolu orbitalleri ile bir diğer alt sistemin boş orbitalleri arasındaki çeşitli ikincil etkileşimleri anlamak için uygulanmaktadır. NBO analizinin kullanışlı bir yanı da molekül için ve molekül dışı etkilerin analizini arttırabilen hem dolu hem de boş orbital alanlarının bilgisini vermesidir.

BTP molekülünde, hiper konjugatif etkileşimler ikinci dereceden tiptedir ve σ ve σ^* orbitalleri arasında veya elektron yalnız-çift (LP) ve σ^* orbitalleri arasında yer alır. İkinci dereceden Fock matrisi, verici-alıcı etkileşimlerini NBO temelinde değerlendirmek için kullanılmıştır. Etkileşimler, idealleştirilmiş Lewis yapısının yerleştirilmiş NBO'sundan Lewis dışı bir orbital içine boşaltılmasına neden olur. Her donör (i) ve alıcı (j) için, $i \rightarrow j$ delokalizasyonu ile ilişkili stabilizasyon enerjisi E (2) belirtilmiştir [91-103].

BTP molekülünde, LP (yalnız çift) ile bağlar arasındaki geçişler, önemli geçişlerin varlığının ve yüksek etkileşimin yük transferine katkıda bulunduğunu gösterir. Tablo 4.18.'de görüldüğü gibi, moleküldeki güçlü etkileşimler, $\pi(\text{C11-C10}) \rightarrow \pi^*(\text{C12-N6})$

için B3LYP metodu ile 34.89 kcal/mol⁻¹ ve HSEh1PBE metodu ile 33.63 kcal/mol⁻¹ bulunmuştur. BTP molekülünün LP (yalnız çift) geçişlerinin LP(1)C7→π*(C12-N16) B3LYP ve HSEh1PBE metodlarıyla 232.9 kcal/mol⁻¹ ve 226.6 kcal/mol⁻¹, LP(3)O6→π*(N3-O7) 145.6 kcal/mol⁻¹ ve 139.5 kcal/mol⁻¹ hesaplanmıştır.

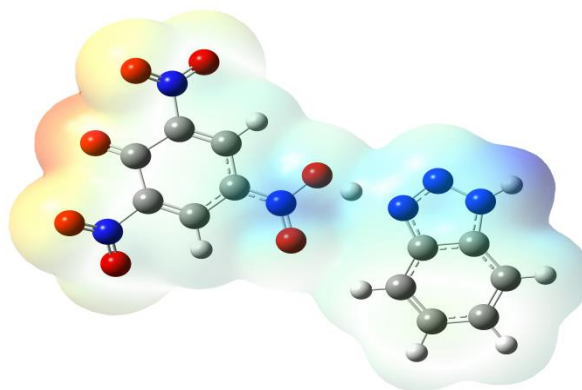
Tablo 4.18. BTP molekülü için NBO analizi

Verici Tür	Alıcı Tür	E(2)(kcal/mol)B3LYP	E(2)(kcal/mol)HSEh1PBE
LP(3)O3	π*(N1-O2)	145.7	139.5
LP(3)O4	π*(C6-N2)	78.32	76.50
LP(3)O6	π*(N3-O7)	145.6	139.4
LP(1)N4	σ*(H-O5)	57.41	56.62
π(C12-N6)	π*(N4-N5)	25.21	24.56
π(C11-C10)	π*(C12-N6)	34.89	33.63
LP(1)C7	π*(C12-N6)	232.9	226.6
LP(1)C7	π*(C9-C8)	52.84	52.79
LP(1)C7	π*(N4-N5)	144.8	142.3

4.1.3.7. BTP'nin moleküler yüzeyleri

Reaktif yerleri elektrofilik (elektroncul) ve nükleofilik (protoncul) olarak varsaymak için, MEP B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile simüle edilmiştir.

Şekil 4.12.'ye baktığımızda negatif bölgenin çoğunlukla nitro grubunun ve oksijen atomları üzerinde yoğunlaşmıştır ve için olası bir elektrofilik (elektroncul) bölgeyi göstermektedir. Mavi bölgeler ise nükleofilik (protoncul) bölgeye işaret etmektedir. Şekil 4.12.'den de açıkça görebileceğimiz gibi bu bölgeler azot etrafındaki hidrojen atomlarında yoğunlaşmıştır.



Şekil 4.12. BTP molekülü için B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile elde edilen MEP görüntüsü

4.1.4. 2,6-diamino pikrat molekülü

2,6-diaminopiridin-pikrik asit (DAPP) molekülünün deneysel olarak incelenmesi Ishaat M. Khan ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [33]. Deneysel olarak yapısal parametreleri, IR spektrumu, ^1H NMR (nükleer manyetik rezonans) kimyasal kaymaları gösterilmiştir [33]. Bu çalışmada, daha önce sentezlenmiş olan bu molekül temel alınarak, taban durumunda, HSEh1PBE ve B3LYP metotları ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak molekülün kararlı yapısı bulundu. Bu metodlarla, 2,6-diaminopiridin-pikrik asit molekülünün moleküler geometrisi, titreşim frekansı, elektronik geçişler ve bağ özellikleri bulunmuştur.

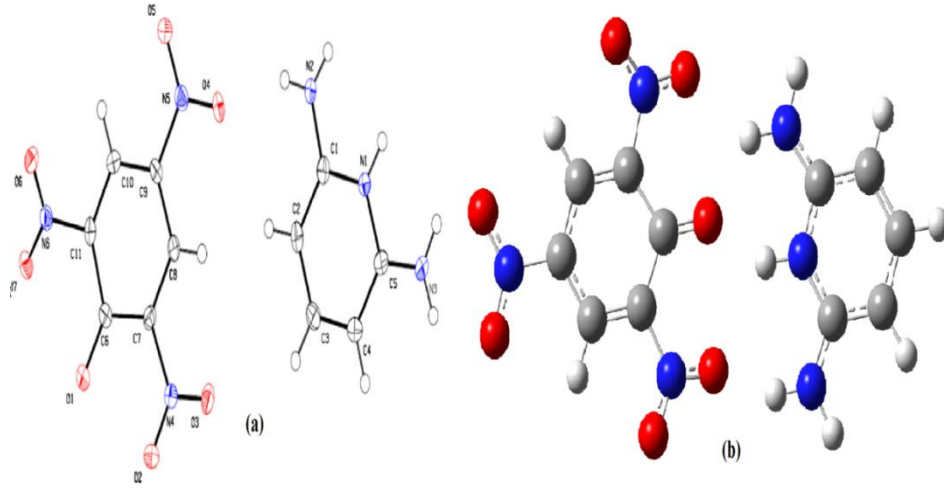
HOMO-LUMO enerjileri arasında hesaplanmış en küçük enerji boşlukları, molekülün içerisinde meydana gelen yük transferlerini gösterir. Yoğun etkileşimler ve yük transferleri ile belirlenen moleküler dipol moment (μ), kutuplanabilirlik (α) ve hiperpolarizebilite (β) DAPP molekülünün NLO özellikte bir molekül olduğunu gösterir.

DAPP kompleksi bir proton-transfer kompleksidir. Sentez sonucunda 2,6-diaminopiridin'in donör (verici) pikrik asitin akseptör (alıcı) olarak davrandığı görülmüştür. Hidrojen bağlı yük transfer kompleksi (DAPP-2,6-diamino pikrat) farmakoloji için antibiyolojik aktiviteler gibi çeşitli mantarlara ve bakterilere karşı tarandı. Sonuçlar, DAPP kompleksinin standart antibiyotikler kadar iyi antibakteriyel bir madde olduğunu gösterdi. Kristal yük transfer komplekslerinin uzun süredir biyolojik sistemlerde lazer teknolojinin yanında antibiyolojik aktivite ve DNA bağlanmasında optoelektronik, optiksel iletişim, fotokatalist ve optik sinyal süreçlerinde önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Bu komplekslerin bazıları, ilginç elektriksel iletkenlik özellik gösterir. Aynı zamanda elektronik ve güneş pili uygulamasında kullanıldığı bilinmektedir.

Aromatik elektron alıcıları ve elektron vericileri arasında yük transfer etkileşimleri, azot oksijen veya sülfür atomlarını içerdiği yıllar önce rapor edilmiştir. DAPP kompleksi organik süper iletkenler olarak kullanılması için önemli materyaldir.

4.1.4.1. DAPP molekülünün yapısal parametreleri

Moleküllerin hiç bir kısıtlama yapılmaksızın HSEh1PBE ve B3LYP metotlarıyla 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiş olan yapısal parametreleri (bağ uzunlukları ve bağ açıları) için hesaplanan sonuçlar Şekil 4.13.'te verilen atom numaralarına uygun olarak Tablo 4.19.'da listelenmiştir.



Şekil 4.13. (a) 2,6-diaminopiridin-pikrik asit molekülünün kristal yapısı [33] (b) teorik olarak DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ile elde edilmiş gösterimi.

DAPP molekülünde N1-C1, N1-C5, N3-C5 ve N2-C1 bağ uzunlukları B3LYP metodu ile sırasıyla 1.368, 1.371, 1.338, 1.350 Å, HSEh1PBE metodu ile sırasıyla 1.361, 1.365, 1.338, 1.344 Å olarak hesaplandı. Bu bağ uzunlukları sırasıyla 1.372, 1.376, 1.330, 1.346 Å olarak gözlemlendi [33] Benzen halkasındaki C-C bağ uzunlukları 1.378-1.399 Å sırasında gözlemlendi ve B3LYP metodu ile 1.385-1.403 Å aralığında, HSEh1PBE metodu ile 1.381-1.399 Å aralığında hesaplandı.

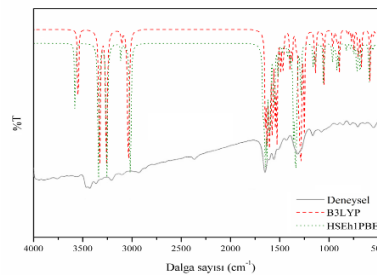
DAPP molekülündeki N3-H3A-O1, N1-H1-O1 ve H2-N2A-O2 bağ açıları 147.56°, 140.30° ve 155.08° olarak gözlemlendi. Bu bağ açıları B3LYP metodu kullanılarak 139.90°, 149.25° ve 162.62° HSEh1PBE metodu kullanılarak 150.11°, 141.86° ve 162.31° olarak bulundu. Tablo 4.19.'dan görülebildiği gibi DAPP molekülünün, deneysel ve teorik geometrik parametrelerin sonuçları arasında iyi bir uyum vardır.

Tablo 4.19. DAPP molekülünün bazı bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri (Å, °).

Parametreler	Deneysel [33]	Bağ Uzunluğu (Å)	
		B3LYP/6-311++G(d,p)	HSEh1PBE/6-311++G(d,p)
N1-C1	1.372	1.368	1.361
N1-C5	1.376	1.371	1.365
N1-H001	0.903	1.037	1.004
N3-H3A	0.860	1.005	1.001
N3-H3B	0.861	1.022	1.004
N3-C5	1.330	1.338	1.332
C4-H4	0.930	1.081	1.081
C4-C3	1.378	1.385	1.387
C4-C5	1.399	1.403	1.392
N2-H2B	0.860	1.006	1.002
N2-C1	1.346	1.350	1.344
C3-H3	0.929	1.084	1.085
C3-C2	1.392	1.391	1.381
C1-C2	1.383	1.396	1.399
C2-H2	0.930	1.081	1.081
O4-N5	1.237	1.240	1.230
O5-N5	1.229	1.224	1.220
O1-C6	1.249	1.249	1.246
Bağ açısı(°)			
N3-H3A-O1	147.56	139.90	150.11
N1-H1-O1	140.30	149.25	141.86
N2-H2A-O7	155.08	162.62	162.31
N3-H3B-O2	163.92	150.12	166.87
N3-H3B-O6	115.43	106.91	106.74
H2A-O7-O1	100.18	107.75	106.42
H1-O1-O7	130.17	135.41	125.48
H1-O1-H3A	068.52	068.38	070.54
H2A-H1-H3A	175.18	174.40	174.46
H1-O1-H3B	067.57	069.69	091.26
H3B-O2-O6	059.92	077.06	075.01
H3B-O6-O2	048.33	049.65	039.89

4.1.4.2. DAPP molekülünün kızıl ötesi (IR) spektrumu

Genel olarak asit temelli moleküllerde alıcıdan (asit) vericiye (2,6 diamino piridin) proton transferi vardır [33]. Alıcının bantları daha küçük frekanslara kayar. Molekülün deneysel ve teorik spektrumu Şekil 4.14.'te gösterilmiştir.



Şekil 4.14. DAPP molekülünün deneysel ve teorik IR spektrum çizgileri.

Pikrik asitteki asimetrik –NH pikleri 3430 ve 3363 cm^{-1} , de gözlenirken [33] B3LYP ve HSEh1PBE metotlarıyla 3549 ve 3546 cm^{-1} ve 3586 ve 3581 cm^{-1} olarak

hesaplanmıştır. Simetrik –NH gerilme pikleri ise 3358 ve 3200 cm^{-1} de gözlenmiş, B3LYP ile 3329 ve 3259 cm^{-1} 'de, HSEh1PBE metodunda ise 3345 ve 3259 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu değerler BTP molekülünde 3248 cm^{-1} 'de gözlenirken [35] B3LYP ve HSEh1PBE metotlarıyla 3645 ve 3678 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Bu çalışmada, C-H gerilme titreşimi 3094 cm^{-1} olarak gözlendi, B3LYP metodu ile 3105 cm^{-1} 'de ve HSEh1PBE metodu ile 3118 cm^{-1} 'de hesaplandı. Aromatik bileşiklerde, C-H düzlem içi bükülme titreşim bandı 1300-1000 cm^{-1} aralığında görülür [68]. Bu çalışmada, C-H düzlem içi bükülme titreşimi 1490 cm^{-1} olarak gözlendi, B3LYP metodu ile 1535 cm^{-1} 'de ve HSEh1PBE metodu ile 1525 cm^{-1} 'de hesaplandı. Bu titreşim piki BTP molekülünde 1419 ve 1458 cm^{-1} olarak gözlendi, B3LYP metodu ile 1534 ve 1581 cm^{-1} 'de ve HSEh1PBE metodu ile 1552 ve 1616 cm^{-1} 'de hesaplandı.

Bir nitro (NO_2) grubuna sahip moleküller için simetrik titreşimlerin 1400-1360 cm^{-1} aralığında olması beklenmektedir [68]. Tablo 4.20.'de görüldüğü üzere, 1424 cm^{-1} 'deki pik NO_2 simetrik gerilme titreşimine ayrılmıştır ve B3LYP metodu ile 1474 cm^{-1} ve HSEh1PBE metodu ile 1397 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.20. DAPP molekülü için teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm^{-1})

İşaretlemeler	FT-IR[33]	Frekans	
		B3LYP/6-311++G(d,p)	HSEh1PBE/6-311++G(d,p)
$\nu(\text{NH})_{\text{as}}$	3430	3549	3586
$\nu(\text{NH})_{\text{as}}$	3363	3546	3581
$\nu(\text{NH})_{\text{s}}$	3358	3329	3345
$\nu(\text{NH})_{\text{s}}$	3200	3259	3259
$\nu(\text{CH})_{\text{s}}$	3094	3105	3118
$\beta(\text{CH})$	2920	3059	3020
$\beta(\text{NH}_2)$	1648	1629	1650
$\beta(\text{NH})$	1562	1596	1565
$\beta(\text{CH})$	1490	1535	1525
$\nu(\text{NO}_2)$	1424	1477	1397
$\nu(\text{CO})$	1267	1307	1284
$\beta(\text{C-NH}_2)$	1078	1132	1139
$\nu(\text{CO})$	1165	1137	1148
$\gamma(\text{CN})$	988.0	1004	966.0
$\gamma(\text{CH})$	915.0	965.0	829.0
$\gamma(\text{C-NO}_2)$	839.0	819.0	824.0
$\gamma(\text{CH})$	783.0	788.0	767.0
$\gamma(\text{C-NH}_2)$	712.0	697.0	712.0
$\beta(\text{C-NO}_2)$	635.0	666.0	675.0
$\tau(\text{NH}_2)$	549.0	584.0	594.0
$\tau(\text{NO}_2)$	483.0	482.0	488.0

ν : gerilme titreşimi, β : açılı bükülme titreşimi, δ : düzlem dışı açılı bükülme titreşimi, τ : burulma titreşimi

4.1.4.3. DAPP molekülünün nükleer manyetik rezonans (NMR) ile incelenmesi

Optimize edilmiş yapıya dayalı olarak B3LYP ve HSEh1PBE metotlarının her ikisi ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak ^{13}C ve ^1H NMR değerleri hesaplanmış deneysel olarak verilen [33] NMR değerleri ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.21.'de verilmiştir. Aromatik protonlar çalışmamızda B3LYP metodu ile 7.26 ve 7.83 ppm, HSEh1PBE metodu ile 7.43 ppm ve 8.08 ppm olarak hesaplanmıştır. BTP molekülü için pikrat aromatik benzen halka protonları da sırasıyla 8.761 ve 8.433 ppm ve 8.914 ve 8.626 ppm'de hesaplandığı görülmüştü. DAPP molekülünde pikrik asitin aşağı alan kaymasında, C8 karbon için ^{13}C NMR değerleri B3LYP metodu ile 134.59 ppm ve HSEh1PBE metodu ile 129.57 ppm olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde, diğer karbon pikleri, B3LYP metodu ile 95.96 ppm ve 168.80 ppm arasında ve HSEh1PBE metodu ile 90.54 ppm ve 162.47 ppm arasında hesaplanmıştır. O-H pik 11.94 ppm'de gözlemlenmektedir ve B3LYP metodu ile 13.44 ppm, HSEh1PBE metodu ile 13.89 ppm olarak hesaplanmaktadır. N-H pik 8.58 ppm'de gözlemlenmektedir ve B3LYP metodu ile 9.25 ppm'de ve HSEh1PBE metodu ile 9.51 ppm'de hesaplanmıştır. Tablo 4.21.'den görüleceği üzere, teorik yapısal parametreler DAPP molekülünün deneysel [33] değerleriyle iyi bir uyum içindedir.

Tablo 4.21. DAPP molekülü için ^1H and ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)

Atom	Deneysel [33]	B3LYP/6-311++G(d,p)	HSEh1PBE/6-311++G(d,p)
^1H			
N3-H	3.334	4.123	4.239
C3-H	5.880	5.520	5.680
C5-H	5.880	5.700	5.860
C8-H	7.130	7.260	7.430
C10-H	8.570	7.830	8.080
C4-H	7.500	9.310	9.570
N1-H	8.580	9.250	9.510
O-H	11.94	13.44	13.89
^{13}C			
C6	-	168.80	162.47
C1	-	157.77	151.24
C5	-	156.68	150.08
C11	-	149.04	143.09
C3	-	148.21	140.92
C7	-	146.68	138.60
C10	-	135.04	130.12
C8	-	134.59	129.57
C9	-	134.29	127.27
C2	-	98.470	93.150
C4	-	95.960	90.540

4.1.4.4. DAPP molekülünün elektronik özellikleri

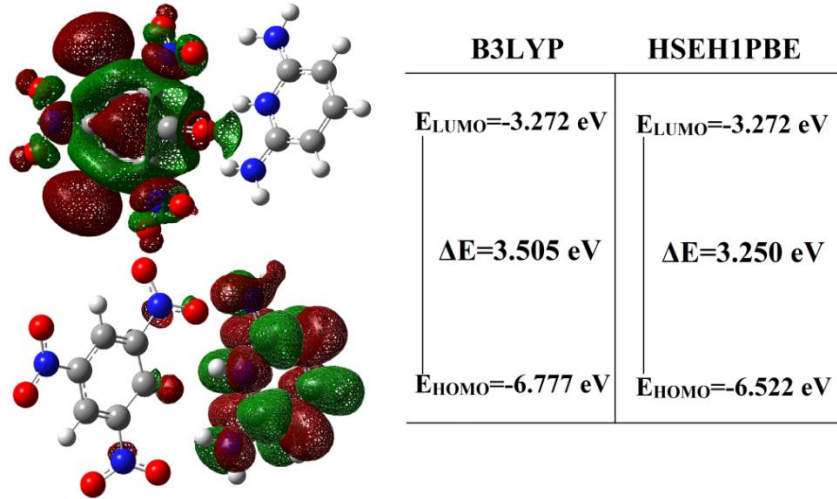
Bu çalışmada, elektronik geçişler mor ötesi-görünür bölgede B3LYP için 413.16-294.56 nm aralığında ve HSEh1PBE seviyesi için 407.6-287.74 nm aralığında hesaplanmıştır ve bu sonuçlar Tablo 4.22.'de verilmiştir.

Elektronik soğurma, yük yoğunluğunun, taban durumundan ilk uyarılmış duruma geçiştir. Yani, esas olarak, HOMO ve LUMO'dan bir elektron geçişi ile tanımlanmaktadır. Böylece, HOMO, bir elektron vericisi olarak görev yapan orbitaldir; LUMO, bir elektron alıcısı olarak işlev gören bir orbitaldir.

Tablo 4.22. DAPP molekülü için deneysel ve teorik elektronik absorpsiyon dalga boyları ve önemli katkılar

Deneysel	DFT		DFT		Önemli Katkılar (B3LYP)
	B3LYP/6-311++G(d,p)	HSEh1PBE/6311+(d,p)	HSEh1PBE/6311+(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)	
λ (nm)	λ (nm)	Osilatör Şiddeti	λ (nm)	Osilatör Şiddeti	
	413.16	0.0176	407.6	0.0039	H→L(%94) H-1→L(%5)
-	400.58	0.09	383.22	0.1078	H-1→L (%91) H→L(%6)
	294.56	0.1544	287.74	0.1743	H→L+3(+91%)

Şekil 4.15.'te gösterildiği gibi, HOMO ve LUMO'nun moleküler yörünge enerjileri, B3LYP seviyesi için -6.777 ve -3.272 eV, HSEh1PBE seviyesi için -6.522 ve -3.272 eV olarak hesaplanmıştır. Enerji aralığı 3.505 eV ve 3.250 eV olarak hesaplanmıştır. Bu enerji boşlukları DAPP molekülündeki yük transferlerini göstermektedir.



Şekil 4.15. DAPP molekülü için HOMO ve LUMO orbitalleri

4.1.4.5. DAPP molekülünün doğrusal olmayan optik (NLO) analizi

Bu çalışmada, dipol momenti, polarizasyon ve birinci dereceden statik hiperpolarizabilite değerleri DFT/B3LYP ve DFT/HSEh1PBE yöntemleri ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır.

Ortalama polarize edilebilirlik değeri sırasıyla B3LYP ve HSEh1PBE seviyeleri için 29.1×10^{-24} ve 28.4×10^{-24} esu olarak bulunmuştur. B3LYP ve HSEh1PBE seviyeleri için hiperpolarizabilite değeri 5.48×10^{-30} esu ve 5.35×10^{-30} esu bulunur. Elde edilen teorik sonuçlar tipik NLO malzemeleri olan paranitroanilin (pNA) [98,99] ve üre [100] ile karşılaştırılması yapıldı. DAPP molekülünde hesaplanan 1. mertebeden yüksek kutuplanabilirlik değerleri sırasıyla pNA'dan 0.35 ve 0.35 kat daha düşük, üreye göre sırasıyla 42.15 ve 41.15 kat daha yüksektir. Bu sonuçlar DAPP molekülünün etkili bir NLO malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Tablo 4.23. DAPP molekülü için hesaplanan doğrusal olmayan optik parametreler

Özellik	B3LYP/6-311++G(d,p)	HSEh1PBE/6-311++G(d,p)
μ	12.86	12.87
μ	2.44 ^a	
$\langle \alpha \rangle$	34.60	33.90
$\Delta \alpha$	29.10	28.40
$\langle \alpha \rangle$	22 ^b	
$\langle \beta \rangle$	5.480	5.350
$\langle \beta \rangle$	15.5 ^c , 0.13 ^c	

pNA^{ab} [98,99], üre^c [100] sonuçları.

Toplam statik dipol moment (μ , Debye mertebesindedir), ortalama polarizabilite ($\langle\alpha\rangle$, 10^{-24} esu mertebesindedir), polarizabilitenin anizotropisi ($\Delta\alpha$, 10^{-24} esu mertebesindedir), birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$, 10^{-30} esu mertebesindedir).

4.1.4.6. DAPP molekülünün doğal bağ orbital (NBO) analizi

Doğal bağ analizi moleküller arası yerelliğin bozulması olarak adlandırılan bir alt sistemin dolu orbitalleri ile bir diğer alt sistemin boş orbitalleri arasındaki çeşitli ikincil etkileşimleri anlamak için uygulanmaktadır. NBO analizinin kullanışlı bir yanı da molekül için ve molekül dışı etkilerin analizini arttırabilen hem dolu hem de boş orbital alanlarının bilgisini vermesidir.

DAPP molekülünde, LP (yalnız çift) ile bağlar arasındaki geçişler, önemli geçişlerin varlığının ve yüksek etkileşimin yük transferine katkıda bulunduğunu gösterir. Tablo 4.24.'te görüldüğü gibi, moleküldeki güçlü etkileşimler, $\pi(\text{C1-O34}) \rightarrow \pi^*(\text{C5-C6})$ için B3LYP metodu ile $239.63 \text{ kcal/mol}^{-1}$ ve HSEh1PBE metodu ile $280.01 \text{ kcal/mol}^{-1}$ bulunmuştur. DAPP molekülünün LP (yalnız çift) geçişlerinin LP(1)C4 $\rightarrow \pi^*(\text{N18-O30})$ B3LYP ve HSEh1PBE metodlarıyla $454.4 \text{ kcal/mol}^{-1}$ ve $420.18 \text{ kcal/mol}^{-1}$, LP

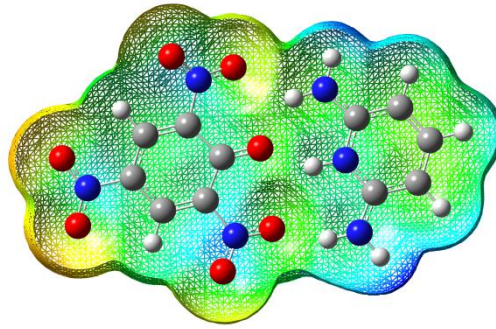
Tablo 4.24. DAPP molekülü için NBO analizi

Verici Tür	Alıcı Tür	E(2)(kcal/mol) B3LYP	E(2)(kcal/mol) HSEh1PBE
LP(1)C4	$\pi^*(\text{C2-C3})$	75.83	90.40
LP(1)C4	$\pi^*(\text{C5-C6})$	82.89	90.89
LP(1)C4	$\pi^*(\text{N18-O30})$	454.4	420.1
LP(3)O28	$\pi^*(\text{N20-O29})$	137.3	135.0
LP(3)O31	$\pi^*(\text{N18-O30})$	160.9	158.3
LP(3)O33	$\pi^*(\text{N19-O32})$	150.8	148.2
$\pi(\text{C1-O34})$	$\pi^*(\text{C5-C6})$	239.6	280.0
$\pi(\text{C9-C10})$	$\pi^*(\text{C11-N27})$	41.44	39.73
$\pi(\text{C12-C13})$	$\pi^*(\text{C9-C10})$	30.70	29.14
LP(1)N21	$\pi^*(\text{C12-C13})$	50.85	50.22
LP(1)N24	$\pi^*(\text{C11-N27})$	83.73	83.11
LP(1)C4	$\pi^*(\text{C2-C3})$	75.83	90.40
LP(1)C4	$\pi^*(\text{C5-C6})$	82.89	90.89
LP(3)O28	$\pi^*(\text{N20-O29})$	137.4	135.0

4.1.4.7. DAPP'nin moleküler yüzeyleri

Reaktif yerleri elektrofilik (elektroncul) ve nükleofilik (protoncul) olarak varsaymak için, MEP B3LYP /6-311++G(d,p) metodu ile simüle edilmiştir.

Şekil 4.16.'ya baktığımızda negatif bölgenin çoğunlukla nitro grubunun ve oksijen atomları üzerinde yoğunlaşmıştır ve için olası bir elektrofilik (elektroncul) bölgeyi göstermektedir. Mavi bölgeler ise nükleofilik (protoncul) bölgelere işaret etmektedir.



Şekil 4.16. DAPP molekülü için B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile elde edilen MEP görüntüsü

4.1.5. Naftalin pikrat molekülü

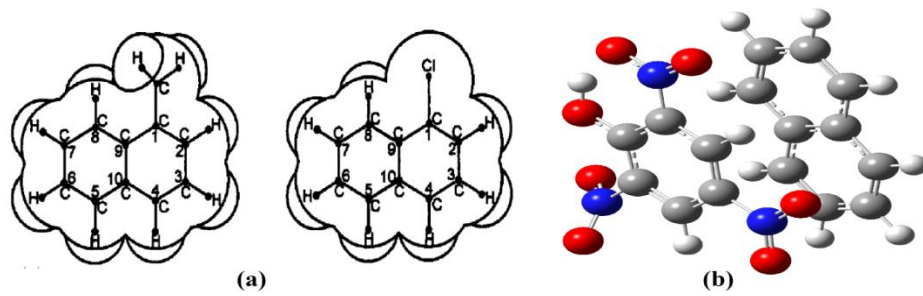
Naftalin pikrat (NP) molekülü, A. Chamdraman ve arkadaşları tarafından deneysel olarak incelenmiştir. Deneysel olarak yapısal parametreleri, IR ve mor ötesi-görünür bölge (UV-Vis) spektrumu, NMR (nükleer manyetik rezonans) kimyasal kaymaları gösterilmiştir [31]. Bu çalışmada, daha önce sentezlenmiş olan bu molekül temel alınarak, taban durumunda, HSEh1PBE ve B3LYP metotları ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak molekülün kararlı yapısı bulundu. Bu metodlarla, NP molekülünün moleküler geometrisi, titreşim frekansı, elektronik geçişler ve bağ özellikleri bulunmuştur. Son yıllarda, lazer teknoloji, optik iletişim, optik veri depolama, optik sinyal işleme gibi alanlardaki potansiyel kullanımlarından dolayı doğrusal olmayan optik kristaller büyük ilgi görmektedir. Ayrıca optoelektronik ve fotonik teknoloji gibi sayılı alanlarda da katkıları bulunmaktadır [31] Bu durum fizikçileri, kimyacıları, malzeme bilimini ve kristal mühendislerini NLO materyallerinin yukarıdaki alanları incelemek için yeni bir sınıf belirlemeye teşvik eder.

NP molekülü NLO kristal sınıfı naftalin ve pikrik asit ürünüdür. Bu materyal kapsamlı araştırmalar için daha fazla dikkat çekmektedir. Aromatik moleküller içeren kristaller elektron donorü ve elektron vericileri normal olarak moleküler arası yük transferlerini gösterir ve onları iyi frekans dönüşümlü materyal yapar. Pikrik asit türevleri, yanık tedavilerinde, antiseptik ve büzücü ajan olarak insanlar için kullanılmaktadır. Pikrik asitler, fenolik varlığından dolayı, çeşitli organik temelli tuzların oluşumuyla ilginç adaylar haline gelmiştir.

Organik doğrusal olmayan (NLO) materyaller, son yıllarda oldukça dikkat çeken bir konu olmuştur. NLO özellikler, dipolar molekül komplekslerinde moleküller arası yük transferlerinden ortaya çıkar. Ayrıca hidrojen bağları ve $\pi \rightarrow \pi$ etkileşimleri moleküllerin NLO özellikleri göstermede önemli bir rol oynar. Bu etkileşimlerin varlığı dolayısıyla NP molekülünün NLO özellik içeren bir molekül olduğu düşünülmektedir. Biz de bu çalışmamızda NP molekülünün bu özelliği ile ilgili bilgi vermeye çalışacağız.

4.1.5.1. NP molekülünün yapısal parametreleri

Moleküllerin hiçbir kısıtlama yapılmaksızın HSEh1PBE ve B3LYP metotlarıyla 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiş olan yapısal parametreleri (bağ uzunlukları ve bağ açıları) için hesaplanan sonuçlar Şekil 4.17.'de verilen atom numaralarına uygun olarak Tablo 4.25.'te listelenmiştir.



Şekil 4.17. (a) NP [120] kompleksinin kristal yapısı (b) NP [31] kompleksinin teorik olarak DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ile elde edilmiş gösterimi.

NP molekülünde bulunan benzen halkasındaki C-C bağ uzunlukları B3LYP metodu ile 1.37-5.06 Å, HSEh1PBE metodu ile 1.37-5.06 Å arasında hesaplandı. Bu bağ uzunlukları 1.36 -5.06 Å aralığında gözlemlendi [120]. Pikrik asitte bulunan N-O bağ uzunluğu B3LYP metodu ile 1.22 Å ve HSEh1PBE metodu ile 1.21 Å olarak hesaplandı. O-H ve C-N bağ uzunlukları sırasıyla B3LYP metodu ile 0.99 ve 1.46 Å, HSEh1PBE metodu ile 0.99 ve 1.48 Å olarak bulundu.

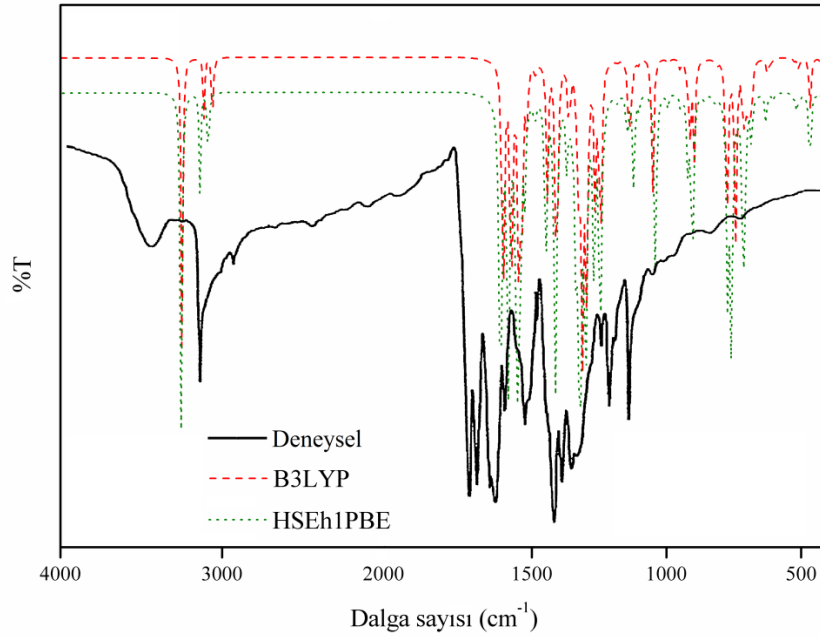
NP molekülündeki C-C-C, N-C-C, O-N-O bağ açıları B3LYP metodu kullanılarak 122, 117.4, 125.4°, HSEh1PBE metodu kullanılarak 118, 120.3, 123.4° olarak bulundu. Tablo 4.25.'ten görülebildiği gibi NP molekülünün, deneysel ve teorik parametrelerin sonuçları arasında iyi bir uyum vardır.

Tablo 4.25. NP molekülünün bazı bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri (Å, °).

Parametreler	Deneysel [120]	B3LYP/6-311++G(d,p)	HSEh1PBE/6-311++G(d,p)
Bağ Uzunluğu (Å)			
C1-H	1.10	1.08	1.08
C1-C2	1.36	1.37	1.37
C2-C3	1.41	1.41	1.42
C1-C9	1.42	1.42	1.42
C1-C3	2.43	2.42	2.42
C1-C4	2.80	2.80	2.80
C1-C5	3.70	3.74	3.74
C1-C6	4.22	4.23	4.23
C2-C7	4.83	4.86	4.86
C2-C6	5.03	5.06	5.06
N-O	-	1.22	1.21
C-O	-	1.32	1.32
O-H	-	0.99	0.99
C-N	-	1.46	1.48
Bağ Açısı (°)			
C-C-C	-	122.0	118.0
N-C-C	-	117.4	120.3
O-C-C	-	124.2	119.9
O-N-O	-	125.4	123.4
C-C-H	-	120.2	120.6

4.1.5.2. NP molekülün kızıl ötesi (IR) spektrumu

NP molekülü için verilen deneysel verilerle, yaptığımız hesaplamaların sonucunda elde edilen titreşim frekansları sonuçları Tablo 4.26.'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 4.18.'de ise NP molekülünün deneysel ve teorik olarak spektrum çizgileri gösterilmiştir.



Şekil 4.18. NP molekülünün deneysel ve teorik olarak spektrum çizgileri

Pikrik asitteki -OH 3300 cm^{-1} 'de gözlenirken [31] B3LYP ve HSEh1PBE metotlarıyla 3378 cm^{-1} ve 3384 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Molekül içerisindeki -OH pikinin kaybolması, vericinin bir protonunun alıcıya iletilmesine, moleküler-arası hidrojen bağına yol açar. Bu çalışmada, C-H gerilme titreşimi 3103 cm^{-1} olarak gözlemlendi, B3LYP metodu ile 3179 cm^{-1} 'de ve HSEh1PBE metodu ile 3195 cm^{-1} 'de hesaplandı. Aromatik bileşiklerde, C-H düzlem içi bükülme titreşim bandı $1300\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülür [68]. Bu çalışmada, B3LYP metodu ile 1186 ve 1006 cm^{-1} 'de ve HSEh1PBE metodu ile 1192 ve 1001 cm^{-1} 'de hesaplandı. Bu pik DAPP molekülünde deneysel olarak 1490 cm^{-1} 'de görüldü, B3LYP metodu ile 1535 cm^{-1} 'de ve HSEh1PBE metodu ile 1525 cm^{-1} 'de hesaplandı. Bu titreşim piki BTP molekülünde 1419 ve 1458 cm^{-1} olarak gözlemlendi, B3LYP metodu ile 1534 ve 1581 cm^{-1} 'de ve HSEh1PBE metodu ile 1552 ve 1616 cm^{-1} 'de hesaplandı. Genel olarak, C=C bantları 1625 ve 1430 cm^{-1} sırasında gözlenmektedir [68]. Şimdiki çalışmada, C=C bükülme titreşimi $1632\text{-}1436 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlendi [31], ve B3LYP metodu ile $1683\text{-}1488 \text{ cm}^{-1}$ olarak ve HSEh1PBE metodu ile $1683\text{-}1484 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplandı. Bir nitro (NO_2) grubuna sahip moleküller için simetrik titreşimlerin $1400\text{-}1360 \text{ cm}^{-1}$ aralığında olması beklenirken, asimetric olanların $1625\text{-}1540 \text{ cm}^{-1}$ aralığında olması beklenir [68]. Tablo 4.26.'da görüldüğü üzere, 1311 cm^{-1} 'deki pik NO_2 simetrik gerilme titreşimine

ayrılmıştır ve B3LYP metodu ile 1381 cm^{-1} ve HSEh1PBE metodu ile 1375 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. B3LYP metodu ile 1578 cm^{-1} 'de ve HSEh1PBE metodu ile 1588 cm^{-1} 'de pikler NP için asimetrik NO_2 titreşimi olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.26. NP için teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm^{-1})

İşaretlemeler	FT-IR [31]	Frekans	
		B3LYP/6-311++G(d,p)	HSEh1PBE/6-311++G(d,p)
$\nu(\text{OH})$	3300	3378	3388
$\nu(\text{CH})_{\text{as-aro}}$	3103	3179	3195
$\nu(\text{CH})_{\text{sim-aro}}$	2850	3165	3191
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aro}}$	1632	1671	1683
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aro}}$	1543	1665	1678
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aro}}$	1436	1488	1484
$\nu(\text{NO}_2)_{\text{as}}$	1543	1578	1588
$\nu(\text{NO}_2)_{\text{sim}}$	1311	1381	1375
$\nu(\text{CO})$	1280	1314	1320
$\beta(\text{CH})_{\text{aro}}$	-	1186	1192
$\gamma(\text{CH})_{\text{aro}}$	-	1006	1001
$\nu(\text{CN})$	-	952.0	954.0

ν : gerilme titreşimi, β : açılı bükülme titreşimi, δ : düzlem dışı açılı bükülme titreşimi, τ : burulma titreşimi

4.1.5.3. NP molekülünün nükleer manyetik rezonans (NMR) ile incelenmesi

NP molekülü için verilen deneysel verilerle, yaptığımız hesaplamaların sonucunda elde edilen kimyasal kayma değerleri Tablo 4.27.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

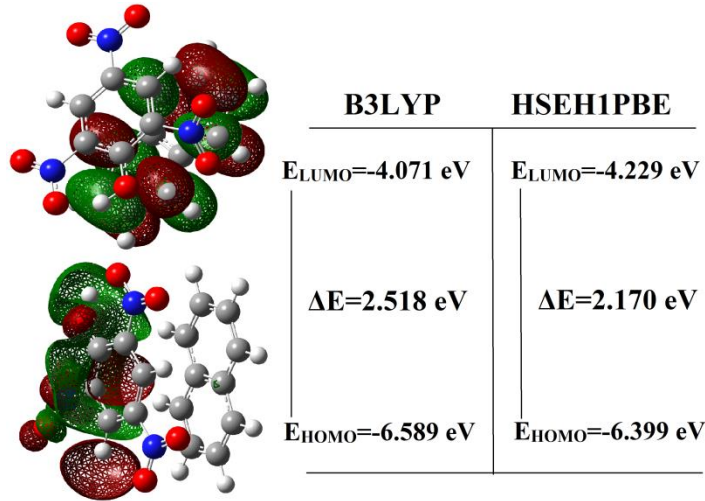
Aromatik protonlar 7.4 ve 7.9 ppm'de sinyaller üretir [31]. Tablo 4.27.'de görüldüğü gibi, çalışmamızda bu pikler B3LYP metodu ile 7.3 ve 7.9 ppm, HSEh1PBE metodu ile 7.62 ppm ve 8.081 ppm olarak hesaplanmıştır. Bu sinyaller DAPP molekülünde B3LYP metodu ile 7.26 ve 7.83 ppm, HSEh1PBE metodu ile 7.43 ppm ve 8.08 ppm olarak hesaplanmıştır. BTP molekülü için pikrat aromatik benzen halka protonları da sırasıyla 8.761 ve 8.433 ppm ve 8.914 ve 8.626 ppm olarak hesaplandı. NP molekülünde karbon pikleri, B3LYP metodu ile 130.4 ppm-160.59 ppm arasında ve HSEh1PBE metodu ile 124.59-155.19 ppm aralığında hesaplanmıştır. O-H pik 11.94 ppm'de gözlemlenmektedir ve B3LYP metodu ile 12.03 ppm, HSEh1PBE metodu ile 12.12 ppm olarak hesaplanmaktadır. Tablo 4.27.'den görülebildiği gibi teorik yapısal parametreler NP molekülünün deneysel [31] değerleriyle iyi bir uyum içindedir.

Tablo 4.27. NP molekülü için ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)

Atom	Deneysel [31]	B3LYP/6-311++G(d,p)	HSEh1PBE/6-311++G(d,p)
^1H			
O1-H	11.94	12.03	12.12
C5-H _{aro}	9.300	8.550	8.740
C8-H _{aro}	7.900	7.600	8.010
C9-H _{aro}	7.600	7.500	7.820
C10-H _{aro}	7.400	7.300	7.620
^{13}C			
C1	-	160.59	155.19
C6	-	146.20	140.60
C2	-	141.75	136.38
C12	-	139.52	133.91
C7	-	138.47	132.95
C4	-	137.17	131.64
C5-C3	-	134.24	129.71
C11	-	133.35	128.91
C8	-	132.84	126.87
C10	-	131.42	125.46
C9	-	130.40	124.59

4.1.5.4. NP molekülünün elektronik özellikleri

NP molekülü için mor ötesi-görünür bölge (UV-Vis) spektrum hesaplamaları ile elektronik geçişler Tablo 4.28.'de ve HOMO ve LUMO'nun moleküler yörünge enerjileri B3LYP ve HSEh1PBE metotlarıyla Şekil 4.19.'da gösterilmiştir. Tablo 4.28.'den de görülebileceği gibi elektronik geçişler sırasıyla B3LYP ve HSEh1PBE yöntemleri ile 649.1-296.6-nm ve 613.31-211.1 nm aralığında hesaplanmıştır. HOMO ve LUMO'nun moleküler yörünge enerjileri, B3LYP seviyesi için -6.589 ve -4.071 eV, HSEh1PBE seviyesi için -6.229 ve -4.399 eV olarak hesaplanmıştır. Enerji aralığı 2.518 eV ve 2.170 eV olarak hesaplanmıştır. Diğer moleküllerimize de baktığımızda bu enerji boşlukları B3LYP ve HSEh1PBE yöntemleri ile sırasıyla, KP molekülünde 2.231-2.096 eV, KAFP molekülünde 3.758-3.469 eV, BTP molekülünde 3.23-2.88 eV, DAPP molekülünde 3.505-3.250 eV olarak hesaplandı. Bu enerji boşlukları çalıştığımız moleküllerde yük transferlerinin kolaylıkla gerçekleşebileceğini göstermektedir.



Şekil 4.19. NP molekülü için HOMO ve LUMO orbitalleri

Tablo 4.28. NP molekülü için deneysel ve teorik elektronik absorpsiyon dalga boyları ve önemli katkılar

DFT				
B3LYP/6-311++G(d,p)		HSEh1PBE/6-311++G(d,p)		Önemli katkılar (HSEh1PBE)
λ (nm)	Osilatör Şiddeti	λ (nm)	Osilatör Şiddeti	
649.1	0.0001	613.31	0.0001	H→L(%100)
507.8	0.0073	483.21	0.0077	H→L+1(%100)
466.2	0.0043	445.16	0.0047	H-1→L(%100)
389.6	0.0003	373.3	0.0002	H-1→L+1(%100)
349.3	0.0324	338.43	0.0374	H-2→L(%91)
296.6	0.0270	311.1	0.0152	H-2→L+1(%74)
				H-3→L+1(%11)

4.1.5.5. NP molekülünün doğrusal olmayan optik (NLO) analizi

Dipol momentin yönü pozitif ve negatif enerji merkezlerine bağlıdır. Bu parametre, NLO malzemelerini tasarlamak için güçlü bir araç olarak kullanılır. Başlangıçta, farklı NLO materyalleri üzerinde ayrıntılı teorik çalışmalar yapılmıştır [87-97]. Bu çalışmada, dipol moment, polarizasyon ve birinci dereceden statik hiperpolarizabilite değerleri DFT/B3LYP ve DFT/HSEh1PBE yöntemleri ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır.

NP molekülü için toplam statik dipol moment değeri sırasıyla 1.79×10^{-24} esu 1.81×10^{-24} esu olarak hesaplanmıştır. Elde edilen teorik sonuçlar tipik NLO malzemeleri olan paranitroanilin (pNA) [98,99] ve üre [100] ile karşılaştırılması yapıldı. NP'de hesaplanan 1. mertebeden yüksek kutuplanabilirlik değerleri sırasıyla pNA'dan 0.48

ve 0.44 kat daha düşük, üreye göre sırasıyla 57.15 ve 5.85 kat daha yüksektir. Bu sonuçlar NP molekülünün etkili bir NLO malzemesi olarak kullanılabileceğini öngörmektedir.

Tablo 4.29. NP molekülü için hesaplanan doğrusal olmayan optik parametreler

Özellik	B3LYP/6-311++G(d,p)	HSEh1PBE/6-311++G(d,p)
μ	1.79	1.81
μ	2.44 ^a	
$\langle\alpha\rangle$	34.2	34.0
$\Delta\alpha$	19.6	9.99
$\langle\alpha\rangle$	22 ^b	
$\langle\beta\rangle$	7.43	6.87
$\langle\beta\rangle$	15.5 ^c , 0.13 ^c	

pNA^{a,b} [98,99], üre^c [100] sonuçları.

Toplam statik dipol moment (μ , Debye mertebesindedir), ortalama polarizabilite ($\langle\alpha\rangle$, 10^{-24} esu mertebesindedir), polarizabilitenin anizotropisi ($\Delta\alpha$, 10^{-24} esu mertebesindedir), ortalama ilk hiperpolarizabilite ($\langle\beta\rangle$, 10^{-30} esu mertebesindedir).

4.1.5.6. NP molekülünün doğal bağ orbital (NBO) analizi

Doğal bağ analizi moleküller arası yerelliğin bozulması olarak adlandırılan bir alt sistemin dolu orbitalleri ile bir diğer alt sistemin boş orbitalleri arasındaki çeşitli ikincil etkileşimleri anlamak için uygulanmaktadır. NBO analizinin kullanışlı bir yanı da molekül için ve molekül dışı etkilerin analizini arttırabilen hem dolu hem de boş orbital alanlarının bilgisini vermesidir.

NP molekülünde, LP (yalnız çift) ile bağlar arasındaki geçişler, önemli geçişlerin varlığının ve yüksek etkileşimin yük transferine katkıda bulunduğunu gösterir. Tablo 4.30.'da görüldüğü gibi, moleküldeki güçlü etkileşimler, $\sigma(\text{C1-N10}) \rightarrow \sigma^*(\text{C1-N10})$ için B3LYP metodu ile $103.3 \text{ kcal/mol}^{-1}$ ve HSEh1PBE metodu ile $97.77 \text{ kcal/mol}^{-1}$ bulunmuştur. NP molekülünün LP (yalnız çift) geçişlerinin $\pi(\text{C33-C34}) \rightarrow \pi^*(\text{C22-C29})$ B3LYP ve HSEh1PBE metotlarıyla $532.4 \text{ kcal/mol}^{-1}$ ve $513.8 \text{ kcal/mol}^{-1}$ hesaplanmıştır.

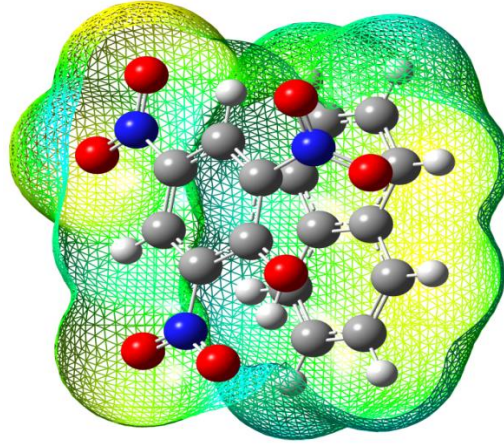
NP molekülü için doğal bağ orbital (NBO) analizi sonuçları hesaplanan iki metotla Tablo 4.30.'da verilmiştir. Bu sonuçlar, molekül içerisindeki yük transferinin varlığına işaret eder.

Tablo 4.30. NP molekülü için NBO analizi

Verici Tür	Alıcı Tür	E(2)(kcal/mol) B3LYP	E(2)(kcal/mol) HSEh1PBE
σ (C1-N10)	σ^* (C1-N10)	103.30	97.770
LP(1)O13	σ^* (C1-N10)	182.80	173.30
LP(3)O14	π^* (N11-O15)	128.50	123.50
σ (C23-C24)	σ^* (C1-N10)	219.60	200.70
σ (C29-C34)	σ^* (C1-C2)	132.30	133.80
σ (C29-C34)	σ^* (C1-N10)	1312.0	1226.0
σ (C29-C34)	σ^* (C6-O18)	116.90	111.40
σ (C29-C34)	σ^* (N9-O13)	157.80	153.60
σ (C29-C34)	σ^* (N10-O17)	183.30	179.30
σ (C33-C34)	σ^* (C1-C2)	213.80	218.80
σ (C33-C34)	σ^* (C1-N10)	1316.0	1203.0
σ (C33-C34)	σ^* (C6-O18)	145.30	139.70
σ (C33-C34)	σ^* (N9-O13)	152.10	147.90
σ (C33-C34)	σ^* (N10-O17)	169.80	166.00
σ (C33-H36)	σ^* (C1-C2)	113.50	114.40
σ (C33-H37)	σ^* (C1-C2)	200.10	197.70
σ (C34-H37)	σ^* (C2-C3)	376.70	369.60
σ (C34-H37)	σ^* (C6-O18)	226.50	202.90
σ (C34-H37)	σ^* (N9-O13)	897.60	771.60
σ (C34-H37)	σ^* (N10-O17)	1761.0	1403.0
σ (C34-H37)	σ^* (N11-O15)	151.50	145.50
σ (C34-H37)	π^* (N11-O15)	143.00	141.10
π (C24-C25)	π^* (C22-C29)	174.57	229.70
π (C33-C34)	π^* (C22-C29)	532.40	513.80
σ (C33-H36)	π^* (C22-C29)	223.50	238.70

4.1.5.7. NP'nin moleküler yüzeyleri

Reaktif yerleri elektrofilik (elektroncul) ve nükleofilik (protoncul) olarak varsaymak için, NP molekülünün MEP görüntüsü B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile simüle edilmiş ve Şekil 4.20.'de gösterilmiştir. Nitro gruplarının elektrofilik (elektroncul) ve N-H bölgelerinin ise nükleofilik (protoncul) olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 4.20. NP molekülü için B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile elde edilen MEP görüntüsü

4.2. Genel Sonuçlar ve Öneriler

Çalışmamızda ele aldığımız moleküllerin bağ uzunluğu-bağ açılarını, titreşim frekanslarını ve nükleer manyetik rezonans sonuçları dikkatle incelendiğinde (KP molekülü için Tablo 4.1., Tablo 4.2., Tablo 4.3.; KAFP molekülü için Tablo 4.7., Tablo 4.8., Tablo 4.9.; BTP molekülü için Tablo 4.13., Tablo 4.14., Tablo 4.15.; DAPP molekülü için Tablo 4.19., Tablo 4.20., Tablo 4.21., NP molekülü için Tablo 4.25., Tablo 4.26. ve Tablo 4.27.) hesaplamamız sonucunda bulduğumuz değerlerin deneysel ve literatür sonuçları ile uyum içerisinde olduğu açıkça görülmektedir.

Elektronik absorpsiyon, yük yoğunluğunun, taban durumundan ilk uyarılmış duruma geçişidir. Diğer bir ifade ile, HOMO ve LUMO'dan bir elektron geçişi ile tanımlanmaktadır. Böylece, HOMO, bir elektron vericisi olarak görev yapan orbitaldir; LUMO, bir elektron alıcısı olarak işlev gören bir orbitaldir. Çalıştığımız moleküllerimize baktığımızda bu enerji boşlukları B3LYP ve HSEh1PBE yöntemleri ile sırasıyla, KP molekülünde 2.231-2.096 eV, KAFP molekülünde 3.758-3.469 eV, BTP molekülünde 3.23-2.88 eV, DAPP molekülünde 3.505-3.250 eV ve son olarak NP molekülünde enerji aralığı bu 2.518 eV ve 2.170 eV olarak hesaplanmıştır. Bu enerji boşlukları çalıştığımız moleküllerin yük transfer kompleksleri olduğunu, başka bir deyişle molekül içindeki yük transferlerinin kolaylıkla gerçekleşebileceğini göstermektedir.

Konjuge elektronlar içeren ve büyük moleküler ilk hiperpolarizabilite ile karakterize edilen birçok organik molekül titreşim spektroskopisi ile analiz edilmiştir [79,80]. Bir moleküldeki dipol momenti önemli bir özelliktir çünkü molekül boyunca yük hareketinin bir göstergesi olarak kullanılabilir. Dipol momentin yönü pozitif ve negatif enerji merkezlerine bağlıdır. Bu parametre, NLO malzemelerini tasarlamak için güçlü bir araç olarak kullanılır. Başlangıçta, farklı NLO materyalleri üzerinde ayrıntılı teorik çalışmalar yapılmıştır [83-87]. Bu çalışmada, dipol momenti, polarizasyon ve birinci dereceden statik hiperpolarizabilite değerleri DFT/B3LYP ve DFT/HSEh1PBE yöntemleri ve 6-311++G(d, p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. KP'de, ortalama polarize edilebilirlik değeri sırasıyla B3LYP ve HSEh1PBE seviyeleri için 304×10^{-24} ve 299×10^{-24} esu olarak bulunmuştur. B3LYP ve HSEh1PBE seviyeleri için hiperpolarizabilite değeri 15.2×10^{-30} esu ve 17.9×10^{-30} esu bulunur. Dipol moment değerleri sırasıyla B3LYP ve HSEh1PBE metodlarıyla 3.08 D ve 2.94 D olarak hesaplanmıştır. KP'de hesaplanan 1. mertebeden yüksek kutuplanabilirlik değerleri pNA'ya göre sırasıyla 0.98 ve 1.12 kat daha yüksektir. KAFP'de, polarizasyon parametresi de sırasıyla 318×10^{-24} ve 312×10^{-24} esu olarak hesaplanır. KAFP'de birinci dereceden statik hiperpolarizabilite parametresi sırasıyla 10.3×10^{-30} ve 9.75×10^{-30} esu olarak hesaplanır. KAFP'de hesaplanan 1. mertebeden yüksek kutuplanabilirlik değerleri sırasıyla pNA'dan 0.66 ve 0.63 kat daha düşük üreye göre sırasıyla 79.2 ve 75 kat daha yüksektir. BTP'de birinci dereceden statik hiperpolarizabilite parametresi sırasıyla 1.9×10^{-30} ve 3.1×10^{-30} esu olarak hesaplanır. BTP'de hesaplanan 1. mertebeden yüksek kutuplanabilirlik değerleri sırasıyla pNA'dan 0.12 ve 0.20 kat daha düşük, üreye göre sırasıyla 14.62 ve 23.85 kat daha yüksektir. DAPP'de ortalama polarize edilebilirlik değeri sırasıyla B3LYP ve HSEh1PBE seviyeleri için 29.1×10^{-24} ve 28.4×10^{-24} esu olarak bulunmuştur. B3LYP ve HSEh1PBE seviyeleri için hiperpolarizabilite değeri 5.48×10^{-30} esu ve 5.35×10^{-30} esu bulunur. DAPP molekülünde hesaplanan 1. mertebeden yüksek kutuplanabilirlik değerleri sırasıyla pNA'dan 0.35 ve 0.35 kat daha düşük, üreye göre sırasıyla 42.15 ve 41.15 kat daha yüksektir. NP molekülü için toplam statik dipol moment değeri sırasıyla 1.79×10^{-24} esu 1.81×10^{-24} esu olarak hesaplanmıştır. NP'de hesaplanan 1. mertebeden yüksek kutuplanabilirlik değerleri sırasıyla pNA'dan 0.48 ve 0.44 kat daha düşük, üreye göre sırasıyla 57.15 ve 52.85 kat daha yüksektir. Elde edilen teorik

sonuçlar tipik NLO malzemeleri olan paranitroanilin (pNA) [98,99] ve üre [100] ile karşılaştırılması yapıldı. Yaptığımız hesaplama sonuçlarına baktığımızda, elde edilen sonuçların literatürle uyum içerisinde olduğu ve karışık ligantlı pikrat bileşiklerinin teknolojide kullanılmak üzere etkin NLO malzemeleri olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Kerr, J. 1875. "Demonstrated the quadratic electro-optic effect (the Kerr effect) in glass", *Philosophical Magazine*, 50, 337.
- [2] Prasad, P. N., Williams, D. J. 1991. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. New York etc.: Wiley.
- [3] Bloembergen, N. 1996. *Nonlinear Optics*. London, UK: World Scientific.
- [4] Senge, M.O., Fazekas, M., Notaras, E.G.A., Blau, W.J., Zawadzka, M., Locos, O.B., Mhuirheartaigh, E.M.N. 2007. "Nonlinear Optical Properties of Porphyrins", *Adv. Mater*, 19, 2737-2774.
- [5] Muthu, K., Meenakshisundaram, SP. 2012. "Synthesis, growth, structure and characterization of a new semiorganic crystal: Tetrakis(thiourea)zinc(II) picrate", *Materials Letters*, 84, 56–58.
- [6] Elleuch, N., Amamou, W., Ahmed, A. B., Abid, Y., Feki, H. 2014. "Vibrational spectroscopic study, charge transfer interaction and nonlinear optical properties of L-asparaginium picrate: A density functional theoretical approach", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 128, 781-789.
- [7] Guidara, S., Feki, H., Abid, Y. 2013. "Vibrational spectral studies and non-linear optical properties of L-leucine L-leucinium picrate: a density functional theory approach", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 115, 437-444.
- [8] Babu, G. A., Chandramohan, A., Ramasamy, P., Bhagavannarayana, G., Varghese, B. 2011. "Synthesis, structure, growth and physical properties of a novel organic NLO crystal: 1, 3-Dimethylurea dimethylammonium picrate", *Materials Research Bulletin*, 46(3), 464-468.
- [9] Jayabharathi, J., Thanikachalam, V., Padmavathy, M., Srinivasan, N. 2011. "Synthesis and physicochemical studies of some novel picrate derivatives", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 81(1), 380-389.

- [10] Raj, K. R., Bhagavannarayana, G., Murugakoothan, P. 2013. "Studies on the effect of nickel on growth, structural, optical, electrical, thermal and mechanical properties of l-valinium picrate", *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 124(6), 493-500.
- [11] Tamer, Ö., Avcı, D., Atalay, Y. 2014. "Quantum chemical characterization of N-(2-hydroxybenzylidene) acetohydrazide (HBAH): A detailed vibrational and NLO analysis", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117, 78-86.
- [12] Tamer, Ö., Dege, N., Avcı, D., Atalay, Y., İlhan, İ. Ö., Çadır, M. 2015. "Synthesis, structural and spectroscopic evaluations and nonlinear optical properties of 3, 5-bis (4-methoxyphenyl)-4, 5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioic O-acid", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 1387-1396.
- [13] Öner, N., Tamer, Ö., Avcı, D., Atalay, Y. 2014. "Conformational, spectroscopic and nonlinear optical properties of biologically active N, N-dimethyltryptamine molecule: A theoretical study", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 542-549.
- [14] Tamer, Ö., Dege, N., Demirtaş, G., Avcı, D., Atalay, Y., Macit, M., Şahin, S. 2014. "Crystal structure and spectroscopic characterization of (E)-2-(((4-bromo-2-(trifluoromethoxy) phenyl) imino) methyl)-4-nitrophenol: A combined experimental and computational study", *Journal of Molecular Structure*, 1063, 295-306.
- [15] Chemla, D. S. (Ed.). 2012. *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals (Vol. 1)*. New York: Elsevier.
- [16] Nalwa, H. S., Miyata, S. 1996. "Nonlinear optics of organic molecules and polymers", CRC press.
- [17] Dalton, L. R. 2004. "Organic electro-optic materials", *Pure and applied chemistry*, 76(7-8), 1421-1433.
- [18] Avcı, D. 2011. "Second and third-order nonlinear optical properties and molecular parameters of azo chromophores: Semiempirical analysis", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 82(1), 37-43.
- [19] Avcı, D., Başoğlu, A., Atalay, Y. 2011. "Effects of different basis sets and donor-acceptor groups on linear and second-order nonlinear optical properties and molecular frontier orbital energies", *International Journal of Quantum Chemistry*, 111(1), 130-147.

- [20] Gümüş, H. P., Tamer, Ö., Avcı, D., Atalay, Y. 2014. “Quantum chemical calculations on the geometrical, conformational, spectroscopic and nonlinear optical parameters of 5-(2-Chloroethyl)-2, 4-dichloro-6-methylpyrimidine”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 129, 219-226.
- [21] Tamer, Ö., Avcı, D., Arıoğlu, Ç., Başoğlu, A., Atalay, Y. 2015a. “A theoretical study on structural, spectroscopic, electronic and electric properties of 4-chloro 4-nitrostilbene”, *Indian Journal of Physics*, 89(1), 1-11.
- [22] Pir, H., Günay, N., Tamer, Ö., Avcı, D., Atalay, Y. 2013. “Theoretical investigation of 5-(2-Acetoxyethyl)-6-methylpyrimidin-2, 4-dione: Conformational study, NBO and NLO analysis, molecular structure and NMR spectra”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 112, 331-342.
- [23] Khan, I. M., Ahmad, A. 2010. “Synthesis, spectral and thermal studies of the newly hydrogen bonded charge transfer complex of o-phenylenediamine with π acceptor picric acid”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 77(2), 437-441.
- [24] Shakir, M., Kushwaha, S. K., Maurya, K. K., Arora, M., Bhagavannarayana, G. 2009. “Growth and characterization of glycine picrate—Remarkable second-harmonic generation in centrosymmetric crystal”, *Journal of crystal growth*, 311(15), 3871-3875.
- [25] Jayabharathi, J., Thanikachalam, V., Padmavathy, M., Srinivasan, N. 2011. “Synthesis and physicochemical studies of some novel picrate derivatives”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 81(1), 380-389.
- [26] Sethuram, M., Dhandapani, M., Raman, M. S., Amirthaganesan, G., Senthilkumar, K. 2014. “Structure and spectral properties of L-histidinium dipicrate dihydrate”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118, 102-111.
- [27] Russel Raj, K., Murugakoothan, P. 2011. “Studies on the Effect of Ni²⁺ on Growth, Structural Morphology and Dielectric Properties of L-Valinium Picrate”, *Nonlinear Optics and Quantum Optics*, 42, 123–134.
- [28] Thilagavathy, S. R., Rajesh, P., Ramasamy, P., Ambujam, K. 2013. “A study on Fourier transform infrared spectroscopy, thermal, mechanical, NLO and laser damage properties on unidirectional Glycinium Picrate Mono Glycine crystal”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 115, 747-752.

- [29] Shanthi, D., Selvarajan, P., Mani, R. J. 2014. "Nucleation kinetics, growth and hardness parameters of l-alanine alaninium picrate (LAAP) single crystals", *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 125(11), 2531-2537.
- [30] Rajarajan, K., Anbarasan, K., Solomon, J. S., Madhurambal, G. 2012. "XRD and FT-IR Studies on Lead (II) Nitrate doped Histidine Picrate crystal: A nonlinear optical material", *Journal of Chemical & Pharmaceutical Research*, 4(8).
- [31] Chandramohan, A., Bharathikannan, R., Kandavelu, V., Chandrasekaran, J., Kandhaswamy, M. A. 2008. "Synthesis, crystal growth, structural, thermal and optical properties of naphthalene picrate an organic NLO material", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(3), 755-759.
- [32] Chandramohan, A., Bharathikannan, R., Chandrasekaran, J., Maadeswaran, P., Renganathan, R., Kandavelu, V. 2008. "Synthesis, crystal growth and characterization of a new organic NLO material: Caffeinium picrate (CAFP)—A charge transfer molecular complex salt", *Journal of Crystal Growth*, 310(24), 5409-5415.
- [33] Khan, I. M., Ahmad, A., Ullah, M. F. 2011. "Synthesis, crystal structure, antimicrobial activity and DNA-binding of hydrogen-bonded proton-transfer complex of 2, 6-diaminopyridine with picric acid", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 103(1), 42-49.
- [34] Saravanabhavan, M., Sathya, K., Puranik, V. G., Sekar, M. 2014. "Synthesis, spectroscopic characterization and structural investigations of new adduct compound of carbazole with picric acid: DNA binding and antimicrobial studies", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118, 399-406.
- [35] Dhanabal, T., Amirthaganesan, G., Dhandapani, M., Das, S. K. 2013. "Synthesis, structural, thermal and nonlinear optical characterization of benzotriazolium picrate crystals", *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 124(14), 1966-1970.
- [36] *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Çevirmen: Ender Erdik, Yayınevi: Gazi Kitabevi (2007).
- [37] Tamer, Ö., bazı dipikolinik asit komplekslerinin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle incelenmesi . Ondokuz mayıs üniversitesi, Samsun, Fen bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [38] Marmara Üniversitesi Yayın no:516, Fen Edebiyat Fakültesi yayın no: 28. *Modern Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi ve Uygulamaları Kitabı*. İstanbul 1991. Doç.Dr. Kemal YELEKÇİ Sayfa 6.

- [39] http://profdrmehmetyaman.com/ders_notlari/ens.pdf].
- [40] <https://docplayer.biz.tr/2519403-Bolum-36-nukleer-manyetik-rezonans.html>.
- [41] Molekül Fiziği ve Kuantum Kimyası: Deneyler ve Teoriye Giriş, Hermann Haken (Eser Sahibi), Hans Christoph Wolf (Eser Sahibi), İbrahim Okur (Çevirmen). 2004.
- [42] Arıoğlu, Ç., 1-metiyoninyum nitrat bileşiğinin geometrik ve spektroskopik özelliklerinin dft metotlarıyla incelenmesi, Sakarya üniversitesi, Sakarya, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü Yüksek lisans tezi 2015.
- [43] Altürk, S., 6-metilpiridin-2-karboksilik asit içeren bazı geçiş metal komplekslerinin sentezi, yapı analizleri ve α -glukozidaz enzimi üzerine etkilerinin incelenmesi , Sakarya Üniversitesi 2019
- [44] Başoğlu, A., 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ile kükürtlü analoglarının geometrik, optik ve titreşim özelliklerinin teorik olarak incelenmesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, 2009.
- [45] Parr R. G. and Yang W. “Density Functional Theory”, Oxford University Press, 1989.
- [46] Bartolotti, L. J., Flurchick, K., “An Introduction to Density Functional Theory”. Rev. Comp. Chem., 7, 187-216, 1996.
- [47] Becke, A., D., “Density functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange”, J. Chem. Phys., 98, 5648-5652, 1993.
- [48] Avcı, D., Hetroatom içeren bazı aromatik moleküllerin lineer olmayan optik ve spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi Sakarya üniversitesi, Sakarya, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü Doktora tezi, 2009.
- [49] [49] Lewars, E., Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics. J. Computational chemistry, Ontario Canada, 2003.
- [50] Haken, H. and Wolf, H. C. “Atom ve Kuantum Fiziği”, çeviri: Okur, I., Değişim yayınları, 345-350, 2000.

- [51] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A., Peralta, Jr., J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox D.J.: Gaussian 09, Rev D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [52] Becke A.D., Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange *J. Chem. Phys.* 98, 5648–5652, 1993.
- [53] Dennington, R., Keith, T., Millam, J.: Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, GaussView, Version 5, 2009.
- [54] Hehre, W. J., Radom, L. P., Schleyer, R., Pople, J. A., *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. Wiley Interscience, New York, 1986.
- [55] Davidson, E. R., Feller, D., *Chem. Rev.* 86, 681, 1986.
- [56] Schaefer, H. F., *The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results*. Addison-Wesley Publ. Reading, Massachusetts, 1972.
- [57] Tamer, Ö., 2- Piridinkarboksilik asit içeren bazı geçiş metal komplekslerinin sentezi, yapılarının analizi ve doğrusal olmayan optik özelliklerinin incelenmesi. Sakarya üniversitesi, Sakarya, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Doktora tezi 2016.
- [58] G.W. Gribble, *Synlett* (1991) 289–300.
- [59] G.W. Gribble, in: A. Brossi (Ed.), *The Alkaloids Academic, Academic, San Diego*, 1990.
- [60] Munusamy Saravanabhavan a, Krishnan Sathya a, Vedavati G. Puranik b, Marimuthu Sekar a,† *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 118 (2014) 399–406.
- [61] H.J. Knolker, K.R. Reddy, *Chem. Rev.* 102 (2002) 4303–4427.

- [62] M. Goto, H. Kanno, E. Sugaya, Y. Osa, H. Takayanagi, *Anal. Sci. X-ray Struct. Anal. Online* 20 (2004) x39–x40.
- [63] Liu H, Li CJ, Yang JZ, Ning N, Si YK, Li L, et al. Carbazole alkaloids from the stems of *Clausena lansium*. *J Nat Prod* 2012;75:677–82.
- [64] G. Varsanyi *Vibrational Spectra of Benzene Derivates* (Budapest : Academic Kiaclo) (1973).
- [65] Scott, A.P., Radom, L., Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of Hartree– Fock, Møller– Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 16502-16513, 1996.
- [66] Keresztury, G., Chalmers, J., Griffith, P., *Raman Spectroscopy: Theory in Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1, 2002.
- [67] H.J. Knolker, K.R. Reddy, *Chem. Rev.* 102 (2002) 4303–4427.
- [68] Ö. Tamer, D. Avcı, Ç. Arıoğlu, A. Başoğlu and Y. Atalay, *Indian J. Phys.* (2014).
- [69] Ö. Tamer, B. Sariboğa and İ. Uça *Struct. Chem* 23 (2012) 659.
- [70] G. Socrates *Infrared Characteristic Group Frequencies* (1980) (New York : Willey)
- [71] G. Varsanyi *Vibrational Spectra of Benzene Derivates* (Budapest : Academic Kiaclo) (1973).
- [72] Helgaker, T., Jaszunski, M. and Ruud, K., “Ab Initio methods for the calculation of NMR shielding and indirect spin-spin coupling constants”, *Chem. Rev.*, 99, 293-352, 1999.
- [73] Casanovas, J., Namba, A., M., Leon, S., Aquino, G., K., B., DA Silva, G., V., J. And Aleman, C., “Calculated and experimental NMR chemical shifts of p-menthane-3,9-diols. A combination of molecular dynamics and quantum mechanics to determine the structure and the solvent effects”, *J. Org. Chem.*, 66, 3775-3782, 2001.
- [74] R M Silverstein G. C. Bassle and T. C. Morrill *Spectrometric Identifaction of Organic Compounds* (1991) (Chister : John Willey)
- [75] Sebag, A., B., FORSYTH, D., A. and Plante, M., A., “Conformation and configuration of tertiary amines via Gfiao-derived ¹³C NMR chemical shifts and a multiple independent variable regression analysis”, *J. Org. Chem.*, 66, 7967-7973, 2001.

- [76] Y. Atalay, D. Avcı and A. Başoğlu Struct. Chem. (2008) 19 239.
- [77] Gorelsky, S., SWizard program. University of Ottawa, Ottawa, Canada, 2010.
- [78] Ö. Tamer, D. Avcı, Ç. Arıoğlu, A. Başoğlu and Y. Atalay, Indian J. Phys. (2014)
- [79] H Milani Moghaddam and M. Damchi Jelodar Indian Phys. (2013) 87 99
- [80] H. Pir, N. Günay, D. Avcı and Yusuf Atalay Spectrochim Acta A (2012) 96 916
- [81] Y. Atalay, D. Avcı and A. Başoğlu Struct. Chem. (2008) 19 239
- [82] T. Vijayakumar, I. H. Joe, C. P. R. Nair and V. S. Jayakumar Chem. Physc. (2008) 343
- [83] A. Datta and S. K. Pati Chem. Eur. J. (2005) 11 4961
- [84] A. Datta and S. K. Pati J. Mol. Struc. THEOCHEM (2005) 756 97
- [85] Levine, B., Bethea, C.G., Second and third order hyperpolarizabilities of organic molecules. The Journal of Chemical Physics, 63, 2666-2682, 1975.
- [86] Oudar, J.d., Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivatives and highly polar aromatic compounds. The Journal of Chemical Physics, 67, 446-457, 1977.
- [87] Green, M.L., Marder, S.R., Thompson, M.E., Bandy, J.A., Bloor, D., Kolinsky, P., Jones, R., Synthesis and structure of (cis)-[1-ferrocenyl-2-(4-nitrophenyl) ethylene], an organotransition metal compound with a large second-order optical nonlinearity. Nature, 330, 360, 1987.
- [88] Prasad, P.N., Williams, D.J., Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers. Wiley, New York etc., 1, 1991.
- [89] Kanis, D.R., Ratner, M.A., Marks, T.J., Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects. Chemical Reviews, 94, 195-242, 1994.
- [90] Albert, I.D., Marks, T.J., Ratner, M.A., Large molecular hyperpolarizabilities. Quantitative analysis of aromaticity and auxiliary donor- acceptor effects. Journal of the American Chemical Society, 119, 6575-6582, 1997.
- [91] Clays, K., Coe, B.J., Design strategies versus limiting theory for engineering large second-order nonlinear optical polarizabilities in charged organic molecules. Chemistry of Materials, 15, 642-648, 2003.

- [92] Avcı, D., Second and third-order nonlinear optical properties and molecular parameters of azo chromophores: semiempirical analysis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 82, 37-43, 2011.
- [93] Castet, F., Rodriguez, V., Pozzo, J.-L., Ducasse, L., Plaquet, A., Champagne, B., Design and characterization of molecular nonlinear optical switches. *Accounts of Chemical Research*, 46, 2656-2665, 2013.
- [94] Mahalakshmi, G., Balachandran, V., Molecular structure, vibrational spectra (FTIR and FT Raman) and natural bond orbital analysis of 4-Aminomethylpiperidine: DFT study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 131, 587-598, 2014.
- [95] Kleinman, D., Nonlinear dielectric polarization in optical media. *Physical Review*, 126, 1977, 1962.
- [96] Hacer Pir Gumus, Omer Tamer, Davut Avcı ↑, Yusuf Atalay *Spectrochimica Acta Part A* (2014) 183–190
- [97] H. Pir, N. Gunay, O. Tamer, D. Avcı, Y. Atalay, *Spectrochim. Acta A* 112 (2013) 331 342.
- [98] Kaatz, P., Donley, E.A., Shelton, D.P., A comparison of molecular hyperpolarizabilities from gas and liquid phase measurements. *The Journal of Chemical Physics*, 108, 849-856, 1998.
- [99] Cheng, L.T., Tam, W., Stevenson, S.H., Meredith, G.R., Rikken, G., Marder, S.R., Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. Methods and results on benzene and stilbene derivatives. *The Journal of Physical Chemistry*, 95, 10631-10643, 1991.
- [100] Adant, C., Dupuis, M., Bredas, J., Ab initio study of the nonlinear optical properties of urea: electron correlation and dispersion effects. *International Journal of Quantum Chemistry*, 56, 497-507, 1995. 157] Weinhold, F., Landis, C.R., Valency and bonding: a natural bond orbital donor-acceptor perspective. Cambridge University Press, 2005.
- [101] Foster, J., Weinhold, F., Natural hybrid orbitals. *Journal of the American Chemical Society*, 102, 7211-7218, 1980.
- [102] Reed, A.E., Weinhold, F., Natural localized molecular orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 83, 1736-1740, 1985.
- [103] Reed, A.E., Curtiss, L.A., Weinhold, F., Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*, 88, 899-926, 1988.

- [104] Murray, J.S., Sen, K., Molecular electrostatic potentials: concepts and applications. Elsevier, Amsterdam, 3, 1996.
- [105] Alkorta, I., Perez, J.J., Molecular polarization potential maps of the nucleic acid bases. *International Journal of Quantum Chemistry*, 57, 123-135, 1996.
- [106] Scrocco, E., Tomasi, J., Lowdin, P., *Advances in quantum chemistry*. Academic, New York, 1978.
- [107] Luque, F., Orozco, M., Bhadane, P., Gadre, S., SCRF calculation of the effect of water on the topology of the molecular electrostatic potential. *The Journal of Physical Chemistry*, 97, 9380-9384, 1993.
- [108] Šponer, J., Hobza, P., DNA base amino groups and their role in molecular interactions: Ab initio and preliminary density functional theory calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 57, 959-970, 1996.
- [109] Gadre, S.R., Shrivastava, I.H., Shapes and sizes of molecular anions via topographical analysis of electrostatic potential. *The Journal of Chemical Physics*, 94, 4384-4390, 1991.
- [110] Weinstein, H., Maayani, S., Srebrenik, S., Cohen, S., Sokolovsky, M., A theoretical and experimental study of the semirigid cholinergic agonist 3-acetoxyquinuclidine. *Molecular Pharmacology*, 11, 671-689, 1975.
- [111] Perutz, M., Electrostatic effects in proteins. *Science*, 201, 1187-1191, 1978.
- [112] Politzer, P., Laurence, P.R., Jayasuriya, K., Molecular electrostatic potentials: an effective tool for the elucidation of biochemical phenomena. *Environmental Health Perspectives*, 61, 191-202, 1985.
- [113] Warshel, A., Electrostatic basis of structure-function correlation in proteins. *Accounts of Chemical Research*, 14, 284-290, 1981.
- [114] Nakamoto, K., *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*. Wiley-Interscience, 1970.
- [115] Ghosh, S., Ray, P.K., Bandyopadhyay, T.K., Deb, A.K., New Stable Manganese (III) Chelates of Some Pyridine Carboxylic Acids. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 36, 1270-1272, 1981.
- [116] Gipson, K., Stevens, K., Brown, P., Ballato, J., Infrared spectroscopic characterization of Photoluminescent polymer nanocomposites. *Journal of Spectroscopy*, 2015, 2015.
- [117] A. Datta and S. K. Pati *J. Mol. Struct. THEOCHEM* (2005) 756 97.
- [118] A. Datta and S. K. Pati *Chem. Soc. Rev.* (2006) 35 1305.

- [119] A.V. Krukau, O.A. Vydrov, A.F. Izmaylov, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. 125 (2006) 224106.
- [120] Physics and Chemistry of Liquids, X-Ray Diffraction Study of Some Liquid Naphthalene Derivatives. ISSN: 0031-9104 (Print) 1029-0451 (Online).

ÖZGEÇMİŞ

Çağla Akalın, 06.03.1989'da İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2006 yılında Ataköy Lisesi'nden mezun oldu. 2006 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Fizik Bölümü'nü 2011 yılında bitirdi. 2011-2013 yılları arasında İstanbul'da bir dershanede Fizik öğretmeni olarak çalıştı. 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Fizik Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2015 yüksek lisans eğitimini tamamladı ve Sakarya Üniversitesi Fizik Bölümü'nde Doktora eğitimine devam etti. 2017'de kendi iş yerini açtı ve halen kendi işini yapmaya devam etmektedir.