

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK
ANABİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**5-NİTRO-2-OKSİNDOL'ÜN KRİSTAL YAPISININ
YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT) METODU VE
SPEKTROSKOPİK ÇALIŞMASI**

BANU KEVSER AKÇAY

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

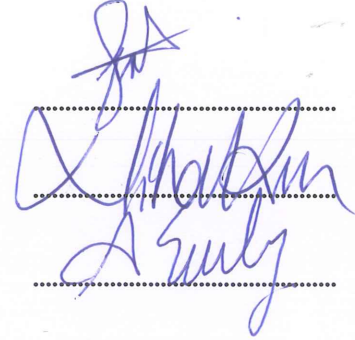
5-NİTRO-2-OKSİNDOL' ÜN KRİSTAL YAPISININ
YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT) METODU VE
SPEKTROSKOPİK ÇALIŞMASI

BANU KEVSER AKÇAY

Prof. Dr. Seda GÜNEŞDOĞDU SAĞDINÇ
Danışman, Kocaeli Üniv.

Doç. Dr. Nihal KUŞ
Jüri Üyesi, Eskişehir Teknik Üniv.

Dr. Öğr. Üyesi Aslı EŞME
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.



Tezin Savunulduğu Tarih: 05.07.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Oksindoller, antiviral, antifungal, antibakteriyel, antiproliferatif, antikanser, anti-inflamatuar antihipertansif ve antikonvülsan gibi biyolojik olarak aktif iki halkalı organik bileşiklerdir. Bu tezde, tek kristali elde edilen 5-nitro-2-oksindol molekülü teorik olarak yoğunluk fonksiyoneli teorisi metodu ile deneysel olarak Raman ve kızılötesi yöntemleriyle incelendi.

Lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca benden bilgi birikimini ve tecrübesini esirgemeyen, her zaman özverili davranan ve seçtiğim bu yolda karşılaştığım her zorlukta bana ışık tutan, çalışma azmini, bilimselliğini daima örnek aldığım ve ömrüm boyunca hürmet duyacağım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Seda GÜNEŞDOĞDU SAĞDINÇ' a, ayrıca tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ' a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar, Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2017/08 no' lu 'isatin türevi moleküllerin metal komplekslerinin analizleri ve lineer olmayan optik özelliklerinin incelenmesi' adlı proje ile desteklendi. Bu destekten dolayı KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ' ne teşekkürlerimi sunarım. FT-IR ve Raman ölçümlerimizi yaptığımız Ahi-Evran Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarına ve teorik spektrum çalışmalarında yardımcı olan Doç. Dr. Aslı EŞME hocama teşekkürlerimi sunarım.

İlkokul yıllarımdan itibaren bugüne kadar gelmemde emeği olan ilkokul öğretmenim Sedat AKSOY' a, fizikçi olmamda büyük payı olan lise fizik öğretmenim Taşkın UZUN' a ve tüm öğretmenlerime teşekkürlerimi sunarım. Fizik Bölümündeki hocalarıma ve arkadaşlarıma bana gösterdikleri yakın ilgi ve alakadan dolayı teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her aşamada beni destekleyen bugüne kadar gelmemde büyük emekleri olan annem ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca gösterdiği anlayış, ne yapacağımı bilemediğimde verdiği destek ve göstermiş olduğu sabırdan dolayı sevgili eşim Mert AKÇAY' a teşekkür ederim.

Haziran - 2019

Banu Kevser AKÇAY

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ÖZET.....	ix
ABSTRACT	x
GİRİŞ	1
1.SPEKTROSKOPİ	3
1.1. Elektromanyetik Dalga.....	3
1.1.1. Radyo dalgaları bölgesi.....	5
1.1.2. Mikrodalga bölgesi	5
1.1.3. Kızılötesi (infrared) bölgesi	6
1.1.4. Görünür ışık ve morötesi bölgesi.....	6
1.1.5. X- ışınları bölgesi.....	6
1.1.6. Gama ışınları bölgesi	6
1.2. Kızılötesi (İnfrared-IR) Spektroskopisi.....	6
1.2.1. Klasik kuram.....	7
1.2.2. Kuantum kuramı.....	8
1.3. Raman Spektroskopisi.....	9
1.3.1. Klasik kuram.....	9
1.3.2. Kuantum kuramı.....	10
1.4. Moleküler Titreşim Spektroskopisi	11
1.4.1. Gerilme titreşimleri.....	13
1.4.2. Bükülme titreşimleri	14
1.4.3. Çok atomlu moleküllerin titreşimi	16
1.5. Grup Frekansları.....	16
1.5.1. Grup frekanslarını etkileyen faktörler	17
2. MOLEKÜLLER İÇİN TEORİK HESAPLAMALAR	19
2.1. Moleküler Mekaniksel (MM) Yöntemler.....	20
2.2. Kuantum Mekaniksel Yöntemler	20
2.2.1. Yarı-deneyssel (semi-empirical) yöntemleri	21
2.2.2. Ab-initio yöntemler.....	21
2.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory-DFT)	22
2.4. B3LYP Karma Fonksiyonel Teorisi.....	23
2.5. Temel Setler	24
2.5.1. Minimum temel setler.....	25
2.5.2. Split (bölünmüş) valans temel setler.....	26
2.5.3. Polarize temel setler	26
2.5.4. Difüz fonksiyonları	27
2.6. Kuantum Kimyasal Parametreler	27
2.7. Hirshfeld Yüzey Analizi.....	28
2.8. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizi	29

2.9. Mulliken Yük Popülasyon Analizi.....	29
2.10. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi	30
2.11. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Analizi.....	31
2.12. Teorik Hesaplama Yöntemleri	32
2.13. Gaussian 09W Programı.....	33
2.14. GaussView 5.0 Moleküler Görüntüleme Programı.....	33
2.15. Ölçeklendirme faktörü.....	33
3. MATERYAL VE METODLAR.....	35
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	35
3.2. 5N2Ox' in Kristal Yapısının Elde Edilmesi.....	35
3.3. Kızılötesi Spektrometresi	35
3.3.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR)	37
3.3.2. Kızılötesi spektroskopisinde numune hazırlama yöntemleri.....	38
3.3.3. Kızılötesi spektrumların kaydedilmesi	39
3.4. Raman Spektrometresi	39
3.4.1. Raman spektrometresinde numune hazırlama yöntemleri.....	41
3.4.2. Raman spektrumlarının kaydedilmesi	42
3.5. X-ışınları Kırınım Spektroskopisi	42
3.5.1. X-ışını kırınım verilerinin kaydedilmesi.....	42
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	44
4.1. 5-nitro-2-oksindol (5N2Ox) Molekülünün X-ışını Kırınımı (XRD) Tek Kristal Yapı Analizi ve DFT Metodu ile Elde Edilen Optimize Geometrisinin İncelenmesi.....	44
4.2. Hirshfeld Yüzey Analizi.....	50
4.3. 5N2Ox için Frontier Moleküler Orbitaler (En Yüksek Dolu Moleküler Orbital-HOMO ve En Düşük Boş Moleküler Orbital-LUMO) ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizleri	53
4.4. 5N2Ox'in Elektronik Özelliklerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi.....	55
4.5. 5N2Ox Bileşiğinin Atomik Yük Dağılımları	57
4.6. Doğal Bağ Orbital (Natural Bond Orbital- NBO) Analizi	58
4.7. 5N2Ox Molekülünün Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özelliklerinin İncelenmesi.....	63
4.8. Titreşim Spektroskopisi Analizi.....	65
4.7.1. N-H titreşimleri.....	68
4.7.2. CH titreşimleri	72
4.7.3. CH ₂ titreşimleri.....	72
4.7.4. CC titreşimleri.....	73
4.7.5. C-N titreşimleri.....	73
4.7.6. NO ₂ titreşimleri.....	74
4.7.7. C=O titreşimleri.....	74
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR	78
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	85
ÖZGEÇMİŞ	86

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Elektromanyetik dalga	4
Şekil 1.2.	Elektromanyetik spektrum	5
Şekil 1.3.	IR Soğurma, Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları için enerji seviye diyagramı.	11
Şekil 1.4.	İki atomlu bir moleküldeki elektronik, titreşim ve dönme geçişleri.	13
Şekil 1.5.	a) simetrik gerilme titreşimleri, b) asimetrik gerilme titreşimleri.....	14
Şekil 1.6.	a) dalgalanma titreşimi, b) kıvrılma titreşimi, c) burulma titreşimi, d) düzlem dışı açı titreşimi.....	15
Şekil 1.7.	a) makaslama titreşimi, b) sallanma titreşimi	16
Şekil 2.1.	Temel setlerin adlandırılması.....	25
Şekil 3.1.	Kızılötesi spektrometresinin şematik gösterimi.....	37
Şekil 3.2.	Michelson interferometresi	38
Şekil 3.3.	Raman spektrometresi.....	41
Şekil 4.1.	5N2Ox' in atom numaralandırılması yapılarak %50 olasılıklı termal yerdeğiştirme elipsoidleri ile çizilmiş ORTEP görünümü.....	46
Şekil 4.2.	5N2Ox'in hidrojen bağlarını gösteren kristal paket bölümü (a kristal eksenine boyunca).....	46
Şekil 4.3.	5N2Ox için (a) X-ışını kristal yapısı ve B3LYP/6-311++G(d,p) kullanılarak elde edilen optimize edilmiş (b) monomer ve (c) dimer formları	47
Şekil 4.4.	Üç boyutlu Hirshfeld yüzeyinin d_{norm} üzerine $-0,5753$ ile $1,1347$ Å aralığında çizilen görünümü.....	51
Şekil 4.5.	5N2Ox bileşiği için tüm 2D parmak izi grafikleri a) tüm etkileşimler, b) O···H/ H···O c) H···H, d) C···H/ H···C, e) C···O/ O···C, f) O···N/ N···O, g) C···C, h) H···N/ N···H, i) C···N/ N···C etkileşimleri.	52
Şekil 4.6.	5N2Ox'in toplam yüzey alanına moleküller arası etkileşimlerin tek tek yüzde katkıları	53
Şekil 4.7.	5N2Ox molekülü için monomer ve dimer formda sınır moleküler orbitaller a) HOMO ve b) LUMO.	54
Şekil 4.8.	Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları	54
Şekil 4.9.	5N2Ox molekülünün a) deneysel ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile (b) monomer, (c) dimer halde elde edilen kızılötesi spektrumları.....	66
Şekil 4.10.	5N2Ox molekülünün a) deneysel FT-Raman spektrumu ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile (b) monomer, (c) dimer halde elde edilen Raman spektrumları.....	67

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Bazı grup frekanslarının gösterimi ve titreşim dalga sayısı aralığı (cm^{-1})[26]	17
Tablo 2.1. Bazı metod ve temel setler için verilen ölçeklendirme faktörleri	34
Tablo 4.1. $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ bileşiğinin kristal verileri ve yapı tanımlaması.	45
Table 4.2. 5N2Ox bileşiği için hidrojen bağlanma mesafeleri (Å) ve açıları ($^\circ$)	47
Tablo 4.3. 5-nitro-2-oksindol (5N2Ox) molekülünün deneysel ve teorik B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak elde edilen geometrik parametreleri [bağ uzunluğu (Å), bağ açısı ($^\circ$) ve dihedral açısı($^\circ$)]	50
Tablo 4.4. 5N2Ox molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla elde edilen gaz fazında (dielektrik sabiti $\epsilon = 1$) ve benzen çözücüsü (dielektrik sabiti $\epsilon = 2,27$) içinde toplam enerji (T.E), en yüksek dolu moleküler orbital enerji (E_{HOMO}), en düşük boş moleküler orbital enerji (E_{LUMO}) ve sınır moleküler orbital enerji aralığı ($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$), iyonizasyon potansiyeli (I), elektron ilgisi (A), elektronegatiflik (χ), kimyasal potansiyel (μ_P), kimyasal sertlik (η), yumuşaklık (σ) ve dipol moment (μ) değerleri	56
Tablo 4.5. 5N2Ox molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak Mulliken ve doğal populasyon (NP) analizleri ile hesaplanan C, N ve O atomlarının atomik yük dağılımları.	58
Tablo 4.6. Lewis ve Lewis olmayan orbitalerin oluşumunu gösteren NBO sonuçları.	60
Tablo 4.7. 5N2Ox için monomerik ve dimerik doğal bağ orbitalinde (NBO) Fock matrisinin ikinci dereceden pertürbasyon analizi.....	62
Tablo 4.8. B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak monomer ve dimer formda 5N2Ox için elde edilen birinci derece hiperpolarizabiliteler β (a.u. ve esu'de), polarizabiliteler $\langle \alpha \rangle$ (a.u. ve esu) ve anizotropik polarizabiliteler $\langle \Delta \alpha \rangle$ (a.u.).	64
Tablo 4.9. 5N2Ox' in gözlenen ve hesaplanan [B3LYP metodu 6- 311++G(d,p) temel seti ile] titreşim dalga sayıları ve işaretlemeleri (harmonik frekanslar (cm^{-1}), kızılötesi (IR) şiddeti (km.mol^{-1}), Raman (R) saçılma aktiviteleri ($\text{Å}^4.\text{amu}^{-1}$)).	69

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Elektron ilgisi
Å	: Angstrom
a.u.	: Atomik birim
\vec{B}	: Manyetik alan vektörü
$C_{\mu i}$: Moleküler orbital açılım katsayısı
c	: Işık hızı
d_{norm}	: Normalize Temas Mesafesi
$d\tau$: Hacim elemanı
\vec{E}	: Elektrik alan vektörü
E_0	: Serbest bir molekülün pertürbe olmamış enerjisi
$E_{\text{dön}}$: Molekülün dönme enerjisi
$E_{\text{değiş-tokuş}}$: Spin korelasyonlarını hesaba katan enerji
E_{tit}	: Molekülün titreşim enerjisi
E_{el}	: Molekülün elektronik enerjisi
$E_{\text{öte}}$: Molekülün öteleme enerjisi
E_{foton}	: Fotonun enerjisi
E_T	: Kinetik enerji
E_V	: Çekme ve itme potansiyel enerjisi
E_J	: İtme potansiyel enerjisi
E_{xc}	: Değiş-tokuş korelasyon enerjisi
E_{su}	: Elektrostatik Birim
$F(i,j)$: Köşegen dışı NBO Fock matris elemanı
\hat{H}	: Hamilton Operatörü
h	: Planck sabiti
\hbar	: h plank sabitinin 2π ' ye bölümü
I	: İyonizasyon potansiyeli
k	: Kuvvet sabiti
n	: Titreşim kuantum sayısı
r	: Bağ uzunluğu
r_0	: Denge uzaklığı
r_i^{vdw}	: Atomun iç van der Waals Yarıçapı
r_e^{vdw}	: Atomun dış van der Waals Yarıçapı
t	: Kıvrılma
S	: Molekülün kimyasal yumuşaklığı
U	: Potansiyel enerji
V_{XC}	: Değişim korelasyon fonksiyoneli
ω	: Açısal frekans, elektrofilik indeks
ϵ_0	: Boşluktaki geçirgenlik katsayısı
μ_0	: Boşluktaki manyetik geçirgenlik katsayısı
μ	: Elektriksel dipol moment
$\vec{\mu}_{\text{nm}}$: Geçiş Dipol Momenti

μ_x, μ_y ve μ_z	: Dipol moment bileşenleri
ϕ	: Faz sabiti
ϕ_μ	: Atomik orbital
η	: Molekülün kimyasal sertliği
δ	: Düzlem içi açılı bükülme titreşimleri
σ	: Makaslama
ρ	: Sallanma
τ	: Burulma
χ_e	: Anharmoniklik sabiti
γ	: Düzlem dışı açılı bükülme titreşimleri
$\bar{\nu}$: Dalga sayısı
ν_s	: Simetrik gerilme titreşimleri
ν_{as}	: Asimetrik gerilme titreşimleri
Q	: Titreşim normal koordinatı
Ψ	: Dalga fonksiyonu
$D\tau$: Hacim elemanı
π	: İndüklenmiş elektriksel dipol moment vektörü
χ	: Elektronegatiflik
η	: Sertlik
ρ	: Elektron Yoğunluğu
ϵ_i, ϵ_j	: Köşegen elemanları
α_{ij}	: Polarizabilite
β_{ijk}	: Birinci-derece hiperpolarizabilite
$\langle \alpha \rangle$: Ortalama polarizabilite
$\langle \Delta \alpha \rangle$: Anizotropik polarizabilite
$\Psi(r)$: Çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonunu
$\epsilon_{xc}[\rho(r)]$: Sabit yoğunluklu düzgün bir elektron gazı için her bir elektronun değiş-tokuş-korelasyon enerjisi
∇^2	: Laplace operatörü

Kısaltmalar

AHİLAB	: Ahi-Evran Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı
AMBER	: Austin Model 1
Ar	: Argon
B3LYP	: Lee-Yang-Parr (LYP) Korelasyon Enerjisi ile 3 parametre kullanılan Becke karma metodu yöntemi
B3LYP/6-311++G(d,p)	: Temel Set
Cl	: Klor
CCDC	: Cambridge Kristalografik Veri Merkezi
DFT	: Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
E_{HOMO}	: En Yüksek Dolu Molekül Orbital Enerjisi
E_{LUMO}	: En Düşük Boş Molekül Orbital Enerjisi

ESR	: Elektron Spin Rezonans
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FT-Raman	: Fourier Dönüşümlü Raman Spektroskopisi
Gaussian 09W	: Gaussian 09 Paket Programı
HCl	: Hidroklorik Asit
HF	: Hartree-Fock
HS	: Hirshfeld Yüzeyi
Hz	: Hertz
KBr	: Potasyum Bromür
Li	: Lityum
MEP	: Moleküler Elektrostatik Potansiyel
MINDO	: Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap
MM	: Moleküler Mekanik Yöntem
MO	: Moleküler Orbital
NaCl	: Sodyum Klorür
NLO	: Doğrusal Olmayan Optik
NBO	: Doğal Bağ Orbitali
NO ₂	: Azotdioksit
NP	: Doğal Bağ Populasyon
PES	: Potansiyel Enerji Yüzeyi
PM3	: Parametrized Model 3
Na	: Sodyum
STO	: Slater Tip Orbitaler
UV	: Ultraviyole
UV-görünür	: Ultraviyole ve Görünür
XRD	: X-Işını Kırınımı
5N2Ox	: 5-Nitro-2-Oksindol

5-NİTRO-2-OKSİNDOL' ÜN KRİSTAL YAPISININ YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT) METODU VE SPEKTROSKOPİK ÇALIŞMASI

ÖZET

Tek kristali sentezlenen 5-nitro-2-oksindol (5N2Ox) kristal yapısı, tek kristal X-ışını kırınımı analizi, FT-IR (4000-400 cm^{-1}) ve FT-Raman (3500-0 cm^{-1}) spektrumları ile karakterize edildi. Tek kristal X-ışını kırınım verileri, molekülün monoklinik $P12_1/n1$ grubunda kristallendiğini gösterdi. Moleküler yüzeyde moleküller arası etkileşimlerin grafiksel olarak görselleştirilmesini incelemek için Hirshfeld yüzey analizi yapıldı. İki boyutlu (2D) parmak izi grafikleri ile her bir atom-atom etkileşiminin yüzde katkısı belirlendi. Bu analiz, kristal yapıya ana katkının $\text{O}\cdots\text{H}$ (%44,9) etkileşimi olduğunu gösterdi. Monomer ve dimer halde 5-nitro-2-oksindolün (5N2Ox) moleküler yapısı, moleküler elektrostatik potansiyeli (MEP), doğal bağ orbital (NBO) analizi, doğrusal ve doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) metodu ile B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesi kullanılarak incelendi. 5-nitro-2-oksindol molekülü benzen çözücüsü içinde ve gaz fazındaki elektronik özellikleri aynı yöntemle teorik olarak çalışıldı. Dimerik ve monomerik 5N2Ox formlarının titreşim spektrumları ayrıca B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile incelendi. 5N2Ox' un deneysel titreşim spektrumundaki bantların işaretlenmesi, teorik titreşim frekanslarının karşılaştırılmasıyla yapıldı. Ölçeklenen teorik frekanslar, deneysel titreşim frekansları ile iyi bir uyum sağladı.

Anahtar Kelimeler: DFT, FT-IR, FT-Raman, X-ışını yapısı, 5-nitro-2-oksindol

THE DENSITY FUNCTIONAL THEORY (DFT) METHOD AND SPECTROSCOPIC STUDY FOR CRYSTAL STRUCTURE OF 5-NITRO-2-OXINDOLE

ABSTRACT

Single crystal of 5-nitro-2-oxindole (5N2Ox) was obtained and fully characterized by X-ray structure determination, FT-IR (4000-400 cm^{-1}) and FT-Raman (3500-0 cm^{-1}) spectra. Single crystal X-ray diffraction data indicated that the crystal belongs to monoclinic crystal system with $P12_1/n1$ space group. Hirshfeld surface analysis was performed for the graphical visualization of the several short intermolecular interactions on the molecular surface. The 2D fingerprint plot supplies percentage contribution of each individual atom-to-atom interactions. This analysis showed that the major contribution for the crystal structure was the $\text{O}\cdots\text{H}$ (44,9%) interaction. The molecular structure, molecular electrostatic potential (MEP), NBO analysis, linear and non-linear optical (NLO) properties of 5-nitro-2-oxindole (5N2Ox) have been investigated using the Density Functional Theory (DFT) method with B3LYP/6-311++G(d,p) level. The electronic properties of the title compound in benzene and gas phase were examined theoretically with same method. The vibrational spectra of dimeric and monomeric forms of 5N2Ox were also studied with the B3LYP/6-311++G(d,p) method. The assignment of bands in the experimental vibrational spectra of 5N2Ox have been made by comparison of its theoretical vibrational frequencies. The scaled frequencies resulted in good agreement with the observed spectral patterns.

Keywords: DFT, FT-IR, FT-Raman, X-ray structure, 5-nitro-2-oxindole

GİRİŞ

Antibakteriyel, antifungal, antikonvülsan, antiviral ve anti-proliferatif aktivite gibi biyolojik etkileri olan oksindoller (2-indolin), memeli vücut sıvılarında ve merkezi sinir sisteminde dokularda bulunan iki halkalı yapıya sahip aromatik heterosiklik organik bileşiklerdir [1]. Bu bileşiklerin sentezi, başlangıç olarak isatinlerin kullanımı ile geliştirilmiştir. İsatınler, önemli yapısal özelliklere sahip biyolojik olarak aktif ve doğal ürünlerdir. Yaygın olarak ilaçların ara maddeleri, farmasötikler ve boya kimyasında kullanılan çeşitli yararlı heterosiklik bileşiklerin sentezi için ortak çok yönlü yapı bloklarıdır [2-5]. İsatınlerden elde edilen oksindoller ise bazı bitkilerde doğal ürünler olarak bulunur [6,7].

Oksindoller ve isatinler, alkil, alkoksi, halojen veya azot grupları gibi aromatik döngüde, çeşitli alanlarda kullanılabilen ticari olarak temin edilebilen ürünlerdir [5,8,9]. Bir oksindol molekülü, azot içeren beş üyeli bir halkaya kaynaştırılan altı üyeli bir benzen halkasından oluşur. Bu bileşiklerin yapısı indolin olarak da adlandırılır, ancak oksindol de 5-üyeli halkanın 2-konumunda bir karbonil yer alır [8]. Ayrıca yapısının, sentrosimetrik hidrojenle bağlı dimerlerden oluştuğu da bilinmektedir [10].

Daha önceki çalışmalarda isatinlerin, oksindollerin ve bunların türevlerinin karakterizasyonu kapsamlı bir şekilde incelendi [8,10-15]. İsatinin kristal yapısı Gouldschmidt ve Lewellr tarafından analiz edildi [6]. Singh ve ark. [14] ise ab initio ve yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları kullanarak, isatinin monomer ve dimer yapıları ile ilgili teorik incelemelerini rapor etti. Başka bir çalışmada ise oksindolün üç polimorf formunun (alfa, beta ve gama formları) kristal yapısı incelendi [8,12]. Ayrıca oksindolün kristal yapıları (alfa ve beta formları), simetriye bağlı monomer çiftleri arasındaki dimer oluşumuna neden olan moleküller arası N-H...O hidrojen bağlarının varlığı ile kararlı hale geldiği ifade edildi [12]. Lipkowski ve ark. [8] tarafından ticari olarak temin edilebilen oksindol (yani "alfa" formunun) ve bunun beş türevinin kristal yapıları açıklandı. Bu araştırmacılar [8] N-H gruplarının bileşiklerinin kristal hallerine iki farklı şekilde (monomer ve dimer form) etki ettiğini ifade etti. Oksindolün ilk nitrasyonu 1879' da Baeyer tarafından rapor edildi [11].

Sumpter ve ark. [12] tarafından 5-nitro-2-oksindol'ün, nitro grubu ile anılan konformasyonu ve erime noktası belirlendi. Bu araştırmacılar, çalışmalarında -NO₂ grubunu içeren bir fenil halkası, elektron veren grup olarak benzenin reaksiyonu ve bir elektrofil olarak NO₂⁺ ' dan meydana geldiğini belirttiler.

Bu tezde ilk defa 5-nitro-2-oksindol'ün tek kristali sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiğin kristal yapısı, tek kristal X-ışını kırınımı analizi ile belirlendi. 5-nitro-2-oksindol, deneysel ve teorik çalışmalarda 5N2Ox olarak adlandırıldı. 5N2Ox' in, moleküler hidrojen bağları ile stabilize olan yapısının dimerik formda olduğu gösterildi.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), moleküllerin yapısı, titreşim frekansları ve enerjilerinin hesaplamak için yaygın olarak kullanılan post-Hartree Fock yaklaşımdır [16]. DFT hesaplamaların da, elektron bileşimi ve / veya tek elektron çiftleri içeren sistemlerde özellikle önemli olan B3LYP [Lee-Yang Parr korelasyon fonksiyoneli (LYP) Becke'nin üç parametrelili (B3) değişimi] hibrit değişim-korelasyon fonksiyoneli kullanıldı [17].

Yapılan araştırmalar sonucunda, literatürde 5N2Ox' in kuantum kimyasal özellikleri ve titreşim spektrumları analizine rastlanmadı. Tez kapsamında, 5N2Ox' in moleküler yapısı, kristal yapı verileri kullanılarak monomer ve dimer halde B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile incelendi ve elde edilen minimum enerjili yapısının geometrik parametreleri ile X-ışını kristal yapı verileri arasındaki uyum araştırıldı.

Bu bileşiğin Hirshfeld yüzey analizi, Mulliken yük analizi ve doğal bağ orbital (NBO) analizi yapıldı, doğrusal olmayan optik zellikleri (NLO) incelendi. Ayrıca, benzen ($\epsilon = 2.27$)' de monomer ve dimer halde 5N2Ox' in çözücünün elektronik özelliklerine etkisi B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde bir IEFPCM modeli ile kullanarak [18,19] araştırıldı ve gaz fazındaki değerleri ile karşılaştırıldı. Naumov ve Anastasova [20], isatinin 5-NO₂ türevinin FT-IR spektrumunun deneysel ve teorik çalışmalarını yaptı.

Bu tezde ise oksindolün 5-NO₂ türevi olan 5N2Ox' in titreşim frekansları, FT-IR ve FT-Raman spektrumları ile deneysel olarak incelendi. Ayrıca 5N2Ox' in B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle teorik olarak elde edilen sonuçları, deneysel olarak FT-IR ve FT-Raman spektroskopisiyle bulunan sonuçlar ile karşılaştırıldı.

1.SPEKTROSKOPİ

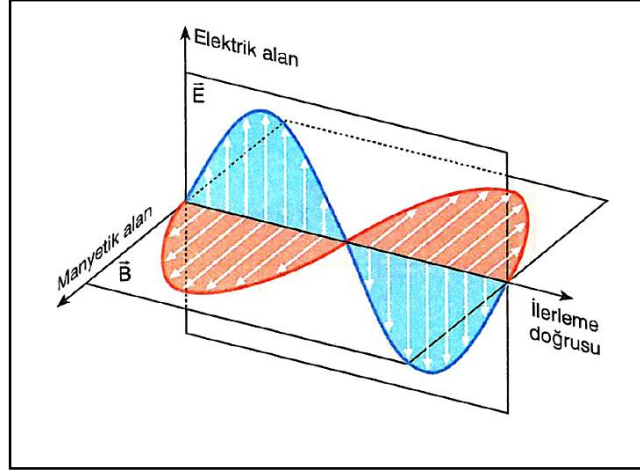
Bu bölümde, 5-nitro-2-oksindol (5N2Ox) molekülünün deneysel ve teorik olarak yapılarının incelenmesinde kullanılan spektroskopik yöntemler, elektromanyetik dalga, kızılötesi spektroskopisi, Raman spektroskopisi, grup frekansları ve bunu oluşturan teorik temeller hakkında bilgi verilecektir.

Spektroskopi, elektromanyetik ışımının veya bazı parçacıkların (elektron, nötron gibi) bir örnek tarafından saçılması, yansınması, soğurulması (absorpsiyonu) ya da salınmasını (emisyonu) inceleyen bilim dalıdır. Bu yöntem, deneysel frekanslardan yararlanılarak atomlar, moleküller veya çekirdekler arasındaki kuvvetlerin etkileşimlerini inceler ve bunların yapılarını ortaya çıkaracak deneysel verilerin elde edilmesini sağlar. Spektroskopi kullanılarak elde edilen, spektrum veya spektral çizgilerden, enerji seviyeleri, moleküler geometriler, kimyasal bağlar, moleküllerin etkileşimleri gibi veriler incelenebilir.

Moleküler spektroskopi de ise çeşitli frekans ve enerjideki parçacık veya ışınlarla etkileşen moleküllerin spektrumu incelenir. Moleküller, morötesi (UV), görünür (VIS) ve kızılötesi (infrared-IR) gibi ışınımalar kullanılarak, moleküler spektroskopi laboratuvarlarında mevcut gelişmiş cihazlar ile analiz edilir. Örnek moleküller, bazı dalga boylarında enerjiyi soğururlar veya salarlar, soğurulma sonucunda düşük enerjili durumundan yüksek enerjili uyarılmış duruma geçerler. Diğer dalga boyları örnek molekül tarafından soğurulmaz, bu nedenle örnek ile etkileşmeden geçerler. Salınım durumunda ise soğurulmanın tam tersi süreç gerçekleşir.

1.1. Elektromanyetik Dalga

Elektromanyetik dalgalar, yayılma doğrultusuna ve birbirlerine dik olarak hareket eden manyetik alan (\vec{B}) ve elektrik alanlardan (\vec{E}) oluşurlar (Şekil 1.1.). Klasik elektromanyetik alan teorisine göre, ivmeli hareket eden yükler elektromanyetik dalga yayırlar.



Şekil 1.1. Elektromanyetik dalga

Elektromanyetik dalga tarafından taşınan enerjiye ışımaya denir. Bu ışımaya enerjisi,

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E^2 + \frac{1}{2\mu_0} B^2 \quad (1.1)$$

eşitliği ile verilir. Burada, $\varepsilon_0 \approx 8,854187817 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ boşluktaki geçirgenlik katsayısı, $\mu_0 \approx 1,25664 \times 10^{-6} \text{ N/A}^2$ ise boşluktaki manyetik geçirgenlik katsayısıdır.

Spektroskopik çalışmalarda elektromanyetik dalganın daha çok elektrik alan bileşeni kullanılır [21]. Elektromanyetik ışımının madde ile etkileşmesinde önemli rol oynayan elektrik alan bileşeni $E(x,t)$, x konum ve t zaman fonksiyonunu göstermek üzere,

$$E(x, t) = E_0 \cos(\omega t - kx + \varphi) \quad (1.2)$$

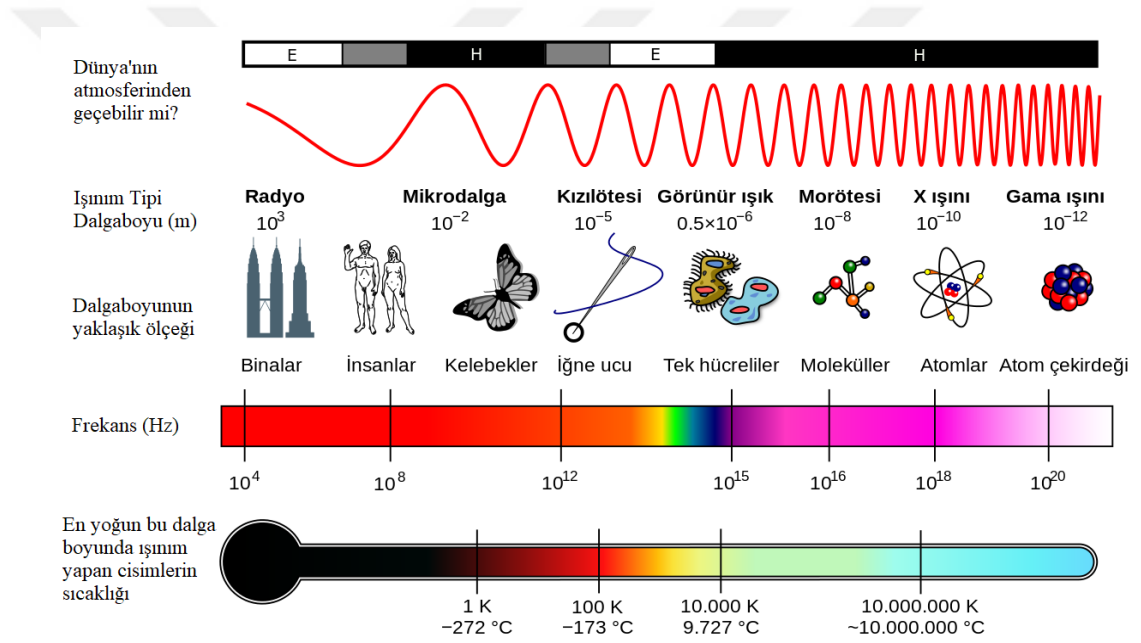
biçiminde ifade edilir. Burada, E_0 etkileşime geçen başlangıç elektrik alanı, ω açısal frekans, k dalga sayısı, φ faz açısıdır. Elektromanyetik ışımda klasik sinüs dalgası olarak frekans ν , dalga boyu λ , genlik A gibi özellikler incelenir. Fakat dalga kavramı ışımaya enerjisinin yayılması ve soğurulması ile ilgili olayların açıklanmasında başarılı olmadığından, bu kavramı açıklamak için ışımının parçacık modeli kullanılır. Bu modelde ışımaya, foton demeti olarak düşünülür ve enerjisi,

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.3)$$

biçiminde ifade edilir. Burada $c=3 \times 10^8$ m/s ışık hızı, ν frekans, Planck sabiti $h=6.626 \times 10^{-34}$ J.s' dir.

Elektromanyetik dalgalar, frekansa ve dalga boyuna göre sıralandırılması ile farklı bölgelere ayrılır ve böylece elektromanyetik spektrum elde edilir (Şekil 1.2.).

Bir elektromanyetik spektrumun en uzun dalga boyundan (frekansı en küçük), en kısa dalga boyuna (frekansı en büyük) kadar sıralanması, radyo dalgaları, mikrodalga, kızılötesi, görünür bölge, morötesi, X-ışınları ve gama ışınları biçiminde olur. Elektromanyetik spektrum bölgeleri kısaca aşağıdaki gibi açıklanabilir.



Şekil: 1.2. Elektromanyetik spektrum

1.1.1. Radyo dalgaları bölgesi

Radyo dalgaları, yüklü parçacıklar tarafından iletken anten üzerinde ivmelendirilerek oluşur. 1 cm^{-10} m dalga boyuna ve $3 \times 10^6 \text{ Hz} - 3 \times 10^{10} \text{ Hz}$ aralığında frekansa sahiptir.

1.1.2. Mikrodalga bölgesi

Mikrodalga ışıması, bir kütle merkezi etrafında moleküllerin dönmesi ile oluşur. Bu bölgede dönme enerji düzeyleri arasındaki geçişler spektrum verir. $1 \text{ cm} - 100 \text{ } \mu\text{m}$ aralığında dalga boylarına ve $3 \times 10^{10} \text{ Hz} - 3 \times 10^{12} \text{ Hz}$ arasında frekansa sahiptir.

1.1.3. Kızılötesi (infrared) bölgesi

Kızılötesi ışınması, kütle merkezi etrafında moleküllerin titreşmesi ile oluşur. Elektromanyetik spektrumda kızılötesi ışınma yaklaşık olarak 100 μm ' den, 1 μm ' ye kadar dalga boyuna ve 3×10^{12} Hz' den, 3×10^{14} Hz'e kadar frekansa sahiptir.

1.1.4. Görünür ışık ve morötesi bölgesi

Atom ya da molekülün dış kabuğunda bulunan elektronların geçişleri ile oluşur. 1 μm -10 nm arasında dalga boylarına, 3×10^{14} Hz ve 3×10^{19} Hz arasında frekansa sahiptir. Görünür bölgenin çeşitli dalga boyları mordan kırmızıya kadar değişen renklerle sınıflandırılır.

1.1.5. X- ışınları bölgesi

Atom ya da molekülde iç kabuktaki elektronların kopartılması ve oluşan boşluğun bir üst kabuktaki elektronlarla doldurulması sonucu oluşur. 10 nm- 100 pm arasında dalga boylarına, 3×10^{16} Hz - 3×10^{18} Hz arasında frekansa sahiptir.

1.1.6. Gama ışınları bölgesi

Çekirdek içindeki enerji düzeyleri arasında oluşan geçişler bu bölgede incelenir. 100 pm-1 pm arasında dalga boylarına, 3×10^{18} Hz- 3×10^{20} Hz arasında frekansa sahiptir.

1.2. Kızılötesi (İnfrared-IR) Spektroskopisi

Kızılötesi spektroskopisinde, molekülün titreşim hareketleri sonucunda kızılötesi ışınlar oluşur ve elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili değildir. Ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilir. Bir molekülün kızılötesi ışınmasını soğurabilmesi için dipol momentinde bir değişim olması gerekir.

Molekül üzerine gönderilen kızılötesi ışınmasının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman bir soğurma söz konusu olabilir. Örneğin hidroklorik asit (HCl) molekülünde, klor (Cl) elektronegatif bir element olduğundan dolayı hidrojen ve klor (H-Cl) arasındaki bağ elektronları klor (Cl) atomu tarafından çekilecektir. Yani simetrik bir yük dağılımı olmayacaktır. Elektronlar klor (Cl) atomu etrafında

yoğunlaşacaktır. Bu nedenle hidroklorik asit (HCl) polardır ve net bir dipol momentine sahiptir. O₂, N₂, Cl₂ gibi homonükleer moleküllerde titreşim ve dönme hareketleri sırasında net bir dipol moment değişimi olmadığı için kızılötesi ışımasını soğuramazlar. Kızılötesi spektroskopisi üç bölümde incelenir:

Uzak kızılötesi bölgesi: 400 cm⁻¹ ile 10 cm⁻¹ dalga sayıları aralığındadır. Metallerin, ağır atomların, örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Bu bölge, metal ametal bağlarını içerdiğinden dolayı, anorganik bileşiklerin yapılarının incelenmesi açısından önemlidir.

Orta kızılötesi bölgesi: 4000 cm⁻¹ ile 400 cm⁻¹ dalga sayısı arasında bulunur. Temel titreşimler genellikle bu bölgeye düştüğünden en çok kızılötesi spektroskopisinde kullanılan bölgedir. Orta kızılötesi soğurma ve yansımaya spektrometre ile organik ve biyokimyasal maddelerin yapıları bu bölgede incelenir.

Yakın kızılötesi bölgesi: 12800 cm⁻¹ ile 4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığındadır. Molekülün üst ton ve harmonik titreşimleri bu bölgede gözlenir. Yakın kızılötesi bölgesinde, su, kükürt, karbondioksit düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlar ve tarım endüstri ile ilgili moleküllerin yapıları aydınlatılır.

Bir maddeyi oluşturan moleküllerin titreşim enerji seviyelerinin uyarılması için kızılötesi ışının soğurulması gerekir (Şekil 1.3.). Moleküllerin kızılötesi ışınlarını soğurması klasik ve kuantum mekaniksel teori ile iki bölümde incelenir:

1.2.1. Klasik kuram

Molekülün elektrik dipol momentine $\vec{\mu}$, kartezyen koordinat sisteminde $\vec{\mu}_x$, $\vec{\mu}_y$ ve $\vec{\mu}_z$ olan üç bileşene sahip bir vektördür. Bir molekül, üzerine düşen ν frekanslı bir elektromanyetik ışınımı soğurduğunda, molekülün elektriksel dipol momentine veya bileşenlerden en az biri, bu frekansta titreşir.

Bu titreşim, spektrumun kızılötesi bölgesine düşer. Molekülün dipol momentine basit harmonik yaklaşıma göre, denge konumu etrafında Q_k titreşim koordinatının bir fonksiyonu olarak Taylor serisine açılırsa,

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + \sum \left\{ \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial^2 \bar{\mu}}{\partial Q_k^2} \right) Q_k^2 \right\} + \dots \quad (1.4)$$

ifadesi elde edilir. Küçük genlikli salınımlar için Q_k 'nin yüksek dereceden oluşan terimleri ihmal edilip birinci dereceden terimi alınırsa molekülün elektrik dipol momentini,

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 \sum \left\{ \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} \right\}_0 Q_k \quad (1.5)$$

şeklinde yazılır. Böylece dipol momentin Q_k titreşim koordinatı ile değişimi,

$$\left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (k = x, y, z) \quad (1.6)$$

ifadesiyle verilir [22].

1.2.2 Kuantum kuramı

Kuantum mekaniğine göre, $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları n ve m gibi titreşim enerji düzeyleri ile belirtildiğinde $\vec{\mu}_{nm}$ geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden birinin sıfırdan farklı olması durumunda geçiş gerçekleşir ve

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \bar{\mu} \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (1.7)$$

eşitliği ile verilir. Burada, $\vec{\mu}$ elektriksel dipol moment vektörü, $d\tau$ hacim elemanı $\psi^{(n)}$ uyarılmış titreşim enerji seviyesindeki molekülün dalga fonksiyonu $\psi^{(m)}$ taban titreşim enerji seviyesindeki molekülün dalga fonksiyonu, $\bar{\mu}_{nm}$ geçiş dipol momentini olarak verilir ve

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial Q_k} \right)_0 \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (1.8)$$

eşitliği elde edilir. İki titreşim enerji düzeyi arasındaki geçiş olasılığı $|\bar{\mu}_{nm}|^2$ ile orantılıdır.

1.3. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, kızılötesi spektroskopisi gibi bir titreşim spektroskopisidir. Raman spektrumları, bir numunenin yakın-kızılötesi ya da görünür bölge monokromatik ışıktan oluşan kuvvetli bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçülmesiyle elde edilir. Saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi, madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olan Rayleigh saçılması ile gösterilir. Işığın az bir kısmı ise molekül ile etkileşen ışığın enerjisinden daha farklı enerjilere saçılarak Raman saçılmasını oluşturur. Raman spektroskopisi klasik ve kuantum kuramı olmak üzere iki şekilde incelenir:

1.3.1. Klasik kuram

Elektromanyetik dalganın ν frekanslı elektrik alan ifadesi, klasik elektromanyetik alan teorisine göre;

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(2\pi\nu t) \quad (1.9)$$

şeklinde ifade edilir. Molekül ve elektriksel alan etkileşmeden önce molekülün elektriksel dipol momentini yoksa bir elektriksel dipol moment kazanır. Eğer başlangıçta elektriksel dipol moment varsa etkileşmeden sonra değişime uğrar. Elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile indüklenen $\vec{\pi}$ dipol momentini birbirleriyle orantılıdır ve

$$\vec{\pi} = \alpha \vec{E} \quad (1.10)$$

ile verilir. Burada, $\vec{\pi}$ indüklenmiş elektriksel dipol moment vektörü, α katsayısı da molekülün polarizabilitesi, \vec{E} uygulanan elektrik alan vektörüdür. Eşitlik (1.10) matris biçiminde düzenlenirse,

$$\begin{bmatrix} \vec{\pi}_x \\ \vec{\pi}_y \\ \vec{\pi}_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{E}_x \\ \vec{E}_y \\ \vec{E}_z \end{bmatrix} \quad (1.11)$$

olarak yazılabilir. α bir simetrik tensördür ve $\vec{\pi}$, indüklenmiş elektrik dipol moment elektrik alan ile farklı doğrultudadır. Polarizabilite α , bir dış elektrik alanın etkisiyle hangi molekül yörüngelerinin bozulduğunu kolayca açıklayabildiği gibi molekülün

biçimine ve titreşimine göre değişebilmektedir. Bu durumda molekülün titreşim frekansı ν_{it} için α katsayısı denge konumu etrafında Taylor serisine açılırsa,

$$\alpha = \alpha_0 + \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q \right\} + \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 Q^2 \right\} + \dots \quad (1.12)$$

olarak incelenebilir [23]. Bu denklemde α_0 , denge konumunda polarizabilite, Q ise bir titreşim koordinatıdır ve

$$Q = Q_0 \sin(2\pi\nu_{it}t) \quad (1.13)$$

ile tanımlanır. (1.12) ve (1.13) eşitlikleri, (1.10) ifadesinde yerine konularak indüklenen elektriksel dipol moment ifadesi,

$$\vec{\pi} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q \sin(2\pi\nu_{it}t) \right] \vec{E}_0 \sin(2\pi\nu_{it}t) \quad (1.14)$$

şekline gelir ve bu denklem trigonometrik özdeşlikler ile düzenlenirse,

$$\vec{\pi} = \alpha_0 \vec{E}_0 \sin(2\pi\nu_{it}t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \left[\cos 2\pi(\nu - \nu_{it})t - \cos 2\pi(\nu + \nu_{it})t \right] \quad (1.15)$$

şeklinde bulunur. Burada, denklemin sağ tarafındaki ilk ifade Rayleigh saçılması, ikinci ifade ise sırasıyla Raman saçılmasındaki Stokes ve Anti-Stokes saçılmalarıdır. Bu titreşimin Raman da gözlenebilmesi için molekülün polarizabilite yatkınlığının değişmesi gerekir.

1.3.2. Kuantum kuramı

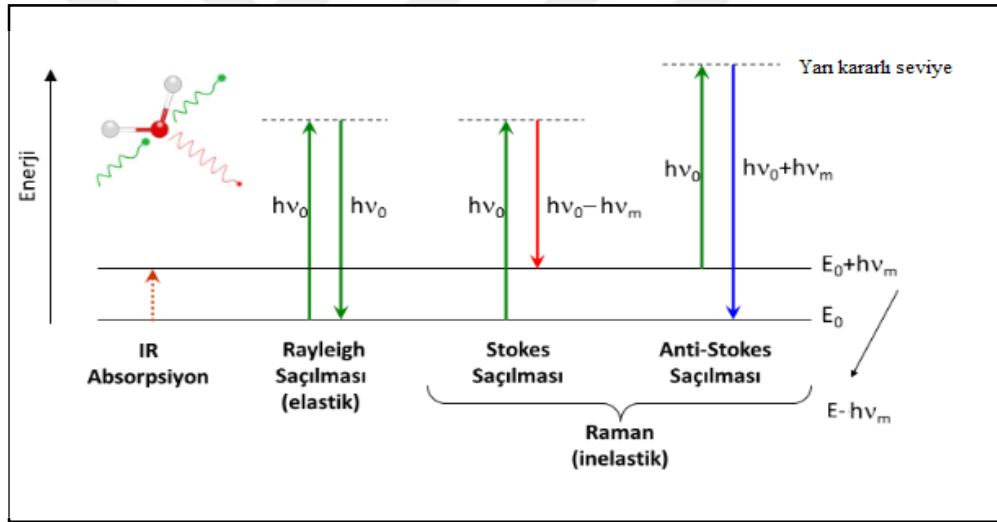
Kuantum mekaniğine göre $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları n ve m gibi titreşim enerji düzeyleri ile belirtildiğinde, $\vec{\pi}_{nm}$ indüklenmiş geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden birinin sıfır sayısından farklı olması durumunda geçiş gerçekleşir ve

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \vec{\pi} \psi^{(m)} d\tau = \vec{E} \int \psi^{(n)} \alpha \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (1.16)$$

ifadesiyle gösterilir. Başka bir açıdan moleküller, ν frekanslı elektromanyetik dalga ile etkileştiğinde esnek ve esnek olmayan çarpışma yapabilirler. Esnek çarpışma sırasında

enerji kaybı olmaz ve moleküller tarafından saçılan fotonun enerjisi $h\nu$ olması durumuna Rayleigh saçılması oluşur (Şekil 1.3). Molekül ve foton etkileşime girmeden önce temel enerji seviyesindeyken, etkileşimden sonra kararsız yüksek enerjili seviyelere (yarı kararlı seviye) uyarıldıktan sonra temel seviyeye döner. Esnek olmayan çarpışmada ise moleküller ve $h\nu$ enerjili fotonlar arasında enerji alışverişi olur. Bu durumda moleküllerin titreşim ve dönme enerji düzeyleri değişebilir. Böylece saçılan fotonun enerjisi $h(\nu+\nu_{tit})$ ya da $h(\nu-\nu_{tit})$ olur [19].

Stokes ve Anti-Stokes saçılması, esnek olmayan çarpışma durumudur. Stokes saçılması, molekül ve foton etkileşmeden önce temel enerji seviyesindeyken, etkileşimden sonra uyarılmış titreşim seviyesine geçer. Anti-Stokes saçılmasında ise molekül ve foton etkileşmeden önce uyarılmış titreşim enerji seviyesindeyken, etkileşimden sonra temel titreşim seviyesine döner (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. IR Soğurma, Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları için enerji seviye diyagramı.

1.4. Moleküler Titreşim Spektroskopisi

Moleküler titreşim spektroskopisi, elektromanyetik dalganın molekül ile etkileşmesini inceler. Molekülün yapısında bulunan bağ uzunlukları, bağ açıları, bağ kuvvetleri, molekül simetrisi, molekül içi kuvvetler, moleküller arası kuvvetler, elektronik dağılım gibi fiziksel ve kimyasal özellikler, titreşim spektroskopi çalışmaları ile elde edilebilir. Moleküller için Schrödinger eşitliğinin çözümü oldukça karmaşıktır. Bir molekülün toplam enerjisi; öteleme, dönme, elektronik, titreşim ve nükleer-dönme enerjileri olarak beş bölümde incelenmektedir. Nükleer-dönme enerjisi çok küçük

olduğundan dolayı ihmal edilir. Öteleme enerjisi ise sürekli bir enerjiye sahip olduğundan dolayı dikkate alınmaz. Çekirdek kütlesi (M) ile elektron kütlesi (m) arasındaki oran yaklaşık $m/M=5 \times 10^{-4}$ olduğundan Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılır. Bu yaklaşım, çekirdek elektronlara göre çok yavaş hareket için bir moleküler sistemdeki elektron dağılımının, elektronların hızlarına değil, çekirdeklerin konumuna bağlı olduğunu gösterir. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre molekülün toplam enerjisi,

$$E_{\text{top}} = E_{\text{el}} + E_{\text{tit}} + E_{\text{dön}} \quad (1.17)$$

şeklinde gösterilir. Burada, E_{el} elektronik enerji, E_{tit} titreşim enerjisi, $E_{\text{dön}}$ dönme enerjisidir.

Born–Oppenheimer yaklaşımında moleküllerin enerjileri birbirinden farklı şekilde incelenebilir. Elektronik, titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki ilişki,

$$\Delta E_{\text{el}} \cong \Delta E_{\text{tit}} \times 10^3 \cong \Delta E_{\text{dön}} \times 10^6 \quad (1.18)$$

eşitliği ile verilir (Şekil 1.4.).

Kızılötesi spektroskopisi; maddenin kızılötesi ışınlarının soğurulması ya da saçması durumunu inceleyen bir spektroskopi dalıdır. Titreşim spektroskopisinde daha çok dalga sayısı birimi kullanılır. Moleküllerin saf dönme geçişleri 1 cm^{-1} ile 10^2 cm^{-1} dalga sayısı aralığında, mikrodalga spektroskopisinde; 10^2 cm^{-1} ile 10^4 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ise titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler Raman ve kızılötesi spektroskopileriyle incelenir. Kızılötesi spektroskopisi soğurma spektrumu verirken, Raman spektroskopisi saçılma spektrumu verir. Yüksek mertebeden düzeltme terimleri kullanıldığında enerji ifadesi,

$$E(n) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_e - \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar 2\chi_e \omega_e + \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar 3\chi_e \omega_e + \dots \quad (1.19)$$

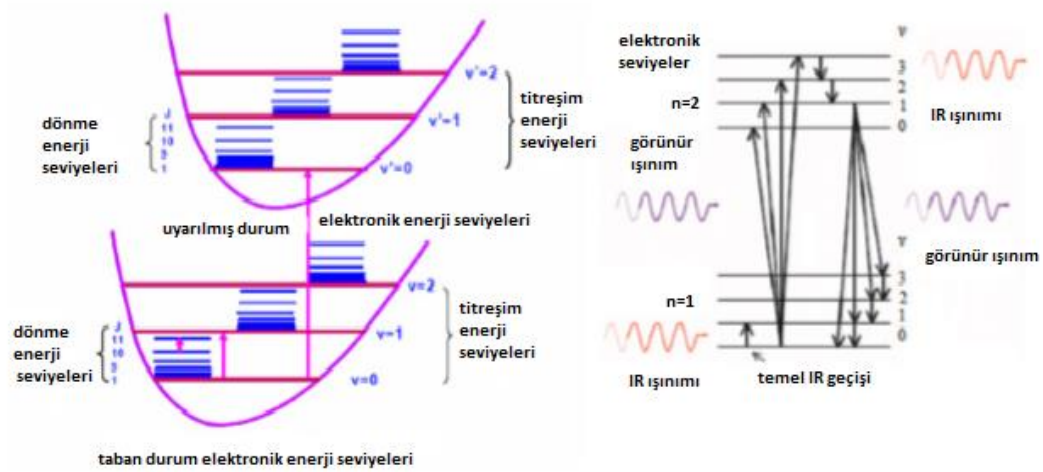
şeklinde elde edilir. Burada, χ anharmoniklik sabitidir. Bu eşitlikten yola çıkılarak temel titreşim frekansı,

$$\nu = \omega_e - 2\chi_e \omega_e + \dots \quad (1.20)$$

eşitliği ile verilmektedir. Molekül mutlak sıfır sıcaklığında da titreştiğinden dolayı bu titreşim enerjisine ($n=0$ için) sıfır nokta enerjisi denir. Bu enerji eşitliği,

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu = \frac{1}{2} \hbar\omega \quad (1.21)$$

şeklinde verilir.



Şekil 1.4. İki atomlu bir moleküldeki elektronik, titreşim ve dönme geçişleri.

Örneğin, N atomlu bir molekülün kapalı bir halka oluşturması durumunda $N-1$ bağı olduğundan dolayı $3N-6$ titreşimden $2N-5$ tanesi açı bükülme titreşimi, $N-1$ tanesi de bağ gerilme titreşimi olur. $3N-5$ titreşime sahip olan moleküllerde ise farklı bir şekilde $2N-4$ tanesi açı bükülme, $N-1$ tanesi ise bağ gerilme titreşimi olarak tanımlanır. Çok atomlu moleküllerin titreşimi iki başlıkta incelenir:

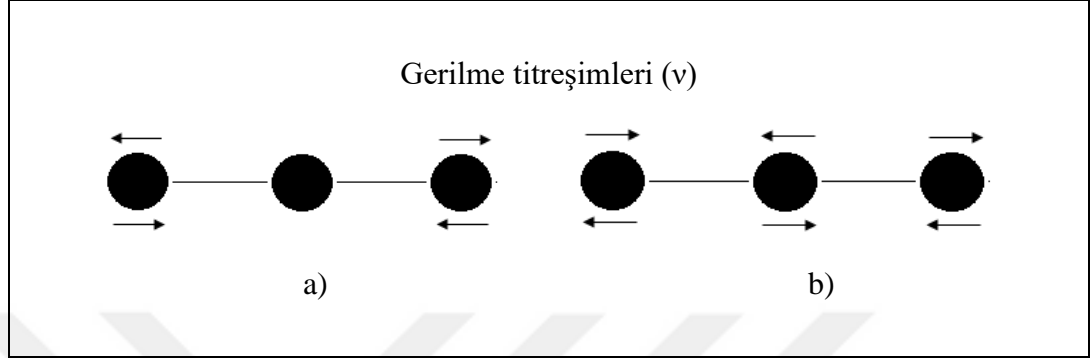
1.4.1. Gerilme titreşimleri

Gerilme titreşimi, bağ eksenini doğrultusunda bulunan atomlar arası bağların periyodik biçimde kısalma ve uzama hareketlerine denir. Bu titreşim hareketi gerçekleşirken bağ açısı değişmez.

Simetrik ve asimetrik olmak üzere iki çeşit gerilme titreşimi vardır. Bunlar;

a) Simetrik gerilme (ν_s): Moleküldeki bağların aynı anda kısalması ve uzaması hareketidir (Şekil 1.5a).

b) Asimetrik (anti-simetrik) gerilme (v_{as}): Moleküldeki bağların biri ya da birkaçı kısalırken diğeri ya da diğerleri uzar. Simetrik gerilme titreşim enerjisine göre daha yüksek enerjilidir (Şekil 1.5b).



Şekil 1.5. a) simetrik gerilme titreşimleri, b) asimetrik gerilme titreşimleri

1.4.2. Bükülme titreşimleri

Molekülün içinde bulunduğu düzlemde bağ uzunlukları değişmeden bağ açılarının değişim hareketidir. Düzlem dışı ve düzlem içi titreşimler olmak üzere ikiye ayrılır:

1.4.2.1. Düzlem dışı açı bükülme titreşimleri

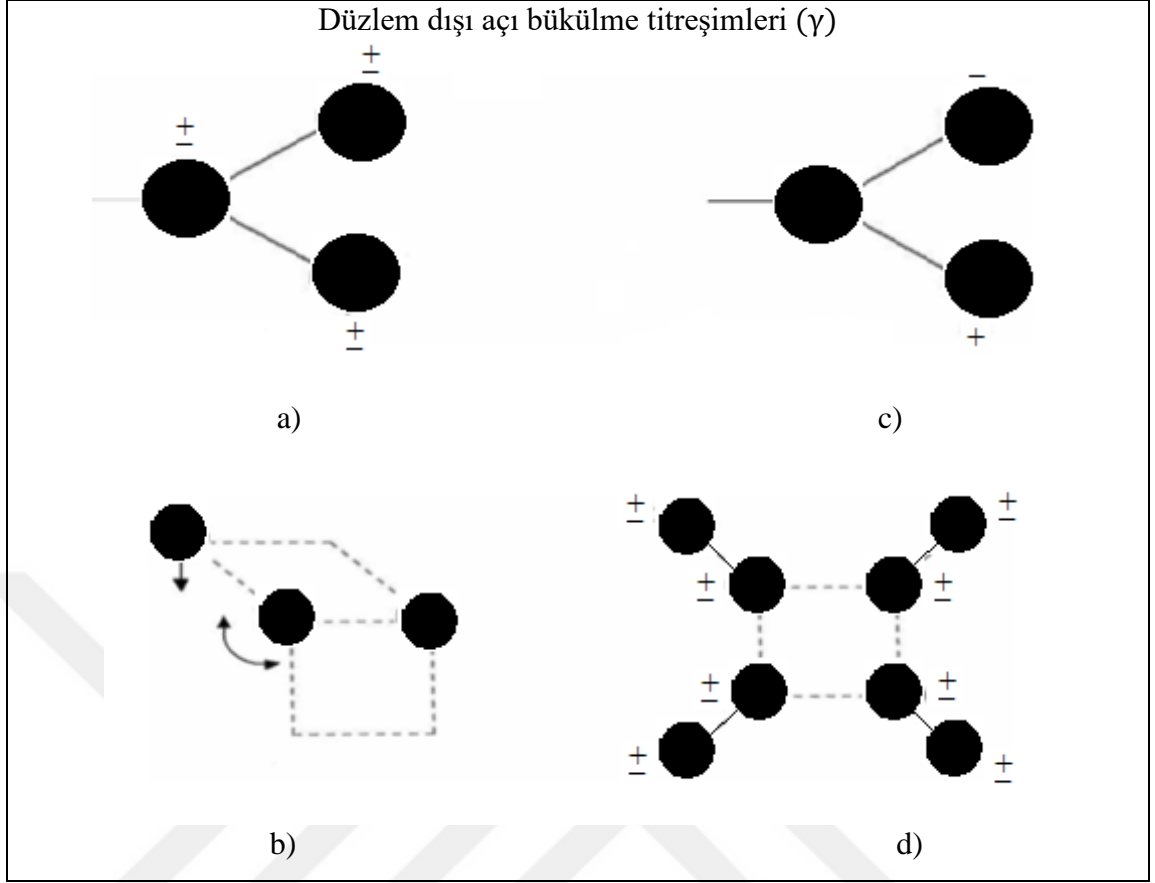
Düzleme dik doğrultudaki en yüksek simetriye sahip açı değişimidir. Dalgalanma, kıvrılma, burulma şeklinde üç kısımda incelenir.

a) Dalgalanma (ω): Bir düzlem arasındaki açının bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan değişim hareketidir. Moleküldeki tüm atomlar denge durumunda düzlemsel olduğunda, atomun düzleme dik hareket etmesidir (Şekil 1.6a).

b) Burulma (τ): İki düzlem arasındaki bağ ve açının periyodik olarak değişmesi hareketidir. Bu hareket düzlem dışı harekettir (Şekil 1.6c).

c) Kıvrılma (t): Düzlemsel ve lineer olmayan moleküllerde atomların bağları bükmesine sebep olan harekettir. Bağ ile düzlem arasındaki açının değişmesine sebep olur (Şekil 1.6b).

d) Düzlem dışı açı (γ): En yüksek simetriye sahip düzleme dik doğrultudaki açı değişimidir (Şekil 1.6d).



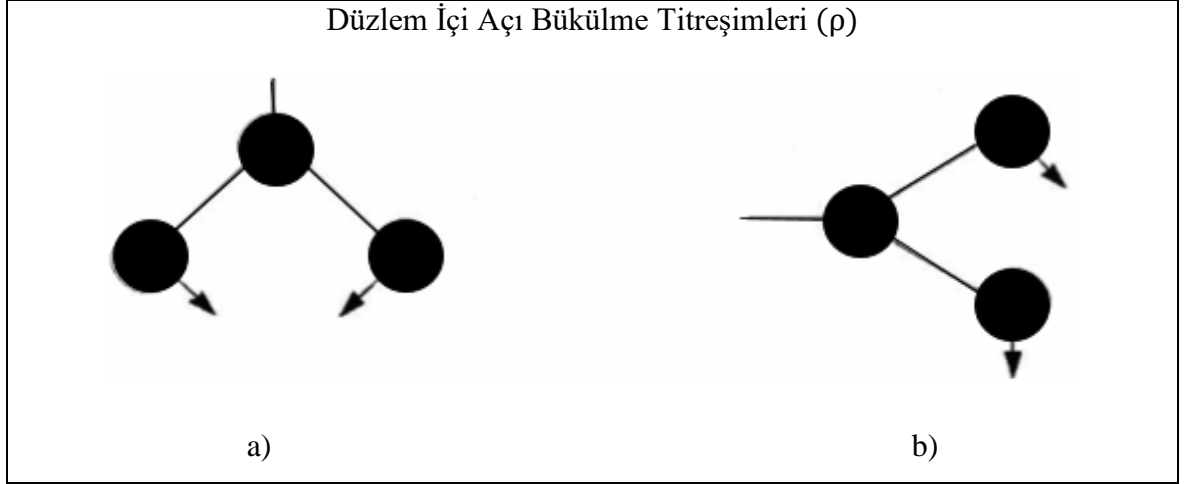
Şekil 1.6. a) dalgalanma titreşimi, b) kıvrılma titreşimi, c) burulma titreşimi, d) düzlem dışı açı titreşimi

1.4.2.2. Düzlem içi açı bükülme titreşimleri

Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmeden, iki bağ arasında ya da bağın bir grup ile arasındaki açının yer değiştirmesidir. Sallanma ve makaslama olarak iki şekilde incelenir.

a) Makaslama (σ): İki bağ arasındaki açının bağlar ile kesilmesiyle periyodik olarak gerçekleşen değişim hareketidir (Şekil 1.7a).

b) Sallanma (ρ): Özel bir açı bükülme durumudur. Atomların grup halinde aralarındaki açığı değiştirmeden aynı yönde hareket etmesidir. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir (Şekil 1.7b).



Şekil 1.7. a) makaslama titreşimi, b) sallanma titreşimi

1.4.3. Çok atomlu moleküllerin titreşimi

Bir moleküldeki tüm atomlar, mutlak sıcaklığın sıfırdan farklı olduğu tüm sıcaklıklarda diğer atomlar ile sürekli titreşim halindedirler. İki ya da üç atomlu basit moleküllerin çeşidini, titreşim sayısını ve bu titreşimlerin soğurmaya sebep olup olmayacağını önceden belirlemek genellikle mümkündür. Çok atomlu moleküllerde ise bu durum biraz daha karmaşıktır. Bir molekülde tüm atomların frekansları ve basit harmonik hareketleri aynı ise yaptıkları titreşimlere temel titreşimler denir. Çok atomlu moleküllerin temel titreşim sayıları molekül yapılarına ve atom sayılarına göre değişebilir.

Bir molekülü, bütün olarak öteleme hareketini üç boyutlu uzayda belirlemek için kütle merkezi referans alınarak üç koordinat değerinin bilinmesi gerekir. Öteleme hareketi belirlenirken üç serbestlik derecesi kullanıldığında, geriye $3N-3$ serbestlik derecesi kalır. Lineer olmayan moleküllerde dönme hareketleri üç eksen etrafında birleşir ve bu eksenler birbirlerine diktir. Üç serbestlik derecesi kullanıldığında geriye $3N-6$ serbestlik derecesi kalır. Bu sayı molekülde iç titreşim hareketi sayısını vermektedir. Lineer moleküllerde ise üç boyutlu eksenle dönme hareketleri, iki serbestlik derecesiyle belirlenir. $3N-5$ tane iç titreşimleri vardır.

1.5. Grup Frekansları

Çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında en çok kullanılan yöntemlerden biri, grup frekansı yöntemidir. Grup frekansı genel olarak

moleküllerdeki bazı grup atomların titreşimlerinin, molekülün geri kalan kısmındaki titreşimlerden nispeten bağımsız olduğu şeklinde açıklanır [25].

Tablo 1.1. Bazı grup frekanslarının gösterimi ve titreşim dalga sayısı aralığı (cm^{-1}) [26]

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı (cm^{-1})
-O-H gerilme	ν (OH)	3640-3600
-N-H gerilme	ν (NH)	3500-3380
-C-H gerilme (aromatik halka)	ν (CH)	3100-3000
-C-H gerilme	ν (CH)	3000-2900
-CH ₃ gerilme	ν (CH ₃)	2962±10 ve 2872±5
-CH ₂ gerilme	ν (CH ₂)	2926±10 ve 2853±10
-C≡C gerilme	ν (CC)	2260-2100
-C≡N gerilme	ν (CN)	2200-2000
-C=O gerilme	ν (CO)	1800-1600
-NH ₂ bükülme	δ (NH ₂)	1600-1540
-CH ₂ bükülme	δ (CH ₂)	1465-1450
-CH ₃ bükülme	δ (CH ₃)	1450-1375
C-CH ₃ bükülme	ρ (CH ₃)	1150-850
-S=O gerilme	ν (SO)	1080-1000
-C=S gerilme	ν (CS)	1200-1050
-C-H düzlem dışı açı bükülme	γ (CH)	650-800

Grup frekansları moleküler yapıdan kısmen bağımsızdır. Bağ kuvvet sabitleri molekülden moleküle farklılık göstermediği için grup frekansı sabit kalır ve birkaç istisna göz önünde bulundurularak iskelet modlarınınkinden daha büyük ya da daha küçük bölgelere denk gelirler. Tablo 1.1' de bazı grup frekansları listelendi.

Karmaşık gerilme titreşimleri 1400-400 cm^{-1} aralığında, basit gerilme titreşimleri ise 3500-1600 cm^{-1} aralığındadır. Karmaşık gerilme titreşimleri bölgesi, karakteristik gerilme titreşimlerini içerdiğinden dolayı parmak izi bölgesi olarak adlandırılır.

1.5.1. Grup frekanslarını etkileyen faktörler

Grup frekanslarını etkileyen durumlar, molekül dışı etkiler ve molekül içi etkiler olmak üzere başlıca iki grupta incelenir;

a) Molekül dışı etkiler: Bir maddenin spektrumu, gaz fazında daha iyi elde edilir. Gaz fazında bir molekülün yanında başka bir molekül yoktur. Molekül normal titreşimini yapar. Fakat madde sıvı halde iken moleküller yakınlarında bulunan başka moleküllerden etkilenirler. Bu etkilenme dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olarak ikiye ayrılır. Dipolar etkilenme, polar moleküllerin birinin pozitif ucu ile diğerinin negatif ucunun birbirlerini çekme hareketi olayıdır. Hidrojen bağı ile etkilenme ise bir molekülün A-H grubu ile diğer bir molekülün donörü olan ve üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunan B atomu arasında etkileşme olarak tanımlanır [27].

b) Molekül içi etkiler: Elektronik etki, titreşimsel çiftlenim, komşu bağı etkisi olmak üzere üç grupta incelenir. İlki elektronik etkidir ve bağı elektron yoğunluğunda farklılık oluşturan rezonans ve indüktif etki olmak üzere ikiye ayrılır. Rezonans etki: elektronların yerlerinin birbirlerinden farklılık gösterdiği yapılardır. İndüktif etki: bağı elektron yoğunluğunu azaltan ve arttıran etkidir. Titreşimsel çiftlenim ise bir atoma bağlı iki titreşim arasında, frekansları birbirine yakın iki titreşim arasında görülür. Sonuncusu ise komşu bağı etkisidir. Komşu olan iki bağı birbirlerinin kuvvet sabitinin küçülmesine sebep olur ve böylece titreşim frekansı da düşer.

2. MOLEKÜLLER İÇİN TEORİK HESAPLAMALAR

Bu bölümde, 5-nitro-2-oksindol (5N2Ox) molekülünün teorik hesaplamalarında kullanılan yöntemler ve yöntemleri oluşturan temeller açıklandı. Moleküllerin yapılarını inceleyebilmek için, moleküler mekaniksel yöntemler ve kuantum kimyasal yöntemler kullanılır. Tez kapsamında kullanılan kuantum kimyasal bir yöntem olan DFT/B3LYP karma fonksiyoneli teorisi bu bölümde açıklandı ve kullanılan temel set hakkında bilgi verildi. Son olarak da molekülün yapısını incelemek ve açıklayabilmek için kullanılan NBO analizi, kuantum kimyasal parametreler, Mulliken yük analizi, NLO analizi yöntemleri açıklandı. Ayrıca, Gaussian 09W moleküler modelleme paket programı, GaussView 5.0 moleküler görüntüleme programı, teorik titreşim spektroskopisinde kullanılan ölçeklendirme faktörü hakkında bilgiler verildi.

Birden fazla atom bir araya gelerek kararlı bir molekül yapısı oluşturur. Bir molekül oluşurken atomların son yörüngelerinde serbest halde bulunan elektronlar, en az iki atomun birbirine bağlanmasını sağlar. Bu durum, iki ya da daha fazla atomun ortak elektron kullanması veya elektron değiş-tokuşu şeklinde gerçekleşir. Deneysel olarak molekülleri incelemek atomları incelemekten daha zordur. Bu sebepten dolayı günümüzde deneysel çalışmaya gerek kalmadan molekülleri incelemek için çeşitli teorik hesaplamalar geliştirildi. Ancak deneysel veriler teorik verilere göre daha güvenilir olduğundan, teorik veri deneysel çalışmayı desteklemek veya bu çalışmalarını karşılaştırmak amacı ile kullanılır.

Moleküllerin teorik hesaplamalar ile incelenebilen bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri; molekülün taban durumunun enerjisi, geçiş durumlarının enerjileri ve yapıları, bağ ve reaksiyon enerjileri, moleküler orbitaller, atomik yükler (Mulliken, NBO), elektrostatik potansiyeller, elektronik geçişler (UV-görünür bölge spektrumları), titreşim frekansları (IR-Raman spektrumları) ve manyetik perdeleme etkisi (NMR) şeklindedir [28]. Yaygın olarak Gaussian, CACHE, HyperChem, ... gibi moleküler modelleme paket programları moleküllerin yapısını incelemek için kullanılır.

Moleküllerin yapısı, moleküler mekaniksel yöntemler ve kuantum mekaniksel yöntemler olmak üzere başlıca iki yöntemle incelenir. Her iki yöntem kullanılarak, geometrik optimizasyon ve frekans hesabı yapılır.

a) Geometri optimizasyonu: En düşük enerjili yani en kararlı moleküler yapının geometrisi bulunur. Bu ise, enerjinin atomik koordinatlarına göre birinci türevi alınarak hesaplanır.

b) Frekans hesabı: Molekül içindeki atomların hareketlerini inceleyerek moleküllerin titreşim frekanslarının hesaplanmasıdır. Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi alınarak bulunur.

2.1. Moleküler Mekaniksel (MM) Yöntemler

Bu yöntemde temel klasik fizik yasaları kullanılır. Bu yöntemin amacı, moleküllerin özelliklerini, moleküllerin yapılarını, atomlar arasındaki etkileşimleri, spektroskopik bilgileri incelemek ve elde etmektir. Bu bilgisayar programlarında kullanılabilen AMBER, OPLS, MM+, ... gibi çeşitli moleküler mekaniksel yöntemler vardır.

2.2. Kuantum Mekaniksel Yöntemler

Kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak her molekülün veya her bir atomun özellikleri elde edilebilir, ancak şimdiye kadar yalnızca tek atomlu sistemler için elde edilmiştir. Bu bilgiye ulaşmak için Schrödinger denklemi çözülür. Schrödinger denklemi, Hamilton operatörü \hat{H} , enerji E ve dalga fonksiyonu Ψ olmak üzere;

$$\hat{H}\Psi=E\Psi \quad (2.1)$$

şeklinde verilir. Bu denklemin bir molekül için çözümü o moleküle ait enerji değerini verir. Hamilton operatörü;

$$\hat{H}=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U\right) \quad (2.2)$$

olarak tanımlanır. Bu eşitlikte, Planck sabiti $\hbar=h/2\pi=6.627\times 10^{-34}$ J.s, elektron kütlesi m, Laplace işlemcisi ∇^2 ve potansiyel enerji U olarak tanımlanır. Schrödinger dalga

denklemleri tek elektronlu atomların çözümünde kullanılırken, çok elektronlu atomlar için ise yarı deneysel yöntemler ve ab-initio yöntemleri kullanılır.

2.2.1. Yarı-deneysel (semi-empirical) yöntemler

Bu yöntem, Schrödinger dalga denklemini deney verilerinden oluşan bilgiler içererek ve daha kolay bir forma dönüştürerek çözer. Burada oldukça fazla deneysel veri kullanılmaktadır. Ayrıca bu yöntem çok büyük moleküllere uygulanır ve bu sistemlerde ab-initio ya da yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory-DFT) optimizasyonları için yapının başlangıç geometrisini oluşturmada kullanılır. Ayrıca AM1, PM3, MINDO, ... gibi bazı yarı deneysel yöntemler de yaygın olarak kullanılır.

2.2.2. Ab-initio yöntemler

Bu yöntem ile hesaplama yapılırken deneysel veriler kullanılmaz. Hesaplamaların tamamı, kuantum mekaniği yasaları ve ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi fiziksel sabitler kullanılarak yapılır. Bu yöntem ile bağ açıları, bağ uzunlukları, titreşim frekansları, kuvvet sabitleri gibi birçok özellik hesaplanır. Hesaplama süresi genellikle uzundur.

Ab-initio hesaplama yönteminde kullanılan en yaygın iki hesaplama, Hartree-Fock (HF) yaklaşıklığı ve yoğunluk fonksiyoneli teorisidir (DFT). Elektron-elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel alınan Hartree-Fock (HF) modeli, molekül geometrisinin tayini ve molekül frekanslarının hesaplanması için uygundur. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) modelinde ise hesaplama yapılırken moleküller dalga fonksiyonları yerine, ρ elektron yoğunluğu kullanılır.

Ab-initio hesaplamaları yapılırken, yöntemin ve temel setin doğru seçilmesine dikkat edilmeli ve Schrödinger denklemine uygun olmasına önem verilmelidir. Bu yöntemin avantajları, geniş aralıklı sistemler için kullanılması, uyarılmış ve bozulmuş durumlar için hesaplanabilmesi, deneysel verilere dayanmaması ve enerji için iyi sonuç vermesidir. Dezavantajı ise yarı-deneysel yöntemlere göre hesaplama süresinin daha uzun olmasıdır.

2.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory-DFT)

Bu yöntem, özellikle atomlar, moleküller ve yoğunlaşmış fazların elektronik yapısını araştırmak için kullanılır. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), madde için en başarılı ve en çok kullanılan kuantum mekaniksel yaklaşımlardan biridir [29,30]. DFT, titreşim frekanslarının, geometrik parametrelerin ve molekülün bağlanma enerjisinin hesaplanmasında uygulanır. Ayrıca, güçlü lazer darbelerinin odak noktasındaki atomlar, klasik sıvılar ve süper iletkenlik DFT ile incelenebilir. Fizikte kullanımına ek olarak, kuantum kimyası, biyoloji ve mineraloji gibi diğer alanlarda da yaygın olarak kullanılmaktadır [25,29].

DFT' de, en dikkat çekici şey, elektron yoğunluğu açısından elektronik taban durumu enerjisini ifade etmektir. Bu yöntem ilk kez 1964'de P. Hohenberg ve W. Kohn tarafından ortaya atıldı ve yoğunluğun dış potansiyelin yerine kullanılabileceği önerildi,

$$E[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho(r)] - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|r - R_A|} \rho(r) dr \quad (2.3)$$

eşitliği ile ifade edildi. Burada enerjiye katkılar sırasıyla, elektronların kinetik enerji, r_1 ve r_2 ' deki toplam yük dağılımı arasındaki Coulomb etkileşim enerjisi, elektron yoğunluğunun fonksiyonu olan değiş-tokuş enerjisi, elektron ve çekirdek arasındaki etkileşim enerjisinin ifadesi yer almaktadır. Burada Kohn-Sham yörüngelerini, $\psi_i(r)$ dalga fonksiyonları temsil etmektedir. Elektron yoğunluğu ise;

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (2.4)$$

şeklinde verilir. Kohn-Sham eşitliklerine bağlı Schrödinger denklemi N elektronlu bir sistem için;

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} - \left(\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r - R_A|} \right) + \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 + V_{xc}[r_1] \right\} \psi_i(r_1) = \epsilon_i \psi_i(r_1) \quad (2.5)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada, Kohn-Sham yörünge enerjisi ϵ_i , Kohn-Sham yörüngeleri $\psi_i(r_1)$ değiş-tokuş korelasyon enerjisi $V_{XC}[r_1]$ ile verilir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi ise,

$$V_{XC}[r] = \left(\frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right) \quad (2.6)$$

ile verilir. Burada, $\rho(r)$ elektron yoğunluğu, Kohn-Sham yörüngeleri kullanılarak hesaplanabilir.

2.4. B3LYP Karma Fonksiyonel Teorisi

Hartree-Fock (HF) modeli, korelasyon enerjileri içermemesi nedeniyle değiş-tokuş enerjileri için uygun değildir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) modeli ise, değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerini içeren deneysel değerlerle uyumludur. Bu nedenle hem HF hem de DFT yerine, BLYP gibi tam enerji için çeşitli karışık modeller oluşturulmuştur. Bu modeller, iyonizasyon enerjileri, bağ uzunlukları, toplam enerji gibi birçok büyüklüğü daha iyi bir şekilde hesaplayabilmektedir.

En sık kullanılan ve en iyi sonuç veren karma modellerden biri de B3LYP (Becke 3 Lee-Yang-Paar) olarak bilinen, Becke karma modelidir [17]. Becke birçok enerji ifadesini birleştirerek elde ettiği enerji ifadesinde, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için,

$$E_{Karma}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.7)$$

C 'lerin sabit olduğu (E_{karma}^{XC}) karma modeli önerdi. Bu modele göre değiş-tokuş enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + C_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + C_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + C_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.8)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte, yerel değiş-tokuş enerjisi E_{LDA}^X , Becke 88 değiş-tokuş enerjisi E_{B88}^X , Vosko, Wilk ve Nusair korelasyon enerjisi E_{VWN3}^C olarak verilir. Ayrıca $C_0=0,2$, $C_1=0,7$ ve $C_2=0,8$ deneysel değerlerden sağlanmış olan sabitlerdir. Son olarak B3LYP modelinde bir molekülün toplam enerjisi

$$E_{\text{B3LYP}} = E_{\text{T}} + E_{\text{V}} + E_{\text{J}} + E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} \quad (2.9)$$

şeklindedir. Burada, B3LYP enerjisi E_{B3LYP} , çekirdek-elektron enerjisi E_{V} , elektron-elektron itme ifadesi $E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}}$ ' dir [17,31,32].

2.5. Temel Setler

Temel setler, atomik orbitallerin matematiksel olarak tanımlanmasıdır. Moleküler orbital ise aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri sebebiyle atomik orbitallerin çizgisel toplamları olarak tanımlanır. Atomik orbital φ_{μ} ve moleküler orbital Ψ_i arasındaki eşitlik,

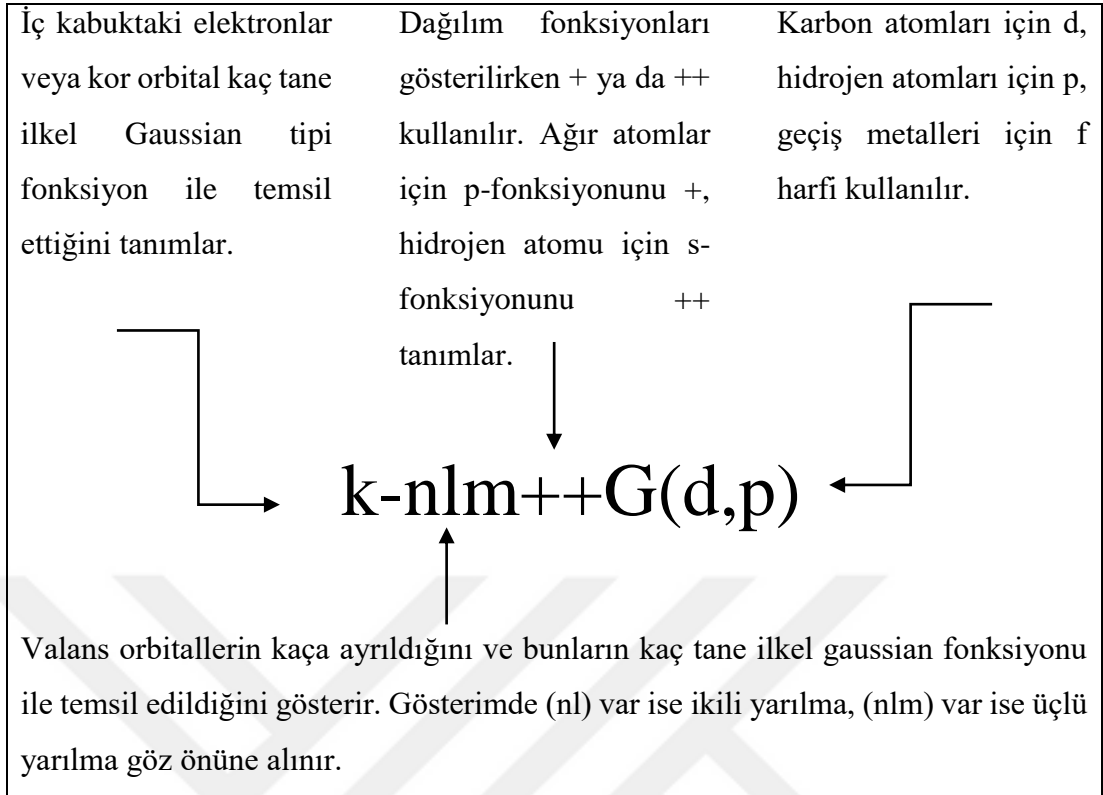
$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \varphi_{\mu} \quad (2.10)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte moleküler orbital açılımı katsayısı $C_{\mu i}$ ve atomik orbital φ_{μ} olarak iki temel fonksiyon yer almaktadır.

Bu yöntem, teorik hesaplamayı gerçekleştirmek için kullanılan toplam elektronik dalga fonksiyonunu yaklaşık olarak birleştirmektedir. Elektronik yapı hesaplamaları için standart temel setleri, orbitalleri oluşturmak için Gauss fonksiyonlarının doğrusal kombinasyonları kullanılır. Temel setler, bir yörüngesine yaklaşmak için bir molekül içindeki her bir atoma baz fonksiyonları grubu atamaktadır. Bu temel fonksiyonlar, Gauss fonksiyonlarının doğrusal bir kombinasyonundan oluşur. Gauss fonksiyonları, tek elektronlu hidrojen atomuna kesin çözümler biçiminde olan üstel fonksiyonlarla yakından ilişkilidir ve kartezyen koordinatlarında (x,y,z) bir polinom içerir ve ardından r^2 de bir üstel bulunur. Gaussian fonksiyonlarının genel formu,

$$g(\alpha,r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (2.11)$$

eşitliği ile verilir. Burada, α fonksiyon genişliğini belirleyen bir sabittir. c ise l , m , n ve α' ya bağlı bir sabittir. Temel setler, temel fonksiyonların sayısına ve türüne göre sınıflandırılır. Genellikle, daha büyük temel setler elektronlara daha az sınır getirir ve daha kesin bir şekilde molekül orbitallerine yaklaşır [26,33].



Şekil 2.1. Temel setlerin adlandırılması

2.5.1. Minimum temel setler

Minimum temel setler, sabit büyüklükteki atomik orbitalleri kullanır ve her atom için gereken minimum sayıda temel fonksiyonları içerir. STO-3G temel seti, her temel fonksiyon için üç ilkel Gaussian fonksiyonu kullanılan minimum temel settir. Buna ek olarak, STO ise Slater tip orbitallerinin kısaltmasıdır ve STO-3G temel seti, Gauss fonksiyonlarıyla yaklaşık Slater orbitalleri oluşturduğunu ifade eder.

Minimum temel setler, hidrojen (H) ve helyum (He) için tek bir fonksiyon içerir (1s); lityum (Li) ile neon (Ne) için (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) beş fonksiyon seti ve sodyum (Na) ile argon (Ar) için (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z) dokuz fonksiyon seti içerir.

STO-3G temel setinin iki belirgin eksikliği vardır. Birincisi, küresel veya neredeyse küresel moleküler çevreye sahip atomlar, asferik moleküler çevreye sahip atomlardan daha iyi tanımlanır, çünkü tüm temel fonksiyonlar ya kendileri küre şeklindedir ya da birlikte bir küre tanımlamaktadır. İkincisi, temel fonksiyonların atom merkezli olması, çekirdeklerin elektron dağılımlarını tanımlamak için esnekliklerini kısıtlamasından kaynaklanmaktadır.

2.5.2. Split (bölünmüş) valans temel setler

Bölünmüş valans temel setler, minimum temel setlerden daha büyük temel setlerdir; atom başına baz fonksiyon sayısı artar. İç ve dış iki takım valans temel fonksiyonu sağlayarak ele alınabilir. Bu nedenle, bölünmüş değerlik esaslı kümeler temel atomik orbitalleri bir dizi fonksiyonla, valans atomik orbitallerini iki fonksiyon kümesiyle temsil eder. Bu amaçla hidrojen iki s-tipi fonksiyonla sağlanır ve ana grup elementlerine iki takım valans s- ve p-tipi fonksiyonlar sağlanır. Başka bir deyişle, bölünmüş valans temel setleri, orbitallerin boyut değiştirmesine izin verir.

3-21G ve 6-31G temel setleri, her bir valans yörüngesinin iki boyut fonksiyonuna sahip olan bölünmüş değerlik temel set içindeki en basit olanlardır. 3-21G bölünmüş valans temel set durumunda, her çekirdek atomik yörünge sırasıyla üç Gauss, iki Gauss ve bir Gauss açısından, iç ve dış valans atomik orbitalleri bakımından genişletilir. 6-31G temel setleri, altı Gauss cinsinden temsil edilen çekirdek orbitalleri üç ve bir Gauss bileşenlerine bölünen valans orbitalleri ile benzer şekilde yapılır. Buna ek olarak, çift zeta taban kümeleri molekül orbitallerini oluşturmak için her bir atomik yörünge için iki büyüklükteki fonksiyonların doğrusal kombinasyonlarını kullanırlar. Benzer şekilde, 6-311G gibi üçlü zeta temel setleri, sırasıyla üç, bir ve bir Gauss cinsinden yazılmış üç boyutlu fonksiyonları kullanarak moleküler orbitaller oluştururlar (Şekil 2.1.).

2.5.3 Polarize temel setler

Polarize temel setler, taban durumu için her atomun tanımlanması ile birlikte açıl momentumlu yörüngeleri buraya ekler. Başka bir deyişle, polarize temel setleri, orbitallerin şekillerini değiştirmelerine izin verir. Asgari bir taban kümesinin ikinci eksikliği, yani temel fonksiyonlar atom merkezli, ana grup elemanlarında d-tipi fonksiyonlar ve isteğe bağlı olarak hidrojen üzerinde p-tipi fonksiyonlarla ele alınabilir. Buna ek olarak, polarize temel setler, geçiş metallerine f-tipi fonksiyonları ekleyebilir. En basit polarize temel setleri arasında 6-31G* (6-31G (d)), 6-31G** (6-31G (d,p)) ve 6-311G* (6-311G (d)) yer alır. 6-31G* ve 6-311G* polarize temel setleri, ağır (hidrojen olmayan) atomlara bir dizi d-tipi polarize fonksiyonu ekleyerek 6-31G ve 6-311G temel setlerinden sırasıyla yapılandırılır. 6-31G* durumunda altı tane ikinci derece Gauss eklenir. Benzer şekilde, 6-311G* durumunda beş saf d-tipi

Gauss dizisi eklenir. Polarizasyon fonksiyonları için Gausslu üsteller temsil eden moleküller için en düşük enerjiyi verecek şekilde seçilir.

2.5.4 Difüz fonksiyonları

Difüz fonksiyonları çekirdekten uzak olan sistemler için kullanılır. Yaygın çiftler, anyonlar, uyarılmış haldeki sistemler ve elektronlar çekirdeğe nispeten uzak olan iyonizasyon potansiyeline sahip sistemler gibi sistemlerde difüz fonksiyonlara sahip temel setler ön plana çıkmaktadır. Bu gibi durumlarda temel grupların, ağır atomlar (+ ile gösterilen) veya hidrojen atomları (++) tarafından belirlenen) üzerinde yaygın s- ve p-tipi fonksiyonları ile desteklenmesi gereklidir. Örneğin, 6-31+G* (6-31+G (d)) temel seti, ağır atomlara dağılmış fonksiyonları bulunan 6-31G* (6-31G(d)) temel seti ile özdeştir (Şekil 2.1.).

2.6. Kuantum Kimyasal Parametreler

En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}) ile en düşük boş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}), kuantum kimyasal parametrelerdir. HOMO elektronları taşıyan en dıştaki (en yüksek enerjili) orbitaldir. LUMO ise elektronları alabileceği boşluklara sahip en içteki (en düşük enerjili) orbitaldir. Sınır molekül orbital kuramına göre, bir geçiş halinin oluşması reaksiyona giren sınır orbitaller (HOMO ve LUMO) arasındaki bir etkileşimden kaynaklanır. HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark, bir molekülün kimyasal reaktifliğini ve kinetik kararlılığını açıklar. Küçük sınır orbital aralığına sahip bir molekül genellikle yüksek bir kimyasal reaktifliğe ve düşük bir kinetik kararlılığa sahiptir [34, 35].

Koopman teoremine göre [36] , Hartree-Fock (HF) metodu kullanılarak E_{HOMO} ve E_{LUMO} enerjileri,

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad A = -E_{\text{LUMO}} \quad (2.12)$$

eşitliği ile ilişkili olduğu bilinir. Burada, I iyonizasyon potansiyeli ve A elektron ilgisidir. İyonizasyon potansiyeli, gaz fazında molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerjidir. Elektron ilgisi, gaz fazında moleküle bir elektron eklendiği zaman yükselen enerji miktarı olarak tanımlanır [37]. Elektronegatiflik (χ), moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücünü belirtir. Kimyasal sertlik (η)

molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsüdür. Kimyasal sertlik değeri yüksek moleküllerin, molekül içi yük transferi az veya hiç gerçekleşmemektedir. Yumuşaklık (σ) ise, kimyasal sertliğin tersi olarak belirlenir. Burada, elektronegatiflik (χ), kimyasal sertlik (η) ve yumuşaklık (σ),

$$\chi = \left(\frac{I + A}{2} \right) \quad \eta = \left(\frac{I - A}{2} \right) \quad \sigma = \frac{1}{\eta} \quad (2.13)$$

ile verilir.

2.7. Hirshfeld Yüzey Analizi

Bir yapının moleküller arası etkileşimlerinin görselleştirilmesi ve araştırılması Hirshfeld yüzey (HS) analizi kullanılarak elde edilir [38,39]. Bu yöntem moleküller arası etkileşimlere uygun renk kodları kullanılarak onların geometrik yapılarının ve moleküller arası etkileşim direncinin anlaşılmasına yardımcı olur [40,41].

Bir molekülün Hirshfeld yüzeyinin elde edilmesinde iki parametre kullanılır. Bunlar, Hirshfeld yüzeyi ile yüzey dışındaki en yakın çekirdek arasındaki uzaklık d_e ve yüzeyin içindeki en yakın çekirdek ile arasındaki uzaklık d_i ' dir. Normalize temas mesafesi d_{norm} ise,

$$d_{norm} = \frac{(d_i - r_i^{vdw})}{r_i^{vdw}} + \frac{(d_e - r_e^{vdw})}{r_e^{vdw}} \quad (2.14)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada r_i^{vdw} atomun iç van der Waals yarıçapı ve r_e^{vdw} atomun dış van der Waals yarıçapıdır. Bu eşitlik moleküller-arası hidrojen bağları için özel önem taşıyan bölgelerin belirlenmesini sağlar. Normalize temas mesafesini (d_{norm}) açıklamak için farklı renkler (kırmızı, beyaz ve mavi) kullanılır [42]. Atomların van der Waals yarıçaplarının toplamından daha yakın moleküller arası bağ yapıyorlarsa, kırmızı noktalar negatif elektrostatik yükü gösterir (hidrojen bağ alıcısı). Atomların van der Waals yarıçaplarının toplamından daha uzak moleküller arası bağ yapıyorsa, mavi noktalar pozitif elektrostatik yükü gösterir (hidrojen bağ vericisi). Hirshfeld yüzeyinde d_{norm} üzerine modellendirilmiş beyaz bölümler ise etkileşim mesafesinin van der Waals yarıçapına eşit olduğunu gösterir [42]. Parmak izi çizimi olarak adlandırılan d_i ve d_e kombinasyonlarının iki boyutlu (2D) grafikleri değişik şekillerdeki moleküller arası

etkileşimlerin tanımlanması ve sınıflandırılmasında çok kullanışlıdır. Kristal yapılarda, incelenen yapının parmak izi çizimi o bileşiğin karakteristik etkileşimini gösterdiği için benzersiz bir yöntem olarak karşımıza çıkar.

2.8. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizi

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) $V(r)$, sistemin moleküler yük dağılımı ile birim pozitif yük arasındaki etkileşim enerjisi olarak tanımlanır [43]. Moleküler davranışların reaktifliği, yapı aktifliği ve hidrojen bağları gibi kavramları tanımlamak için kullanılır. Bir molekül için moleküler elektrostatik potansiyel fonksiyonu, hem elektronik dağılımdan gelen hem de çekirdekten gelen katkıların toplamından oluşur ve,

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{(|\vec{R}_A - \vec{r}|)} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{(|\vec{r}' - \vec{r}|)} d\vec{r}' \quad (2.15)$$

denklemini ifade edilir. Burada R_A , çekirdek konumu, Z_A , R_A ' da konumlanan çekirdeğin yükü, r' integral değişkeni, $\rho(r')$ ise molekülün elektronik yoğunluk fonksiyonudur. Bir molekülün elektrostatik potansiyeli, moleküller arası etkileşimlerin ve kimyasal reaksiyonların belirlenmesinde önemli bir katkıya sahiptir [43]. Moleküler elektrostatik potansiyel analizinde değerler farklı renklerle ifade edilir. Kırmızı renk, elektronca zengin ve kısmen negatif yük, mavi renk, elektronca eksik ve kısmen pozitif yük, açık mavi renk çok az elektronu eksik bölge, sarı renk, elektronu zengin bölge; yeşil renk, nötr bölge şeklindedir. Elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölge sarı ve kırmızı, elektron yoğunluğunun az olduğu bölge mavi renk ile gösterilir [44].

2.9. Mulliken Yük Popülasyon Analizi

Mulliken yük dağılım analizi yöntemi, bir moleküldeki yük dağılımının hesaplanmasında yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir [45]. Bu yöntemin yaygın olarak kullanılmasının sebebi hesaplama açısından kolay olmasıdır. Bu yöntemle atomlar arası toplam yük, elektronegatiflik ve atom tipi gibi özellikler, $E_{\text{karma}}^{\text{XC}}$ göz önünde bulundurmada atomlar arasında eşit olarak paylaşılır. İlk orbitalin çakışma ihtimali olan yerlerde dalga fonksiyonlarının atomlara dağılımını yaparken

eşit olarak dağılımı sağlayan Mulliken yük dağılım analizi, elementlerin elektronegativitesini tam olarak gösteremediğinden bazı durumlarda bir orbitale negatif elektron görünümü verebilir ya da bir orbitalden ikiden daha fazla atom hesaplayabilir. Bu durum güçlü bir şekilde kullanılan temel sete göre değişir. Mulliken yük analizi yöntemi nicel tahminlerden daha çok nitel tahminler yapmak için kullanılır [46].

2.10. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi

Doğal bağ orbital (NBO) analizi, molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri göstermek amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Atomların yükleri, hibritleşmeleri, polarlaşmaları gibi çeşitli veriler NBO analizi sonucundan elde edilebilir [47].

İkinci derece Fock matrisi, NBO analizinde verici-alıcı etkileşimlerinin farklı şekillerini ve onların kararlı enerjilerini değerlendirmek için kullanılır. Her verici (i) ve alıcı (j) için, $i > j$ delokalizasyonla ilgili olan dengedeki E(2) enerjisi,

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

ile verilir. Burada, donör orbital doluluk oranı q_i , köşegen elemanları ϵ_i , ϵ_j , ve $F(i, j)$ köşegen dışı NBO Fock matris elemanıdır.

Lewis σ -tipi (donör) NBO'lar, idealize edilmiş bir Lewis yapı görüntüsünde biçimsel olarak boş olan Lewis-olmayan σ^* tipi (alıcı) NBO'lar tarafından tamamlanmaktadır. NBO' lara genel dönüşüm, düzgün Lewis yapısında boş olan yörüngelere yol açar. Sonuç olarak, doğal Lewis yapısının dolu NBO'ları moleküllerdeki kovalent etkilerini tanımlamak için uyarlanmıştır [47,48,49]. Kovalent olmayan delokalizasyon etkileri, dolu (verici) ve boş (alıcı) orbitaller arasındaki $\sigma \rightarrow \sigma^*$ etkileşimleriyle ilişkili olduğundan bu orbitaller verici-alıcı olarak veya "Lewis-baz, Lewis-asit" tipi olarak tanımlanabilir. Anti-bağlar kullanılmamış değerlik-kabuk kapasitesini ve kovalent bağ oluşumu ile biçimsel olarak doymamış olan atomik değer boşluğunun yayılma kısımlarını temsil eder.

2.11. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özelliklerin Analizi

Doğrusal olmayan optik (NLO) etkiler, çeşitli ortamlardaki elektromanyetik alanların etkileşimlerinden, gelen alanlardan faz, frekans, genlik veya diğer yayılma özelliklerinde değiştirilen yeni alanlar üretmek için ortaya çıkar. NLO, frekans kayması, optik modülasyon, optik anahtarlama, optik mantık ve optik telekomünikasyon, sinyal işleme ve optik ara bağlantıların anahtar işlevini sağlamadaki öneminden dolayı güncel araştırmanın ön saflarındadır. Bir elektrik alanında izole bir molekülün doğrusal olmayan optik cevabı, alan tarafından indüklenen μ_{top} dipol momentinin Taylor serisine geliştirilmesi ile verilir [50-52].

$$\mu_{\text{tot}} = \mu_0 + \alpha_{ij}E_i + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l + \dots \quad (2.17)$$

α' 'nın doğrusal polarizasyon olması durumunda, μ_0 kalıcı dipol moment ve β_{ijk} ilk hiperpolarize edilebilir tensör bileşenleridir. Dipol moment (μ), ortalama polarizabilite $\langle \alpha \rangle$ ve anizotropik polarizabilite $\langle \Delta \alpha \rangle$

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.18)$$

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad (2.19)$$

$$\langle \Delta \alpha \rangle = \left[\frac{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.20)$$

ile verilir. Burada, μ_x , μ_y ve μ_z dipol moment bileşenleri, α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} polarizabilite bileşenleridir.

Birinci derece hiperpolarizabilite 3x3x3 matrisiyle tanımlanabilen üçüncü sıra tensördür. 3D matrisin 27 bileşeni, Kleinman simetrisine bağlı olarak 10 bileşene düşebilir [50-52]. Bu matrisin 10 bileşeni sırasıyla β_{xxx} , β_{xxy} , β_{xyy} , β_{yyy} , β_{xxz} , β_{xyz} , β_{yyz} , β_{xzz} , β_{yzz} , β_{zzz} şeklinde elde edilir. Birinci-derece hiperpolarizabilitesi bileşenleri ile β_{top} ,

$$\beta_{\text{top}} = \sqrt{\beta_{\text{xxx}} + \beta_{\text{xyy}} + \beta_{\text{zzz}}^2 + \beta_{\text{yyy}} + \beta_{\text{yzz}} + \beta_{\text{yxx}}^2 + \beta_{\text{zzz}} + \beta_{\text{zxx}} + \beta_{\text{zyy}}^2} \quad (2.21)$$

eşitliği ile hesaplanır.

2.12. 5N2Ox 'in Teorik Hesaplama Yöntemleri

Bu tez kapsamında hesaplamalar Gaussian 09 Rev. moleküler modelleme programı [53] ve GaussView 5.0.9 moleküler görüntüleme programı [54] ile yapıldı.

İlk olarak 5N2Ox bileşiğinin hem monomer hemde dimer formda hesaplamalarını yapmak için kristal geometrik yapı parametreleri giriş verisi olarak alındı. Geometri optimizasyonu ve diğer hesaplamalar da Becke'nin [17] üç parametrelili hibrit fonksiyoneli ile Lee-Yang-Parr (LYP)' in korelasyon fonksiyoneli temel alan B3LYP metodu [55] 6-311++G(d,p) temel seti ile birlikte kullanıldı.

Kristalde bulunan moleküller arası etkileşimin incelenmesinde, Hirshfeld yüzey analizi, CrystalExplorer 17.5 programı [56] kullanılarak yapıldı.

Ayrıca monomer halde 5N2Ox'in molekülünün hem gaz hemde çözücü (benzen) içerisinde elektronik özellikleri, bu bileşiğin gaz fazındaki dimer formu ile karşılaştırılmalı olarak B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak incelendi.

Doğal bağ orbital analizi B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde Gaussian paket programının [46] içindeki NBO 3.1 paket programı ile gerçekleştirildi.

Ayrıca 5N2Ox molekülünün polarizabilite $\langle\alpha\rangle$ (esu ve a.u.), anizotropik polarizabilite $\langle\Delta\alpha\rangle$ (a.u.) ve birinci derece hiperpolarizabilite (esu ve a.u) değerleri B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile elde edildi.

Son olarak her iki formda da 5N2Ox'in titreşim spektrumları (kızılötesi ve Raman spektrumları) B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplandı. Hesaplanan harmonik frekansların deneysel değerlerle uyumunu sağlamak için hesaplanan değerlerin ölçeklendirilmesi gerekir. Bu çalışmada 1700 cm^{-1} ' in altındaki frekanslarda 0,983, 1700 cm^{-1} ' in üzerindeki frekanslarda ise 0,958 olarak iki farklı ölçeklendirme çarpanı kullanıldı.

2.13. Gaussian 09W Programı

Bu çalışmada ab-initio, yarı-deneysel ve moleküler mekanik yöntemlerini içeren çok sayıda temel set ve teori seçeneğine sahip Gaussian 09W paket programı kullanıldı [53].

Program kullanılırken, HF (Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi) ve B3LYP Becke tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi Lee-Yang-Parr korelasyon modeli gibi teori düzeyi belirlemek gerekmektedir. Bir sonraki adım ise temel setler belirlemektir.

Bu program ile atom ve moleküllerin geometrik optimizasyonları, enerjileri, titreşim frekansları, dipol momentleri, kuvvet sabitleri hesaplanabilir. Bu program ile potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, tepkime yönü ve geçiş halleri taranabilir molekül dalga fonksiyonunun kararlılığı ölçülebilir. Ayrıca, kızılötesi ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, molekül orbitalleri, çok kutuplu momentler, bağ ve tepkime enerjileri, atom yükleri, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron yoğunluğu ve elektrostatik potansiyel gibi birçok özellik hesaplanabilir.

2.14. GaussView 5.0 Moleküler Görüntüleme Programı

GaussView 5.0 programı [54], moleküllerin üç boyutlu tasarımını yaparak birçok özelliğinin görsel olarak tanımlanmasına, bu değerler üzerinde değişiklikler yapılabilmesine ve giriş değerleri oluşturarak hesaplamaların başlamasına imkan veren Gaussian paket programının bir grafik ara yüzüdür. Bu program ile molekülleri istediğimiz gibi hareket ettirebilir ve Gaussian programında hesaplanan sonuçlar grafiksel olarak incelenebilir [53].

2.15. Ölçeklendirme Faktörü

HyperChem, Gaussian gibi moleküler modelleme programları [53], Hartree-Fock (HF) ve diğer yöntemlerle yapılan frekans hesaplamalarında oluşan sistematik hataların ortadan kaldırılması için frekans değerlerinin düzeltilmesi için kullanılır. Elde edilen frekans değerleri, kullanılan yönteme özgü ölçeklendirme faktörleri ile çarpılarak frekans değerleri düzenlenir ve gerçeğe daha yakın sonuçlar elde edilir. Ölçeklendirme faktörlerinin doğru şekilde kullanılmasıyla, deneysel spektrumları

olmayan yeni moleküllerin titreşim frekans değerleri doğruya yakın biçimde hesaplanabilir (Tablo 2.1.).

Tablo 2.1. Bazı metod ve temel setler için verilen ölçeklendirme faktörleri

Yöntem	Frekans çarpanı	Sıfır nokta/ Termal enerji çarpanı
HF/3-21G	0,9085	0,9409
HF/6-31G(d)	0,8929	0,9135
BLYP/6-31G(d)	0,9940	1,0119
B3LYP/6-31G(d,p)	0,9613	0,9804
B3LYP/6-311G(d,p)	0,9682	-
B3LYP/6-311++G(d,p)	0,9982	-

3. MATERYAL VE METODLAR

Tek kristal yapısı elde edilen 5-nitro-2-oksindol (5N2Ox) molekülü deneysel olarak X-ışını kristal yapı analizi, FT-IR ve FT-Raman kullanılarak karakterize edildi. Teorik olarak yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile yapılan hesaplamalar incelendi. Bu amaçla da, bu bölümde kızılötesi spektroskopisi, Raman spektroskopisi ve bu spektroskopik yöntemler için, teorik hesaplamalarda kullanılan yöntemler hakkında bilgi verildi.

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

5N2Ox bileşiği, ABD patentli Sigma-Aldrich Chemicals firmasından satın alındı. Çözücüler bir A3 moleküler elek ile kurutuldu ve saklandı. Bütün deneyler açık hava ortamında gerçekleştirildi. 5-nitro-2-oksindol, deneyler için kullanılmadan önce mutlak etanolde yeniden kristallendirildi.

3.2. 5N2Ox' in Kristal Yapısının Elde Edilmesi

Bir miktar 5-nitro-2-oksindol (yaklaşık 100 mg), kısa bir reaksiyon tüpünde 70 °C'ye kadar ısıtılarak kuru asetonitril (~7 mL) içerisinde çözüldürüldü. Çözünmenin tamamlanmasından sonra, elde edilen berrak çözelti, yavaş buharlaştırma işlemi için bir NMR örnek tüpüne aktarıldı. Konu edilen ürün üç hafta boyunca ortam sıcaklığında yavaş bir şekilde buharlaşarak kristalin asetonitril içinde büyütülmesi sağlandı. Sonra P2O5 üzerinde vakum altında kurutulularak tek kristal X-ışını analizi için yeterince büyük açık pembe kübik kristaller olarak toplandı.

3.3. Kızılötesi Spektrometresi

Moleküler spektroskopik analiz yöntemi olan kızılötesi spektroskopisi, elektromanyetik spektrumun mikrodalga ve görünür bölge arasında kalan enerjinin moleküller tarafından soğurulmasının ölçümü ile gerçekleşen bir yöntemdir. Bu yöntemde incelenen moleküller kızılötesi bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalgaya maruz bırakılır ve soğurulan kızılötesi ışınım incelenir.

Molekölün kızılötesi ışınımı soğurabilmesi için, molekülün dipol momentinde değişim olması gerekir. Bunun sonucunda elektromanyetik dalga ve molekül arasında enerji alışverişı olur ve molekülün titreşim frekansı değişir. Bu yöntem kullanılarak iki türlü bilgi elde edilebilir. İlk olarak bilinmeyen bir molekülün bilinen bir molekül ile karşılaştırılıp aynı olup olmadığı incelenir. İkinci olarak da, güvenilirliği fazla olan soğurma bantlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığı veya yokluğu incelenir. Kızılötesi spektroskopisinde elde edilen temel ölçüm, ışığın dalga sayısına karşı ölçülen şiddetin bir çizimi olan kızılötesi spektrumudur. Bu kızılötesi spektrumu elde etmek için kullanılan cihaz, kızılötesi spektrometresidir (Şekil 3.1.). Kızılötesi spektrometresi ışık kaynağı, monokromatör ve dedektör olmak üzere üç ana kısımdan oluşur.

a)Işın kaynağı: Kızılötesi ışıması yayan ve elektrikle 1600-2000 K' ya kadar ısınan ve ısıtıldıklarında siyah cisim ışıması yapan katı maddelerden oluşmaktadır.

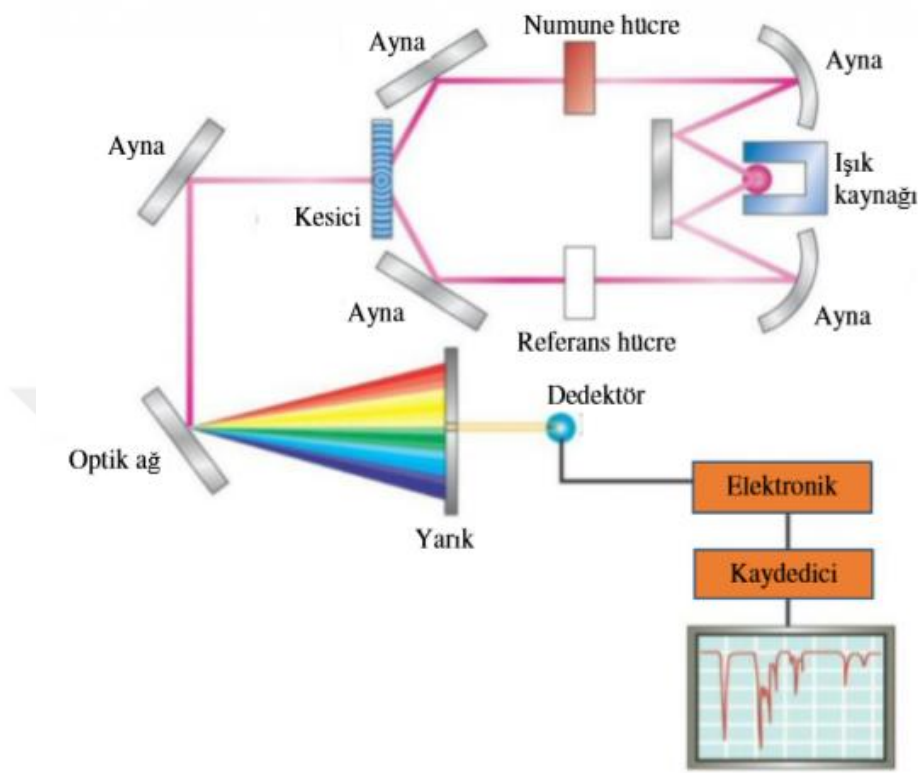
b)Monokromatörler: İstenilen dalga boyunda ve tek dalga boyu üretebilmek için kullanılır. Ayrıca yüksek sıcaklıktaki ışınların, ışın yoluna geçmesini önlemek ve istenilen dalga boyunda ışığın geçmesini sağlamak için kullanılır.

c)Dedektörler: Kızılötesi ışınlarının şiddetini ölçmek ve sinyal tespiti yapmak için kullanılır. Genellikle ısıya dayalı termal dedektörler ve yarı iletken kristallerden oluşan fotoiletken dedektörler kullanılmaktadır. En çok kullanılan termal dedektörler, termopçiftler, bolometreler ve Golay hücreleridir.

Kızılötesi spektrometresinin çalışma prensibi, kızılötesi ışın demetini numune içinden geçirerek, numuneden çıkan ışını referans hücreden çıkan ışın ile karşılaştırarak çalışır. Kaynaktan çıkan ışınlar ayna ile yansıtılarak iki eşit şiddette parçaya bölünür. Işınlardan biri örnek içermeyen referans hücreden geçer. Diğer ışın ise incelenecek örneğin bulunduğu hücreden geçer. Geçen her iki ışın monokromatöre gönderildikten sonra dalga boylarına ayrılan ışınların şiddetleri dedektör yardımıyla ölçülür ve kaydedilir.

Kullanılan analizöre göre kızılötesi spektrometresi, dispersif kızılötesi spektrometreler ve Fourier transform kızılötesi spektrometresi (FT-IR) olarak iki başlıkta incelenir.

Fourier transform kızılötesi spektrometresinin dispersif kızılötesi spektrometresinden farkı monokromatör kullanılmamasıdır.



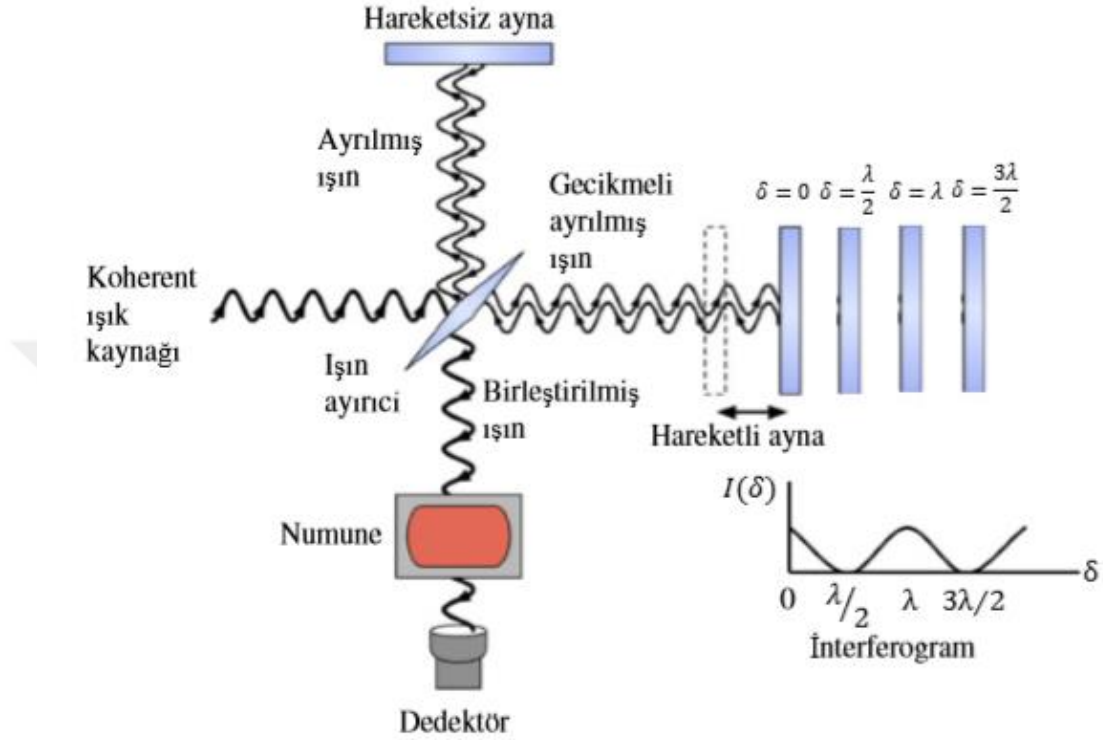
Şekil 3.1. Kızılötesi spektrometresinin şematik gösterimi

3.3.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR)

Bu yöntemde ışınma şiddeti, frekansın veya dalga boyunun değil, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Fourier transform infrared spektrometresinde (FT-IR) Michelson interferometresi kullanılmaktadır (Şekil 3.2.).

İki ya da daha fazla farklı periyottan oluşan sinüzoidal dalganın toplamından elde edilen desene Fourier sentez deseni veya Fourier toplamı denir. Bu işlemin tam tersi olarak, karmaşık şekilli bir dalganın farklı periyotlu ve genlikli sinüzoidal dalgalara ayrılması da mümkündür. Algılama matematiksel bir yöntem olup zaman uzayından frekans uzayına dönüşüm yapılabilir. FT-IR çalışma sistemi, girişen ışıktaki bir sinyali Fourier dönüşümüyle kızılötesi spektrumunu ölçmede kullanılır. IR radyasyon demeti interferometreye geldikten sonra, ışınma demeti bir girişim deseni (interferogram) oluşturur. Işıklar interferometreden çıktıktan sonra, örnekte bazı dalga boylarında

soğurmaya uğrayarak geçer. Sonuç olarak elektriksel sinyal olarak dedektöre gelen interferogram, analog-sayısal dönüştürücü ile sayısal bilgilere dönüşür. Fourier dönüştürücüsü tarafından sayısal bilgilerden numunenin IR spektrumu elde edilir.



Şekil 3.2. Michelson interferometresi

3.3.2. Kızılötesi spektroskopisinde numune hazırlama yöntemleri

Kızılötesi spektroskopisi ile katı, sıvı, gaz ve çözelti halinde numuneler incelenir. Bu incelemeler yapılırken örnek kabının penceresi olarak kullanılan ve kızılötesi bölgesinde geçirgen olan alkali halojen (KBr ve NaCl gibi) maddelerin nem çektiği bilinmeli ve kuru bir ortamda muhafaza edilip kullanılmalıdır.

a) Katı halde numune incelemesi: Katı örneklerin spektrumunu almak için üç farklı yöntem kullanılır. Bu yöntemler pasta yöntemi, NaCl disk üzerinde katı film oluşturma yöntemi ve en sık kullanılan KBr pelet haline getirme yöntemidir. Katı örnekler için en güvenilir spektrum alma yolu KBr peletidir. KBr peletini oluşturmak için 0,5-1 mg madde 100-200 mg KBr ile karıştırılır. Daha sonra elektrikli çalkalayıcıda toz haline getirilir ya da agat havanda dövülür. Elde edilen karışım paslanmaz çelikten bir alet içinde iki disk arasına yerleştirilerek, vakum pompası ile havası boşaltılır. Hidrolik

preste 4500 kg/cm^2 ' lik bir basınç altında yaklaşık 0.3 mm kalınlığında 13 mm çapında KBr peletler elde edilir.

b) Sıvı halde numune incelemesi: Sıvı örneklerin spektrumunu elde etmek için, bir tuz diski üzerine bir iki damla sıvı maddeyi damlatıp diğer bir disk üzerine kapatıp sıvı bir film oluşturarak, disk taşıyıcı içine konur ve cihazın örnek bölgesine yerleştirilir. Bu işlemi yaparken çözücü seçimine dikkat etmek gerekmektedir. Bu bölge için en uygun çözücüler, hidrojen içermeyen ve polar olmayan CCl_4 ve CS_2 gibi çözücülerdir. Bu iki çözücünün de geçirgenlikleri farklı olduğundan kızılötesi bölgedeki tüm spektral bilgileri elde etmek için, her iki çözücüde de elde edilmiş çözeltiler ile ölçüm yapılır.

c) Gaz halinde numune incelemesi: Gazların spektrumları veya düşük kaynama noktalı sıvıların spektrumlarını bulmak için bu yöntem kullanılır. Numunenin uygun pencereleri bulunan havası boşaltılmış silindirik bir hücre içine genleşmesi sağlanarak elde edilir.

d) Çözelti halinde numune incelemesi: Uygulamada az kullanılan bir yöntemdir. Bunun sebebi kızılötesi bölgelerinde geçirgen olan çözücülerini bulma zorluğunun olmasıdır.

3.3.3. Kızılötesi spektrumların kaydedilmesi

Katı 5N2Ox 'un kızılötesi (FT-IR) spektrumu, Ahi-Evran Üniversitesinde Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarında (AHİLAB) bulunan, $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında $4,0 \text{ cm}^{-1}$ çözünürlükte Agilent Cary 630 FT-IR spektrometresi ile KBr tekniği kullanılarak kaydedildi. Maruz kalma süresi 15 saniye olarak alındı ve tarama sayısı 32'dir.

3.4. Raman Spektrometresi

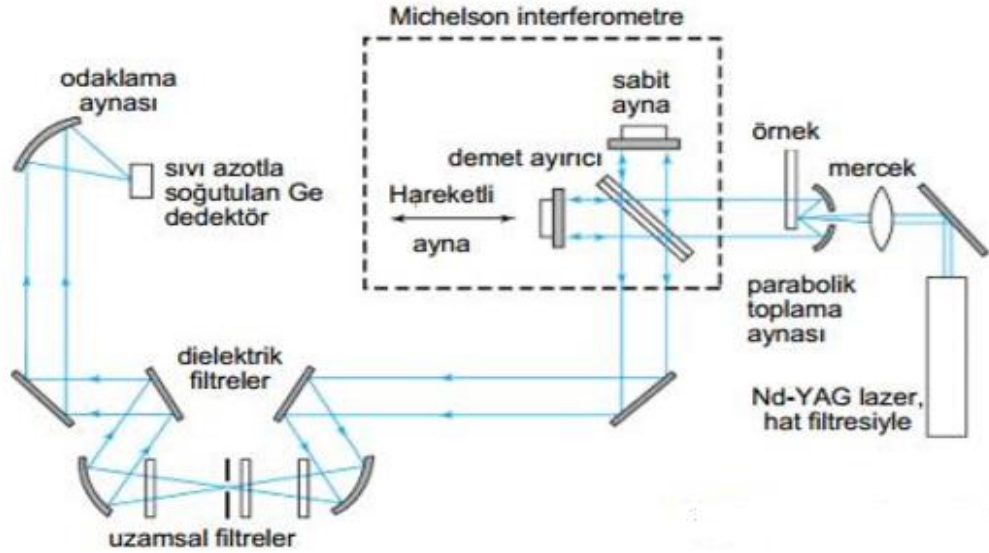
Raman spektrumları, bir numunenin yakın-infrared monokromatik ışıktan oluşan güçlü bir lazer kaynağından ışınlanmasıyla elde edilir. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık soğurulmuyorsa bir saçılma meydana gelir. Oluşan ışık saçılması sırasında, madde ile etkileşen ışığın enerjisi saçılan ışığın enerjisininin büyük bir kısmına eşit olur. Bu saçılmaya Rayleigh saçılması denir ve bu saçılma elastiktir. Elastik olmayan saçılma durumuna ise Raman saçılması

denir. Rayleigh saçılmasında, Raman saçılmasına göre daha şiddetli bir saçılma oluşur. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığinkine göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Raman spektroskopisinde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farka Raman kayması denir [57]. Raman spektroskopisi bu kaymalara dayanır.

Son zamanlarda kullanılan Raman spektrometrelerinde lazer kullanıldığından, bu yönteme Lazer Raman Spektroskopisi de denir. Bunun nedeni ise, makul bir sinyal/gürültü oranıyla ölçülebilir yeterlilikte bir şiddete sahip Raman saçılmasını oluşturmak için yüksek şiddetli ışın kaynağı gerekir. Raman saçılmasının şiddeti frekansın dördüncü kuvvetiyle orantılı olduğundan, spektrumun mavi ve yeşil bölgesinde yayılım yapan argon ve kripton iyon kaynakları diğer kaynaklara göre daha avantajlıdır. Örneğin 488 nm' deki argon çizgisi aynı giriş gücündeki helyum/neon kaynakları ile uyarılan Raman çizgilerinden neredeyse 3 kat daha şiddetli çizgiler verirler. Yakın infrared ışını yayınlayan Diyod lazeri ve Nd/YAG lazeri uyarıcı kaynaklar olarak giderek daha fazla kullanılmaktadır. Yakın infrared kaynakların daha kısa dalga boylu lazerlere göre iki önemli üstünlüğü vardır. Birincisi numunenin foton parçalanmasına yol açmaksızın çok daha yüksek güçlerde (~50W) çalıştırılabilmesidir. İkincisi çoğu molekülde yeterli sayıda floresans oluşturucu uyarılmış elektronik enerji hallerini doldurmaya yetecek kadar enerjili olmamalarıdır. Bunun sonucu olarak bu lazerle floresans çok daha düşük şiddetlidir veya hiç olamaz. 1064 nm deki Nd/YAG çizgisi floresansın giderilmesinde özellikle etkilidir. Diyod serili lazerin 782 ve 830 nm' lerdeki iki çizgisi de çoğu durumda floresansı önemli ölçüde düşürür.

Raman ve kızılötesi spektroskopisinin birbirini tamamlama özellikleri olmasına rağmen, birbirlerine göre avantajlı oldukları durumlar vardır. Örneğin, Raman spektroskopisinin sahip olduğu avantajların biri, basit spektrumlar, kombinasyon ve üst ton bantlarının bulunmaması nedeniyle kolayca gözlemlenebilir olmasıdır. Öte yandan, Raman spektroskopisinin en önemli dezavantajlarından biri, numunelerin floresans veriyor olmasıdır. Ayrıca, lazerden gelen monokromatik ışığın emilmesi katı numunelerin yakılmasına veya sıvı numunelerin ısıtılmasına neden olur ve katı numuneler genelde kristal değilse, iyi bir spektrum vermez.

Raman spektrometresi, ışın kaynağı, numune aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrometre olarak üç bileşenden oluşur (Şekil 3.3.).



Şekil 3.3. Raman spektrometresi

3.4.1. Raman spektrometresinde numune hazırlama yöntemleri

Raman spektrometresi için numune hazırlama, kızılötesi spektrometresine göre daha basittir. Çünkü kırılğan mercek veya optik bileşenler yerine cam kullanılabilir. Ayrıca lazer kaynağı numunenin küçük bir alanına kolayca odaklanabilir. Böylece çok ufak numuneler bile kolaylıkla incelenebilir.

a) Katı numunelerin incelenmesi: Katı maddelerin Raman spektrumları genellikle ufak bir oyuğu ince toz edilmiş numune ile doldurularak alınır. Polimerler genellikle herhangi bir ön işleme uğratılmadan doğrudan incelenebilir.

b) Sıvı numunelerin incelenmesi: Sıvı maddeler için kullanılan sistemde bir lazer kaynağından gelen çizgiyi geçiren dar band geçirimli bir girişim filtresi mevcuttur. Raman spektroskopisinin kızılötesi spektrometresine göre temel üstünlüğü su molekülün kızılötesi spektroskopisinde kızılötesi ışını soğurması Raman da ise zayıf bir saçıcı olmasıdır.

Bu sebepten dolayı sulu çözeltilerin Raman spektrometresinde ölçümü tercih edilir.

c) Gaz numunelerin incelenmesi: Seyreltik gaz numuneler için hücre bazen lazer kaynağının aynaları arasına yerleştirilir. Böylece şiddetlendirilmiş uyarım gücü meydana gelir. Gaz numunelerden Raman spektrumları oluşturmak için başka bir yol, ışın yolu uzatılmış gaz hücresidir. Silindirik cam bir tüpün iki ucuna aynalar yerleştirilerek tüp doldurulur. Lazer demeti aynalardan birine ufak bir pencereden geçirilir ve gaz numuneden defalarca geçmesi sağlanır.

3.4.2. Raman spektrumlarının kaydedilmesi

Katı 5N2Ox'un Fourier Transform Raman (FT-Raman) spektrumu, Ahi-Evran Üniversitesinde Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarında (AHİLAB) bulunan, InGaAs dedektörü ve 1-1.8 W ışımaya gücü olan 1064 nm uyarılma kaynaklı bir Nicolet NXR FT-Raman spektrometresi kullanılarak kaydedildi. FT-Raman spektrumu verileri, ortalama 1000 tarama üzerinde görüntü olarak, 8 cm^{-1} çözünürlükte 3500–0 cm^{-1} aralığında toplandı.

3.5. X-ışını Kırınım Spektroskopisi

Numuneye gönderilen monokromatik X-ışınları, belirli dalga boyuna sahiptir. X-ışınları kırınım spektroskopisi, numune atom düzlemlerinden kırınımı ile faz karakterizasyonu yapmaya yönelik bir yöntemdir. Malzeme karakterizasyon cihazları arasında en önemli cihazlardan biri olan X-ışını kırınımı (XRD) ile malzemede faz tayini, kristalinite, atom düzlemleri arasındaki mesafeyi etkileyen deformasyon, katı eriyik gibi durumlarını da karakterize etmek için kullanılır.

3.5.1. X-ışını kırınım verilerinin kaydedilmesi

5N2Ox molekülünün X-ışını kırınım incelemesi, Gebze Teknik Üniversitesi B-12 (X-ışınları kristalografisi) laboratuvarında yapıldı. X-ışını kristalografik analizi için yaklaşık boyutları 0,120x0,140x0,160 mm^3 olan sarı blok benzeri bir örnek kullanıldı. 5N2Ox için X-ışını yoğunluğu verileri, Bruker APEXII Quazar difraktometresinde 293 K sıcaklıkta, 50 kV ve 0,6 mA işletiminde X-ışını jeneratörü ile MoK_α dalga boyu radyasyonu 0,71073 Å kullanılarak toplandı. Toplam maruz kalma süresi 5,36 saattir. 5N2Ox hücre parametreleri, Bruker SAINT Yazılım paketi [58] ile geniş çerçeveli bir algoritma kullanılarak belirlendi. Veriler, çoklu tarama yöntemi (SADABS) [59]

kullanılarak soğurma etkileri için düzeltildi. Yapı, Bruker SHELXTLV6.14 yazılım paketi kullanılarak çözüldü ve incelendi.



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, tek kristali elde edilen 5-nitro-2-oksindol (5N2Ox) yapısı için X-ışını tek kristal yapı analizi sonuçları verildi. Daha sonra teorik olarak kristal yapı verileri ile 5N2Ox molekülünün monomer ve dimer haldeki yapıları, Hirshfeld yüzey analizi, elektronik özellikleri (hem gaz hem de çözücü içinde), Mulliken yük analizi, doğal bağ orbital analizi (NBO), doğrusal ve doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) metodu ile incelenmesi hakkında bilgi verildi. Ayrıca deneysel olarak 5N2Ox molekülünün FT-IR ve FT-Raman spektrumları, DFT metodu ile hesaplanan teorik değerleri ile birlikte elde edilen sonuçları verildi. Elde edilen sonuçlar literatürdeki benzer moleküllerin sonuçları ile karşılaştırdı.

4.1. 5-nitro-2-oksindol (5N2Ox) Molekülünün X-ışını Kırınımı (XRD) Tek Kristal Yapı Analizi ve DFT Metodu ile Elde Edilen Optimize Geometrisinin İncelenmesi

Kimyasal formülü $C_8H_6N_2O_3$ olan 5N2Ox'in yapısı, X-ışını tek kristal yapı analizi ile belirlendi. Bu molekül, monoklinik $P12_1/n1$ uzay grubunda $Z=4$ ile kristallenir. Hücre parametreleri, $a=6,1997(4)$ Å, $b=10,8692(7)$ Å, $c=11,6685(8)$ Å ve birim hücrenin hacmi ise $769,64(9)$ Å³ dür. Bu, $5,173^\circ < 2\theta < 52,63^\circ$ ile 20 $\sigma(I)$ 'nın üzerindeki 6116 yansımanın XYZ-cisimlerinin saflaştırılmasına dayanır.

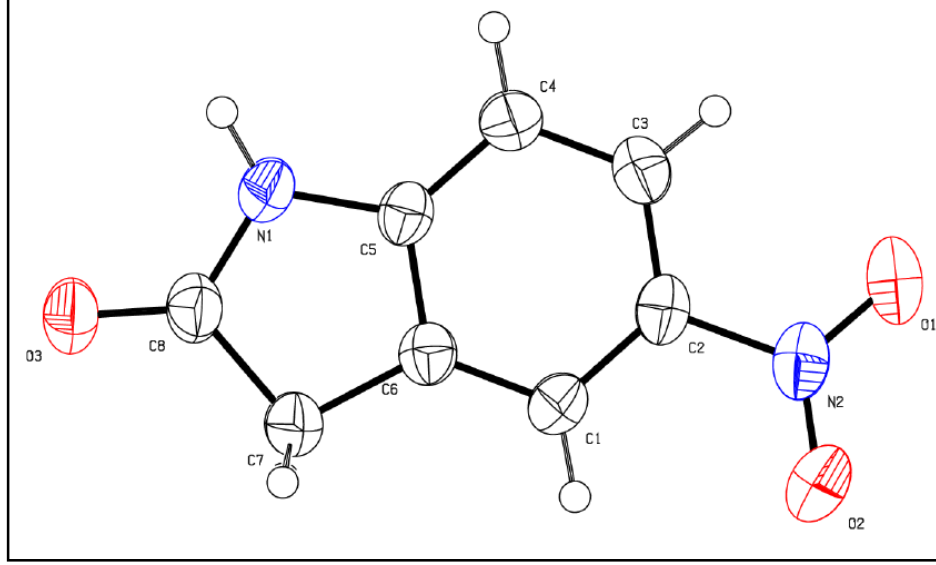
Elektron yoğunluğu sentezindeki en büyük pik, $0,152$ eÅ⁻³ ve en büyük derinlik, $0,036$ eÅ⁻³ lük bir RMS sapmasıyla $-0,152$ eÅ⁻³ olarak belirlendi. Hesaplanan yoğunluk $1,537$ g/cm³ ve $F(000)$, 368 e Å³ dür. Bu çalışmada incelenen yapının kristalografik verileri (yapı faktörleri hariç), Cambridge kristalografik veri merkezinde (CCDC)' depo sayısı 1823577 [60] ve kod adı: DEXJAU olarak rapor edildi. 5-nitro-2-oksindol için toplanan verilerin işlem detayları, kristalografik verileri ve parametreleri Tablo 4.1' de verildi.

Tablo 4.1. C₈H₆N₂O₃ bileşiğinin kristal verileri ve yapı tanımlaması.

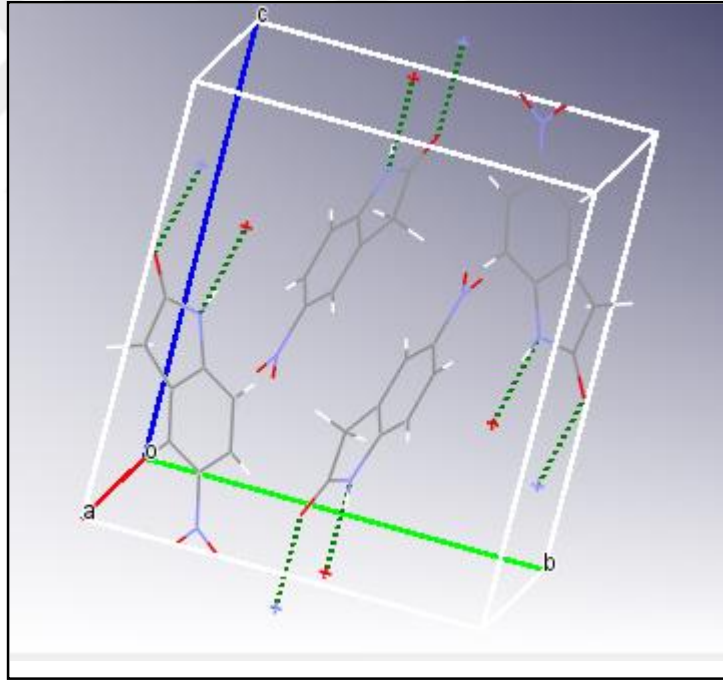
Kimyasal formül	C ₈ H ₆ N ₂ O ₃
Molekül ağırlığı (g/mol)	178,15
Sıcaklık (K)	296(2)
Dalgaboyu (Å)	0,71073
Kristal yapısı	Monoklinik
Kristal sistemi uzay grubu	P12 ₁ /n1
a (Å)	6,1997(4)
b (Å)	10,8692(7)
c (Å)	11,6685(8)
α (°)	90
β (°)	94,865(7)
γ (°)	90
Hacim (Å ³)	769,64(9)
Molekül sayısı (Z)	4
Hesaplanan yoğunluk (g.cm ⁻³)	1,537
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0,121
F(000)	368
Kristal boyutu (mm ³)	0,120 x 0,140 x 0,160
Veri toplama için θ aralıkları (°)	2,59 to 25,02
h, k, l veri aralıkları	-7 ≤ h ≤ 7 -12 ≤ k ≤ 12 -13 ≤ l ≤ 13
Ölçülen yansıma sayısı	10549
Bağımsız yansıma sayısı	1348 [R(int) = 0,0216]
Veri/sınırlamalar/parametreler	1348 / 1 / 121
Soğurma düzeltme	Çoklu-görüntüleme
Maks. ve min. geçiş	0,9860 ve 0,9810
İşleme metodu	F ² den tam-matris en küçük-kareler
Son R işaretler [1220 veri; I > 2σ(I)]	R1 = 0,0340, wR2 = 0,0924
R değerleri (bütün değerler)	R1 = 0,0378, wR2 = 0,0952
F2'ye uygunluk	1,111
En büyük fark pik ve derinlik (eÅ ⁻³)	0,152 ve -0,152
CCDC depo sayısı	1823577

Atomları numaralandırılmış 5N2Ox bileşiğinin, %50 olasılıkla termal yer değiştirme elipsoidleri çizilmiş ORTEP diyagramı Şekil 4.1' de gösterilmektedir [61,62].

5N2Ox'in X-ışını kristal yapısında, iki moleküller arası hidrojen bağı vardır. Moleküller arası hidrojen bağlarında C₇-H_{7A}...O₃ ve N₁-H_{1N}...O₃ proton vericisi olarak davranırken, C₈=O₃ bağı her iki bağ için proton alıcısı olarak davranır. MERCURY programı kullanılarak çizilmiş kristal paket şeması Şekil 4.2' de gösterilmektedir [62].



Şekil 4.1. 5N2Ox' in atom numaralandırılması yapılarak %50 olasılıklı termal yerdeğiştirme elipsoidleri ile çizilmiş ORTEP görünümü.



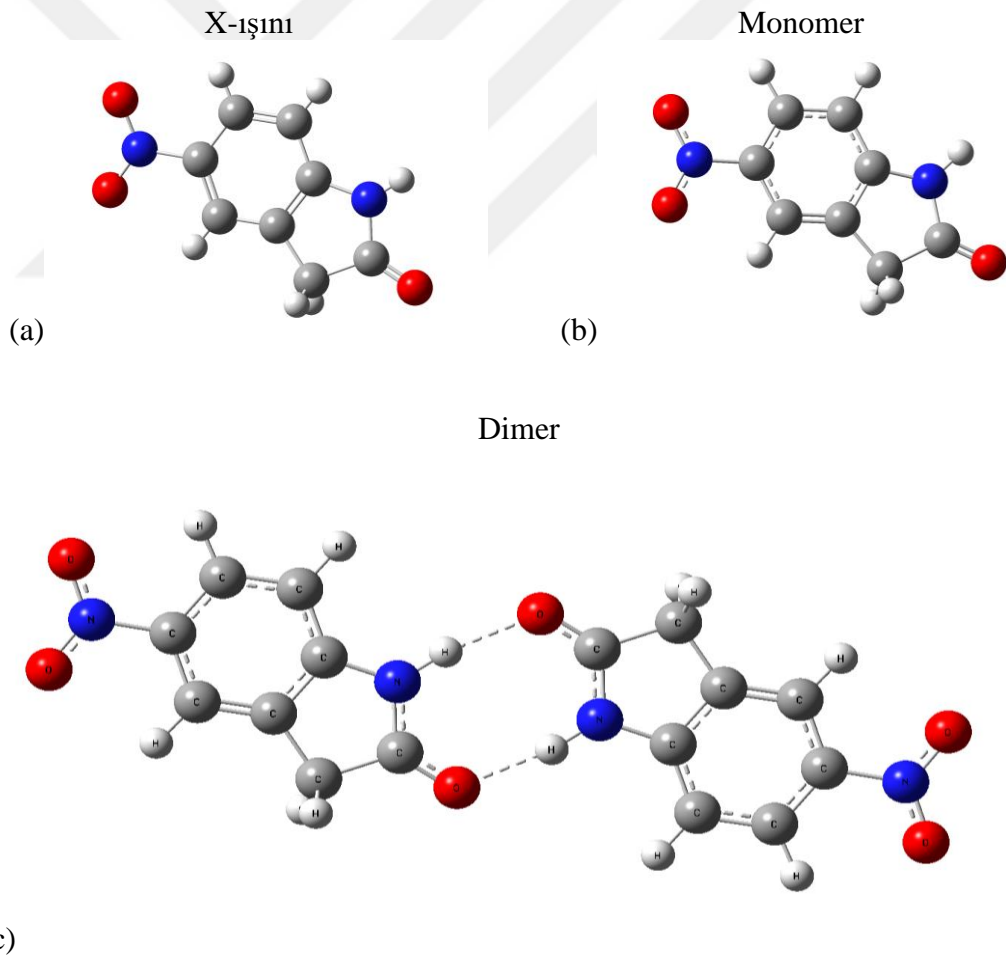
Şekil 4.2. 5N2Ox'in hidrojen bağlarını gösteren kristal paket bölümü (a kristal eksenini boyunca)

Verici-alıcı mesafeleri ve açıları $C_7-H_{7A} \cdots O_3$ için $3,354(2)$ Å ve $143,3^\circ$ ve $N_1-H_{1N} \cdots O_3$ için sırasıyla $2,8574(17)$ Å ve $168,3(19)^\circ$ dur. Hidrojen bağlarının detayları Tablo 4.2' de verildi. 5-nitro-2-oksindol'ün (5N2Ox) monomer halde optimize yapısı, 6-311++G(d, p) temel seti ile DFT/B3LYP seviyesinde belirlendi.

Table 4.2. 5N2Ox bileşiği için hidrojen bağı mesafeleri (Å) ve açları (°)

	Verici -H (Å)	Alıcı-H (Å)	Verici -Alıcı (Å)	Açı (°)
C ₇ -H _{7A} ...O ₃	0,97	2,53	3,354(2)	143,3
N ₁ -H _{1N} ...O ₃	0,883(15)	1,987(16)	2,8574(17)	168,3(19)

5N2Ox bileşiğinin FT-IR spektrumunda ortaya çıkan kırmızı kayma, oksindollere ve isatinlere çok benzeyen N-H...O=C grupları arasındaki hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. İki 5N2Ox bileşiğinin hidrojen bağları ile etkileşimi sonucu oluşan dimer formunun da minimum enerjili yapısını incelemek için aynı metod kullanıldı. 5N2Ox'nin X-ışını kristal yapısı, B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak elde edilen monomer ve dimer halde minimum enerjili yapıları Şekil 4.3.'te gösterildi.



Şekil 4.3. 5N2Ox için (a) X-ışını kristal yapısı ve B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesi kullanılarak elde edilen optimize edilmiş (b) monomer ve (c) dimer formları

Çalışılan bileşiğin X-ışını kırınımı yapı parametreleri ve DFT hesaplaması ile belirlenen bazı geometrik parametrelerle [bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açıları (°)] birlikte Tablo 4.3.' de verildi.

Tablo 4.3.' den görüldüğü gibi, 5-nitro-2-oksindol'ün monomer ve dimer haldeki geometrik parametrelerindeki hafif sapma, dimer formunun iki monomer formun moleküller arası etkileşimi (hidrojen bağı) ile oluşmasından kaynaklanır. Ayrıca bu çalışmadaki hesaplamalar gaz fazda yapıldığından ve deneysel ölçümler katı fazda şekillendiğinden optimize edilen değerlerin çoğu deneysel değerlerden büyüktür.

İsatinin kristal yapısında C-O bağ uzunlukları sırasıyla 1,205 ve 1,190 Å, C-N bağ uzunlukları sırasıyla 1,379 ve 1,345 Å' dur. C=O için genellikle kabul edilen değer 1,21 Å' dur. 5N2Ox bileşiğinin deneysel yapısında bu değer 1,220(18) Å' dur, monomer formda hesaplanan değeri 1,220 Å ve dimer formda ise 1,223 Å' dur. Ayrıca X-ışını kristal yapısında C₂-N₂, C₈-N₁, C₅-N₁ ve C₈-O₃' ün bağ uzunlukları sırasıyla 1,455(19), 1,362(2), 1,391(19) ve 1,220(18) Å' dur. 5N2Ox için hesaplanan bu değerler sırasıyla monomer formunda 1,470, 1,362, 1,390 ve 1,220 Å ve dimer formunda sırasıyla 1,471, 1,372, 1,393 ve 1,223 Å' dur.

5N2Ox' te, NO₂ grubu güçlü elektron çeken bir doğaya sahiptir. Elektronik yük bu bölgede yoğunlaştığı için rezonans yapısının katkısını arttırması beklenir ve bundan dolayı da N-O bağ uzunluğu kısalmır. O₂-N₂ ve O₁-N₂' nin deneysel bağ uzunlukları sırasıyla 1,223 ve 1,227(2) Å' dur. Bağ uzunluklarının teorik değerleri monomer formunda 1,228 ve 1,227 Å ve dimer formunda 1,227 ve 1,226 Å olarak bulunur.

Her iki 5N2Ox formunda hesaplanan C-C bağ mesafeleri 1,534-1,530 Å aralığında kristal yapısında ise 1,370(2)-1,505(2) Å aralığındadır. İsatın, 2-oksindol ve bunların türevlerinde bulunan bu bağlarla benzer uzunluktadır [5,7,8,9,10,11,12]. 5N2Ox' in indol halkasındaki C₇-C₈ bağ uzunluğu [1,505(2) Å], C₈' e bağlı oksijen atomundan dolayı C₆-C₇ bağ uzunluğundan [1,492(2) Å] daha uzundur.

Deneysel olarak gözlenen bağ uzunlukları arasındaki bu eğilim, hesaplama sonucunda elde edilen bağ uzunluklarında da mevcuttur.

Tablo 4.3. 5-nitro-2-oksindol (5N2Ox) molekülünün deneysel ve teorik B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak elde edilen geometrik parametreleri [bağ uzunluğu (Å), bağ açısı (o) ve dihedral açısı(o)].

Bağ Uzunluğu(Å)	Deneysel			B3LYP/ 6-311++G(d,p)			Bağ Açısı(°)	Deneysel			B3LYP/ 6-311++G(d,p)		
	X-ışını	Monomer	Dimer	X-ışını	Monomer	Dimer		X-ışını	Monomer	Dimer			
O ₂ -N ₂	1,223	1,228	1,227	C ₆ -C ₁ -C ₂	117,375(14)	117,900	117,692	C ₆ -C ₁ -C ₂ -C ₃	-0,265(2)	-0,004	0,006		
O ₁ -N ₂	1,227(2)	1,227	1,226	C ₃ -C ₂ -N ₂	119,039(14)	118,912	118,898	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	1,301(2)	-0,002	0,005		
C ₂ -N ₂	1,455(19)	1,470	1,471	C ₄ -C ₃ -C ₂	119,550(14)	119,859	119,909	C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	-0,940(2)	0,008	-0,013		
C ₂ -C ₁	1,385(2)	1,400	1,400	C ₄ -C ₅ -N ₁	128,830(14)	128,798	128,395	C ₆ -C ₁ -C ₂ -N ₂	-179,768(12)	179,994	-179,995		
C ₁ -C ₆	1,370(2)	1,379	1,379	N ₁ -C ₅ -C ₆	108,740(13)	109,195	109,508	N ₂ -C ₂ -C ₃ -C ₄	-179,201(13)	180,000	-179,994		
C ₆ -C ₅	1,394(2)	1,409	1,408	O ₁ -N ₂ -O ₂	122,993(14)	124,412	124,434	C ₃ -C ₄ -C ₅ -N ₁	-179,854(14)	-179,999	-179,999		
C ₅ -C ₄	1,384(2)	1,391	1,391	O ₁ -N ₂ -C ₂	118,672(14)	117,921	117,910	C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆	-0,384(2)	-0,008	0,0116		
C ₄ -C ₃	1,380(2)	1,392	1,392	C ₅ -N ₁ -H _{1N}	129,531(13)	125,571	126,189	C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₁	1,427(2)	0,002	-0,001		
C ₃ -C ₂	1,383(2)	1,392	1,393	O ₂ -N ₂ -C ₂	118,333(14)	117,666	117,655	C ₅ -C ₆ -C ₁ -C ₂	-1,067(2)	0,003	-0,008		
C ₆ -C ₇	1,492(2)	1,492	1,506	C ₃ -C ₄ -C ₅	117,632(14)	117,935	117,779	C ₄ -C ₅ -N ₁ -C ₈	178,730(15)	-179,923	179,968		
C ₇ -C ₈	1,505(2)	1,534	1,530	C ₄ -C ₅ -C ₆	122,429(13)	122,005	122,095	C ₅ -N ₁ -C ₈ -O ₃	-179,809(15)	179,883	-179,965		
C ₈ -N ₁	1,362(2)	1,362	1,372	C ₅ -C ₆ -C ₁	119,919(13)	119,964	120,092	C ₅ -N ₁ -C ₈ -C ₇	0,432(18)	-0,128	0,057		
C ₅ -N ₁	1,391(19)	1,390	1,393	C ₁ -C ₂ -N ₂	117,888(14)	118,751	118,670	C ₈ -C ₇ -C ₆ -N ₁	0,070(17)	0,118	-0,049		
C ₈ -O ₃	1,220(18)	1,220	1,223	C ₆ -C ₇ -C ₈	103,033(12)	103,621	103,052	O ₃ -C ₈ -C ₇ -C ₆	-179,681(16)	-179,894	179,973		
C ₇ -H _{7A}	0,970	1,093	1,094	C ₇ -C ₈ -O ₃	127,062(15)	128,479	126,960	C ₈ -C ₇ -C ₆ -C ₁	179,259(15)	179,933	-179,976		
C ₇ -H _{7B}	0,970	1,093	1,094	C ₇ -C ₈ -N ₁	107,835(12)	106,170	107,482	C ₈ -C ₇ -C ₆ -C ₅	-0,540(16)	-0,0714	0,026		
N ₁ -H _{1N}	0,881	1,028	1,029	C ₈ -N ₁ -C ₅	111,805(13)	112,639	111,943	C ₇ -C ₆ -C ₅ -N ₁	0,817(17)	-0,001	0,006		
O ₂ '-N ₂ '	-	-	1,227	O ₃ -C ₈ -N ₁	125,101(15)	125,350	125,555	C ₆ -C ₅ -N ₁ -C ₈	-0,799(18)	0,083	-0,041		
O ₁ '-N ₂ '	-	-	1,226	C ₁ -C ₆ -C ₇	131,502(14)	131,662	131,895	C ₇ -C ₆ -C ₅ -C ₄	179,153(14)	-179,994	179,997		
N ₂ '-C ₂ '	-	-	1,471	C ₈ -C ₇ -H _{7A}	111,139	109,223	109,417	C ₄ -C ₅ -N ₁ -C ₈	-178,747(14)	-179,994	179,968		
C ₂ '-C ₁ '	-	-	1,400	C ₈ -C ₇ -H _{7B}	111,145	109,269	109,424	N ₁ -C ₅ -C ₆ -C ₁	-179,009(13)	179,995	-179,993		
C ₁ '-C ₆ '	-	-	1,379	C ₈ -N ₁ -H _{1N}	118,614(13)	121,787	121,866	C ₁ -C ₂ -N ₂ -O ₂	-8,628(2)	0,103	-0,160		
C ₆ '-C ₅ '	-	-	1,408	C ₃ -C ₂ -C ₁	123,071(13)	122,335	122,431	C ₁ -C ₂ -N ₂ -O ₁	171,608(13)	-179,897	179,838		
C ₅ '-C ₄ '	-	-	1,391	C ₄ -C ₃ -H ₃	120,219	121,029	121,032	C ₃ -C ₂ -N ₂ -O ₂	171,850(14)	-179,899	179,839		
C ₄ '-C ₃ '	-	-	1,392	C ₅ -C ₄ -H ₄	121,193	121,540	121,389	C ₃ -C ₂ -N ₂ -O ₁	-7,915(2)	0,101	-0,163		
C ₃ '-C ₂ '	-	-	1,393	C ₅ -C ₆ -C ₇	108,579(13)	108,372	108,012	-	-	-	-		
C ₆ '-C ₇ '	-	-	1,506	C ₆ -C ₇ -H _{7A}	111,165	113,648	113,806	-	-	-	-		
C ₇ '-C ₈ '	-	-	1,530	C ₆ -C ₇ -H _{7B}	111,178	113,700	113,821	-	-	-	-		
C ₈ '-N ₁ '	-	-	1,372	H _{7A} - C ₇ -H _{7B}	109,100	107,250	107,193	-	-	-	-		
C ₈ '-N ₁ '	-	-	1,372	O ₂ -N ₂ -C ₂	118,333(14)	117,666	117,655	-	-	-	-		
C ₅ '-N ₁ '	-	-	1,393	-	-	-	-	-	-	-	-		
C ₈ '-O ₃ '	-	-	1,223	-	-	-	-	-	-	-	-		
C ₇ '-H _{7A} '	-	-	1,094	-	-	-	-	-	-	-	-		

5N2Ox için farklı bağ açılarının deneysel ve teorik değerlerinin birbiriyle korelasyonu incelendi. C₃-C₂-N₂, C₄-C₅-N₁, N₁-C₅-C₆, O₁-N₂-O₂, O₁-N₂-C₂, O₂-N₂-C₂, C₁-C₂-N₂, C₇-C₈-O₃, C₇-C₈-N₁, C₈-N₁-C₅ ve O₃-C₈-N₁ gibi bağ açılarının deneysel değerleri sırasıyla 119,039(14), 128,830(14), 108,740(13), 122,993(14), 118,672(14), 118,333(14), 117,888(14), 127,062(15), 107,835(12), 111,805(13) ve 125,10° dur. B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak elde edilen hesaplanan değerler ise monomer formda 118,912, 128,798, 109,195, 124,412, 117,921, 117,666, 118,751, 128,479, 106,170° ve dimer formda ise 118,898, 119,058, 120,832, 128,396, 109,509, 117,911, 122,096, 118,671, 103,053, 126,961, 107,483° dir.

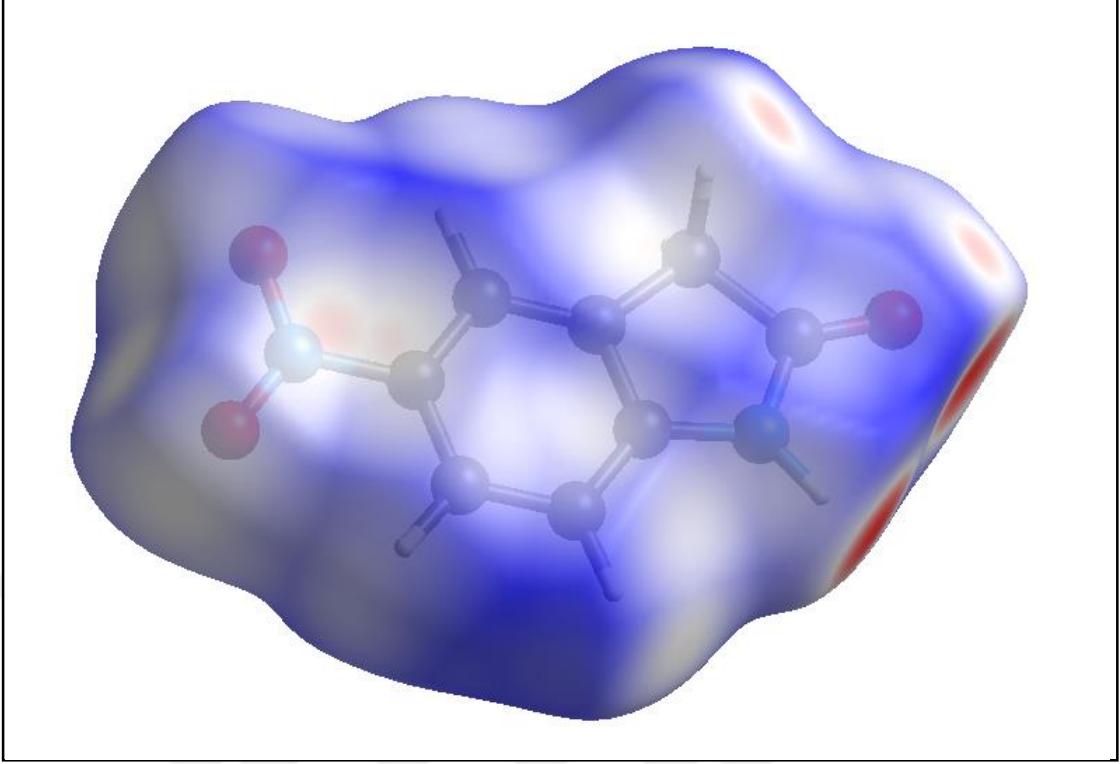
5N2Ox bileşiğinin, N₁-C₅-C₆-C₁ [-179,009(13°)], C₇-C₆-C₅-C₄ [179,153(14)°] ve C₆-C₁-C₂-N₂ [-179,768(12)°] dihedral açılarından görüldüğü gibi beşli, altılı halkalar ve nitro grubu arası hemen hemen düzlemseldir. Bu sonuçlar Tablo 4.3' de verilen N₁-C₅-C₆-C₁ [monomer için 179,995° ve dimer için -179,993°], C₇-C₆-C₅-C₄ [monomer için -179,994° ve dimer için 179,997°] ve C₆-C₁-C₂-N₂ [monomer için 179,994° ve dimer için -179,995°] için hesaplanan değerlerle uyumludur.

4.2. Hirshfeld Yüzey Analizi

Bu çalışmada 5N2Ox kristalinde bulunan moleküller arası etkileşimleri incelemek için, Hirshfeld (HS) yüzey analizi, CrystalExplorer 17.5 programı [56] kullanılarak yapıldı. Bu program kullanılarak elde edilen -0,5753 Å ile 1,1347 Å' luk bir normalize temas mesafesi (d_{norm}) aralığı boyunca eşlenen 3D Hirshfeld yüzeyi Şekil 4.4' te görülmektedir [38].

Şekil 4.4.' te verilen d_{norm} üzerine çizilen HS' deki beyaz bölgeler, van der Waals yarıçapının toplamına eşit mesafeli etkileşimleri belirtir. Mavi bölgeler pozitif elektrostatik potansiyeli (hidrojen-bağ vericileri) gösterirken, kırmızı bölgeler negatif elektrostatik potansiyeli (hidrojen-bağ alıcıları) gösterir.

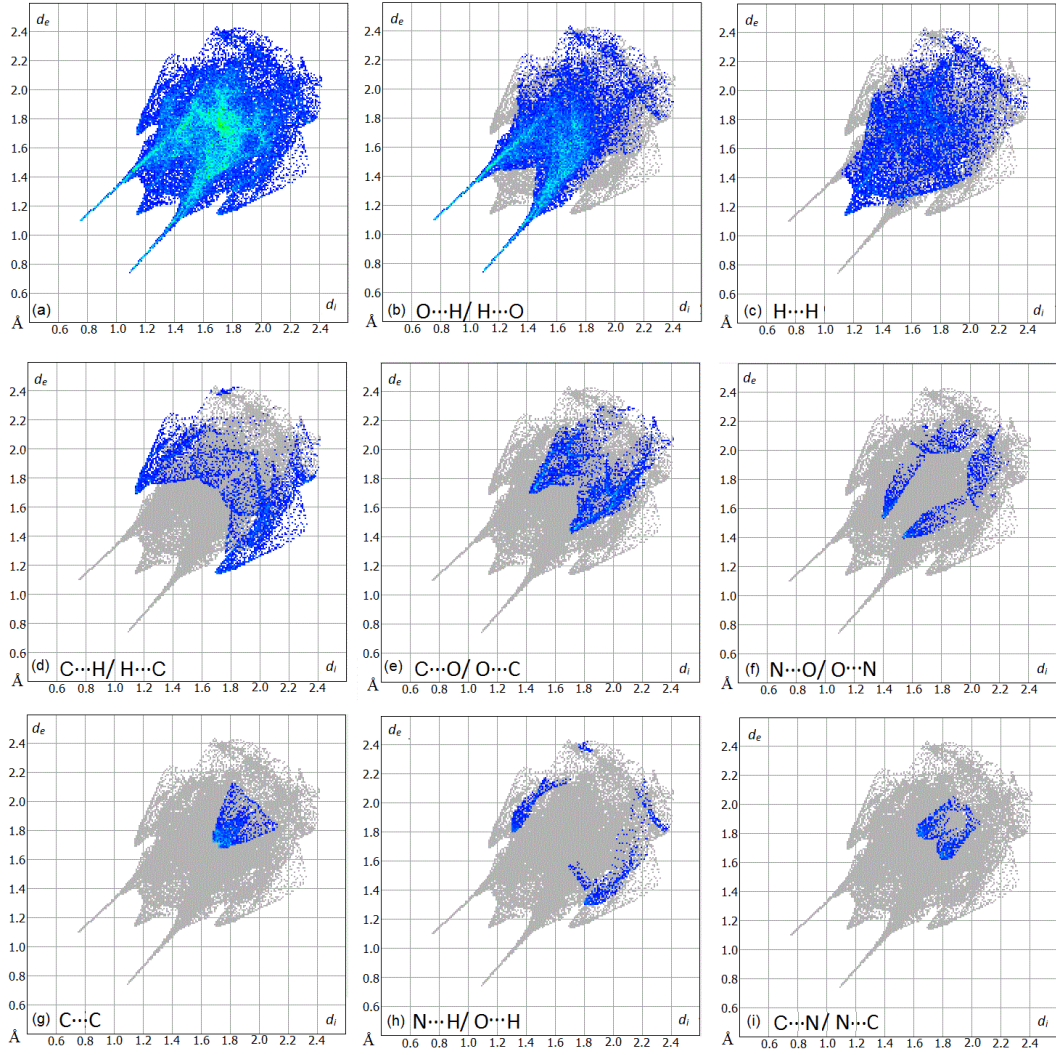
5N2Ox kristalinin parmak izi grafikleri ise, farklı moleküller arası etkileşimlerin tanımlanması ve karşılaştırılması için kullanıldı. İncelenen kristal yapının, iki boyutlu parmak izi grafikleri O··H / H··O, H··H, O··C / C··H, C··H / H··C, O··O, O··N / N··O, H··N / N··H, C··C moleküller arası etkileşimler için Hirshfeld yüzeyine katkılarıyla birlikte Şekil 4.4.' de gösterildi.



Şekil 4.4. Üç boyutlu Hirshfeld yüzeyinin d_{norm} üzerine $-0,5753 \text{ \AA}$ ile $1,1347 \text{ \AA}$ aralığında çizilen görünümü.

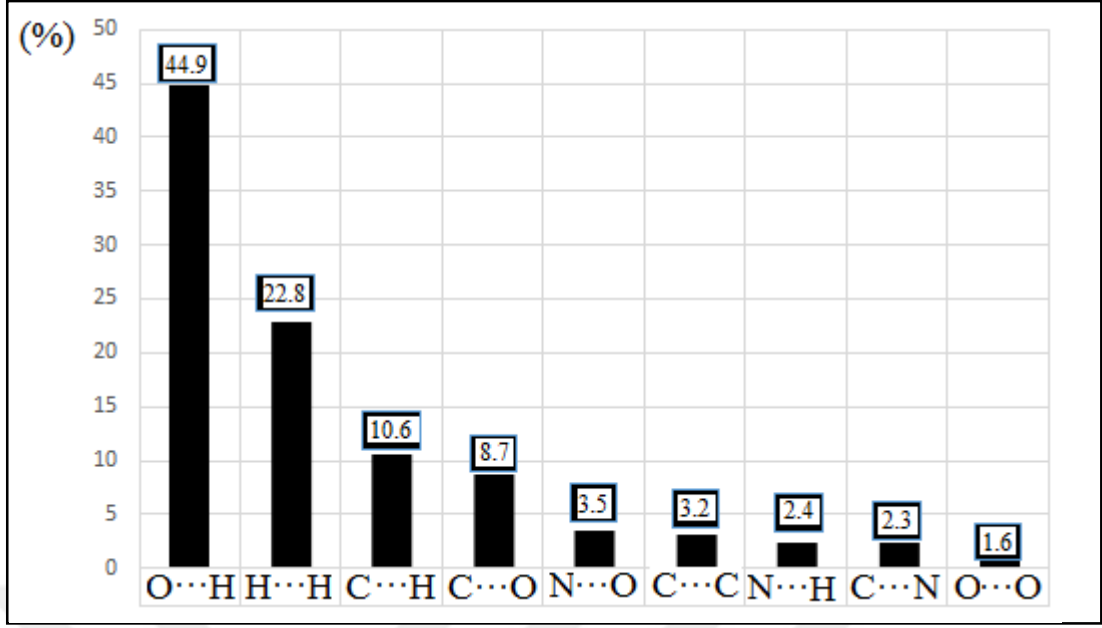
Şekil 4.5.' de verilen iki boyutlu parmak izi grafikleri incelendiğinde, en yüksek katkı % 44,9 ile $\text{O}\cdots\text{H}$ moleküller arası etkileşim için gözlemlendi. Hirshfeld yüzeyi ile yüzey dışındaki en yakın çekirdek arasındaki uzaklık (d_e), yüzeyin içindeki en yakın çekirdek ile arasındaki uzaklık (d_i) hesaplanır [39,40].

Bu etkileşim için Hirshfeld yüzeyine yönelik $d_e+d_i \approx 1,86 \text{ \AA}$ hidrojen bağ etkileşimi, keskin sivri uçlu çift olarak kendini gösterir (Şekil. 4b). İkinci önemli etkileşim, kristal pakette $d_e = d_i \approx 1,18 \text{ \AA}$ olarak verilen, %22,8 katkısı ile hidrojen-hidrojen ($\text{H}\cdots\text{H}$) moleküller arası etkileşimdir. Bu etkileşim yüksek olmasının nedeni, molekülde hidrojen atomlarının diğer atomlara göre çok fazla olmasından kaynaklanır ve yüksek yoğunluğa sahip hidrojenlerin her tarafta saçılma noktasının yansımalarıyla belirir (Şekil 4c).



Şekil 4.5. 5N2Ox bileşiği için tüm 2D parmak izi grafikleri a) tüm etkileşimler, b) O...H/ H...O c) H...H, d) C...H/ H...C, e) C...O/ O...C, f) O...N/ N...O, g) C...C, h) N...H/ N...H i) C...N/ N...C etkileşimleri.

Parmak izi grafikleri incelendiğinde, zayıf C...H / H...C etkileşimlerinin katkısı, toplam yüzeyin sadece % 10,6' sını oluşturduğu görülür (Şekil 4d). Bir başka zayıf C...O/ O...C etkileşimleri, yüzeyin sadece % 8,7' sini verir (Şekil 4e). Bununla birlikte, N...O, H...N, C...N, O...O etkileşimleri, sırasıyla % 3,5, % 2,4, % 2,3, % 1,6 katkılara sahiptir (Şekil 4.5). Ayrıca, HS' ye ayrı ayrı tüm moleküller arası etkileşimlerin katkıları Şekil 4.6.' da görülmektedir.

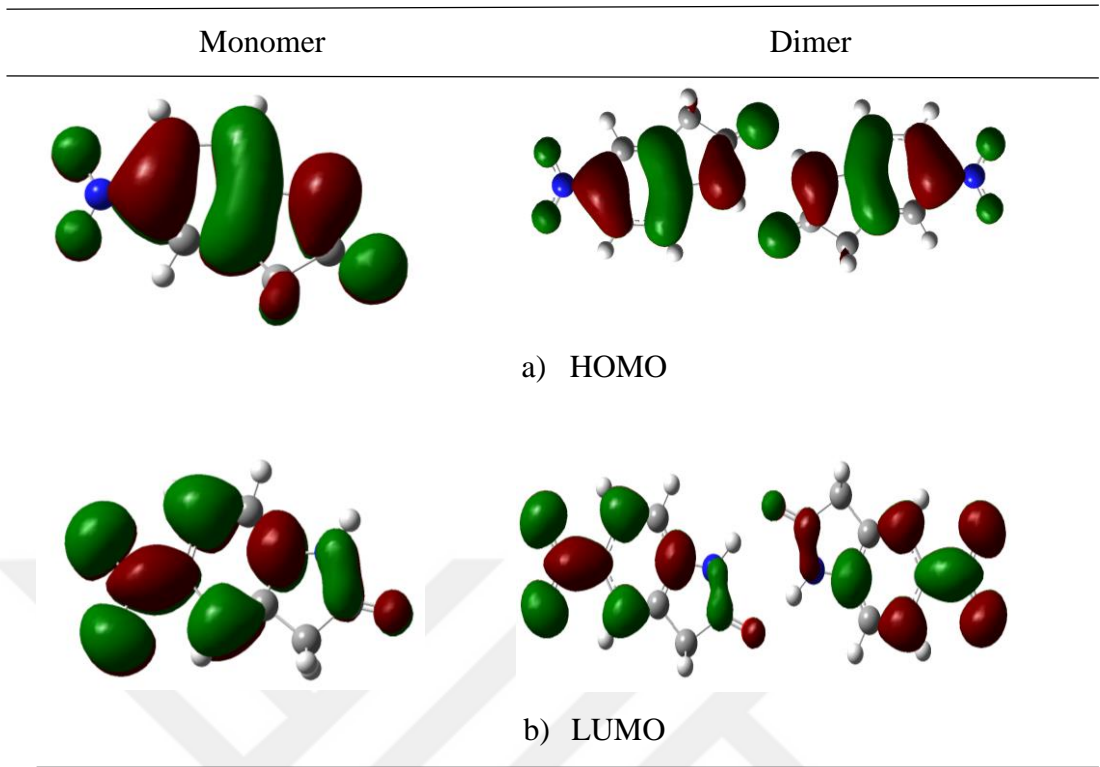


Şekil 4.6. 5N2Ox'in toplam yüzey alanına moleküller arası etkileşimlerin tek tek yüzde katkıları.

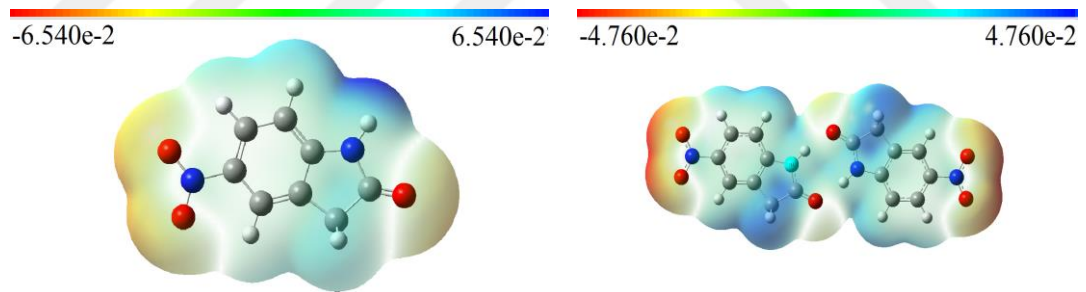
4.3. 5N2Ox için Frontier Moleküler Orbitaller (En Yüksek Dolu Moleküler Orbital-HOMO ve En Düşük Boş Moleküler Orbital-LUMO) ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizleri

Monomer ve dimer formda 5N2Ox molekülü için B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile elde edilen moleküllerdeki elektronların en dış sınırlarında yer aldığı sınır moleküler orbitaller (Frontier moleküler orbitaller- FMO) olan en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) diagramları, Şekil 4.7.' de verildi. Pozitif ve negatif faz sırasıyla, kırmızı ve yeşil renkle temsil edilir. Şekil 4.7.' den görüldüğü gibi HOMO ve LUMO, büyük ölçüde tüm moleküler yapı üzerinde delokalize olur. Ayrıca bileşiğin hem monomer hemde dimer formlarının HOMO ve LUMO' larında herhangi bir değişiklik gözlenmedi.

5N2Ox molekülünün hem monomer hem de dimer formda moleküler davranışının reaktifliğini (elektrofilik ve nükleofilik davranışını), açıklayabilmek için MEP yüzeyi B3LYP/6-311G++(d,p) optimize geometrileri kullanılarak incelendi. Şekil 4.8' de molekülün her iki formundada MEP yüzeyleri görülmektedir.



Şekil 4.7. 5N2Ox molekülü için monomer ve dimer formda sınır moleküler orbitaller: a) HOMO ve b) LUMO.



Şekil 4.8. 5N2Ox' in monomer ve dimer formda moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları

MEP, Mulliken yük popülasyon analizinden elde edilen atomik yüklerle hesaplanır. MEP yüzeylerindeki mavi renk pozitif elektrostatik potansiyel, kırmızı renk negatif elektrostatik potansiyel olduğunu göstermek için kullanılır. Buna ek olarak, aşırı iki uç potansiyel arasındaki orta büyüklükteki değerleri göstermek için açık mavi renk (hafif pozitif elektrostatik potansiyel) sarı renk (hafif negatif elektrostatik potansiyel) ve yeşil renk (yüksüz) kullanılır. Şekil 4.8.' den görüldüğü gibi 5N2Ox' in hidrojen

atomlarının etrafında daha pozitif (mavi renk) bir yük dağılımı varken, C-O grubunun oksijen atomunun etrafındaki bölge daha negatif potansiyeldedir (kırmızı renk). 5N2Ox molekülünün MEP yüzeyindeki elektron yoğunluğunun enerjisini gösteren renk aralığı monomer form için $-6,540 \times 10^{-2}$ a.u. (koyu kırmızı) ile $6,540 \times 10^{-2}$ a.u. (koyu mavi) aralığındadır. Dimer form için ise $-4,760 \times 10^{-2}$ a.u. ile $4,760 \times 10^{-2}$ a.u. aralığındadır.

5N2Ox'in dimer formundaki MEP incelendiğinde monomer formundan farklı olduğu görülür (Şekil 4.8.). Bunun nedeni ise $C_7-H_{7A} \cdots O_3$ ve $N_1-H_{1N} \cdots O_3$ ' ün hidrojen bağlanmasından kaynaklanır. Şekil 4.8.' den görüldüğü gibi, 5N2Ox bileşiği için dimer formunun negatif potansiyel bölgesi oksijen atomları üzerinde delokalize olurken, pozitif potansiyel bölge C_8-N_1 bağı ve hidrojen atomları etrafında gözlenir. Ayrıca, dimer formundaki O_1 ve O_2 oksijen atomlarının (koyu kırmızı renk) monomer formlarından (açık kırmızı renk) daha negatif bir potansiyele sahip oldukları gözlenmektedir (Şekil 4.8.).

4.4. 5N2Ox'in Elektronik Özelliklerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi

Birçok kimyasal reaksiyon ve yapı karakterizasyonu, çeşitli çözümlerde gerçekleştiği için, çözücü etkisi, sentetik kimya, moleküler biyoloji ve malzeme tasarımı gibi çeşitli alanlarda önemli bir rol oynar. Çözücünün spektroskopik özellikler ve reaktivite üzerindeki etkisi, genel olarak dipol momenti, elektronik polarizabilite, hidrojen bağı (HB) alıcı ve verici kapasitesi, moleküller arası elektrostatik etkileşimler, vb. gibi çözücünün moleküler özellikleriyle açıklanır [43,63].

5-nitro-2-oksindol monomer ve dimerin, polar olmayan organik benzen çözücüsünde (dielektrik sabiti $\epsilon = 2,23$), kuantum kimyasal parametreleri ve enerji değerlerine etkileri, B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile araştırıldı. Tablo 4.4.' de monomer ve dimer haldeki 5N2Ox' in gaz fazındaki ve benzen çözücüsü içindeki kuantum kimyasal parametreleri [toplam enerji (T.E.), en yüksek dolu moleküler orbital enerji (E_{HOMO}), en düşük boş moleküler orbital enerji (E_{LUMO}), sınır moleküler orbital enerji aralığı ($\Delta E_{HOMO-LUMO}$), iyonlaşma potansiyeli (I), elektron ilgisi (A), elektronegatiflik (χ), kimyasal potansiyel (μ_P), kimyasal sertlik (η), yumuşaklık (σ) ve dipol moment (μ)] karşılaştırıldı. B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile elde edilen gaz fazındaki 5N2Ox' in monomer ve dimer formları için toplam enerjiler, sırasıyla -17517,055 ve

-35035,523 eV' dir (Tablo 4.4.' te). Bu enerji farkı 5N2Ox' in dimer formunun monomer formundan iki kat daha büyük yapılı olmasıyla açıklanabilir. Tablo 4.4.' den görüldüğü gibi gaz fazındaki her iki formdaki 5N2Ox yapısının toplam enerjisi, benzen çözücüsündeki toplam enerjiden (monomer formu için -17514,632 eV ve dimer formu için -35035,033 eV) daha negatiftir. Bu ise gaz fazında bileşiğin daha kararlı olduğunu gösterir.

Tablo 4.4. 5N2Ox molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla elde edilen gaz fazında (dielektrik sabiti $\epsilon = 1$) ve benzen çözücüsü (dielektrik sabiti $\epsilon = 2,27$) içinde toplam enerji (T.E), en yüksek dolu moleküler orbital enerji (E_{HOMO}), en düşük boş moleküler orbital enerji (E_{LUMO}) ve sınır moleküler orbital enerji aralığı ($\Delta E_{HOMO-LUMO}$), iyonizasyon potansiyeli (I), elektron ilgisi (A), elektronegatiflik (χ), kimyasal potansiyel (μ_P), kimyasal sertlik (η), yumuşaklık (σ) ve dipol moment (μ) değerleri.

	Gaz faz		Benzen	
	Monomer	Dimer	Monomer	Dimer
ϵ	1.00		2.27	
T.E (eV)	-17517,055	-35035,523	-17514,632	-35035,033
E_{HOMO} (eV)	-7,144	-7,171	-7,104	-7,102
E_{LUMO} (eV)	-2,881	-2,923	-2,911	-2,943
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (eV)	4,262	4,248	4,193	4,159
I (eV)	7,144	7,171	7,104	7,102
A (eV)	2,881	2,923	2,911	2,943
X (eV)	5,012	5,047	5,007	5,022
μ_P (eV)	-5,012	-5,047	-5,007	-5,022
η (eV)	2,131	2,124	2,096	2,079
σ (eV ⁻¹)	0,469	0,470	0,477	0,481
μ (D)	3,463	0,0012	3,761	0,009

1 a.u.= 27.211 eV

E_{HOMO} elektronları taşıyan en dıştaki (en yüksek enerjili) orbital enerjisidir. E_{LUMO} ise elektron alabilen boşluklara sahip en içteki (en düşük enerjili) orbital enerjisidir. Sınır moleküler orbital enerji aralığı $\Delta E_{HOMO-LUMO}$, molekülün kimyasal reaktivitesini ve kinetik stabilitesini karakterize etmede yardımcı olur. Bir molekülün $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ değerinin küçük olması onun yüksek bir kimyasal reaktivitesi ve düşük kinetik stabilitesi ile ilişkilidir. B3LYP6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} ve $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ değerleri Tablo 4.4.' de verildi. $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ değeri, gaz fazında monomer formu için 4,262 eV olarak, dimer formu için 4,248 eV olarak bulundu. Benzen içinde ise 5N2Ox' in monomer formu için $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ değeri 4,193 eV ve dimer formu için 4.159 eV' dir. Elde edilen bu değerlere göre, 5N2Ox' in monomer formu dimer formuna göre gaz fazındaki benzen içindeki duruma göre daha karardır. Moleküler kararlılık ve reaktivitenin ölçülmesi için kullanılan diğer kuantum kimyasal

parametreler kimyasal sertlik (η) ve yumuşaklık (σ) değerleridir. Monomerik 5N2Ox bileşiğinin gaz fazındaki kimyasal sertlik (η) ve yumuşaklık (σ) değerleri sırasıyla 2,131 eV ve 0,469 eV⁻¹ dir (Tablo 4.4.). Bu parametrelerin değerleri, aynı fazda molekülün dimerik haldeki değerleri ile karşılaştırıldığında (2,124 eV ve 0,470 eV⁻¹) monomer haldeki molekülün daha kararlı olduğunu gösterir. Aynı şekilde çözelti içerisindeki değerlerle de bu değerler karşılaştırıldığında molekülün çözelti içerisinde daha reaktif olduğu görülür. Kimyasal sertlik (η) ve yumuşaklık (σ) değerleri, $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ değeri ile ilişkilidir. Bileşiğin yüksek $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ değerinde yüksek kimyasal sertlik, düşük yumuşaklık değeri beklenir. Tablo 4.4.' den görüldüğü gibi $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ değerleri ile sertlik ve yumuşaklık değerleri arasında beklenen şekilde bir ilişki olduğu görülmektedir.

Bir moleküldeki dipol moment, çoğunlukla bağ yapmayan dipol-dipol etkileşimleri içeren, moleküller arası etkileşimleri araştırmak için kullanılan önemli bir özelliktir. Dipol momentin değeri ne kadar büyük olursa, moleküller arası çekim de o kadar güçlü olur. Tablo 4.4.' den görüldüğü gibi 5N2Ox bileşiği için hesaplanan dipol moment değerleri, verilen benzen çözücüsünde monomer (3.761 D) ve dimer formunda (0.009 D), gaz fazında monomer (3.463 D) ve dimer formunda (0.0012 D) olarak elde edildi. Böylece, 5N2Ox bileşiği için en yüksek dipol momentin çözücü içerisinde olduğu ve bu değerden de molekülün gaz fazına göre daha reaktif olduğu görüldü.

4.5. 5N2Ox Bileşiğinin Atomik Yük Dağılımları

Mulliken atomik yük populasyon analizi, moleküler sistemlerde kuantum kimyasal hesaplamaların uygulanmasında önemli bir rol oynar [64]. Doğal bağ orbital (natural bond orbital-NBO) analizi ise Mulliken yük analizine bir alternatif yöntemdir ve yüksek iyonik karaktere sahip bileşiklerdeki elektron dağılımını daha iyi tanımlar. Weinhold tarafından geliştirilen doğal bağ orbital (NBO) yönteminde, atomik populasyon (veya atom yük) doğal bağ populasyon (NP) olarak adlandırılan doğal atomik orbitaller (NAO) atomiksel lokalize orbitalleri temel alarak hesaplar [65]. B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesindeki gaz fazında monomerik ve dimerik 5N2Ox' in hidrojen dışındaki tüm atomlarının yükleri, Mulliken atomik yük populasyon analizi ve NP analizi ile elde edildi. Bu yüklerin değerleri Tablo 4.5.' de verildi.

Tablo 4.5. 5N2Ox molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak Mulliken ve doğal populasyon (NP) analizleri ile hesaplanan C, N ve O atomlarının atomik yük dağılımları.

Atomlar	Mulliken		NP	
	Monomer	Dimer	Monomer	Dimer
C ₁	-0,788	-0,064	-0,167	-0,170
C ₂	-0,418	-0,617	0,053	0,055
C ₃	0,394	0,144	-0,159	-0,160
C ₄	-0,926	-0,297	-0,237	-0,231
C ₅	-1,182	-0,556	0,198	0,200
C ₆	2,308	0,681	-0,050	-0,052
C ₇	-0,413	-0,390	0,490	-0,484
C ₈	0,241	0,039	0,699	0,713
N ₁	-0,134	-0,079	-0,611	-0,614
N ₂	-0,186	-0,186	0,483	0,483
O ₁	-0,015	-0,013	-0,386	-0,385
O ₂	-0,002	-0,000	-0,388	-0,388
O ₃	-0,318	-0,337	-0,575	-0,647

Negatif yüklü atomlar elektrofilik etki için hazır olurken, pozitif yüklü olanlar nükleofilik etkiden sorumludur. Tablo 4.5.' den görüldüğü gibi molekülde bulunan oksijen ve azot atomlarının her ikisindeki yüklerin (N₂ atomunun NP analizi sonuçlarına göre elde edilen yük değerleri hariç) negatif değerlere sahip olduğu, bunların arasında en düşük değer ise O₃ [(NP) analizine göre, monomer formda -0,575 ve dimer formda -0,647] atomunda olduğu gözlemlendi. En yüksek pozitif yüke sahip olan C₈ atomundaki yük, NP analizine göre monomer halde 0,699, dimer halde 0,713 olarak (Mulliken yük analizine göre ise monomer halde 0,241 ve dimer halde 0,039 olarak) bulundu. Bu nedenle, bu C₈-O₃ bağı daha büyük bir iyonik karaktere sahip olur. Ayrıca, bazı C atomlarının pozitif, bazılarının negatif olduğu gözlemlendi.

4.6. Doğal Bağ Orbital (Natural Bond Orbital- NBO) Analizi

Doğal Bağ Orbital (Natural Bond Orbital- NBO) Analizi, molekül içi ve moleküller arası bağlanmada, bağlar arası etkileşimin çalışılmasında, moleküler dalga fonksiyonlarının yörüngesel yoğunluklarının hesaplanmasında, moleküler sistemlerde yük transferi ve konjugatif etkileşim araştırılmasında kullanılır. NBO analizi ile "dolu" (donör) Lewis tipi NBO' lar ile "boş" (akseptör) olmayan-Lewis tipi NBO' lar arasındaki tüm olası etkileşimlerin incelenmesi yapılır ve enerjilerinin ikinci dereceden pertürbasyon teorisi ile E(2) kararlılık enerjisi belirlenir. Yani büyük

kararlılık enerjisi $E(2)$, elektron verici (i) ve elektron alıcılar (j) arasındaki daha şiddetli etkileşimlerdir. $E(2)$ değeri ne kadar büyükse, elektron vericileri ve elektron alıcıları arasındaki etkileşim o kadar yoğun olur, yani elektron vericilerden elektron alıcılarına bağlanma eğilimi o kadar fazla olur. Bu durumda ise tüm sistemin konjugasyon derecesi artar.

5-nitro-2-oksindol' ün B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile öncelikle (NBO) doğal bağ orbital yoğunluğu (elektron yoğunluğu) hesaplanarak molekülü oluşturan atom çiftleri arasındaki bağlar belirlendi.

Tablo 4.6.' da, B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan monomerik ve dimerik 5N2Ox'in hibrit atomik orbital katkısının yüzdesiyle birlikte en fazla etkileşime giren NBO'ların doluluk oranı ve enerjileri verildi. Tablo 4.6.' da görüldüğü gibi, C_8-O_3 hibrit orbitalinin s-karakteri dimerleşme ile birlikte $sp^{1.50}$ 'den $sp^{1.44}$ ' e düşmektedir (% 0.77). Böylece, C_8-O_3 bağ uzunluğu zayıflar ve dimer formunda uzamasına neden olur (monomer formunda 1,207 Å ve dimer formunda 1,223 Å). Bu aynı zamanda, delokalize elektron yoğunluğunun molekülün geri kalan kısmına, $\sigma^*(C_8-O_3)$ anti bağlanma ayrılmasıyla tanımlanan bir mezomerik yapının varlığını da gösterir. NBO analizinden yararlanarak, 5N2Ox' in Fock matrisinin ikinci-derece pertürbasyon analizi kullanılarak hesaplanan $E(2)$ enerjileri Tablo 4.7.'de verildi. Tablo 4.7.' de görüldüğü gibi, 5N2Ox monomer formunun bazı güçlü intramoleküler etkileşimleri, aromatik halkalardaki $\pi(C-C)$ ve $\pi^*(C-C)$ bağ orbitalleri arasındaki yörünge üstüste binmesiyle oluşur, bu da sistemin kararlı olmasına neden olan molekül içi yük transferine yol açar.

5N2Ox'in monomer ve dimer formlarının doğal bağ orbital (NBO) [18] analizi, dolu olmayan Lewis dışındaki orbitaller arasındaki elektron yoğunluğunun delokalizasyon modelini belirlemek için yapıldı. Buradan elde edilen 10 kcal/mol' den daha büyük $E(2)$ değerleri Tablo 4.7.' de verildi. $\pi^*(C_1-C_6)$ ile elde edilen $\pi(C_2-C_3)$ monomerik ve dimerik formda 5N2Ox için sırasıyla 193,81 kcal/mol ve 213,00 kcal/mol değerindedir.

Tablo 4.6. Lewis ve Lewis olmayan orbitallerin oluşumunu gösteren NBO sonuçları.

	Monomer						Dimer						
		%	%s	%p	%d	H.O		%	%s	%p	%d	H.O	
C ₁ -C ₂ σ	C ₁	49,81	33,04	66,92	0,04	sp ^{2,03}	C ₁ -C ₂ σ	C ₁	49,43	34,20	65,75	0,05	sp ^{1,92}
	C ₂	50,19	37,58	62,39	0,04	sp ^{1,66}		C ₂	50,57	37,73	62,24	0,04	sp ^{1,65}
C ₁ -C ₆ σ	C ₁	49,71	34,18	65,79	0,03	sp ^{1,93}	C ₁ -C ₆ σ	C ₁	49,18	36,19	63,77	0,04	sp ^{1,76}
	C ₆	50,29	37,61	62,35	0,03	sp ^{1,66}		C ₆	50,82	38,03	61,94	0,03	sp ^{1,63}
π	C ₁	47,39	0,00	99,95	0,05	sp ^{1,00}	π	C ₁	46,93	0,00	99,94	0,06	sp ^{1,00}
	C ₆	52,61	0,00	99,97	0,03	sp ^{1,00}		C ₆	53,07	0,00	99,97	0,03	sp ^{1,00}
C ₂ -C ₃ σ	C ₂	50,65	38,14	61,83	0,04	sp ^{1,62}	C ₂ -C ₃ σ	C ₂	50,96	38,22	61,74	0,04	sp ^{1,62}
	C ₃	49,35	33,43	66,53	0,04	sp ^{1,99}		C ₃	49,04	34,64	65,31	0,05	sp ^{1,89}
π	C ₂	56,01	0,00	99,99	0,01	sp ^{1,00}	π	C ₂	56,23	0,00	99,99	0,01	sp ^{1,00}
	C ₃	43,99	0,00	99,95	0,04	sp ^{1,00}		C ₃	43,77	0,00	99,94	0,06	sp ^{1,00}
C ₃ -N ₂ σ	C ₃	37,05	24,20	75,68	0,12	sp ^{3,13}	C ₃ -N ₂ σ	C ₃	37,06	23,94	75,93	0,13	sp ^{3,17}
	N ₂	62,95	36,68	63,29	0,04	sp ^{1,73}		N ₂	62,94	36,08	63,88	0,03	sp ^{1,77}
C ₃ -C ₄ σ	C ₃	49,80	33,76	66,21	0,03	sp ^{1,96}	C ₃ -C ₄ σ	C ₃	49,90	35,96	64,00	0,04	sp ^{1,78}
	C ₄	50,20	34,02	65,95	0,03	sp ^{1,94}		C ₄	50,10	35,84	64,12	0,04	sp ^{1,79}
C ₄ -C ₅ σ	C ₄	48,73	32,97	66,99	0,04	sp ^{2,03}	C ₄ -C ₅ σ	C ₄	48,38	34,52	65,43	0,05	sp ^{1,90}
	C ₅	51,27	38,53	61,44	0,03	sp ^{1,59}		C ₅	51,62	38,82	61,15	0,03	sp ^{1,58}
π	C ₄	52,86	0,00	99,96	0,04	sp ^{1,00}	π	C ₄	52,97	0,00	99,95	0,05	sp ^{1,00}
	C ₅	47,14	0,00	99,98	0,02	sp ^{1,00}		C ₅	47,03	0,00	99,97	0,03	sp ^{1,00}
C ₅ -C ₆ σ	C ₅	50,66	34,81	65,16	0,04	sp ^{1,87}	C ₅ -C ₆ σ	C ₅	50,47	34,12	65,84	0,04	sp ^{1,93}
	C ₆	49,34	31,41	68,54	0,05	sp ^{2,18}		C ₆	49,53	31,05	68,90	0,05	sp ^{2,22}
C ₅ -N ₁ σ	C ₅	38,49	26,47	73,43	0,10	sp ^{2,77}	C ₅ -N ₁ σ	C ₅	38,73	26,82	73,08	0,10	sp ^{2,72}
	N ₁	61,51	34,70	65,27	0,03	sp ^{1,88}		N ₁	61,27	35,17	64,79	0,04	sp ^{1,84}
C ₆ -C ₇ σ	C ₆	50,14	30,89	69,08	0,03	sp ^{2,24}	C ₆ -C ₇ σ	C ₆	50,41	30,82	69,15	0,03	sp ^{2,24}
	C ₇	49,86	25,71	74,25	0,04	sp ^{2,89}		C ₇	49,59	28,59	71,36	0,04	sp ^{2,50}
C ₇ -C ₈ σ	C ₇	51,94	23,89	76,05	0,06	sp ^{3,08}	C ₇ -C ₈ σ	C ₇	51,27	24,33	75,60	0,07	sp ^{3,11}
	C ₈	48,06	35,36	64,60	0,04	sp ^{1,83}		C ₈	48,73	35,37	64,59	0,04	sp ^{1,83}
C ₈ -N ₁ σ	C ₈	36,71	30,49	69,40	0,11	sp ^{2,28}	C ₈ -N ₁ σ	C ₈	37,13	30,75	69,14	0,11	sp ^{2,25}
	N ₁	63,29	32,28	67,67	0,05	sp ^{2,10}		N ₁	62,87	33,29	66,66	0,05	sp ^{2,00}

Tablo 4.6. (Devam) Lewis ve Lewis olmayan orbitallerin oluşumunu gösteren NBO sonuçları.

		Monomer					Dimer								
		%	%s	%p	%d	H.O			%	%s	%p	%d	H.O		
C ₈ -O ₃	σ	C ₈	35,96	34,16	65,70	0,14	sp ^{1,92}	C ₈ -O ₃	σ	C ₈	35,19	33,77	66,08	0,15	sp ^{1,96}
		O ₁	64,04	39,99	59,89	0,12	sp ^{1,50}			O ₁	64,81	40,99	58,89	0,12	sp ^{1,44}
	π	C ₈	30,48	0,00	99,59	0,41	sp ^{1,00}		π	C ₈	27,64	0,00	99,56	0,44	sp ^{1,00}
		O ₁	69,52	0,00	99,88	0,12	sp ^{1,00}			O ₁	72,36	0,00	99,89	0,11	sp ^{1,00}
N ₂ -O ₃	σ	N ₂	49,21	31,53	68,33	0,13	sp ^{2,17}	N ₂ -O ₃	σ	N ₂	49,16	31,89	67,98	0,13	sp ^{2,13}
		O ₃	50,79	24,65	75,20	0,14	sp ^{3,05} d ^{0,01}			O ₃	50,84	24,73	75,12	0,14	sp ^{3,04} d ^{0,01}
N ₂ -O ₂	σ	N ₂	49,11	31,56	68,30	0,13	sp ^{2,16}		π	N ₂	39,31	0,00	99,75	0,25	sp ^{1,00}
		O ₂	50,89	24,92	74,93	0,14	sp ^{3,01} d ^{0,01}			O ₃	60,69	0,00	99,86	0,14	sp ^{1,00} d ^{0,00}
O ₂ -O ₃	π	O ₂	39,42	0,01	99,73	0,26	sp ^{99,99} d ^{23,07}	N ₂ -O ₂	σ	N ₂	49,15	31,83	68,04	0,13	sp ^{2,14} d ^{0,00}
		O ₃	60,58	0,03	99,82	0,15	sp ^{99,99} d ^{4,34}			O ₂	50,85	24,68	75,17	0,14	sp ^{3,05} d ^{0,01}
LP (1)	O ₃		75,25	24,74	0,01	sp ^{0,33}	LP (1)	O ₃		75,24	24,76	0,01	sp ^{0,33}		
			0,13	99,80	0,07	sp ^{99,99} d ^{0,55}				0,13	99,80	0,07	sp ^{99,99} d ^{0,56}		
LP (1)	O ₂		75,27	24,72	0,01	sp ^{0,33}	LP (1)	O ₂		75,28	24,72	0,01	sp ^{0,33}		
			0,13	99,80	0,07	sp ^{99,99} d ^{0,52}				0,13	99,80	0,07	sp ^{99,99} d ^{0,53}		
LP (3)	O ₂		0,00	99,88	0,12	sp ^{1,00}	LP (3)	O ₂		0,00	99,88	0,12	sp ^{1,00}		
LP (1)	O ₁		58,38	41,60	0,02	sp ^{0,71}	LP (1)	O ₁		57,80	42,19	0,02	sp ^{0,73}		
LP (2)	O ₁		0,00	99,91	0,08	sp ^{1,00}	LP (2)	O ₁		1,24	98,70	0,06	sp ^{79,67} d ^{0,05}		

Tablo 4.7. 5N2Ox için monomerik ve dimerik doğal bağ orbitalinde (NBO) Fock matrisinin ikinci dereceden perturbasyon analizi

Monomer							Dimer						
Verici (i)	ED(i) (e)	Alıcı (j)	ED(j) (e)	E(2) ^a (kcal/mol)	E(j)-E(i) ^b (a,u.)	F(i,j) ^c (a,u.)	Verici (i)	ED(i) (e)	Alıcı (j)	ED(j) (e)	E(2) ^a (kcal/mol)	E(j)-E(i) ^b (a,u.)	F(i,j) ^c (a,u.)
π (C ₁ -C ₆)	1,67948	π^* (C ₂ -C ₃)	0,38668	17,20	0,28	0,064	π (C ₁ -C ₆)	1,97325	π^* (C ₂ -C ₃)	0,02134	17,28	0,28	0,064
π (C ₁ -C ₆)	1,67948	π^* (C ₄ -C ₅)	0,38401	22,42	0,28	0,072	π (C ₁ -C ₆)	1,97325	π^* (C ₄ -C ₅)	0,37794	22,18	0,28	0,072
π (C ₂ -C ₃)	1,65776	π^* (C ₁ -C ₆)	0,29434	20,80	0,30	0,071	π (C ₂ -C ₃)	1,97542	π^* (C ₁ -C ₆)	0,02112	20,86	0,30	0,071
π (C ₂ -C ₃)	1,65776	π^* (C ₄ -C ₅)	0,38401	15,06	0,29	0,059	π (C ₂ -C ₃)	1,97542	π^* (C ₄ -C ₅)	0,02190	15,22	0,29	0,060
π (C ₂ -C ₃)	1,65776	π^* (N ₂ -O ₁)	0,05491	25,83	0,15	0,059	π (C ₂ -C ₃)	1,97542	π^* (N ₂ -O ₁)	0,05445	25,40	0,15	0,059
π (C ₄ -C ₅)	1,63086	π^* (C ₁ -C ₆)	0,29434	15,65	0,30	0,062	π (C ₄ -C ₅)	1,97640	π^* (C ₁ -C ₆)	0,02112	16,20	0,30	0,063
π (C ₄ -C ₅)	1,63086	π^* (C ₂ -C ₃)	0,38668	25,03	0,29	0,076	π (C ₄ -C ₅)	1,97640	π^* (C ₂ -C ₃)	0,02134	25,02	0,29	0,076
π (C ₂ -C ₃)	1,65776	π^* (C ₁ -C ₆)	0,29434	193,81	0,01	0,080	π (C ₄ -C ₅)	1,97640	π^* (C ₁ -C ₆)	0,02112	242,72	0,01	0,082
π (C ₄ -C ₅)	1,63086	π^* (C ₁ -C ₆)	0,29434	190,52	0,02	0,082	π (N ₂ -O ₁)	1,99565	π^* (C ₂ -C ₃)	0,02134	18,19	0,14	0,063
π (N ₂ -O ₁)	1,99596	π^* (C ₂ -C ₃)	0,38668	18,03	0,14	0,063	π (C ₂ -C ₃)	1,97542	π^* (C ₁ -C ₆)	0,02112	213,00	0,01	0,080
LP(1)N ₁	1,64867	π^* (C ₄ -C ₅)	0,38401	41,08	0,29	0,098	LP(1)N ₁	1,99923	π^* (C ₄ -C ₅)	0,02190	41,27	0,29	0,097
LP(1)N ₁	1,64867	π^* (C ₈ -O ₃)	0,24222	49,06	0,29	0,110	LP(1)N ₁	1,99923	π^* (C ₈ -O ₁)	0,01158	62,95	0,26	0,118
LP(2)O ₁	1,90376	σ^* (C ₂ -N ₂)	0,10090	12,04	0,57	0,074	LP(1)O ₃	1,99979	σ^* (C ₂ -N ₂)	0,10120	12,07	0,57	0,074
LP(2)O ₁	1,90376	σ^* (N ₂ -O ₂)	0,05491	18,97	0,72	0,106	LP(2)O ₂	1,99979	σ^* (C ₂ -N ₂)	0,10120	11,91	0,57	0,074
LP(2)O ₂	1,90255	σ^* (C ₂ -N ₂)	0,10090	11,90	0,57	0,074	LP(2)O ₂	1,99979	σ^* (N ₂ -O ₃)	0,05445	18,86	0,72	0,105
LP(2)O ₂	1,90255	σ^* (N ₂ -O ₁)	0,05453	18,88	0,72	0,105	LP(3)O ₂	1,99979	σ^* (N ₂ -O ₃)	0,05445	158,65	0,14	0,138
LP(3)O ₂	1,90255	π^* (N ₂ -O ₁)	0,63563	161,48	0,14	0,138	LP(2)O ₁	1,99970	σ^* (C ₇ -C ₈)	0,06011	20,74	0,64	0,105
LP(2)O ₃	1,86113	σ^* (C ₇ -C ₈)	0,06857	21,37	0,61	0,104	LP(2)O ₁	1,99970	σ^* (C ₈ -N ₁)	0,07095	21,04	0,73	0,113
LP(2)O ₃	1,86113	σ^* (C ₈ -N ₁)	0,08769	28,55	0,67	0,125	LP(1)O ₃	1,99970	σ^* (N ₁ -H _{1N})	0,05189	6,62	1,12	0,077
-	-	-	-	-	-	-	LP(2)O ₃	1,99970	σ^* (N ₁ -H _{1N})	0,05189	12,25	0,71	0,086
-	-	-	-	-	-	-	LP(1)O ₃	1,99979	σ^* (N ₁ -H _{1N})	0,05189	5,84	1,10	0,072
-	-	-	-	-	-	-	LP(2)O ₃	1,99979	σ^* (N ₁ -H _{1N})	0,05189	10,95	0,70	0,080

^a E(2) kararlılık enerjisi, ^b Verici ile alıcı arasındaki enerji farkı (i ve j NBO orbitalleri),

^c F(i,j), i ve j NBO orbitalleri arasındaki Fock matris elemanı.

Bu değerler büyük bir kararlılığa sahiptir. Ayrıca, $\pi^*(C_1-C_6)$ ile konjuge olan $\pi(C_4-C_5)$ sırasıyla ve 190,52 kcal/mol ve 242,72 kcal/mol değerleri ile monomerik ve dimerik formda yine büyük bir kararlılığa sahiptir. Monomer ve dimer formda en büyük LP değerleri, monomer form için LP(3)O₂ atomu ile $\pi^*(N_2-O_1)$ orbitali arasında 161,48 kcal/mol olarak, dimer formda ise LP(3)O₂ atomu ile $\pi^*(N_2-O_3)$ orbitali arasında 158,65 kcal/mol olarak belirlendi. Bu yüksek E(2) enerjileri 5N2O_x molekülünün hem dimer hemde monomer halde kararlılığının göstergesidir.

Tablo 4.7.' den görüldüğü gibi LP(O) ve $\sigma^*(N_1-H_{1N})$ orbitalleri arasında, kararlı moleküller arası hidrojen bağı etkileşimi vardır. Fock matrisinin ikinci mertebeden bozulma analizi yardımıyla, n(LPO) ve $\sigma^*(N_1-H_{1N})$ hidrojen bağı yapan orbitaller arasında, E(2) kararlılık enerjisi belirlenebilir. Bunun varlığı, dimer yapının kararlılığına neden olan nLP(O) \rightarrow $\sigma^*(N-H)$ den dolayı, moleküller arası yük transferi ile doğrulanır. Dimerdeki hidrojen bağının dayanıklılığı, kararlılık enerjisi ile doğru orantılıdır. Moleküller arası N₁-H₁...O₃ hidrojen bağı etkileşimi, sistemin kararlı olduğunu açıkça göstermektedir. Bu ise LP(1)O₃ \rightarrow $\sigma^*(N_1-H_{1N})$ ve LP(2)O₃ \rightarrow $\sigma^*(N_1-H_{1N})$ hiperkonjuktif etkileşimlerinin sırasıyla 6,62 ve 12,25 kcal/mol kararlılık enerjileri ile desteklenir.

4.7. 5N2O_x Molekülünün Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özelliklerinin İncelenmesi

Doğrusal olmayan optik (NLO) özelliklerin daha aktif olabilmesi için incelenen molekülün dipol moment, polarizabilite ve birinci dereceden hiperpolarizabilite değerlerinin büyük olması gerekir. 5N2O_x bileşiğinin monomer ve dimer formda ve birinci dereceden hiperpolarizabilite (β) ve polarizabilite (α), anizotropik polarizabilite $\langle\Delta\alpha\rangle$ bileşenleri ve ortalama değerleri Tablo 4.8.' de verildi. Gaussian 09W programı kullanılarak elde edilen polarizabilite (α : 1 a.u.=0,1482x10⁻²⁴ esu) ve hiperpolarizabilite (β : 1 a.u.=8,6393x10⁻³³ esu) değerleri elektrostatik birime (esu) dönüştürüldü [66].

Tablo 4.8.' den görüldüğü gibi, B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesini kullanarak hesaplanan ortalama polarizabilite $\langle\alpha\rangle$ ve anizotropik polarizabilite $\langle\Delta\alpha\rangle$ değerleri sıfırdan farklı değerlere sahiptir.

Tablo 4.8. B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak monomer ve dimer formda 5N2Ox için elde edilen birinci derece hiperpolarizabiliteler β (a.u. ve esu'de), polarizabiliteler $\langle\alpha\rangle$ (a.u. ve esu' de) ve anizotropik polarizabiliteler $\langle\Delta\alpha\rangle$ (a.u.).

Monomer			
β_{xxx}	73,343	α_{xx}	112,542
β_{xxy}	45,489	α_{xy}	17,601
β_{xyy}	-64,942	α_{yy}	90,254
β_{yyy}	35,879	α_{yz}	15,567
β_{xxz}	58,538	α_{zz}	43,483
β_{xyz}	-215,389	α_{xz}	168,513
β_{yyz}	113,811	$\langle\alpha\rangle$	82,093
β_{xzz}	-499,350	$\langle\alpha\rangle\times 10^{-24}$	12,162
β_{yzz}	476,050	$\langle\Delta\alpha\rangle$ (a.u.)	44,594
β_{zzz}	1501,695	-	-
β_{top} (a.u.)	18,314	-	-
$\beta_{top}\times 10^{-32}$ (esu)	15,823	-	-
$\beta_{üre}\times 10^{-33}$ (esu)	131,161	-	-
$\beta_{top}/\beta_{üre}$	1,206	-	-
Dimer			
β_{xxx}	0,707	α_{xx}	417,053
β_{xxy}	-0,247	α_{xy}	-28,797
β_{xyy}	0,299	α_{yy}	244,128
β_{yyy}	-0,325	α_{yz}	0,072
β_{xxz}	-1,090	α_{zz}	0,006
β_{xyz}	0,099	α_{xz}	118,755
β_{yyz}	-0,011	$\langle\alpha\rangle$	220,395
β_{xzz}	-0,169	$\langle\alpha\rangle\times 10^{-24}$	32,657
β_{yzz}	0,425	$\langle\Delta\alpha\rangle$ (a.u.)	88,038
β_{zzz}	0,067	-	-
β_{top} (a.u.)	1,338	-	-
$\beta_{top}\times 10^{-32}$ (esu)	1,156	-	-
$\beta_{üre}\times 10^{-33}$ (esu)	131,161	-	-
$\beta_{top}/\beta_{üre}$	0,080	-	-

Polarizabilite 1 a.u.= $0,148176\times 10^{-24}$ esu

Hiperpolarizabilite 1 a.u.= $0,863993\times 10^{-32}$ esu

Tablo 4.8.' de gösterildiği gibi, 5N2Ox bileşiğinin monomer formu için ortalama polarizabilite $\langle\alpha\rangle$ değeri 82,093 esu ve $12,162\times 10^{-24}$ a.u., anizotropik polarizabilite $\langle\Delta\alpha\rangle$ değeri 44,594 a.u.' dur. Dimer formu için ortalama polarizabilite $\langle\alpha\rangle$ değeri 220,395 esu ve $32,657\times 10^{-24}$ a.u., anizotropik polarizabilite $\langle\Delta\alpha\rangle$ değeri 88,038 a.u.' dur. 5N2Ox bileşiğinin monomer formu için birinci dereceden hiperpolarizabilite (β) değeri, $15,823\times 10^{-32}$ esu ve 18,314 a.u. olarak, dimer formu için birinci dereceden hiperpolarizabilite (β) değeri, $1,156\times 10^{-32}$ esu ve 1,338 a.u. olarak hesaplandı. Elde edilen bu sonuçlara göre, monomer halinin polarizabilite ve anizotropik polarizabilite

değerlerinin dimer formunda daha büyük olurken, birinci dereceden hiperpolarizabilite (β) değerinin monomer halinde daha büyük olduğu görüldü.

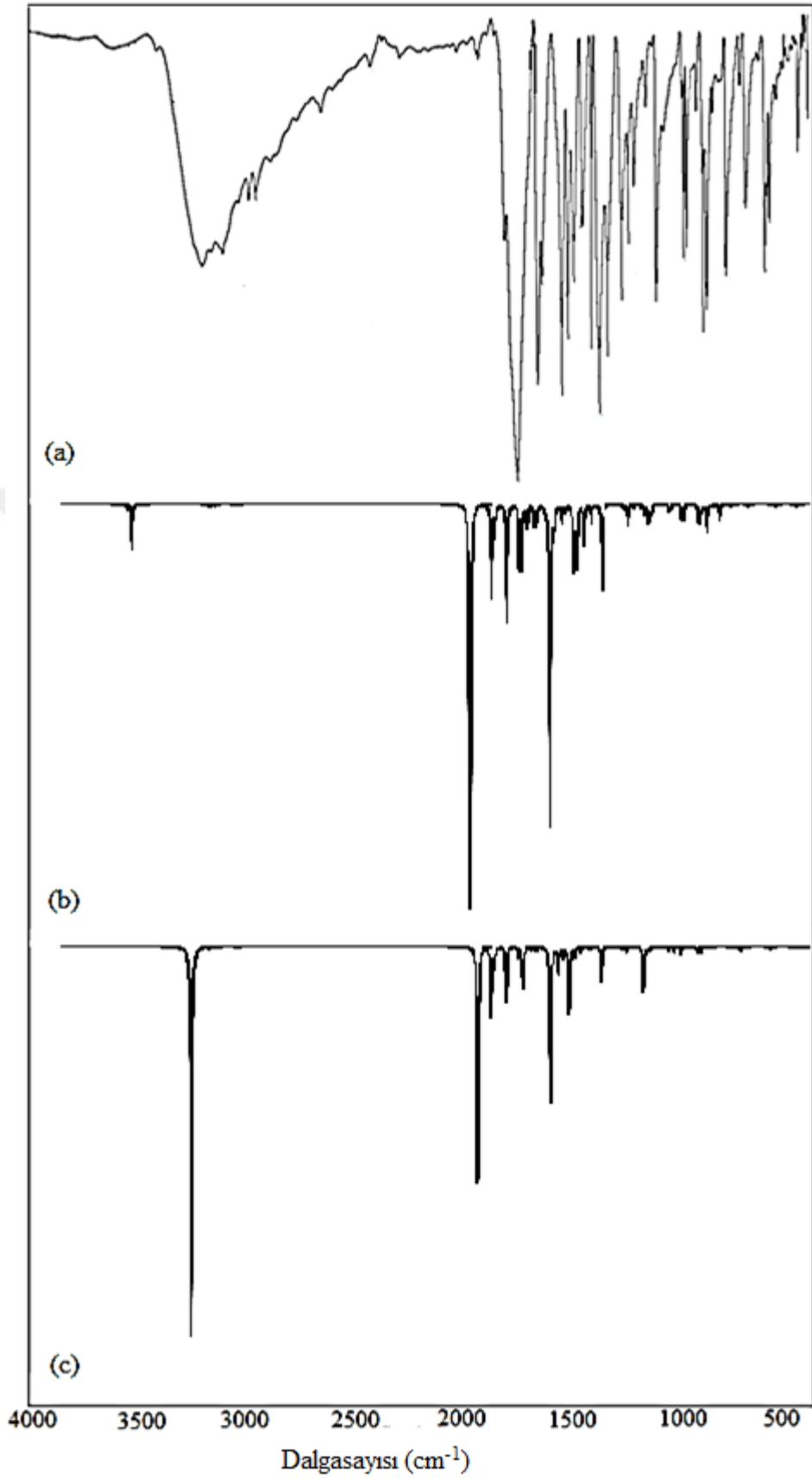
Üre, moleküllerin birinci dereceden hiperpolarizabilite değerleri ile karşılaştırmak için kullanılan prototip bir moleküldür. Ürenin B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak hesaplanan birinci derece hiperpolarizabilite (β_{top}) değeri $131,161033 \times 10^{-33} \text{ esu}$ 'dur [67]. Tablo 4.8.'de görüldüğü gibi 5N2Ox bileşiğinin monomer formun için hesaplanan birinci dereceden hiperpolarizabilite (β_{top}), üre oranından 1,206 kat daha fazladır. Dimer formu için hesaplanan birinci dereceden hiperpolarizabilite (β_{top}) ise, üre oranından 0,08 kat daha fazladır.

4.8. Titreşim Spektroskopisi Analizi

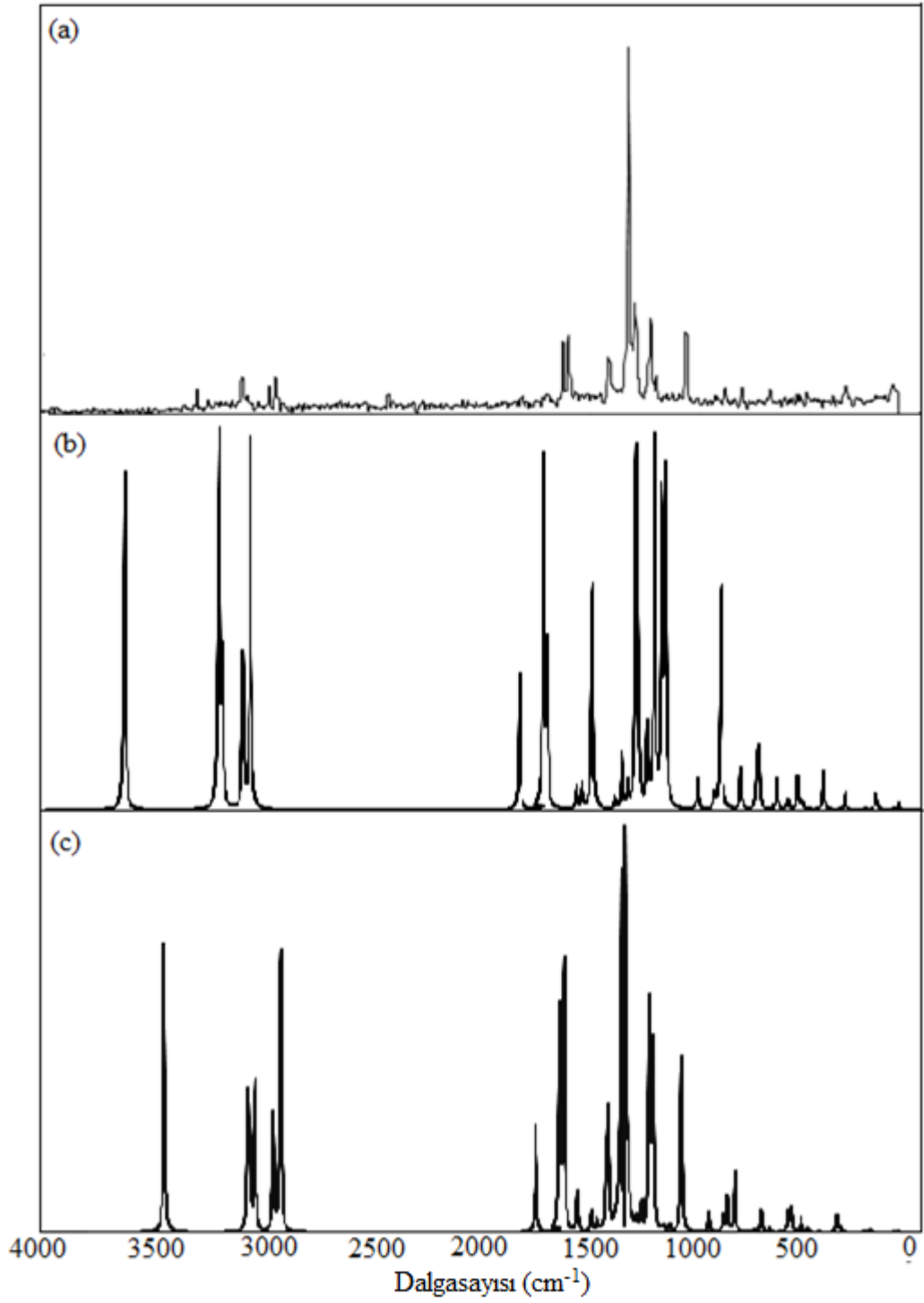
5N2Ox bileşiği C1 simetrisine sahiptir ve titreşim spektrumları (kızılötesi ve Raman) aktiftir. Bu spektrumların titreşim modlarının analizi, çalışılan molekülün düşük simetrisinden dolayı oldukça karmaşıktır. Ancak bazı frekansların band şiddetinin yüksek olması, kızılötesi ve Raman spektrumlarını karakterize etmek için yardımcı olur.

Yapılan literatür çalışmasında 5N2Ox molekülünün titreşim spektrumlarının herhangi bir analizine rastlanmadı. Bu amaçla da isatin, oksindol ve bunların türevlerinin (isatinin 5-NO₂ türevinin IR spektrumu) [8,13,20] titreşim spektrumları gözönüne alınarak 5N2Ox bileşiğinin titreşim spektrumları analizi yapıldı.

5N2Ox molekülünün deneysel FT-IR ve FT-Raman spektrumları sırasıyla Şekil 4.9(a) ve Şekil 4.10(a)'da gösterildi. Deneysel FT-IR ve FT-Raman bantları, bunların relatif şiddetleri ve işaretlemeleri ile birlikte Tablo 4.9'da verildi. Bütün deneysel bantların işaretlenmesinin yapılması için, teorik hesaplamalarla desteklenmesi gerekmektedir. Bu çalışmada 5N2Ox'in monomer ve dimer formda IR ve Raman spektrumları, B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplamaları ile incelendi. Şekil 4.9(b)'de monomer, Şekil 4.9(c)'de dimer halde teorik IR spektrumları,



Şekil 4.9. 5N2Ox molekülünün a) deneysel ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile (b) monomer, (c) dimer halde elde edilen kızılötesi spektrumları.



Şekil 4.10. 5N2Ox molekülünün a) deneysel FT-Raman spektrumu ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile (b) monomer, (c) dimer halde elde edilen Raman spektrumları.

Şekil 4.10(b)' de monomer ve Şekil 4.10(c)' de dimer halde teorik Raman spektrumları verildi. Deneysel titreşim spektrumlarının katı fazda, buna karşılık gelen teorik değerler ise gaz fazda olduğundan ölçeklendirme faktörü ile bu değerlerin birbiri ile uyumu sağlandı. Bileşiğin titreşim frekansları, B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi için 4000-1700 cm^{-1} aralığında 0,958 ile 1700 cm^{-1} ' inden daha düşük frekanslarda 0,983 ile ölçeklendirildi [35]. B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi elde edilen teorik titreşim dalgasayıları ve bunların ölçeklendirilmiş değerleri, teorik titreşim şiddetleri de deneysel değerlerle birlikte Tablo 4.9' da verildi. Tablo 4.9' dan görüldüğü gibi, ölçeklendirilmiş titreşim dalga sayıları, deneysel değerlerle uyum içindedir.

4.7.1. N-H titreşimleri

N-H grubu gerilme, düzlem-içi ve düzlem-dışı bükülme titreşim hareketleri yapar. Bu grubun titreşimleri, etrafındaki fonksiyonel gruplara karşı duyarlıdır. Eğer bu grup hidrojen bağları ile diğer bir fonksiyonel gruba ya da atoma bağlanırsa, FT-IR spektrumunda belirgin kaymalar gözlenir [68]. Bu titreşimlerin konumu, hidrojen bağının derecesine ve dolayısıyla numunenin fiziksel durumuna bağlıdır [69]. N-H grubu heteroaromatik bir molekülde ise, 3500-3220 cm^{-1} bölgesinde gerilme titreşimleri belirir. Singh ve diğ. [14], isatin'in dimer yapı oluşması için N-H grubu üzerinden hidrojen bağı yapması ile şiddetli N-H gerilme bandını çıkması gereken yerden 260 cm^{-1} kadar kırmızıya kayarak 3185 cm^{-1} de olduğunu gözlemlerler. İsatinin 5-NO₂ türevinin deneysel IR spektrumunda 3388 cm^{-1} deki teorik olarak da 3183 cm^{-1} ' de gözlenen $\nu(\text{NH})$ modu zayıf hidrojen bağlarından dolayı aynı şekilde düşük frekansa kaymıştır [16]. Bu çalışmada monomer ve dimer halde 5N2Ox molekülü için B3LYP/6-311++(d,p) metodu ile hesaplanarak elde edilen kızılötesi spektrumunda bu fonksiyonel grubun monomer haldeki değeri 3478 cm^{-1} de gözlenirken, dimer haldeki değeri 3174 cm^{-1} 'de gözlemlendi. 5N2Ox'in deneysel FT-IR spektrumunda ise $\nu(\text{NH})$, 3170 cm^{-1} olarak işaretlendi. Böylece $\nu(\text{NH})$ 'ın monomer formda dimer forma göre daha düşük frekansta ve yüksek şiddette çıkması, N-H \cdots O hidrojen bağlarının varlığını açıkça gösterir. 5N2Ox molekülünün, N-H düzlem içi bağ titreşimleri FT-IR spektrumunda 1373 cm^{-1} ' de ve FT-Raman spektrumunda 1430 cm^{-1} ' de gözlenir. Bu değerlere gelen hesaplanan frekanslar monomer formda 1457 cm^{-1} ' de ve dimer formda 1436 ve 1433 cm^{-1} ' dedir.

Tablo 4.9 5N2Ox' in gözlenen ve hesaplanan [B3LYP metodu 6-311++G(d,p) temel seti ile] titreşim dalga sayıları ve işaretlemeleri (harmonik frekanslar (cm-1), kızılötesi (IR) şiddeti (km.mol-1), Raman (R) saçılma aktiviteleri (Å4.amu-1)).

İşaretleme	Deneysel 5N2Ox		5N2Ox dimer				5N2Ox monomer			
	FT-IR	FT-Raman	A ^a	B ^b	IR Şid.	R Akt.	A ^a	B ^b	IR Şid.	R Akt.
v(NH)	3170s	-	3313	3174	3076,82	-	3630	3478	75,79	207,65
v(NH)	-	3298w	3275	3137	-	1869	-	-	-	-
v(CH) _{halkalar}	-	-	3223	3088	-	190	-	-	-	-
v(CH) _{halkalar}	3140s	-	3223	3088	6	-	3224	3089	3,34	85,06
v(CH) _{halkalar}	-	-	3215	3080	-	122	-	-	-	-
v(CH) _{halkalar}	3090s	-	3215	3080	4,74	3,46	3214	3079	3	53,58
v(CH) _{halkalar}	-	3086w	3197	3063	-	93	3189	3055	4,27	95,59
v(CH) _{halkalar}	3010w	3070vw	3197	3063	1,48	55,50	-	-	-	-
v _{as} (CH ₂) _{halka}	-	-	3088	2958	-	2	-	-	-	-
v _{as} (CH ₂) _{halka}	2965w	2965w	3088	2958	-	135,22	3091	2961	0,2	73,01
v _s (CH ₂) _{halka}	-	2935vw	3055	2927	-	316,39	3057	2929	2,84	173,15
v _s (CH ₂) _{halka}	2934w	-	3055	2927	8,07	7,73	-	-	-	-
v _s (C=O)	1716vs	-	1773	1699	1864	-	1818	1742	695,19	49,90
v _s (C=O)	-	1690 vw	1746	1673	-	74,75	-	-	-	-
v(CC), δ(CCH)	-	1626mw	1665	1637	-	439,41	1660	1632	158,24	96,81
v(CC), δ(CCH)	1622s	-	1660	1632	547	-	1640	1612	51,93	115,93
v(CC), δ(NH)	-	1603mw	1641	1613	-	350,34	-	-	-	-
v(CC), v _{as} (NO ₂)	1510s	1510vw	1580	1553	427,23	36,39	1577	1550	204,16	17,68
δ(CH), v(CC), δ(NH)	1483ms	1485vw	1509	1483	151,99	92,36	1509	1483	113,03	8,16
δ(CH), δ(NH), v(CC)	1455m	-	1504	1478	282,03	50,47	-	-	-	-
δ(CH), δ(NH), δ(CH ₂)	-	1430vw	1461	1436	-	181,73	1482	1457	38,05	4,85
δ(CH), δ(NH)	1373w	-	1458	1433	26,93	-	-	-	-	-
δ _S (CH ₂)	-	1417mw	1435	1411	-	30	1438	1414	32,58	23,11
δ _S (CH ₂)	1415mw	-	1435	1411	31	-	1431	1407	23,29	47,37
v(CN), v _s [(NO ₂)]	-	1330vs	1362	1339	-	1386,57	1359	1336	547,82	633,8
v(CN), v _s [(NO ₂)]	1335s	-	1358	1335	1220,98	-	-	-	-	-
v(CC), δ(NH)	-	-	1356	1333	14,63	174,44	-	-	-	-
δ(CH), δ(CCN), v(CC)	1299m	1299m	1319	1297	212,23	132,88	1336	1313	44,13	3,3
δ(CH), δ(NH), δ(CH ₂)	-	-	1293	1271	87,06	-	1297	1275	32,49	3,76

Tablo 4.9. (Devam) 5N2Ox' in gözlenen ve hesaplanan [B3LYP metodu 6-311++G(d,p) temel seti ile] titreşim dalga sayıları ve işaretlemeleri (harmonik frekanslar (cm⁻¹), kızılötesi (IR) şiddeti (km mol⁻¹), Raman (R) saçılma aktiviteleri (Å⁴ amu⁻¹)).

İşaretleme	Deneysel 5N2Ox		5N2Ox dimer				5N2Ox monomer			
	FT-IR	FT-Raman	A ^a	B ^b	IR Şid.	R Akt.	A ^a	B ^b	IR Şid.	R Akt.
δ(CH), δ(NH), δ(CH ₂)	-	1227mw	1291	1269	-	3,63	1276	1254	21,83	7,22
ν(CC), δ(CN), δ(CH ₂)	1232mw	-	1261	1240	587,35	-	1234	1213	109,18	89,44
ω(CH ₂), γ(CH)	1203vw	-	1229	1208	36	-	1219	1198	104,79	72,13
δ(benzen), δ(CCC)	-	1201vw	1194	1174	-	51,41	-	-	-	-
δ(benzen), δ(CCC)	1177mw	-	1194	1174	37,71	-	-	-	-	-
δ(CH)	-	-	-	-	-	-	1177	1157	67,76	1,19
γ(CH ₂)	-	-	1164	1144	-	6,29	1164	1144	-	2,84
γ(CH)	1120w	-	1144	1125	18,26	-	1139	1120	31,91	2,76
γ(CH)	-	1066mw	1143	1124	-	9,38	-	-	-	-
γ(CH)	1072ms	-	1087	1069	185,73	-	1083	1065	148,17	67,81
γ(CH)	956sh	956vw	1086	1068	-	276	-	-	-	-
γ(CH), γ(CH ₂)	946mw	-	968	952	13,55	-	966	950	8,55	-
γ(CH), δ (benzen)	931mw	926vw	948	932	42,30	-	944	928	36,90	7,29
γ(CH), γ(CH ₂)	-	-	946	930	-	12,67	-	-	-	-
γ(CH), γ(CH ₂)	-	-	914	898	7,6	-	915	899	5,79	-
δ(CCN)	-	-	900	885	-	16,16	-	-	-	-
δ(CCN), δ (CCC)	-	-	863	848	-	38,69	878	863	4,72	6,25
δ(CCN), δ (CCC)	888w	886vw	861	846	156,21	-	858	843	17,51	13,17
γ(NH)	856w	-	861	846	251,57	-	-	-	-	-
γ(NH), γ(CH)	838ms	-	841	827	19,59	-	836	822	31,65	-
δ _s [(NO ₂)], δ(CCC)	813vw	811vw	828	814	24,35	-	824	810	17,92	21,82
δ _s [(NO ₂)], δ(CCC)	755vw	-	827	813	-	73,31	725	713	11,79	-
γ(CH ₂), ρ[(NO ₂)], γ(CCC)	748m	-	731	719	34,25	-	717	705	6,88	-
γ (indol halka)	-	688vw	700	688	41,50	-	698	686	-	7,89
γ (indol halka)	664w	-	699	687	-	10,73	-	-	-	-
γ (indol halka)	657mw	-	664	653	64,07	5,70	658	647	28,37	1,64
δ (indol halka), γ(CH ₂),	568m	-	580	570	50,55	-	580	570	34,01	-
γ (halka)	546mw	-	558	549	43,52	-	568	558	12,12	6,52
ω(CN), δ(indol halka)	-	-	515	506	-	13,61	510	501	2,24	4,95
ω (NH), w(CH ₂)	517vw	511vw	512	503	-	1,25	-	-	-	-

Tablo 4.9. (Devam) 5N2Ox' in gözlenen ve hesaplanan [B3LYP metodu 6-311++G(d,p) temel seti ile] titreşim dalga sayıları ve işaretlemeleri (harmonik frekanslar (cm⁻¹), kızılötesi (IR) şiddeti (km mol⁻¹), Raman (R) saçılma aktiviteleri (Å⁴ amu⁻¹)).

İşaretleme	Deneysel 5N2Ox		5N2Ox dimer				5N2Ox monomer			
	FT-IR	FT-Raman	A ^a	B ^b	IR Şid.	R Akt.	A ^a	B ^b	IR Şid.	R Akt.
ω (CH ₂)	-	-	509	500	2,32	-	479	471	29,25	1,35
t(C=C), t(CH ₂), ω(NO ₂)	414mw	-	423	416	9	-	422	415	45,04	0,17
γ (indol halka)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
τ (halkalar)	-	337vw	356	350	30	-	-	-	-	-
τ (halkalar)	-	-	346	340	-	15,79	-	-	-	-
ω (NO ₂), w(CH ₂)	-	-	336	330	-	2,02	325	319	2,46	1,20
ω (CH ₂)	-	-	212	208	6	-	-	-	-	-
τ (CH ₂)	-	-	204	201	-	7,47	210	206	1,78	0,30
t(NO ₂)	-	-	-	-	-	-	183	180	4,01	1,03
τ(indol),t(CH ₂),t(NO ₂)	-	124vw	84	83	10,22	-	72	71	4,76	0,17
t(CH ₂), t(NO ₂)	-	-	--	-	-	-	51	50	0,55	0,17
τ (iskelet)	-	-	39	38	-	6,03	-	-	-	-
(halkalar) _{Kelebek}	-	-	9	9	1,14	-	-	-	-	-

Titreşim modları: v_s: simetrik gerilme, v_{as}: asimetrik gerilme; δ: düzlem-içi açı bükülme; γ: düzlem-dışı açı bükülme ; ω: dalgalanma (wagging) ; t: burulma (twisting) ; σ: makaslama (scissoring); τ: kıvrıma (torsion); ρ: sallanma (rocking) ; pik şiddetleri: s: şiddetli; vs: çok şiddetli; m: orta şiddetli; mw: orta zayıf şiddetli; w: zayıf şiddetli; vw: çok zayıf şiddetli, a ölçeklendirilmemiş dalgasayısı, b ölçeklendirilmiş dalgasayısı.

4.7.2. CH titreşimleri

Hetero-aromatik yapıda, CH gerilme titreşimleri yaygın olarak 3100-3000 cm^{-1} bölgesinde varlığını gösterir [67]. Bu çalışmada 5N2Ox'un $\nu(\text{C-H})$ modları FT-IR' de 3140 ve 3010 cm^{-1} ' de ve FT-Raman'da 3086-3070 cm^{-1} ' de gözlemlendi. Bu titreşimler için teorik değerler, dimerik yapıda 3088 ile 3063 cm^{-1} aralığında ve monomerik yapıda 3089 ile 3055 cm^{-1} aralığındadır. Böylece bu değerler yapının monomerik ya da dimerik olmasına bağlı değildir. Ayrıca, aromatik $\nu(\text{CH})$ titreşimleri zayıf şiddetlidir ve bu karbon atomu üzerindeki negatif yükün azalmasından kaynaklanan dipolde azalmaya sebep olur [70].

Aromatik bileşikler için C-H düzlem-içi bükülme titreşimleri, 1300-1000 cm^{-1} aralığında ve düzlem-dışı bükülme titreşimleri 1000-750 cm^{-1} belirir [70]. Bunların çoğu CH_2 titreşimleri ile birlikte görülür. Bu molekülün FT-IR spektrumunda 1203 cm^{-1} ve 1072 cm^{-1} ' de, FT-Raman'da 1066 cm^{-1} ' de gözlenen titreşimler, düzlem içi açılı bükülme titreşimleri olarak işaretlendi. Teorik değerler ise dimer formda 1208 cm^{-1} ve 1069 cm^{-1} ' de, monomer de ise 1198 cm^{-1} ve 1065 cm^{-1} ' dedir. 5N2Ox'in FT-IR spektrumunda 946 cm^{-1} ve 931 cm^{-1} ' de (FT-Raman'da 926 cm^{-1} ' de) gözlenen orta zayıf şiddetteki bandlar hem düzlem dışı bükülme C-H titreşimleri hemde düzlem dışı bükülme CH_2 titreşimleridir. Bu bandlar B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan dimer yapı için 952 ve 932 cm^{-1} ve 950 ve 928 cm^{-1} ile uyum içindedir.

4.7.3. CH_2 titreşimleri

Temel olarak altı CH_2 grubu frekansı vardır. Bunlar, CH_2 simetrik gerilme modu, CH_2 asimetrik gerilme modu, CH_2 makaslama modu ve polarize düzlemsel titreşimlere ait CH_2 sallanma modudur. Buna ek olarak, CH_2 sallanma ve CH_2 bükülme modlarının düzlem dışı bükülme titreşimleri için depolarize edilmesi beklenir [68].

Asimetrik CH_2 gerilme titreşimi genellikle 3000-2900 cm^{-1} bölgesinde gözlenirken, CH_2 simetrik gerilme titreşimleri 2900 ile 2800 cm^{-1} arasında gözlenmektedir [71,72]. 5N2Ox'in FT-IR spektrumunda 2965 ve 2934 cm^{-1} ' de, FT-Raman spektrumunda 2965 ve 2935 cm^{-1} ' de gözlenen bandlar $\nu(\text{CH}_2)$ titreşimleri olarak işaretlendi. $\delta_s(\text{CH}_2)$ titreşimleri, FT-IR spektrumunda 1415 cm^{-1} ' de, FT-Raman spektrumunda ise 1417

cm^{-1} de gözlemlendi. Çalışılan molekülün CH_2 makaslama titreşimleri dimer halinde frekansı 1411 cm^{-1} ' de, monomer halde ise 1414 ve 1407 cm^{-1} 'de hesaplandı.

4.7.4. CC titreşimleri

Bir halkanın karbon-karbon gerilme titreşimleri, $1625-1430 \text{ cm}^{-1}$ aralığında belirir [73]. Genel olarak, bu bandlar değişken şiddettedir. Varsanyl ve ark [74] ise CC gerilme titreşimlerini $1625-1590$, $1590-1575$, $1540-1470$, $1465-1430$ ve $1380-1280 \text{ cm}^{-1}$ aralığında tanımladılar.

Halka bükülme titreşimleri ile birlikte gerilme modları ise 1550 ve 1320 cm^{-1} aralığında zayıf ve orta şiddette belirir [40]. İstatin molekülünde FT-IR spektrumunda $\nu(\text{CC})$ titreşimleri 1618 cm^{-1} de gözlenirken B3LYP/6-31G(d,p) metodu kullanılarak elde edilen monomer halde 1594 cm^{-1} ve dimer formda 1563 cm^{-1} de hesaplandı [75]. 5N2Ox' in CC halka titreşimleri FT-IR spektrumunda 1622 cm^{-1} ' de kuvvetli şiddette ve 1455 cm^{-1} ' orta şiddette gözlenirken, Raman spektrumunda 1626 cm^{-1} de orta şiddette gözlemlendi. Bu titreşimler $\delta(\text{CCH})$ titreşimleri ile birlikte belirdiler. B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan bu titreşimler dimer halde 1637 cm^{-1} ' de IR aktif, 1632 cm^{-1} ' de ise Raman aktif olarak işaretlendi. Monomer halde ise 1632 cm^{-1} ' de belirmediği gözlemlendi.

Halka deformasyonu, torsiyon ve CCC bükülme modları, diğer modlarla karışmıştır. Bu modların hesaplanan dalga sayıları neredeyse ölçeklendirme sonrası deneysel verilerle çakışmaktadır. Halka deformasyonu, torsiyon ve düzlem-dışı CCC bükülme modları bu molekülde geniş bir bölgede çıkmıştır ve bunlar literatürdeki değerleriyle uyumludur (Tablo 4.9.).

4.7.5. C-N titreşimleri

C-N titreşimlerinin tanımlanması, bu bölgede birkaç bandın aynı yerde titreşim göstermesinden dolayı çok zordur. Halka C-N gerilme titreşimleri, $1310-1290 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gerçekleşir [76]. Dolayısıyla, 1299 cm^{-1} gözlenen band (IR ve Raman), halka C-N gerilmesindedir.

4.7.6. NO₂ titreşimleri

İncelenmekte olan molekül bir nitro gruba (NO₂) sahiptir. Nitro grubu asimetrik ve simetrik olmak üzere iki tip gerilme titreşimi göstermektedir. Asimetrik gerilme titreşimleri, her zaman simetrik gerilme titreşimlerinden daha yüksek dalga boylarında gözlenir. NO₂ grubu olan moleküller için, NO₂ antisimetrik gerilme titreşim 1570-1485 cm⁻¹ aralığında ve simetrik gerilme titreşimleri ise 1370-1320 cm⁻¹ aralığındadır. [77,78].

NO₂ antisimetrik gerilme frekansları, FT-IR ve FT-Raman spektrumlarında 1510 cm⁻¹' de gözlemlendi, bu band dimer formunda 1553 cm⁻¹' de ve monomer formunda 1550 cm⁻¹' de hesaplandı. 5N2Ox' in FT-IR spektrumunda 1335 cm⁻¹' de ve FT-Raman spektrumunda 1330 cm⁻¹' de gözlenen şiddetli bandlar, $\nu(\text{CN})$ titreşimleriyle birlikte $\nu_s(\text{NO}_2)$ titreşimi olarak işaretlendi. Bu bandın teorik olarak hesaplanan değerleri dimer formunda 1339 ve 1335 cm⁻¹ ve monomer formunda 1336 cm⁻¹'dir.

NO₂ grubunun bükülme titreşimi (sallanma ve bükülme dahil), düşük frekans bölgesinde birkaç modla karşımıza çıkar. FT-Raman' da 811 cm⁻¹ ve FT-IR spektrumunda 813 cm⁻¹' deki zayıf band NO₂ makaslama modu olarak işaretlendi. Teorik olarak hesaplanan değer tam olarak deneysel değer ile çakışmaktadır. NO₂ grubunun $\rho(\text{NO}_2)$ bandı 755 cm⁻¹ de, $\omega(\text{NO}_2)$ bandı ise 414 cm⁻¹ de gözlemlendi. B3LYP metodu ile hesaplanan değerlerle uyumludur.

4.7.7. C=O titreşimleri

Karbonil grubu gerilme titreşimleri, IR ve Raman spektrumlarında karakteristik bandlara yol açar. Hidrojen bağlarının oluşumu nedeniyle bu şiddeti artabilir [79]. 5NO₂-isatinin FT-IR spektrumunda 1800-1600 cm⁻¹ aralığındaki bandlar, karbonil gerilme modudur [43]. 5N2Ox' in FT-IR spektrumunda 1716 cm⁻¹' de çok güçlü band ve Raman'da 1690 cm⁻¹' de zayıf bir band, karbonil C=O gerilme modununu verir. C=O gerilme titreşimleri, dimer formun IR spektrumunda 1699 cm⁻¹ de Raman spektrumunda 1673 cm⁻¹' de ve monomer formunda 1742 cm⁻¹' de hesaplandı.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, kimyasal formülü $C_8H_6N_2O_3$ olan ve tek kristali elde edilen $5N2Ox$ ' in yapısı X-ışını tek kristal yapı analizi ile belirlendi. Bu molekül, monoklinik $P12_1/n1$ uzay grubunda $Z=4$ ile kristallenir. Hirshfeld (HS) yüzey analizi ile $5N2Ox$ kristalinde bulunan moleküller arası etkileşimler incelendi. Elde edilen $-0,5753$ ile $1,1347 \text{ \AA}$ ' luk bir normalize temas mesafesi aralığı boyunca eşlenen 3D Hirshfeld yüzeyi görüntülendi. $5N2Ox$ kristalinin parmak izi grafikleri ise, farklı moleküller arası etkileşimlerin tanımlanması ve karşılaştırılması için kullanıldı. Ayrıca, Hirshfeld yüzeyine ayrı ayrı tüm moleküller arası etkileşimlerin katkıları belirlendi.

Bu çalışmada, $5N2Ox$ bileşiğin X-ışını kırınımı yapı parametreleri ve yoğunluk fonksiyoneli Teosi (DFT) ile B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak elde edilen bağ uzunlukları (\AA), bağ açıları ($^\circ$) ve dihedral açıları ($^\circ$) karşılaştırıldı. Monomer ve dimer haldeki geometrik parametrelerde X-ışını Kristal yapı parametrelerinden hafif sapma belirlendi. Bunun nedeni ise çalışmadaki hesaplamaların gaz fazında ve deneysel ölçümlerin ise katı fazda şekillenmesinden dolayıdır.

$5N2Ox$ molekülün B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile elde edilen Frontier moleküler orbitalleri (HOMO ve LUMO) ve moleküler elektrostatik potansiyelleri (MEP) haritaları incelendi. Bileşiğin monomer ve dimer formlarının HOMO ve LUMO' larında herhangi bir değişiklik gözlenmedi. $5N2Ox$ bileşiğinin monomer ve dimer formundaki MEP incelendiğinde, dimer formunun $C_7-H_{7A} \cdots O_3$ ve $N_1-H_{1N} \cdots O_3$ 'ün hidrojen bağlanmasından dolayı monomer formundan farklı olduğu görüldü..

İncelenen kristalin monomer ve dimer formlarının polar olmayan organik benzen çözücüsünde ve gaz fazında kuantum kimyasal parametreleri ve enerji değerleri, B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile araştırıldı. Her iki formda, gaz fazında $5N2Ox$ yapısının toplam enerjisinin, benzen çözücüsündeki toplam enerjiden daha negatif olduğu bulundu. Ayrıca, $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ ve kimyasal sertlik (η) değerinin daha büyük olması, yumuşaklık (σ) değernin ise daha küçük olması kristalin gaz fazında daha kararlı olduğunu gösterir.

Aynı şekilde çözeltilerindeki değerlerle de bu değerler karşılaştırıldığında molekülün çözeltilerinde daha reaktif olduğu belirlendi. Bileşiğin beklendiği gibi yüksek $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ değerinde yüksek), düşük yumuşaklık (σ) değeri görüldü.

5N2Ox' in B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesindeki gaz fazında monomerik ve dimerik hidrojen dışındaki tüm atomlarının yükleri, Mulliken atomik yük populasyon analizi ve NP analizi ile elde edildi. Molekülde bulunan oksijen ve azot atomlarının her ikisindeki yüklerin negatif değerlere sahip olduğu, bunların arasında en düşük değer ise O₃ atomunda olduğu gözlemlendi. En yüksek pozitif yüke C₈ atomunda olduğu bulundu. Bu nedenle, bu C₈-O₃ bağı daha büyük bir iyonik karaktere sahip olabileceği belirlendi. Ayrıca, bazı C atomlarının pozitif, bazılarının negatif olduğu gözlemlendi.

5N2Ox' in B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile doğal bağ orbital (NBO) analizi yapılarak, monomer ve dimer halde hibrit atomik orbital katkılarının yüzdeleri ile birlikte etkileşime giren NBO'ların doluluk oranı ve E(2) enerjileri belirlendi. C₈-O₃ hibrit orbitalinin s-karakteri dimerleşme ile birlikte sp^{1.92}'den sp^{1.96}'ya düşmesinden dolayı C₈-O₃ bağ uzunluğunda zayıflama ve dimer formunda uzamaya neden olduğu görüldü. Ayrıca 5N2Ox' molekülünün LP(O) ve $\sigma^*(\text{N}_1-\text{H}_{1\text{N}})$ orbitaller arasında kararlı moleküller arası hidrojen bağı olduğu E(2) kararlılık değerlerinden elde edildi.

5N2Ox' molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan hiperpolarizabilite ve polarizabilite değerleri incelendiğinde monomer halinin dimer halinden daha yüksek olduğu görüldü. 5N2Ox bileşiğinin monomer formu için ortalama polarizabilite değeri 82,093 esu ve $12,162 \times 10^{-24}$ a.u. anizotropik polarizasyon değeri 44.594 a.u.'dur. Dimer formu için ortalama polarizabilite değeri 220,395 esu ve $32,657 \times 10^{-24}$ a.u. anizotropik polarizasyon değeri 88,038 a.u.'dur. 5N2Ox bileşiğinin monomer formu için birinci dereceden hiperpolarize edilebilirlik değeri, $15,823 \times 10^{-32}$ esu ve 18,314 a.u. olarak, dimer formu için birinci dereceden hiperpolarizabilite (β_{top}) değeri, $1,156 \times 10^{-32}$ esu ve 1,338 a.u. olarak hesaplandı. Ayrıca bu değerlerin, NLO değerleri ile karşılaştırılması için hesaplanan birinci dereceden hiperpolarizabilite, monomer formda üre oranından 1,206 kat daha fazla, dimer formda ise, üre oranından 0,08 kat daha fazla olduğu görüldü.

Bu çalışmada 5N2Ox'in monomer ve dimer formda IR ve Raman spektrumları, B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile incelendi. Ölçeklendirilmiş titreşim dalga sayıları ve deneysel değerlerin uyum içinde olduğu gözlemlendi.

Bundan sonraki çalışmalarda isatin molekülünün farklı metal kompleksleri ve ilaç etken maddeleriyle etkileşimleri deneysel ve teorik olarak incelenebilir.



KAYNAKLAR

- [1] Silva J. F. M., Garden S. J., Pinto A. C., The Chemistry of Isatins: a Review from 1975 to 1999 *J. Braz. Chem. Soc.* 2001, **12**(3), 273-324
- [2] Millemaggi A., Taylor RJK., 3-Alkenyl-oxindoles: Natural Products, Pharmaceuticals, and Recent Synthetic Advances in Tandem/Telescoped Approaches, *Eur J. Org Chem.* 2010 , 4527
- [3] Sigh G.S., Desta ZY., Isatins As Privileged Molecules in Design and Synthesis of Spiro-Fused Cyclic Frameworks, *Chem Rev*, 2012; **112**, 6104-6155
- [4] Pakvaran P., Kashanian S., Khodaei MM, Harding FJ., Biochemical and pharmacological characterization of isatin and its derivatives: from structure to activity, *Pharmacol Rep*, 2013, **65**(2), 313-35
- [5] Luo J., Zhao Y., Xu X., Zheng J., Liang H., Cu-catalyzed oxidation of indoles to isatins, *Tetrahedron Letters*, 2017, **58**, 4591-4594.
- [6] Bergman J., Lindström J. O., Tilstam U., The structure and properties of some indolic constituents in *Couroupita guianensis* Aubl., *Tetrahedron*, 1985, **41**(14), 2879-2881,
- [7] Kapadia G.J., Shukla Y.N., Basak S.P, Sokoloski E.A., Fales H.M., The melosatins—a novel class of alkaloids from *melochia tomentosa*, *Tetrahedron* 1980, **36**, 2441-2447
- [8] Lipkowski J.Z., Luboradz R., Stefaniak L., Wdjcik J., X-ray diffraction study of some indolinones *J Chem Crystallogr*, 1995, **25**, 288-308.
- [9] Zaryanova E.V., Ignatov A.A. and Lozynskaya N.A, Synthesis and reactivity of new amide-substituted oxindole derivatives, *Tetrahedron*, 2017,**73**(49), 6887-6893.
- [10] Arshad M., Jadoon M., Iqbal Z., Fatima M., Ali M., Ayub K., Qureshi A.M., Ashraf M., Arshad M. N., Asiri A.M., Waseem A., Mahmood T., Synthesis, Molecular Structure, Quantum Mechanical Studies and Urease Inhibition Assay of Two New Isatin Derived Sulfonylhhydrazides, *J Mol Struct* 2017,**1133**, 80-89.
- [11] Baeyer, Ber., Synthese Des Chinolins, *Dtsch. Chem Ges.* 1879,**11**, 1312

- [12] Sumpter W.C., Miller, M.; Magan M.E., The structure of baeyer's nitro-oxindole, *J. Am. Chem. Soc.* 1945, **67**, 499-500.
- [13] Flakus H.T., B. Hachuza, Polarized IR Spectra of the Hydrogen Bond in Two Different Oxindole Polymorphs With Cyclic Dimers In Their Lattices, *J. Phys. Chem A* 2011, **115**, 12150-12160.
- [14] Singh V.B., Gupta A., Singh M.K., Mol J., Ab initio and DFT investigations for the isatin dimer, *Struct. THEOCHEM*, 2009, **909**, 6-8
- [15] Agostinha M., Matos R., Miranda M.S., Morais V.M.F., Liebman J.F., Are isatin and isatoic anhydride antiaromatic and aromatic respectively? A combined experimental and theoretical investigation, *Org. Biomol. Chem.* 2003, **1**, 2566-2571
- [16] Hachula B., Zerzucha P., Zubko M., Kusz J., 6-Chloro-2-oxindole: X-ray and DFT-calculated study, *Acta Crystallographica C*, 2011, **67**, 413-416
- [17] Becke A. D., Density functional thermochemistry III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- [18] Suresh D.M., Amalanathan M., Sebastian S., Sajan D., Joe I.H., Vibrational spectral investigation and natural bond orbital analysis of pharmaceutical compound 7-Amino-2,4-dimethylquinolinium formate – DFT approach, *Spectrochimica acta part a*, 2013, **115**, 595-602.
- [19] Cancas E., Mennucci B., Tomasi J., A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107** (1997) 3032.
- [20] Naumov P., Anastasova F., Experimental and theoretical vibrational study of isatin, its 5-(NO₂, F, Cl, Br, I, CH₃) analogues and the isatinato anion, *Spectrochimica Acta Part A*, 2001, **57**, 469-481.
- [21] Erdik E., *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, 2nd ed., Gazi Kitapevi Yayını, Ankara, 1998.
- [22] Herzberg G., *Molecular Spectra and Molecular Structure Vol 1*, 1st ed., Read Books Ltd., 1945.
- [23] Whiffen D.H., *Spectroscopy*, 2nd ed., Longman, London, 1971.
- [24] Chang R., *Basic Principles of Spectroscopy*, 1th ed., Mc Graw, New York, 1971
- [25] Koch, W., Holthausen M. C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2nd ed, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001.

- [26] Hehre W. J., *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*, 1st ed, Wavefunction, Inc., USA, 2003
- [27] İ. G. Lokman, The computation of infrared Frequencies and Intensities of 4Methylpyridine Molecule Using by Gaussian Programme, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2004, 152997
- [28] Parlak C., 1-Fenilpiperazin molekülünün titreşim bandlarının kuantum kimyasal hesaplamalarla belirlenmesi ve bu moleküle ait Hofman tipi kompleks ve klatların titreşim spektroskopisiyle incelenmesi, Doktora tezi, Anadolu üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009, 246870
- [29] Capelle K., A bird's-eye view of density-functional theory, *Brazilian Journal of Physics*, 2006, **36**, 1678-4448
- [30] Parr R.G., Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1989.
- [31] Pulay P., *Analytical Derivative Methods in Quantum Chemistry, Ab initio Methods in Quantum Chemistry*, 11th ed., by K. P. Lawley, John Wiley & Sons Inc, New York, 1987
- [32] Bahat M., Kinazolin Molekülünün Kuvvet Alanının DFT B3LYP/6-311* Tabanlı SQM Metodu ile Hesabı ve Bazı Hofman-Tipi Komplekslerin Titreşimsel Spektroskopi ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2000.
- [33] Foresman J. B., Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1996.
- [34] Pearson R. G., Absolute electronegativity and hardness: applications to organic Chemistry, *Journal of Organic Chemistry*, 1989, **54**, 1423–1430.
- [35] Zhou Z., Parr R. G., Activation hardness: new index for describing the orientation of electrophilic aromatic substitution, *Journal of the American Chemical Society*, 1990, **112**, 5720-5724.
- [36] Koopmans T. C., Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms, *Physica (Amsterdam)*, 1933, **1**, 104-113
- [37] Ebenso E. E., Arslan T., Kandemirli F., Love I., Öğretir C., Saracoğlu M., Umoren S. A., Theoretical Studies of Some Sulphonamides as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Medium, *Int. J. Quantum Chem.*, 2010, **110**, 2614-2636.
- [38] Hirshfeld F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities, *Theor. Chim. Acta*, 1977, **44**, 129-138

- [39] Spackman, M. A., Jayatilaka D. Hirshfeld Surface Analysis, *Cryst. Eng. Comm*, 2009, **11**, 19-32.
- [40] Luo Y.H., Mao Q.X., Sun B.W., Two new complexes with 6-methylnicotinic acid ligand. Synthesis, crystal structure and Hirshfeld surfaces. *Inorg. Chim. Acta*, 2014, **412**, 60-66.
- [41] Desiraju G.R., Gavezzotti A., Crystal structures of polynuclear aromatic hydrocarbons Classification, rationalization and prediction from molecular structure. *Acta Crystallogr. Sec. B: Struct Sci* 1989, **45**, 473-482.
- [42] Şen F., 4-(3-metil-3-fenilsiklobütil)-2-(2-(piridin-4-ylmetilen) hidrazinil) tiyazol'un Sentezi, Karakterizasyonu, Kristalografik Yapısı ve Hirshfeld Yüzeyinin İncelenmesi, *J. Inst. Sci. & Tech*, 2018, **8**(1), 157-168.
- [43] Scrocco E., Tomasi J., Electronic Molecular Structure, Reactivity and Intermolecular Forces: An Euristic Interpretation by Means of Electrostatic Molecular Potentials, *Advances in Quantum Chemistry*, 1979, **11**, 115-121.
- [44] Cramer C.J., *Essentials Of Computational Chemistry*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, London, 2004.
- [45] Mulliken R.S., Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions., *The Journal of Chemical Physics*, 1955, **23**(10), 1833-1840.
- [46] YOUNG, D.C., *Computational Chemistry A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [47] Weinhold F., Landis C.R., *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor- Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [48] Weinhold F., Natural Bond Orbital Methods, Editors: Schleyer P.V., Allinger N.L., Clark T., Gasteiger J., Kollman P.A., Schaefer H.F., Schreiner P.R., *Encyclopedia of Computational Chemistry*, 3rd en, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1998.
- [49] Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F., Intermolecular Interactions From A Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint, *Chemical Reviews*, 1988, **88**(6), 899-926.
- [50] Buckingham A. D., Permanent and induced molecular moments and longrange intermolecular forces, *Adv. Chem. Phys.*, 1967, **12**,107-142.
- [51] McLean A. D., Yoshimine M., Theory of Molecular Polarizabilities, *J.Chem. Phys.*, 1967, **47**, 1927-1935.

- [52] Lin C., Wu K., Theoretical studies on the nonlinear optical susceptibilities of 3-methoxy-4-hydroxy-benzaldehyde crystal, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **321**, 83-88
- [53] Frisch, M.J. et al., "Gaussian 09, revision C.01", Gaussian Inc., Wallingford, CT (2011).
- [54] Frisch A., Nielson A. B., Holder A. J., GaussView Users Manual, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2000.
- [55] Lee C., Yang W., Parr R. G., Development of the Colle-Salvetti correlationenergy Formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev.*, 1988, **37**, 785.
- [56] Turner M J, McKinnon J J, Wolff S K, Grimwood D J, Spackman P R, Jayatilaka D, Spackman M. A., CrystalExplorer model energies and energy frameworks: extension to metal coordination compounds, organic salts, solvates and open-shell systems, *CrystalExplorer17*. University of Western Australia, 2017,**4**, 575-587
- [57] Lokman İ. G., The Computation of Infrared Frequencies and Intensities of 4-Methylpyridine Molecule Using by Gaussian Programme, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2004, 152997.
- [58] Bruker, APEX2, SAINT and SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2005.
- [59] Bruker, SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA;2005.
- [60] Cambridge Crystallographic Database, Cambridge Crystallographic Data Center, University Chemical Laboratory, Cambridge , UK, Coden, 1823577.
- [61] Macrae C.F., Edgington, P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M. van de Streek J., Visualization and Analysis of Crystal Structures, *Journal of Applied Crystallography*,2006, **39**, 453-457
- [62] L.J. Farrugia, WinGX and ORTEP for Windows: an update, *J. Appl. Crystallogr.*, 2012, **45**, 849-854.
- [63] P. Politzer, D.G. Truhlar, Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials, *Plenum*, New York, 1980.
- [64] R.S. Mulliken, Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions, *J. Chem. Phys.* 1955, **23**, 1833.
- [65] A.E. Reed, L.A. Curtiss, and F. Weinhold, Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint, *Chem. Rev.* 1988, **88**, 899-926

- [66] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheesman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery Jr J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Rega N., Salvador P., Dannenberg, J.J. Malich D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stetanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi J., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Laham M.A.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chenp W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A., Gaussian 09, Revision A 11.4, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2009.
- [67] Shanmugavadivu T., Dhandapani M., Crystal structure, spectral, thermal, optical, laser damage, NLO study and quantum chemical calculations of a noncentrosymmetric crystal N, N'-diphenylguanidinium *p*-toluenesulphonate, *Journal of Molecular Structure*, 2019, **1179**, 651-661
- [68] Sebastian S., Sundaraganesan N., The spectroscopic (FT-IR, FT-IR gas phase, FT-Raman and UV) and NBO analysis of 4-Hydroxypiperidine by density functional method. *Spectrochimica Acta Part A*, 2010, **75**, 941-952.
- [69] Gunasekaran S., Varadhan S. R., Manoharan K., *Asian J. Phys.* **2** (1993) 165-172
- [70] Karabacak M., Kose E., Atac A., Kurt M., Monomeric and dimeric structures analysis and spectroscopic characterization of 3,5 difluorophenylboronic acid with experimental (FT-IR, FT-Raman, ¹H and ¹³C NMR, UV) techniques and quantum chemical calculations, *Journal of molecular structure*, 2014, **1958**, 79-96.
- [71] Sajan D., Binoy J., Pradeep B., Krishnan K.V., Kartha V.B., Joe L.H., Jayakumar V.S., *Spectrochim. Acta* **60A** (2004) 173.
- [72] K. Furic, V. Moback, M. Bonifacic, I. Stefanic, Raman spectroscopic study of H₂O and D₂O water solutions of glycine *J. Mol. Structure*, 1992, **267**, 39-44.
- [73] Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E., Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, *Academic Press*, New York, 1976.
- [74] Varsanyi G., Assignments of Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives, vol. 1-2, Adam Hilger, 1974
- [75] M.H. Palmer, A.J. Blake, R.O. Good, *Chem. Phys.* **115** (1987) 219
- [76] L. Touafri, A. Hellal, S. Chafaa, A. Khelifa and A. Kadri, *J Mol Struct*, **1149**, 2017, 750-760.

- [77] Krishnakumar V., Sangeetha R., Mathammal R., Barathi D., Density functional theory, comparative vibrational spectroscopic studies, HOMO–LUMO, first hyperpolarizability analyses of 2-fluoro 5-nitrotoluene and 2-bromo 5-nitrotoluene, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, **104**, 77-86
- [78] Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K., Grimwood D.J., Spackman P.R. Jayatilaka D., Spackman, M.A. (2017). *CrystalExplorer 17*. The University of Western Australia
- [79] D Sajan, HJ Ravindra, Neeraj Misra, I Hubert Joe., Intramolecular charge transfer and hydrogen bonding interactions of nonlinear optical material *N*-benzoyl glycine: Vibrational spectral study, 2010, **54**, 72-80



KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] İsatın Türevi Moleküllerin Metal Komplekslerinin Analizleri ve Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin İncelenmesi, KOÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi, 2017/08
- [2] **Yıldırımgeç B. K.** Sagdinc S. G., and Density Fuctional Theory and Spectroscopic Studies of 5-Nitro-2-Oxindole III. *Uluslararası Türk Moleküler Spektroskopi Kongresi (TURCMOS 2017)*, Bodrum, 26-29 Ağustos 2017.



ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Sakarya' da doğdu. İlköğretim, orta ve lise eğitimini Kocaeli İzmit'te tamamladı. 2010 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nü kazandı. 2016 yılında mezun oldu. 2016 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Halen aynı bölümde yüksek lisans öğrenimine devam etmekte olup Kocaeli Büyükşehir Belediyesi' nde eğitimci olarak çalışmaktadır.

