

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

**2-(TRİFLOROMETİL)BENZOİK ASİT MOLEKÜLÜNÜN YAPISAL,
SPEKTROSKOPİK VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
DENEYSEL VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa KUŞBAZOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Doç. Dr. DAVUT AVCI

Haziran 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

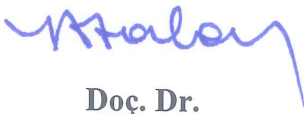
**2-(TRİFLOROMETİL)BENZOİK ASİT MOLEKÜLÜNÜN YAPISAL,
SPEKTROSKOPİK VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
DENEYSEL VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa KUŞBAZOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 21/06/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



Doç. Dr.
Yusuf ATALAY
Jüri Başkanı



Doç. Dr.
Arslan ÜNAL
Üye



Doç. Dr.
Davut AVCI
Üye

BEYAN

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

Mustafa KUŞBAZOĞLU

21.06.2017

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında sonsuz desteğini ve yardımlarını esirgemeyen, aynı titizlikte beni yönlendiren çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Davut AVCI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları ve hesaplamalar konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Dr. Ömer TAMER'e ve Sümeyye ALTÜRK'e, NMR ölçümlerinin alınmasında Yrd. Doç. Dr. Fatih SÖNMEZ'e, FT-IR, UV-Vis ve Floresans ölçümlerinin tespitini yapan Yrd. Doç. Dr. Murat TUNA'ya ve kimyager Seçkin DERİN'e, geliştirici sohbetlerle beni gayretlendiren Doç. Dr. Yusuf ATALAY'a, yüksek lisans eğitimine başlamaya teşvik eden Doç. Dr. Şevket GÜR'e, eşime ve çocuklarıma teşekkür ederim.

“Bu çalışma SAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyonu tarafından desteklenmiştir. (Proje No: 2017-50-01-005)”

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
DENEYSEL VE KURAMSAL YÖNTEMLER	4
2.1. Elektromanyetik Spektrum ve Bölgeleri.....	4
2.1.1. NMR Spektroskopisi.....	5
2.1.2. Kırmızı altı (IR) spektroskopisi.....	7
2.1.2.1. Fourier Transform IR spektrometresi (FT-IR).....	10
2.1.3. UV–Vis spektroskopisi.....	11
2.1.4. Floresans ve Fosforesans.....	13
2.1.4.1. Franck-Condon ilkesi.....	15
2.2. Kuramsal Yöntemler	
2.2.1. Temel bilgiler.....	16
2.2.2. Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT).....	17
2.2.3. B3LYP Karma yoğunluk fonksiyonu teorisi.....	18
2.2.4. Temel setler.....	20

2.2.5. Kutuplu süreklilik modeli (PCM).....	21
2.2.6. Gaussian 09W Revision D.01 ve GaussView 5 Paket Programı	23

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE YÖNTEM	25
3.1. Deneysel karakterizasyonda kullanılan yöntemler.....	25
3.1.1. FT-IR ölçümleri.....	25
3.1.2. ^1H , ^{13}C ve ^{19}F NMR ölçümleri.....	25
3.1.3. UV-Vis ölçümleri.....	25
3.1.4. Floresans ölçümleri	25
3.2. Kuramsal karakterizasyonda kullanılan yöntemler.....	26

BÖLÜM 4.

ARAŞTIRMA SONUÇLARI	30
4.1. 2-(Triflorometil)benzoik asit molekülünün yapısal parametreleri.....	30
4.2. 2-(Triflorometil)benzoik asit molekülünün titreşim frekansları ve kimyasal kaymaları.....	33
4.3. 2-(Triflorometil)benzoik asit molekülünün elektronik spektral özellikleri ve sınır orbital enerjileri.....	39
4.4. 2-(Triflorometil)benzoik asit molekülünün kırılma indisi, doğrusal ve doğrusal olmayan optik parametreleri.....	47
4.5. 2-(Triflorometil)benzoik asit molekülünün nbo analizi ve moleküler yüzeyleri.....	49

BÖLÜM 5.

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	52
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	65

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

α	: Yörüngesel üs.
B3LYP	: Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu.
c_{ji}	: Molekül yörüngeleri.
DFT	: Yoğunluk fonksiyon teorisi.
DMSO	: Dimetil Sülfoksit.
ESP	: Elektrostatik potansiyel.
E^J	: Elektron- elektron itme enerjisi.
E^T	: Kinetik enerji.
E^V	: Potansiyel enerji.
E^{XC}	: Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi.
esu	: 1 statC = 0.1 A.m/c $\approx 3.33564 \times 10^{-10}$ C (CGS birim sisteminde birim yük).
FMO	: Moleküler Sınır Orbital.
$\hat{H}$	: Hamiltonyen İşlemcisi.
HOMO	: En yüksek dolu molekül orbital.
IR	: Kırmızı altı.
ICT	: Molekül içi Yük Transferi.
LUMO	: En düşük boş molekül orbital.
LP	: Yalın çift (Lone-Pair).
$\vec{\mu}$	: Elektriksel dipol moment.
MEP	: Moleküler elektrostatik potansiyel.
MO	: Moleküler Orbital.
NBO	: Doğal bağ orbitali.
NLO	: Lineer olmayan optik özellikler.

ψ	: Dalga fonksiyonları.
ρ	: Elektron yoğunluğu.
TMS	: Tetrametilsilane[(CH ₃) ₄ Si].
UV-Vis	: Ultraviolet-visible (Mor ötesi-görünür bölge).
XRD	: X-ışını kırınımı.
$\delta_{\text{ÖRNEK,TMS}}$	: TMS referans alınarak örneğin kimyasal kayması.
σ	: Perdeleme sabiti.



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum	4
Şekil 2.2. Uyarılmış tekli ve üçlü durumlar	13
Şekil 2.3. Fotolüminesans madde için enerji diyagramı.....	14
Şekil 4.1. Atomun tek kristal sayı şeması ve teorik moleküler yapısı.....	31
Şekil 4.2. TFMBA'nın deneysel ve teorik IR spektrumlarının karşılaştırılması..	34
Şekil 4.3. TFMBA'nın deneysel ve teorik emisyon ve UV-Vis spektrumları..	40
Şekil 4.4. TFMBA'nın boş ve dolu orbitalleri ve elektronik geçişleri.....	42
Şekil 4.5. TFMBA için (MEP) ve (ESP)yüzeyleri.....	51

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Elektromanyetik spektrumun bölgeleri.....	5
Tablo 4.1. 2-TFMBA için seçilen deneysel ve hesaplanmış bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açılar.....	32
Tablo 4.2. 2-TFMBA için deneysel ve hesaplanmış titreşim frekanslarının karşılaştırılması.....	36
Tablo 4.3. 2-TFMBA molekülü için teorik ve deneysel izotropik kimyasal kaymalar.....	38
Tablo 4.4. 2-TFMBA molekülünün etanol ve DMSO çözücülerde deneysel ve teorik UV-vis soğurma ve floresan emisyon dalga boyları, taban ve uyarılmış durumda elektrik dipol momentleri, osilatör şiddeti ve elektronik geçişler.....	44
Tablo 4.5. 2-TFMBA molekülünün toplam statik elektrik dipol momenti, kırılma indisi, doğrusal kutuplanabilirlik, doğrusal alınganlık vb	46
Tablo 4.6. 2-TFMBA molekülünün seçilmiş NBO analiz değerleri.....	50

ÖZET

Anahtar Kelimeler: 2-(triflorometil)benzoik asit; FT-IR; ^1H , ^{13}C ve ^{19}F NMR; UV-Vis ve floresans spektrumları; NLO; TD/DFT hesaplamalar.

2- (triflorometil) benzoik asit (2-TFMBA) için FT-IR, ^1H , ^{13}C ve ^{19}F NMR, UV-Vis ve floresan spektrumları kaydedildi. 2-TFMBA'nın optimize moleküler geometrisi, titreşim frekansları, ^1H , ^{13}C ve ^{19}F GIAO-NMR kimyasal kaymalarını belirlemek için DFT//B3LYP/6-31++G(d,p)nin hesaplamalarından yararlanıldı. Titreşim frekanslarının tespiti, VEDA programı kullanılarak potansiyel enerji dağılımı (PED) temelinde gerçekleştirildi. Uyarılmış haldeki örtülü/açık model ve gaz fazına dayalı etanol ve DMSO çözücülerde PCM (kutuplanabilir süreklilik modeli) ile TD-DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) hesaplamaları UV-Vis emme ve floresan emisyon dalga boyları hesaplandı. UV-Vis ve emisyon spektrumu, etanol ve DMSO çözücülerinde verildi ve elektronik geçişlere önemli katkıları elde edildi. Elektronik geçişlerin saptanması için UV-Vis ve emisyon spektrumu, etanol ve DMSO çözücülerinde çözdürülmesinin büyük katkısı oldu. Ek olarak, 2-TFMBA'nın NLO parametreleri (β , γ ve $\chi^{(3)}$) ve sınır moleküler orbital enerjileri, B3LYP/6-31++G(d,p) metodu kullanılarak hesaplandı. 2-TFMBA'nın NLO parametreleri, tipik NLO materyalleri olan para-Nitroaniline (pNA) ve üre ile karşılaştırıldı. DMSO ve etanol çözücülerde 2-TFMBA'nın polarizasyon davranışını gözlemlemek için kırılma indisi (n) Lorentz-Lorenz denklemi kullanılarak hesaplandı. Molekül içi ve hidrojen bağlanma etkileşimlerini araştırmak için NBO hesaplamaları aynı seviyede gerçekleştirildi. Özetlemek gerekirse, bilinen biyolojik rol dikkate alındığında, 2-TFMBA'nın fotokimyasal özellikleri tartışılmıştır.

INVESTIGATION OF STRUCTURAL SPECTROSCOPIC AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF 2- (TRIFLUOROMETHYL) BENZOIC ACID MOLECULES BY EXPERIMENTAL AND THEORETICAL METHODS

SUMMARY

Keywords: 2-(trifluoromethyl)benzoic acid; FT-IR; ^1H , ^{13}C and ^{19}F NMR; UV-Vis and fluorescence spectra; NLO; TD/DFT calculation.

FT-IR, ^1H , ^{13}C and ^{19}F NMR, UV-Vis and fluorescence spectra for 2-(trifluoromethyl)benzoic acid (2-TFMBA) were recorded. DFT//B3LYP/6-31++G(d,p) calculations were used to determine optimized molecular geometry, vibrational frequencies, ^1H , ^{13}C and ^{19}F GIAO-NMR chemical shifts of 2-TFMBA. The detail assignments of vibrational frequencies were carried out on the basis of potential energy distribution (PED) using VEDA program. TD-DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) calculations with the PCM (polarizable continuum model) in ethanol and DMSO solvents based on implicit/explicit model and gas phase in the excited state were employed to investigate UV-Vis absorption and fluorescence emission wavelengths. The UV-Vis and emission spectra were given in ethanol and DMSO solvents, and the major contributions to the electronic transitions were obtained. In addition, the NLO parameters (β , γ and $\chi^{(3)}$) and frontier molecular orbital energies of 2-TFMBA were calculated using B3LYP/6-31++G(d,p) level. The NLO parameters of 2-TFMBA were compared with that of para-Nitroaniline (pNA) and urea which are typical NLO materials. The refractive index (n) is calculated by using the Lorentz-Lorenz equation to observe polarization behavior of 2-TFMBA in DMSO and ethanol solvents. In order to investigate intramolecular and hydrogen bonding interactions, NBO calculations were also performed by the same level. To sum up, considering the well-known biological role, photochemical properties of 2-TFMBA were discussed.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Benzoik asit organik kimyanın gelişiminde ilk elde edilen bileşiklerden biridir [1]. Benzoik asit oda şartlarında renksiz, katı, kristal ya da toz halde bulunur. Erime noktası 122,13⁰ C ve kaynama noktası 249⁰ C'dir [2]. Benzoik asidin doğal olarak meyve, sebze ve sütte bulunduğu bilinmektedir. Mayalanma ve küflenme olaylarının yan ürünü olarak da elde edilebilir. Gıda, boya, ilaç, kimya, tıbbi malzeme, tekstil, kozmetik ve tarım ilaçları sektörlerinde sıkça kullanılmaktadır. Tıbbi etkileri üzerine birçok çalışma vardır [2-5].

Bu tez çalışmasında incelenecek molekül literatürde benzoik asitin halojelenmiş türevidir olan 2-(Triflorometil)benzoik asit ($C_8H_5F_3O_2$) molekülüdür. Bu molekül literatürde α,α,α -Trifloro-*o*-toluik asit ve 2-Karboksibenzotriflorit gibi kimyasal isimlerde de bilinmektedir. Geçiş metallerinin çeşitliliğine ve periyodik tablonun elementlerine bağlı benzoik asit (C_6H_5COOH) koordinasyon kimyasında nötr veya anyonik bir ligand olarak mono- veya bidentat bağlı ligand olarak kullanılmaktadır [6,7]. Triflorometil içeren C-F bağı, organoflorinlerdeki bir fonksiyonel gruptur. Organik bileşiklerin bazikliğini azaltmak veya ayırıcı solvasyon özelliklerini göstermek için, florun ve klorun elektronegatiflikleri arasında önemli bir elektronegatiflik gösteren triflorometil grubu kullanılmıştır [8]. Bu ligantın farmakolojik değerlendirmesi 1928'de Lehmann tarafından başlatıldı ve 1940'ların ortalarında daha yoğun hale geldi. Son yıllarda, bu grubun belirli tıbbi ilaçlara ayrıca abiyotik olarak sentezlenmiş doğal florokarbon bazlı bileşiklere dâhil edildiği bilinmektedir [9-13]. Lehmann, kurbağaların merkezi sinir sistemini etkileyen farklı benzotriflorit türevlerini rapor etti. Ayrıca, m-nitrobenzotriflorür ve m-triflorometilbenzoik asit potansiyel uyarıcı olarak kullanılmış iken m-aminobenzotrifloridin narkotik etkileri hızlı başlangıçlı ve uzun süreli aktivite ile karakterize bir depresan olduğu bulundu. Benzoik asit ve türevlerinin önemi, triflorometil grubunu içeren bir dizi farklı yapının son zamanlarda ortaya çıkması açısından daha belirgin hale gelmiştir [14-22]. Fiziksel ve farmasötik

özelliklerinin yanı sıra sanayi, tıbbi ve tarımda kullanılan biyolojik olarak aktif organoflor bileşiklerinin sentezi, malzeme bilimleri ve tıbbi kimyada çok dikkat çekmektedir [23–30]. Bu bileşiklerin tasarım ve sentezindeki ilerlemeyi göz önüne alırsak, son yıllarda malzeme fiziği, kimya, mühendislik disiplinlerinde deneysel ve kuramsal çalışmalar cazip hale gelmiştir [31–37]. Bu bağlamda, 2-TFMBA'nın fotokimyasal ve fiziksel özellikleri üzerine daha fazla araştırma yapılmasına yardımcı olmak için DFT (B3LYP) hesaplamaları yapılmıştır [38–43]. XRD çalışması dışında 2-TFMBA ile ilgili bugüne kadar deneysel ve teorik bir çalışma yoktur. Bu araştırmalar, kapsamlı moleküler analiz, 2-TFMBA ve türevleri için gelecek çalışmalara bir temel sağlamak açısından yararlıdır.

Bu tez çalışmasında 2-Triflorometil benzoik asit bileşiğinin (% 98) ve ölçüm için alınan maddeler yeniden sentezleme yapılmadan kullanılmıştır. 2-TFMBA molekülünün titreşim özellikleri için FT-IR spektrumu, elektronik geçişler ve yük transferi etkileşimleri için UV-Vis spektrumları kaydedilmiştir. Molekülün fotofiziksel özelliklerinin ortaya çıkarılabilmesi için floresans emisyon spektrumu kaydedilmiştir. Molekülün deneysel olarak detaylı analizinden elde edilen taban durumundaki yapısal özelliklerin (geometrik parametreler, toplam enerji, dipol moment) kuramsal analizde sınanmak üzere hibrit DFT metodu olan B3LYP kullanılmış, gaz fazında, etanol ve DMSO çözücülerde elde edilmiştir. Elde edilen değerler Betz ve Gerber tarafından daha önce çalışılan tek kristal yapısı parametreleri ile karşılaştırıldı. Aynı yöntemle yine titreşim frekansları hesaplandı deneysel olarak elde edilmiş sonuçlarla karşılaştırıldı. DFT metodunun zamana bağlı hali (TD-DFT) yöntemi ile örtülü/açık çözücü modelde etanol ve DMSO çözücülerde detaylı olarak spektrum elde edildi. Bu değerlerle DFT ile elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır. Molekülün deneysel verileri ile Hibrit DFT metodunun verilerinin geçerliliği test edilmiştir. Yine molekülün sınır orbitallerindeki HOMO (En yüksek enerjili işgal edilmiş moleküler orbital) ve LUMO (En düşük enerjili işgal edilmemiş moleküler orbital) için enerji değerleri hesaplanmıştır. Bundan faydalanarak HOMO-LUMO aralığı, kimyasal sertlik, yumuşaklık ve kimyasal reaktivite gibi kuantum kimyasında kullanılan değerleri hesaplanmıştır. Molekülün kutuplanabilirlik ve yük transferi hakkında sonuçlara ulaşılmıştır. SWizard programı kullanılarak moleküler orbitallerden elektronik

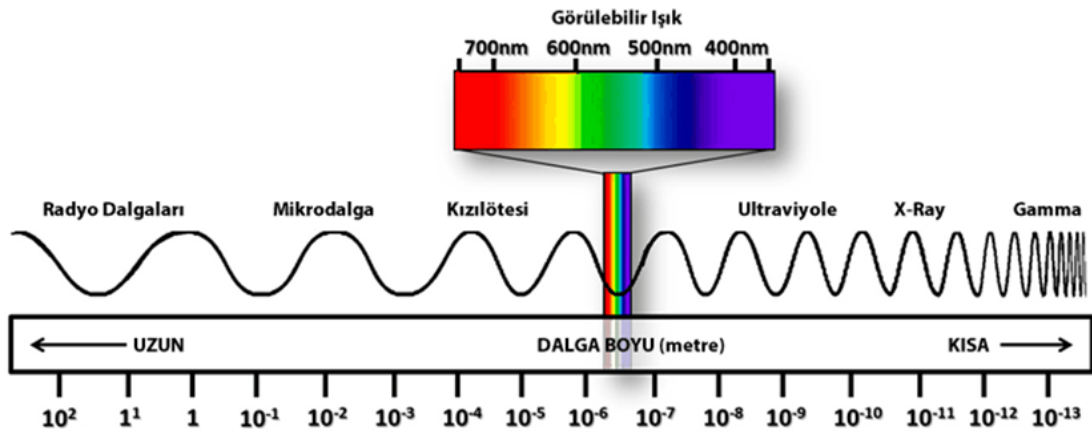
geçişlere katkıları ortaya çıkarılmıştır. Molekül içi etkileşimleri ile ilgili optimize yapılarda doğal bağ orbitali (NBO) analizi yapıldı. Molekül içi bağlar, yük transferi ve konjugatif etkileşimlerin yanı sıra oksijen ve flor atomlarındaki eşleşmemiş elektronlar arasındaki etkileşim enerjileri ortaya çıkarılmıştır. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) ve elektrostatik potansiyel (ESP) yüzeyleri DFT metoduyla modellenmiştir. Elde edilen modellerden oluşan haritalar 2-TFMBA molekülünün negatif ve pozitif reaktif bölgelerinin yanı sıra hidrojen bağı etkileşimleri görsel olarak oluşturulmuştur.

Bu tez çalışmasının son aşamasında, molekülün mikroskobik 2. ve 3. mertebeden doğrusal olmayan optik parametrelerinin kuramsal olarak incelenmesi, π -elektron delokelize etkisi, yük transferi ve substitute vb. faktörlerin bu NLO (Lineer olmayan optik özelliklerinin) parametreleri ile ilişkisi incelenmiştir.

BÖLÜM 2. DENEYSEL VE KURAMSAL YÖNTEMLER

2.1. Elektromanyetik Spektrum ve Bölgeleri

Elektromanyetik dalgalar en kısa anlamıyla elektrik yüklerinin ivmeli hareketinden kaynaklanır. Elektrik ve manyetik alan bileşenleri vardır. Bu alanlar yayılma doğrultusuna ve birbirlerine dik olarak boşlukta yaklaşık 3×10^8 km/s hızla yayılırlar. Dalgaların anlık şiddetiyle zaman arasında sinüzoidal bir ilişki vardır. Elektromanyetik dalgaları sınıflandırmak istersek frekans, dalga boyu, hız, genlik ve taşıdıkları enerjileri göz önüne alınır. Elektromanyetik dalgalar incelendiğinde hem dalga hem de tanecik etkisi gösterir. Girişim, kırınım ve yansıma gibi olaylarda dalga özelliği ile rahatlıkla açıklanırken; emisyon (yayılım), absorpsiyon (soğurma) gibi olaylarda ise tanecik modeli ile açıklanabilir. Modern yaklaşımda ise artık elektromanyetik ışınımın sonsuz küçük parçacığa etki eden enerji paketçisi olduğu kabul edilmektedir. Elektromanyetik dalgalar taşıdıkları enerjiye göre sınıflandırılacak olursa Şekil 2.1. deki gibi bir ayırım ortaya çıkarılabilir [45].



Şekil 2.1. Elektromanyetik Spektrum [44].

Enerjisi en azdan en çoğa doğru: Radyo dalgaları, mikrodalgalar, kızılötesi(İnfrared), görünür ışık, morötesi (Ultraviyole), X ışınları ve gama ışınları şeklinde sıralanabilir. Enerjileri farklı olan bu dalgaların madde ile etkileşimleri de farklı olmaktadır. Spektroskopik yöntemlerde moleküllerin enerji oranlarına uygun elektromanyetik dalga kullanılarak yapısı aydınlatılabilir.

Elektromanyetik alan bölgeleri ve spektroskopi yöntemlerini bir tablo haline getirmek istersek aşağıdaki gibi bir sonuca ulaşırız [45].

Tablo 2.1. Elektromanyetik spektrumun bölgeleri [45].

Bölge	Spektroskopi	Frekans (Hz)	Dalga boyu (λ)
Radyo frekans	NMR, NQR	$3 \times 10^6 - 3 \times 10^8$	10m–100 cm
Moleküler dönme enerji geçişleri	ESR, moleküler dönme	$3 \times 10^8 - 3 \times 10^{12}$	100cm–100 μ m
Kırmızı altı	Moleküler dönme, moleküler titreşim	$3 \times 10^{12} - 3 \times 10^{14}$	100 μ m–1 μ m
Görünür bölge ve mor ötesi	Elektronik geçişler, (dış kabuk elektronu)	$3 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16}$	1 μ m – 10 nm
X-Işınları	Elektronik geçişler (İç kabuk elektronları)	$3 \times 10^{16} - 3 \times 10^{18}$	10 m – 100 pm
γ (Gama) ışınları	Nükleer geçişler	$3 \times 10^{18} - 3 \times 10^{22}$	100 pm – 0,1 pm

2.1.1. NMR Spektroskopisi

Atomun yapısı ile ilgili açıklamalarda çoğu zaman elektronun çekirdek çevresindeki dönüş hareketi bahse konu olur. Bunun yanında kendi eksenini etrafında da dönüş (spin) hareketi yapmaktadır. Ayrıca çekirdekteki protonlar da kendi eksenlerinde dönüş hareketleri yapmaktadırlar. Proton ve nötron sayıları çift sayı olan çekirdeklerde net çekirdek spini yoktur. Bunun dışında ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{19}F , ^{35}P gibi atomlarda yükler, tamsayı ya da yarım değerlerde spine sahip olurlar. Bu dönüş hareketleri yüklerin elektrik alanı yanında manyetik alan oluşturmalarına da sebep olmaktadır. Atomlar manyetik alan içine konur ve manyetik alanın değeri düzgün olarak artırılırken belli değerlere gelindiğinde, çekirdeğin enerjisine eşdeğer, radyo frekans bölgesine ait bir fotonla uyarılma sırasında foton absorblanır. Bu absorblanan fotonun enerji değeri

dedekte edilir. Dedekte edilen numunede hidrojen atomu olup olmadığı, varsa miktarını, tespit etmek ^1H -NMR yöntemiyle mümkün olmaktadır. Kimyasal çevre olarak farklı olan moleküllerin etkileşmeye girdiği RF fotonu ile farklı manyetik alan değerlerinde rezonansa geçmesine “kimyasal kayma” denir. Buraya kadar sadece çekirdek ile dış manyetik alan etkileşmesinden bahsettik. Elektronların etkisini de dâhil etmek gerekir. Elektron bulutu içinde kalan çekirdek, elektronların oluşturduğu manyetik alan sebebiyle dış manyetik alanın etkisini daha az hisseder. Çünkü elektronun oluşturduğu manyetik alan dış manyetik alana ters yöndedir. Buna “perdeleme etkisi” denir. Bu etki elektron yoğunluğuna bağlıdır ve σ ile gösterilen perdeleme sabiti ile gösterilir [47].

$$H_0 - \sigma H_0 = H_0(1 - \sigma) = H \quad (2.1)$$

eşitliği ile ifade edilen H manyetik alan dış manyetik alanın σ katı kadarlık kısmı çekirdek tarafından hissedilememektedir. NMR cihazının manyetik alan değeri değiştirildiğinde C-H ve O-H yapıları farklı değerlerde rezonansa girmektedir. Dış manyetik alanın değeri ne kadar fazla olursa fark da o kadar artacaktır. Bu fark cihazın çalışma frekansına bölünüp 10^6 ile çarpılırsa tüm cihazlar için bulunabilen ve değişmeyen sabit bir kimyasal kayma formülüne ulaşılmış olur [47]. Günlük uygulamalarda organik bileşiklerde protonların kimyasal kayma değeri için (tetramethylsilane[(CH₃)₄Si](TMS)) referans alınmıştır. Kimyasal tepkimeye girmemesi, aynı tipte 12 protonu olması ve tek pik değeri olması iç standart olarak kullanılmasına sebep olmuştur. TMS nin kimyasal kayma bağıntısı;

$$\delta_{\text{ÖRNEK}, \text{TMS}} = \frac{\nu_{\text{ÖRNEK}} - \nu_{\text{TMS}}}{\nu} \times 10^6 \text{ ppm} \quad (2.2)$$

dir. TMS nin rezonans değerinin çoğu protonun rezonans değerinden oldukça yüksek olması ciddi bir avantaj sağlar [47].

2.1.2. Kırmızı altı (IR) spektroskopisi

Kırmızı altı spektroskopisi özellikle bir moleküldeki fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılır. Bu bölge spektrumu kendi içinde üç bölgeye ayrılır.

- a. Yakın kırmızı-altı bölgesi: (dalga sayısı 12000-4000 cm^{-1}) Molekül titreşiminin üst ton ve harmonikleri gözlenir. Bu bölgede kükürt, su, karbondioksit, düşük molekül ağırlığına sahip hidrokarbonlar ve tarım endüstrisi ile ilgili moleküller incelenebilmektedir. Yakın infrared bölgede yapılan bu ölçümler genellikle katı ve sıvı numunelerin yansıtma ölçümleri veya gazların geçirgenlik özelliğine dayalı yapılır.
- b. Orta kırmızı-altı bölgesi: (4000-200 cm^{-1}) Temel titreşimler genellikle bu bölgeye karşılık gelir. Bu sebeple kırmızı-altı spektroskopisinde en çok kullanılan bölgedir. Orta Kırmızı-altı absorpsiyon ve yansıma spektrometre, organik ve biyokimyasal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında önemli yer tutar.
- c. Uzak kırmızı-altı bölgesi: (200-10 cm^{-1}) Ağır atomların titreşim frekanslarının ve örgü titreşimlerinin incelendiği bölgeye karşılık gelen bölge, metal ametallik bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir [48].

Bir madde kırmızı altı bölgesinde foton soğursa maddeyi oluşturan moleküllerin titreşim enerji seviyelerinde bir uyarılma meydana gelir. Bu soğurulma durumunun klasik ve kuantum mekanik açıdan açıklaması yapılabilir.

Klasik Yaklaşım

Kırmızı altı (IR) spektroskopisinde incelenen maddenin IR ışınlarla uyarılır. Bu olayın sonucunda molekülün sistem frekansına eşit frekansındaki ışıma soğurulur. Moleküle ait elektriksel dipol moment $\vec{\mu}$ nün kartezyen koordinatlarda incelenirse $\vec{\mu}_x$, $\vec{\mu}_y$,

$\vec{\mu}_z$ olmak üzere üç bileşeni olduğu görülür. Molekül, üzerine düşen ν frekans ışını soğurduğunda, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momenti veya dipol momentinin bileşenlerinin en az biri bu frekansla titreşecektir. Bu titreşim ise spektrumun kırmızı altı bölgesine düşer [49].

Molekülün dipol momenti basit harmonik yaklaşımına göre, Q titreşim normal koordinatının bir fonksiyonu olarak denge konumu etrafında Taylor serisine açıldığında;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} \right) Q_k \right\} + \dots \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir. Küçük genlikli salınımlar için Q_k 'nin birinci dereceden terimini alıp, yüksek dereceden olan terimler ihmal edilirse;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \right\} Q_k \quad (2.4)$$

şekline dönüşür. Klasik teoriye göre titreşimin aktif olabilme şartı molekülün dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin değişiminin sıfırdan farklı olmasıdır [49].

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z,) \quad (2.5)$$

Kuantum Mekaniksel Yaklaşım

Kuantum mekaniğine göre n ve m gibi iki titreşim enerji düzeyi $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ olan iki dalga fonksiyonuyla belirlendiğinde $\vec{\mu}_{nm}$ geçiş dipol momentinin ya da bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması durumunda geçiş gerçekleşir,

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.6)$$

olmalıdır. Buradaki $d\tau$, hacim elemanı, $\psi^{(n)}$ n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $\psi^{(m)}$ taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, μ ise elektriksel dipol moment operatörüdür.

(Denklem 2.4), (2.6.) da yerine yazılırsa;

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_k} \right)_0 \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (2.7)$$

eşitliği elde edilir. $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ terimleri ortogonaldır ve yalnızca $m \neq n$ durumu için denklem sıfırlanır. Bu durumdan dolayı alt titreşimsel enerji düzeyinden üst titreşimsel enerji düzeyine geçiş şartı;

$$\vec{\mu}_{nm} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_k} \right)_0 \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \quad (2.8)$$

olarak verilir. Tabandan uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı ise $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Molekülün elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması durumunda, titreşim kırmızı altı spektrumunda gözlenebilir [49].

Hintli bilim adamı C.V. Raman tarafından kırmızı-altı spektrometresinin tamamlayıcısı olan spektroskopi yöntemi olan “Raman spektrometresi” kullanılmaya başlanmıştır. Raman spektrometresinde ışığı geçiren bir numune üzerine moleküllerin soğuramayacağı bir frekansta yani geçirgen olduğu bölgede (bu bölge görünür ışık ya da Ultraviyole bölgeye karşılık gelir) ν_0 frekanslı güçlü bir lazer ışığı gönderilir. Işığın bir kısmı örneği geçer bir kısmı saçılır ve saçılım gözlenir. Saçılan ışığın bir kısmı ν_0 frekansına bir kısmı da $\nu_0 \pm \nu_{tit}$ frekansına sahip olmaktadır. Buradaki $\nu_0 \pm \nu_{tit}$ frekansı moleküle ait karakteristik bir değerdir. Bu saçılımdaki ışının küçük bir kısmının dalga boyu, gelen ışınkinden farklı olduğu ve dalga boyundaki kaymaların saçılmaya sebep olan moleküllerin kimyasal yapısına bağlıdır. Bu sebeple Raman spektroskopisi kırmızı ötesi spektroskopisinin tamamlayıcısı olarak işlev görür [45].

2.1.2.1. Fourier Transform IR Spektrometresi (FT-IR)

Kırmızı-altı spektroskopisinin özel bir yöntemi olan bu spektroskopi çalışmasında monokromatörler kullanılmaz. Işık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları içeren bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Bu tür uygulamalarda spektrum, frekans ölçeği yerine, zaman ölçeğinden elde edilir. FT-IR spektroskopisi temel olarak radyasyon kaynağı, interferometre ve detektörden ibarettir. Genelde Michelson interferometresi kullanılır [50].

Kaynak tarafından yayılan radyasyon, ışık yarıcısından geçip iki farklı aynadan yansır, yapıcı ya da yıkıcı girişim olur. Yol farkı dalga boyunun tam katları kadar olursa yapıcı yani parlak saçak, yol farkı dalga boyunun yarım katları kadar ise yıkıcı yani karanlık saçak görünür. Aynalardan birinin uzaklığı değiştirilince radyasyon şiddetinde olan değişim detektör tarafından algılanır. Kaynak ν_1 ve ν_2 olan iki farklı monokromatik dalga yayar. Aynalar tarafından gerçekleştirilen girişim olayı ν_1 ve ν_2 nin farklı olması ile daha karmaşık hale gelecektir. Aynı zamanda aynanın hareket etmesi de şiddet dalgalanmaları daha karmaşık hale getirir. Bu durum ise matematiksel Fourier dönüşümleri ile basitleştirilir. Burada aynanın zamana karşı hareketli çok-kanallı bilgisayar ile detektör sinyalinin toplamaya başlar. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram adını alır. İnterferogram soğurma spektrumunun Fourier dönüşümüdür. Ölçüm aletinin bilgisayarı ters Fourier dönüşümü yaparak zaman ölçeğinde alınan bilgileri frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürür. Böylece alışılan türdeki soğurma spektrumu elde edilmiş olur. Bilgisayarın bir başka rolü de zaman ölçeğindeki spektrumu birçok kez elde etmek, bu bilgiyi belleğinde biriktirmek ve böylece toplam sinyalin elektronik gürültüden bağımsız şekilde ölçümünü sağlamaktır. Fourier dönüşüm spektrometrenin bir başka büyük avantajı çok hızlı sonuç vermesidir. Hızlı olabilmesi için ölçüm aletlerinde piezo elektrik detektörler kullanılır [45].

2.1.3. UV–Vis spektroskopisi

Bu spektroskopi türü atom veya moleküllerde dış kabuktaki elektronların uyarılmasıyla elektronik geçişlere sebep olması ile ilgilidir. Bu bölge elektronik spektroskopi bölgesi adı ile de anılır.

UV–Vis spektroskopisi 160–780 nm dalga boyları arasında monokromatik ve I_0 şiddetinde olan bir ışık, kalınlığı b olan bir hücrede bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından soğurulması ile şiddet azalır ve I olarak hücreyi terk eder. Bu spektroskopi hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya soğurmanın (A) ölçümüne dayanır. UV–Vis spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiklerin analizinde kullanılmaktadır. Molekülerin dalga boyundaki ışımının soğurulması sonucu ortaya çıkan azalma Beer-Lambert eşitliği ile verilir.

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon bc \quad (2.9)$$

Burada, A : Soğurma, ϵ : Molar soğurma katsayısı (L/mol.cm), c : Molar derişim, b : Hücrenin kalınlığı. Hücreyi terk eden ve giren ışık şiddetleri arasındaki geçirgenlik;

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon bc} \quad (2.10)$$

Bu spektroskopide maddenin soğurduğu enerji, yapısında bulunan bir elektronu bir üst enerji seviyesine çıkardığından dolayı morötesi ve görünür bölge spektroskopisine elektronik spektroskopi de denir. Bir elektronu uyaracak enerjiye sahip UV–Vis ışını molekül tarafından soğurulduğunda UV–Vis cihazı yardımıyla bir spektrum haline dönüştürülür. Bu elektronik uyarılma esnasında titreşim ve dönme enerji seviyelerine de bir uyarma oluşmasından dolayı dalga boyuna karşı soğurma şiddeti olarak çizilen spektrumlar çizgi şeklinde olmayıp soğurma çizgisi genişleyerek soğurma bandına dönüşür. Moleküllerde bulunan elektronlar bulundukları orbitallere göre farklı çekim kuvvetleri etkisi altında kalır. Atom gruplarında soğurma yapan değerlik elektronları üç tip geçiş yapar [51].

Elektronik geçişler UV bölgesinde π , σ ve n orbitalleri arasında ortaya çıkan yüksek enerjili geçişlerdir. Organik moleküllerde σ ve π bağı geçişleri oluşturan atomik orbitaller σ^* ve π^* karşı bağ orbitallerini de oluşturur. Bağ yapmayan orbitaldeki elektronlar n elektronu olarak adlandırılır ve bağ yapmadıklarından dolayı karşı bağ orbitaline sahip değildirler. Organik moleküllerde dört tür elektronik geçiş olasıdır;

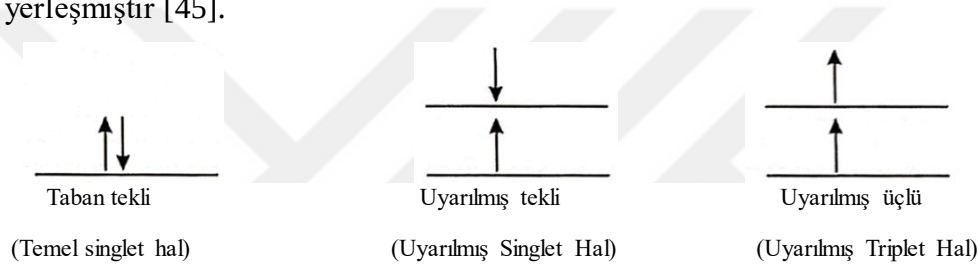
- a. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişler: UV-Vis bölge spektrumunda gözlenmez ve diğer elektronik geçişlere göre gereken enerji oldukça yüksektir.
- b. $n \rightarrow \sigma^*$ geçişler: Ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde gözlenir. Genelde $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve soğurma piklerinin çoğu 150–250 nm aralığındaki bölgede yer alır.
- c. $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişler: 200–700 nm arasındaki spektral bölgede absorpsiyon yaptıklarından UV-Vis bölge spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişler π^* orbitallerini içerdiğinden dolayı doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir.

d-d geçişleri; koordinasyon komplekslerinde d ve f orbitalleri arasında gözlenir, atomdan atoma elektron geçişi söz konusu değildir. d-d geçişleri elektromanyetik spektrumun yakın IR, UV-Vis bölgesinde gerçekleşir. Metalin d orbitalindeki bir elektron aynı metalin diğer bir d orbitaline geçmesi durumudur. Genelde yasaklı geçişlerdir bu nedenle ışık soğurması zayıftır.

Yük aktarım geçişleri; Bu geçişlerde elektron ligand orbitali olan bir molekül orbitalinden metal orbitali karakterinde olan diğer bir molekül orbitaline (veya tersine) geçmesidir. Bu geçiş sonucunda atomların başlangıç ve son hallerindeki yüklerde önemli değişiklik olur. Bu tür geçişlerin büyük çoğunluğu izinli geçişler olduğundan dolayı olasılığı fazladır ve ışık soğurması çok şiddetlidir [49].

2.1.4. Floresans ve Fosforesans

Floresans ve fosforesansın temelini anlamak için singlet ve triplet enerji düzeyinin bilinmesi önemlidir. Bir moleküle ait tüm elektronların spinleri çiftlenmiş ise bu molekül singlet elektronik duruma sahiptir denilir. Moleküldeki elektronlardan birisinin daha yüksek enerjilere uyarılmış halde bulunması durumunda ise singlet ve triplet enerji durumları oluşacaktır. Uyarılmış singlet durumda üst seviyeye çıkan elektronun spini taban seviyede bulunan elektronun spini ile çiftlenme durumundadır. Uyarılmış triplet durumda ise taban seviyedeki elektronun spini ile uyarılmış durumda bulunan elektronun spini çiftlenmemiş durumda yani birbirine paralel şekilde yerleşmiştir [45].

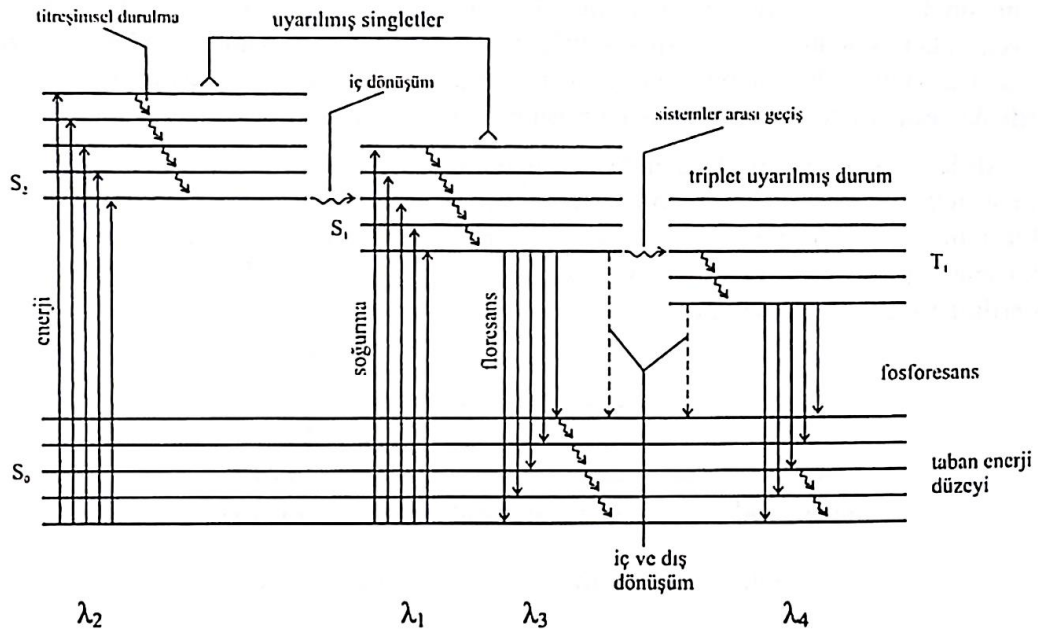


Şekil 2.2. Uyarılmış Tekli ve üçlü durumlar [45].

$2S+1=1$ ise bu bir tekli (Singlet) durumdur.

$2S+1=3$ ise bu bir üçlü (Triplet) durumdur.

Bir madde üzerine uygun frekanslı elektromanyetik dalga gönderildiğinde bu etkileşme sonucunda taban durumunda bulunan elektronlar bir üst seviye olan ilk uyarılmış elektronik seviyeye çıkarlar. Bu kararsız uyarılmış elektronik seviyeleri birçok titreşimsel enerji seviyelerine sahiptir [45].



Şekil 2.3. Fotolüminesans madde için kısmen enerji diyagramı [45].

Molekül enerji seviyeleri içinde uyarılmış halde bulunan elektronlar 1. uyarılmış elektronik duruma gelirler. Bu uyarılmış S₂ seviyesi içinde titreşimsel durulma sonucunda bu seviyenin taban titreşimsel seviyesine kadar inerler. Buradan iç dönüşüm sayesinde diğer uyarılmış enerji seviyesi olan S₁ enerji düzeyine geçiş yaparlar. Bu S₁ enerji seviyesi içinde titreşimsel durulmaya uğrayarak taban enerji seviyesine inerek buradan elektronik ışıma yapmak suretiyle S₀ taban enerji düzeyine yaptıkları geçişe *floresans ışıma* denir. Floresans ışıma olayı aynı çokluğa sahip durumlar arasında oluşan izinli elektronik geçişlerdir. Floresans geçişleri soğurma olayının tersi gibi düşünmek mümkündür [45].

Fosforesans geçişinde S₀ → S₂ → S₁ geçişleri izinli geçişler olduklarından molekül enerji seviyeleri içinde elektronlar öncelikle bu yolu izlerler. Ancak elektriksel dipol etkileşmeli, ısımalı geçişlerde S ↔ T geçişi yasaktır. Bu nedenle S₁ enerji düzeyinden T₁ enerji düzeyine geçişler ışımasız olarak gerçekleşir. Bu yolla T₁ enerji düzeyine gelen elektronlar T ↔ S geçişi yasak olduğundan S₀ taban enerji düzeyine uzun süre inemez. Uyarılmış halde bulunan elektronlarda floresansın ışıma ömrü $\approx 10^{-6}$ - 10^{-9} s olmasına karşın fosforesansın ışıma ömrü 10^{-3} s kadar uzar. Elektriksel dipol geçişi yasak olmasına rağmen manyetik dipol veya elektrik kuadrupol geçişleri

yasaklanmamış olabilir. Bu yasak olmayan geçişlerden birini gerçekleştirerek foton salarak T_1 enerji seviyesinden S_0 taban enerji düzeyine inmesiyle *fosforesans* fotonu yayınlanmış olur [45].

İletim: Bir katı madde üzerine elektromanyetik dalga gönderildiğinde madde içerisinde bulunan tanecikler hareket etmeye başlar. Bu hareketlenme taneciklerin birbirine çarpmalarına ve enerjilerinin bir kısmının diğer taneciğe aktarılmasına neden olur. Bu yolla madde içinde enerji iletimi gerçekleşmiş olur. Elektromanyetik dalganın görünür ışık kısmını tamamen geçiren maddelere *transparent*, yarı geçirgen maddelere *translusent*, geçirmeyen maddelere ise *opak maddeler* olarak adlandırılır [52] .

2.1.4.1. Franck-Condon İlkesi

Bir elektronik geçişte titreşim, kuantum sayısında da bir değişikliğe eşlik ediyorsa Franck-Condon ilkesi, moleküler spektrumda bandların şiddeti hakkında yardımcı olur. Bu ilke, molekülün bir titreşim oluşturabilmesi için gereken zamanın (10^{-12} s) elektronik geçiş için gerekecek zamandan (10^{-15} s) çok daha uzun olduğunu, yani elektronik geçiş sırasında çekirdekler yerlerini ve kinetik enerjilerini değiştirmezler. Geçiş dipol momenti

$$\mu_{nm} = \int \psi_e'^* \psi_{tit}'^* \psi_{dön}'^* \mu \psi_e'' \psi_{tit}'' \psi_{dön}'' d\tau \quad (2.11)$$

şeklinindedir. Dönme ile ilgili integral ayrılabilir. Dipol momenti iki terimin toplamı biçiminde yazılabilir, yani, elektronların ve çekirdeklerin dipol momentleri toplamı olarak

$$\mu = \mu_e + \mu_n \quad (2.12)$$

yazılabilir. (Denklem 2.11) de yerine yazılırsa;

$$\mu_{nm} = \int \psi_e'^* \mu_e \psi_e'' d\tau_e \int \psi_{tit}'^* \psi_{tit}'' d\tau_n + \int \psi_e'^* \psi_e'' d\tau_e \int \psi_{tit}'^* \mu_n \psi_{tit}'' d\tau_n \quad (2.13)$$

olur. İkinci terim sıfır olur, çünkü ψ'_e ve ψ''_e terimleri ortonormaldir: Verilen bir elektronik geçiş için $\int \psi'^*_e \mu_e \psi''_e d\tau_e$ terimi bir sabittir, böylece geçişin şiddeti ile ilgili sadece Franck-Condon terimi;

$$\propto \int \psi'^*_{tit} \psi''_{tit} d\tau_n \quad (2.14)$$

kalır. Bu integral, elektronik geçişin şiddeti için bir ölçüdür. Geçiş ne kadar büyük veya küçükse şiddette o kadar büyük ya da küçük olur. Demek ki (Denklem 2.14)'de verilen integral, taban durumu ve uyarılmış durumun dalga fonksiyonlarının aynı simetride olmasının bir ölçüsüdür [50].

2.2. Kuramsal Yöntemler

2.2.1. Temel bilgiler

Kuantum teorisinin zaman içinde ilerlemesi ile kuantum ilkeleri, atom ve moleküller üzerinde uygulanmaya başlanmıştır. Kuantum mekaniği ile bir molekül sisteminin enerjisini ve diğer özelliklerini anlamak için, bu sisteme ait Schrödinger denkleminin çözülmesi gereklidir. Schrödinger denkleminin en basit ifadesi

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.15)$$

şeklindedir. Schrödinger denklemi ise bize yalnızca Hidrojen atomu için tam çözüm sunabilmekte, çok elektronlu atomlar ya da çok parçacıklı yapılar için tam çözüm yapılamamaktadır. Bu sebeple çok elektron içeren ya da çok atom barındıran yapılar için Schrödinger denkleminin çözümü için matematiksel yaklaşımlar kullanılarak yaklaşık çözüm metotları geliştirilmiştir. Doğaldır ki bu şekilde sunulan çözümlerde bazı farklılıklar vardır. Bu farklılıklar yapılan matematiksel yaklaşımlardan kaynaklanmaktadır. Bu yaklaşıklık metotlarından bazıları şunlardır;

- a. Moleküler mekanik metotlar

b. Elektronik yapı metotları

Elektronik yapı metotları da kendi içinde iki başlıkta incelenebilir.

a. Yarı-deneysel (Semi-empirical) metotlar,

b. Ab initio moleküler orbital metotları

Ab initio metotlar, yarı deneysel yöntemlerin tersine hesaplamalar için kuantum mekaniğinin temel büyüklükleri olan ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fizik sabitlerini kullandığı için deneysel değerlere ihtiyaç duymaz. HF teorisi ab initio yöntemlerde elektron korelasyonları ihmal edilmeyip yalnız ortalama değer olarak hesaba katılmaktadır. Böylelikle her elektron için ortalama bir elektron yoğunluğu göz önüne alınarak değerlendirilir. Bu yaklaşım HF hesaplamalarının bazı sistemler için daha az doğrulukla sonuçlanmasına sebep olmaktadır. Yarı deneysel metotlar ve ab initio yöntemleri, hesaplama maliyetleri (hız ve zaman) ve sonuçların doğrulukları bakımından büyük farklılıklar gösterirler. Yarı deneysel yöntemler ab initio yöntemlere göre daha hızlı sonuç verir ve iyi parametreleri olan sistemlerde kabul edilebilir düzeyde yaklaşımlar sunar. Ab initio yöntemler hesaplama maliyetleri bakımından yarı deneysel yöntemlere göre dezavantajlı olmasına rağmen incelenen birçok sistem için yüksek kaliteli yaklaşımlar sunarlar. Günümüzde kullanılan ab initio yöntemleri ile yüzlerce atomdan oluşan çok karmaşık yapıların bile çeşitli özelliklerinin hesaplanması, donanımlı bilgisayarlar ile kısa sürede gerçekleştirilebilmektedir [52].

Ab initio metotlardan biri yoğunluk fonksiyon teorisidir.

2.2.2. Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT)

Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ ye bağımlı ise Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjilerini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ (Elektron yoğunluğu) ya bağımlı ise

buna da yoğunluk fonksiyonu modeli denir ve DFT ile gösterilir. Yoğunluk fonksiyon teorisi temel metot olarak, 1920 den bu yana kuantum mekaniği araştırmalarına özellikle Thomas-Fermi-Dirac modeli ve Slater'in 1950 deki kuantum kimyasındaki temel çalışmalardan çıkarılır. DFT yaklaşımı, elektron yoğunluğunun genel fonksiyonlar yoluyla elektron korelasyonu modellemesi stratejisine dayanır. Bu metotla Hohenberg-Kohn'un 1964'te tam olarak temel durum enerjisini ve yoğunluğunu belirleyerek eşsiz bir fonksiyonun varlığından bahsederek ifade ettiği makalesine borçludur. Bununla birlikte bu teori bu fonksiyonun oluşmasını sağlamaz. Kohn-Sham'ın çalışması üzerine aşağıdaki, yaklaşık fonksiyonlar, elektronik enerjiyi birkaç terime ayrılan mevcut DFT metotları kullanarak yazılmıştır [52].

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.16)$$

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde üç temel kavram söz konusudur.

- a. Elektron yoğunluğu, $\rho = \rho(\vec{r})$, herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu
- b. Tekdüze elektron gazı modeli: $\rho = \rho(\vec{r})$ Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi normalize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho = \frac{n}{V}$ ile verildiği ve sistemde n, $V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır yani $\rho = \text{sabit}$ kabul edilmiştir.
- c. Fonksiyonel: Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkenine fonksiyon denir ve $f(x)$ ile gösterilir. Bir $f(x)$ bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denir ve $F[f]$ ile gösterilir [52].

2.2.3. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Enerji ifadesi ψ dalga fonksiyonu şeklinde ifade edilen HF metodunda, korelasyon enerjilerinin hesaplanamaması sebebiyle, değiş-tokuş enerjisi iyi sonuçlar veremez.

Fakat HF metodunda kinetik enerji için uygun bir hesaplama yapılmış olur. DFT modelinde ise korelasyon enerji terimleri uyumlu bir biçimde hesaplanır ve değiş tokuş enerji terimi için iyi bir ifade bulunmasında rağmen kinetik enerji için uygun sonuçlar alınamaz. Bu durumda modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılması sonucunda karma modeller üretilmiştir ve bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplanmaktadır [52].

Sık kullanılan başlıca fonksiyoneller şunlardır;

Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27

Değiş- tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30, B88, PW91, PBE

Korelasyon enerji fonksiyoneli: LYP, VWN, PBE...

Bu karma modellerde enerji ifadeleri de farklı formlarda birleştirilerek yeni enerji ifadeleri elde edilir. Becke, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkartmıştır. Bu modelin ifadesi aşağıdaki gibidir.

$$E_{Karma}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.17)$$

Burada C ler sabittir. Becke' nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP dir. LYP korelasyon enerjili ve üç parametrelili Becke karma metodu B3LYP dir. B3LYP modelinin değiş- tokuş ve korelasyon enerjisi ;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + C_0 (E_{HF}^X + E_{LDA}^X) + C_1 \Delta E_{B88}^{XC} + E_{VWN3}^C + C_1 (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.18)$$

ile verilir. Burada E_{LDA}^X ; yerel değiş- tokuş enerjisini, E_{B88}^{XC} ;Becke88 değiş- tokuş enerjisi, E_{VWN3}^C ; Vosko, Wilk ve Nusair korelasyon enerjisi, C_0, C_1 ve C_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir. Sabitlerin değerleri sırası ile 0,2, 0,7 ve 0,8 dir. B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerjisi;

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.19)$$

ile verilir. Burada E_{B3LYP} ; B3LYP enerjisi, E^V ; çekirdek-elektron ya da çekirdekler arası itme potansiyel enerjisi, E^J ; elektron-elektron itme terimi, E_{B3LYP}^{XC} ; B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisidir [52].

2.2.4. Temel setler

Ab-initio metotlar, deneysel verilere uygun parametreler olmadan Schrödinger eşitliğini çözerek bilgi elde etmeye çalışır. Aslında, bu metotlar, gizli bir biçimde deneysel verilerden faydalanmaktadır. Birçok yaklaşım metodu Schrödinger eşitliğini çözmek ve genelde bilinen deneysel verilere karşı sonucu kıyaslanan özel bir problemin seçimi için kullanılır. Böylece deneysel veriler, direk giriş hesaplama yönteminden ziyade hesaplama modelinin seçimi için yol gösterir. Temel tüm ab initio yöntemlerinin içinde asıl yaklaşımlardan biri de temel setler girişidir [53]. Atom yörüngelerinin matematiksel olarak ifadesine, temel set denir. Moleküllerin atomlardan oluşmaları ve aynı cins atomların farklı moleküllerde benzer özellikler göstermesi sebebiyle molekül yörüngelerinin, atom yörüngelerinin aritmetik toplamı şeklinde yazılabilir. O halde c_{ji} molekül yörüngeleri, ϕ_j 'de atom yörüngelerini göstermek üzere,

$$\psi_i = \sum_{j=1}^N c_{ji} \phi_j \quad (2.20)$$

bağıntısı yazılabilir. Burada molekül yörünge açılım katsayıları, atom yörüngeleri ise temel fonksiyonlar olarak adlandırılır. Atom yörüngelerinin gösteriminde seçilen fonksiyonlar $(\phi_{nlm}(r, \theta, \phi))$ olup genellikle küresel harmoniklerin $(Y_{lm}(\theta, \phi))$ kombinasyonları $(R_{nl}(r))$ den oluşur [54].

Uyarılmış ve iyonik moleküllerde elektron yoğunluğu molekülün temel durumuna göre daha dağınıktır. Bu durumu matematiksel olarak modellemek için dağınık (difüze) fonksiyonlar kullanılır. Temel setlere eklenen bu fonksiyonlara *difüze fonksiyonlar* denir. Literatürde değişik şekillerde gösterilen veya program verilerinde bulundurulmuş çok sayıda temel set vardır. Bu setler *k-nlmG temel set* ve *split-valans tipi temel set* olarak bilinir [54].

Split valans (bölünmüş değerlik) temel setleri en küçük temel setin yetersizliği, İkili-zeta (DZ) ve Üçlü-zeta (TZ) temel setlerin hesaplama gereksinimi arasında bir uzlaşmadır. Bir molekül oluşurken atomların her değerlik orbitaline iki temel fonksiyon karşılık gelirken her iç kabuk orbitaline bir temel fonksiyon karşılık gelir. En yaygın kullanılan Split valans temel setleri:

3-21G: İç kabuk fonksiyonları 3 GTO'dan oluşurken, değerlik fonksiyonları 2 GTO'dan oluşan bir temel seti ile 1 GTO'dan oluşan temel setine bölünüştür.

6-31G: İç kabuk fonksiyonları 6 GTO'dan oluşurken, değerlik fonksiyonları 1 GTO ve 3 GTO'dan oluşur [51].

Atom yörüngeleri için birçok temel set önerilmiştir. Bunlardan bazıları minimal temel setlerdir. Bu setler herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerirler. Örneğin;

H: 1s, 1s`

C : 1s, 2s, 2s`, 2px, 2py, 2pz, 2px`, 2py`, 2pz`

dir. Burada (`) işareti, işaretli ve işaretsiz yörüngelerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G setleri temel minimal setlerdir. Yarılmış değerlik setleri yörüngelerin büyüklüklerini değiştirir. Kutupsal temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açısal momentumu yörüngelere ekleyerek yörüngelerin şeklini değiştirir. Örneğin, temel kutupsal setler karbon atomları için d yörüngelerini de göz önüne alırlarsa 4-21G*[4-21G(d)], 6-31G*[6-31G(d)] gibi ifade edilirler. Hidrojen atomunda p yörüngesi de göz önüne alınmış ise bu durumda temel setler 6-31** [6-31G(d,p)] olarak gösterilirler [54].

2.2.5. Kutuplu Süreklilik Modeli (Polarizable Continuum Model, PCM)

Miertus ve Tomasi tarafından önerilen [55] PCM yöntemi molekül için yapılan hesaplamalara çözücü etkisini dâhil etmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle göre çözünen molekül için moleküler yüzey tanımlanır ve çözücü ile etkileşimi hesaplanır. Yoğunluk fonksiyon teorisinde moleküler sistemin toplam enerjisi;

$$E[\rho^{el}] = \int h(r)\rho^{el}(r)dr + \int V^{ext}(r)\rho^{el}(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho^{el}(r)\rho^{el}(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho^{el}] + U_{NN} \quad (2.21)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $h(r)$ kinetik ve çekirdek çekim terimlerini içerir, $V^{ext}(r)$ dış potansiyel, U_{NN} çekirdek itme enerjisi ve $E_{xc}[\rho^{el}]$ değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisidir. Çözünün serbest enerjisi aşağıdaki gibi yazılır.

$$G = E[\rho^{el}] + G_i[\rho^{el}] \quad (2.22)$$

Burada G_i çözünün elektron yoğunluğuna bağlıdır. Gaz fazında ve çözücünde molekül için Kohn-Sham (KS) operatörleri (Denklem 2.21) ve (2.22)'den bulunur.

$$\hat{F}_{KS}^0(r) = h(r) + V^{ext}(r) + \int \frac{\rho^{el}(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}[\rho^{el}](r) \quad (2.23)$$

$$\hat{F}_{KS}(r) = \hat{F}_{KS}^0(r) + v^{PCM}(r) \quad (2.24)$$

Burada PCM operatörü şu şekilde yazılabilir,

$$v^{PCM}(r) = \iint \phi(s)Q(\epsilon; s; s') \frac{1}{|s'-r|} ds ds' \quad (2.25)$$

$$v_{xc}[\rho^{el}] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho^{el}(r)} \quad (2.26)$$

KS operatörünün özvektörleri elektronik yoğunluğu bulmak için kullanılabilir.

$$\rho^{el}(r) = \sum_i n_i |\psi_i(r)|^2 \quad (2.27)$$

Burada n_i orbitalin işgal numarasıdır. Dış potansiyel zamanla değişiyorsa zamana bağlı Kohn-Sham eşitliği [52-56] aşağıdaki gibi olur.

$$\left[h(r) + V^{ext}(r, t) + \int \frac{\rho^{el}(r')}{|r - r'|} t dr' + v_{XC}[\rho^{el}](r, t) + v^{PCM}(r, t) \right] \psi_i(r, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(r, t) \quad (2.28)$$

Yoğunluğun ani değişimi ile zamana bağlı olarak benzer yoğunluk fonksiyonu kullanılarak yaygın olarak kullanılan adyabatik yaklaşımı ile $v_{XC}[\rho^{el}](r, t) = v_{XC}[\rho^{el}](r)$ yazılmasına olanak sağlar. Zamana bağlı özelliklerin birçoğu dış potansiyel değişiminin $\delta V(t)$ sonucu olarak elektronik yoğunluğun birinci dereceden değişimine bakılarak hesaplanabilir [51].

2.2.6. Gaussian 09W Revision D.01 ve GaussView 5 Paket Programları

Moleküler mekanik, yarı-deneysel ve ab-initio yöntemlerini içeren, çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahip olan oldukça kapsamlı bir moleküler modelleme paket programı kuramsal hesaplamalar için kullanılacaktır [61]. Program kullanımında öncelikle moleküler yapıya ve incelenecek özelliklere uygun yöntemin seçilmesi esastır. Bir sonraki adımda ise bir temel set kümesi belirlemektir. Bu temel set fonksiyonları ve teori düzeyleri ile ilgili bilgiler önceki kısımlarda geniş olarak ifade edilmişti. Gaussian 09W Revision D.01 programı ile moleküllerin minimum enerjili kararlı hal geometrik yapıları elde edilebilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime mekanizması program aracılığıyla incelenebilir. Ayrıca program, IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikler, bağ ve tepkime enerjileri, moleküler orbitaller, atomik yükler, çok kutuplu momentler, NMR kimyasal kaymalar ve manyetik alınganlık, titreşimsel şiddetler, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve yüksek mertebeli kutuplanabilirlik, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin hesaplanmasına olanak tanır. Tüm bu özellikler gaz fazında ve çözücü içinde uygun yöntemlerle hesaplanabilir. Uygun yöntemlerde ve özelliklerde temel hal ya da uyarılmış hal dikkate alınarak hesaplama yapılabilir.

GaussView programı, bir molekülün üç boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasına, bu değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesine ve giriş verileri oluşturarak hesaplamaların başlatılmasına imkân veren bir grafik ara yüzüdür [62]. Özetle bu program giriş dosyalarının hazırlanmasına ve hesaplanan sonuçların grafiksel olarak incelenmesine olanak sağlar. Optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyleri, atomik yükler, IR, Raman, NMR ve UV-Vis. spektrumları GaussView 5'in görselleştirdiği sonuçlardan birkaçıdır. Sentezlediğimiz komplekslerin geometri optimizasyonunda başlangıç geometrisi olarak X-ışını kırınımından elde edilen atomik koordinatlar kullanılacaktır. Kuantum kimyasal hesaplamalar Gaussian 09W paket programı kullanılarak yapılacaktır.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneysel Karakterizasyonda Kullanılan Yöntemler

Bu tez çalışmasında kullanılan %98 saflıkta 2-(Triflorometil)benzoik asit ($C_8H_5F_3O_2$), etanol ve DMSO çözücüler SIGMA-ALDRICH'den alınmıştır.

3.1.1. FT-IR ölçümleri

2-TFMBA'nın IR spektrumu, Perkin Elmer Spectrum-Two FT-IR spektrofotometresi (ATR aparatlı) kullanılarak $400-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi.

3.1.2. 1H , ^{13}C ve ^{19}F NMR ölçümleri

2-TFMBA'nın 1H , ^{13}C ve ^{19}F NMR spektrumları DMSO- d_6 çözücüsünde 300, 75 ve 282 MHz VARIAN Infinity Plus spektrometre kullanılarak kaydedildi.

3.1.3. UV-Vis ölçümleri

2-TFMBA'nın elektronik spektrumları, DMSO ve etanol çözücüsü içinde 200–1100 nm aralığında HITACHI U-2900 UV/VIS spektrofotometre kullanılarak kaydedildi.

3.1.4. Floresans ölçümleri

2-TFMBA'nın floresans emisyon spektrumları DMSO ve etanol çözücüsü içinde 200–1100 nm aralığında HITACHI F-2710 FL spektrofotometre kullanılarak kaydedildi.

3.2. Kuramsal Karakterizasyonda Kullanılan Yöntemler

Bu çalışmada yapılan hesaplamalar moleküler sistemlerin yapı ve özelliklerini hesaplamada kullanılan kapsamlı bir program olan Gaussian 09W [61] paket programı kullanılmıştır. GaussView 5 [62] ise Gaussian 09W programında giriş dosyalarını hazırlamak ve elde edilen sonuçları görselleştirmek için kullanılan bir grafik arayüzüdür. Bu çalışmada incelenen 2-TFMBA'nın kuramsal karakterizasyonunu gösteren hesaplamaları hibrit karma DFT yöntemi olan B3LYP metodu ile 6-31++G(d,p) temel setinde yapılmıştır.

2-TFMBA'nın kararlı yapısı elde edildi ve geometrik yapı parametreleri (bağ uzunlukları, bağ ve düzlem açıları) hesaplandı.

2-TFMBA'nın titreşim frekansları (IR ve Raman) hesaplandı ve teorik IR değerleri hesaplama yönteminde elektron korelasyonu, temel set ve anharmonik etki gibi bazı eksiklerin düzeltilmesi için 0.96 ile çarpılarak ölçeklendirildi. Hesaplanan titreşim frekansların modlarının atamaları VEDA programı [63] yardımıyla yüzdelik potansiyel enerji dağılımı (%PED) ile gerçekleştirildi.

2-TFMBA'nın ^1H , ^{13}C ve ^{19}F NMR kimyasal kayma değerleri CPCM/DMSO modelinde hesaplandı.

2-TFMBA'nın UV-Vis soğurma ve floresans emisyon spektrumları, gaz fazında, etanol ve DMSO çözücülerinde (örtülü ve açık modelde) taban ve uyarılmış durumda optimize edilen yapılar üzerinden TD-B3LYP/6-31++G(d,p) metodu kullanılarak elde edildi.

Sınır moleküler orbital enerjileri olan E_{HOMO} (en yüksek dolu molekül orbital enerjiler) ve E_{LUMO} (en düşük boş molekül orbital enerjiler) denge durumunda B3LYP/6-31++G(d,p) metodu ile incelendi. Bu enerjiler kullanılarak moleküler kimyasal sertlik,

elektronegatiflik, kimyasal potansiyel ve yumuşaklık gibi parametreler aşağıdaki denklemler aracılığıyla hesaplandı.

Kimyasal sertlik (η),

$$\eta = \frac{(IP-EA)}{2} \quad (3.1)$$

elektronegatiflik (χ),

$$\chi = \frac{(IP+EA)}{2} \quad (3.2)$$

kimyasal potansiyel (μ),

$$\mu = -\frac{(IP+EA)}{2} \quad (3.3)$$

kimyasal yumuşaklık (S),

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (3.4)$$

Burada IP iyonlaşma enerjisi ve EA elektron ilgisi olmak üzere $IP \sim -E_{HOMO}$ ve $EA \sim -E_{LUMO}$ dır [64].

2-TFMBA'nın moleküller arası etkileşimleri daha iyi anlamak için optimize yapılar üzerine doğal bağ orbitali (NBO) analizi yapıldı. Molekül içi ve moleküller arası bağlar, yük transferi gibi etkileşimler analiz edildi. Her bir verici (i) ve alıcı (j) için kararlılık enerjisi $E^{(2)}$ aşağıdaki denklemle ifade edilir [65].

$$E^{(2)} = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (3.5)$$

Burada q_i verici orbital de nüfus yoğunluğu, ε_i ve ε_j NBO orbitallerin enerjileri, $F(i, j)^2$ NBO Fock matrisinin elemanları gösterir.

2-TFMBA'nın taban durumunda (gaz fazında, etanol ve DMSO çözücülerinde) B3LYP/6-31++G(d,p) yöntemi ile molekülün kararlı yapıları temel alınarak, molekülün elektrik dipol momenti (μ), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle a \rangle$), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δa), doğrusal alınganlık ($\chi^{(1)}$), birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik ($\langle \beta \rangle$), ikinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik (γ) ve üçüncü mertebeden doğrusal olmayan alınganlık ($\chi^{(3)}$) parametreleri aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplandı. Böylece 2-TFMBA'nın doğrusal ve doğrusal olmayan optik özellikleri kuramsal olarak incelendi. İlgili büyüklükler;

$$\langle a \rangle = \frac{(a_{xx} + a_{yy} + a_{zz})}{3} \quad (3.6)$$

$$\Delta a = \left\{ \frac{1}{2} \left[(a_{xx} - a_{yy})^2 + (a_{yy} - a_{zz})^2 + (a_{zz} - a_{xx})^2 \right] \right\}^{1/2} \quad (3.7)$$

$$\chi^{(1)} = N f \alpha \quad (3.8)$$

$$\beta = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (3.9)$$

denklemleri ile verilir. Burada, a_{xx} , a_{yy} , a_{zz} , kartezyen bileşenler, $\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}$, $\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz}$, $\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zyy} + \beta_{zxx}$, olarak verilir [66]. f , lokal alan düzeltme faktörü Lorentz ifadesinden $[(n^2+3)/3]$ hesaplandı. N ise cm^3 başına molekül sayısıdır [63-64]. Elde edilen sonuçlar atomik birimde, dolayısıyla $0,1482 \times 10^{-24}$ esu ve $8,6393 \times 10^{-33}$ esu değerleri ile çarpılarak elektrostatik birime çevrildi.

Herhangi bir molekül için Kleinman simetri ifadeleri [65-66] kullanılarak ikinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik ($\langle \gamma \rangle$) kartezyen koordinatlarda aşağıdaki şekilde yazılır.

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})] \quad (3.10)$$

Ayrıca, Z-scan tekniği ile belirlenen üçüncü mertebeden doğrusal olmayan alınganlık [63-64]

$$\chi^{(3)} = Nf^4\gamma \quad (3.11)$$

denklemini ile hesaplandı.

Bu tez çalışmasında son olarak; kırılma indisi (n), gaz fazında, etanol ve DMSO çözücülerinde hesaplanan kutuplanabilirlik (α) parametresi ile Lorentz-Lorenz eşitliği kullanılarak ilişkilendirildi [67-71].

$$(n^2 + 1)/(n^2 + 2) = C\alpha/V \quad (3.12)$$

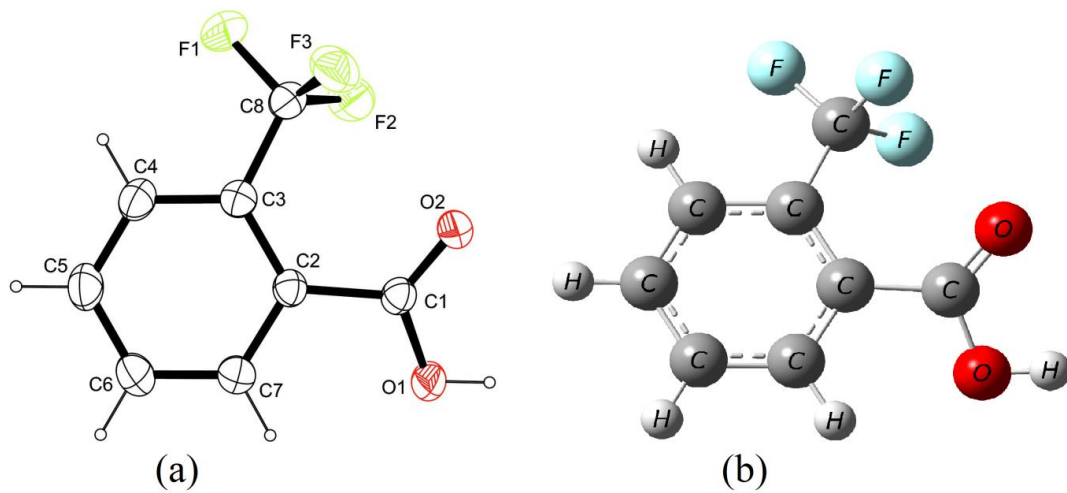
Burada n kırılma indisi, V molar hacim (cm^3), C Avogadro sayısına (N_A) bağlı olan bir çarpandır. Sırasıyla α , V ve $C \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, cm^3 ve $2,523564179 \times 10^{24}$ alınarak n boyutsuz olarak elde edildi.

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

4.1. 2-(Triflorometil)benzoik Asit Molekülünün Yapısal Parametreleri

Bu çalışmanın amaçlarından biri gaz fazında etanol ve DMSO çözücülerinde en iyi kararlı molekül yapısını belirlemektir. Deneysel X-ışını ve hesaplanan yapısal parametreler (bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açılar) Tablo 4.1.'de verilmiştir. 2-TFMBA'nın kristal yapısı R. Betz ve T. Gerber [6] tarafından elde edildi. Tablo 4.1.'de verilen tüm çözücüler için yapısal parametrelere göre, C-F ve C3-C8 bağları haricinde, triflorometil grubuna ait hesaplanan toplam bağ uzunlukları arasında anlamlı bir fark bulunmadığı belirlendi. Hesaplanan bağ açılarında da benzer bir durum elde edildi [76].

Deneysel ve tüm çözücülerde hesaplanan bağ uzunlukları arasında küçük farklılıklar elde edilmiştir. Bu durumun aksine bağ açıları için daha uyumlu bir yakınsama olduğu söylenebilir. 2-TFMBA'nın kristal yapısı parametreleri $a = 4,8816$ (3) Å, $b = 20,6948$ (14) Å, $c = 7,9697$ (5) Å, $\beta = 109,544$ (4) ° ve $V = 758,74$ (8) Å³ [6] 2-TFMBA'nın atom etiketi ile moleküler yapısı Şekil 4.1.a' da gösterilmiştir. 2-TFMBA, karboksilik asit grubuna orto konumunda triflorometil grubu içeren bir benzoik asit türevidir. 2-TFMBA'nın kristal yapısı, B3LYP/6-31++G(d,p) metodu ile hesaplanan geometrik parametrelerle doğrulanmıştır. Bu parametreler Tablo 4.1.'de verilmiş ve 2-TFMBA'nın rapor edilen X-ışını verileri ile karşılaştırılmıştır. C8-F1, C8-F2 ve C8-F3 bağları sırasıyla 1,341 (2), 1,339 (2) ve 1,333 (2) Å [6] olarak gözlenmiştir. Bu bağ uzunlukları 1,362, 1,352 ve 1,350' de hesaplanmıştır (Bkz. Tablo 4.1.). C8-F3'ün bağ uzunluğunun, moleküllerarası bağ etkileşimi nedeniyle diğer C-F bağlarına göre biraz daha kısa olduğu söylenebilir [76].



Şekil 4.1.a) Atom sayı şemasını gösteren tek kristal moleküler yapı, b) 2-TFMB için temel durumdaki B3LYP/6-31++G (d,p) metodu ile optimize teorik moleküler yapı şeması [76].

Benzoik asit halkası substitute triflorometil grubu, tarif edilen F3-C8-C3, F2-C8-C3 ve F1-C8-C3 bağ açısı sırasıyla 113,20 (16), 113,19 (16) ve 111,35 (16)⁰ dir [6]. Bu açılar 112,81, 112,34 ve 110,87⁰ olarak hesaplandı. Karboksilik asit bağı (C1-O1 ve C1-O2) uzunlukları 1,311 (2) ve 1,214 (2) Å'de gözlemlendi ve [6] B3LYP metodunda 1,360 ve 1,211 Å olarak hesaplandı. Dolayısıyla, çift bağlı C1-O2 bağının, C1-O1 tekli bağından daha kısa olduğu açıktır. O2-C1-C2 ve O1-C1-C2 bağ açıları, karboksilik asit grubunun fenil halkası ile 123,96 (16) ve 113,29 (15)⁰ [6] 'de gözlemlendi, karşılık gelen açılar 122,09⁰ ve 125,89⁰ olduğu hesaplandı (Bkz. Tablo 4.1.). Fenil halkası içindeki C-C-C açıları 118,36 (16) -121,01 (18)⁰ [6] aralığındadır. En küçük açı, karboksilik asit grubunu taşıyan C atomuna orto konumunda C atomu gösterirken, en büyük açı triflorometil grubunu substitute C atomuna orto konumunda C-atomu gösterir (Bkz. Tablo 4.1. ve Şekil 4.1.), karboksilik asit grubundaki aromatik parçanın düzlemine göre biraz eğik olduğunu göstermektedir.

Molekülün atomları tarafından oluşturulan en küçük karelerin oluşturduğu düzlemin çevre açısı ~16° [6] olarak bulunmuştur. Bu açı B3LYP için ~28° olarak elde edilmiştir.

Tablo 4.1. 2-TFMBA için seçilen deneysel ve hesaplanmış bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açılar [76].

Parametre	X-ışını [6]	B3LYP/Gaz fazı	B3LYP/Etanol	B3LYP/DMSO
<i>Bağ uzunlukları (Å)</i>				
F1–C8	1,341 (2)	1,362	1,360	1,360
F2–C8	1,339 (2)	1,352	1,357	1,357
F3–C8	1,333 (2)	1,350	1,358	1,358
O1–C1	1,311 (2)	1,360	1,350	1,349
O2–C1	1,214 (2)	1,211	1,217	1,217
C1–C2	1,492 (2)	1,498	1,497	1,497
C2–C7	1,393 (2)	1,403	1,402	1,402
C2–C3	1,409 (2)	1,414	1,414	1,414
C3–C4	1,385 (3)	1,398	1,398	1,398
C3–C8	1,509 (3)	1,520	1,515	1,514
C4–C5	1,386 (3)	1,397	1,397	1,397
C5–C6	1,378 (3)	1,393	1,393	1,393
C6–C7	1,382 (3)	1,395	1,396	1,396
<i>Bağ Açıları (°)</i>				
F3–C8–F2	107,39 (16)	108,21	107,29	107,26
F3–C8–F1	105,94 (17)	106,12	105,78	105,76
F2–C8–F1	105,20 (16)	106,07	105,94	105,92
F3–C8–C3	113,20 (16)	112,81	113,01	113,03
F2–C8–C3	113,19 (16)	112,34	112,78	112,80
F1–C8–C3	111,35 (16)	110,87	111,54	111,55
C1–O1–H1	109,5	106,43	108,01	108,04
O2–C1–O1	122,74 (16)	122,09	122,52	122,52
O2–C1–C2	123,96 (16)	125,89	125,33	125,33
O1–C1–C2	113,29 (15)	111,98	112,12	112,12
C4–C3–C8	117,00 (16)	117,45	117,51	117,50
C2–C3–C8	123,43 (16)	123,21	122,96	122,96
C3–C4–H4	119,5	119,22	119,59	119,60
C6–C5–C4	119,79 (18)	119,87	119,91	119,91
C7–C2–C3	118,36 (16)	118,97	118,95	118,94
C2–C7–H7	119,3	118,67	118,94	118,94
<i>Dehidralaçılar (°)</i>				
O2–C1–C2–C7	–162,52 (18)	–148,49	–142,93	–142,79
O1–C1–C2–C7	16,4 (2)	29,41	35,00	35,08
O2–C1–C2–C3	16,7 (3)	28,60	33,93	34,08
O1–C1–C2–C3	–164,37 (17)	–153,50	–148,14	–148,04
C1–C2–C3–C4	–178,06 (17)	–176,00	–175,82	–175,84
C7–C2–C3–C8	–177,38 (18)	–177,24	–177,23	–177,22
C1–C2–C3–C8	3,4 (3)	5,70	5,95	5,94
C8–C3–C4–C5	178,62 (18)	178,63	178,65	178,64
C3–C4–C5–C6	–1,0 (3)	–0,99	–1,03	–1,03
C4–C5–C6–C7	0,8 (3)	0,43	0,39	0,39
C3–C2–C7–C6	–1,3 (3)	–1,64	–1,65	–1,65
C1–C2–C7–C6	177,90 (19)	175,78	175,34	175,36
C4–C3–C8–F3	108,95 (19)	105,15	103,24	103,26
C2–C3–C8–F3	–72,5 (2)	–76,52	–78,49	–78,48
C4–C3–C8–F2	–128,55 (19)	–132,21	–134,85	–134,83
C2–C3–C8–F2	50,0 (2)	46,12	43,42	43,43
C4–C3–C8–F1	–10,3 (3)	–13,72	–15,78	–15,76
C2–C3–C8–F1	168,25 (18)	164,61	162,49	162,50
<i>Hidrojen –bağ geometrisi D–H...A</i>				
H...A(Å)				
H1–O2	1,81	2,28	2,31	2,30

Tablo 4.1. (Devamı)

H7-O1	2,66	2,38	2,44	2,43
<i>D-H...A</i> (°)				
<i>O1-H1...O2</i>	173	75,91	74,47	74,44

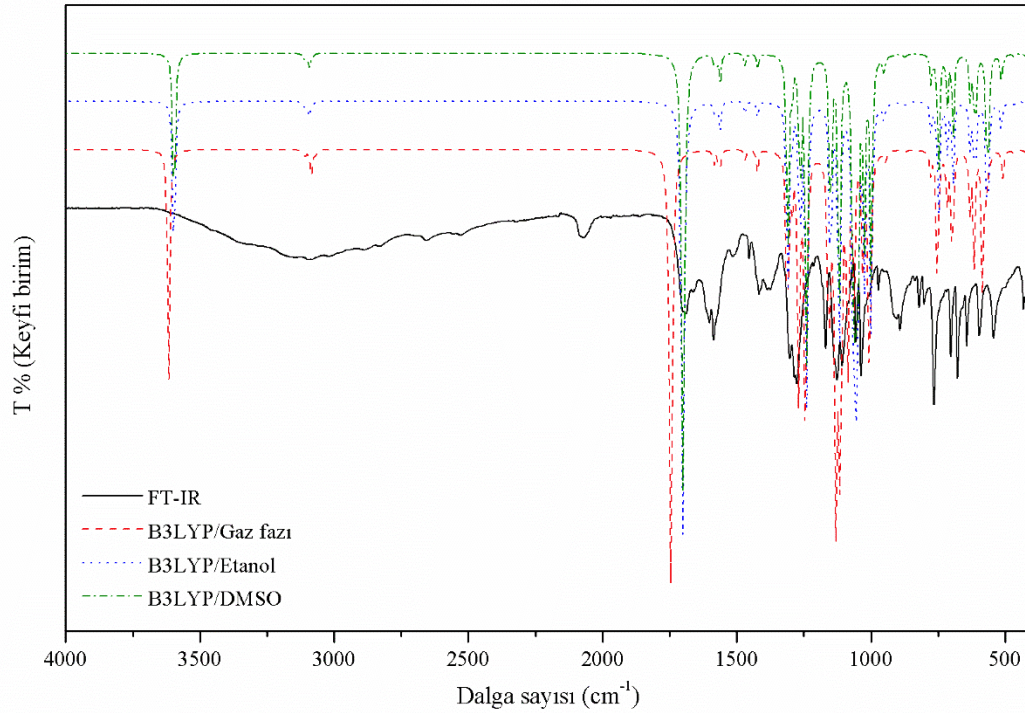
Kaynak [6]'da verilen 2-TFMBA'nın kristal yapısı göz önüne alındığında, Şekil 4.1.'de görülen bağ yapısı 2-TFMBA moleküllerinin O-H...O, C-H...O ve C-H...F hidrojen bağı kombinasyonu ile bağlandığını göstermektedir. O-H...O hidrojen bağı karboksilik asit dimerlerine neden olurken, diğer bağlar, substitute benzen halkasından, triflorometilden ve karboksilik asit gruplarından farklı simetri kodlarından kaynaklanmaktadır. Teorik yapısal parametrelerin gaz fazında hesaplandığı, deneysel sonuçların yoğunlaşmış fazda elde edildiği düşünülmelidir. Bu nedenle X-ışını ile teorik veriler arasında küçük farklılıklar bulunmaktadır [76].

4.2. 2-(Triflorometil)benzoik Asit Molekülünün Titreşim Frekansları ve Kimyasal Kaymaları

Gaz fazında etanol ve DMSO çözücülerde FT-IR ve simüle edilmiş IR spektrumlarını göz önüne alarak, 2-TFMBA'nın moleküler yapısı ile bağlantılı titreşim modları incelendi. IR spektrumu için, teorik harmonik titreşim analizi, taban durumundaki optimize geometriye dayalı olarak simüle edilmiştir. DFT seviyelerinde hesaplanan farklı çözücülerde titreşim frekanslarının iyi bilinen sistematik hataları içerdiği bilinmektedir. Uyumsuzluğun ve ihmal edilen elektron korelasyonunun etkisini düzeltmek için B3LYP/6-31++G(d,p) metodu için ölçekleme faktörü 0,96 olarak kullanılmıştır. Gaz fazı, etanol ve DMSO çözücülerde 2-TFMBA için FT-IR ve simüle edilmiş IR spektrumları Şekil 4.2.'de gösterilmektedir. Gaz fazı, etanol ve DMSO çözücülerde gözlenen ve hesaplanan titreşim frekansları Tablo 4.2.'de verilmektedir [76].

Gaz fazında titreşim modlarının detaylı olarak belirlenmesi, hesaplanan frekansların yüzde katkılarının PED analizi dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. 3700-3550 cm⁻¹

aralığında serbest hidrojene bağlı olmayan OH grubu titreşimi gözlemlenmektedir [77].



Şekil 4.2. TFMBA'nın gaz fazı, etanol ve DMSO'daki deneysel ve teorik IR spektrumlarının karşılaştırılması [76].

Gaz fazında, etanol ve DMSO çözücülerinde OH bağ gerilme modu (ν OH) 3361 cm^{-1} 'de gözlenmiş ve B3LYP metodunda sırasıyla ile 3615 cm^{-1} (% 100), 3596 cm^{-1} , 3596 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Etanol ve DMSO çözücülerindeki bu modun gaz fazından 20 cm^{-1} daha düşük olduğu ve deneysel sonuç ile daha tutarlı olduğu açıktır. Substite benzen halkasındaki ν CH modları, beklendiği gibi FT-IR'de 3166-2884 cm^{-1} aralığında gözlemlenir. Gaz fazında hesaplanan spektrumdaki ilgili modlar PED katkısı % 89-97 (Bkz. Tablo 4.2. ve Şekil 4.2.) ile 3112-3072 cm^{-1} aralığında hesaplandı, etanol ve DMSO çözücülerde de benzer sonuçlar elde edildi. 2-TFMBA'da karbonil grubundan kaynaklanan ν CO gerilme modları, 1691'de gözlemlendi. Etanol ve DMSO çözücüler ile gaz fazında 1701 cm^{-1} , 1699 cm^{-1} 1745 cm^{-1} 'de (% 86 PED ile) hesaplandı. Ayrıca, gaz fazında 1063 cm^{-1} (PED ile % 31), etanol ve DMSO çözücülerde 1051 ve 1050 cm^{-1} olmak üzere FT-IR spektrumunda 1127 cm^{-1} 'de tekli

bağ v CO gerilme modları ortaya çıkmaktadır. (Bkz. Tablo 4.2.). Bu modda, gaz fazı, etanol ve DMSO çözücülerini arasındaki fark 46-12 cm^{-1} aralığında bulundu. Bu değişimin, çözücü etkisinden ve substitute karboksil ve triflorometil gruplarından kaynaklandığını belirtilebilir. Diğer substitute triflorometil grubundan kaynaklanan v FC modları, FT-IR spektrumunda 1161 cm^{-1} ve 1033 cm^{-1} 'de ortaya çıkarken, Tablo 4.2. ve Şekil 4.2.'te görülebileceği gibi bu modların % 66-14' lük katkıları da 1129 cm^{-1} - 1005 cm^{-1} aralığında olduğu bulunmuştur. Substitute edilmiş benzen halkasındaki CC gerilme modları FT-IR spektrumunda 1583 cm^{-1} , 1274 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. B3LYP metodu ile gaz fazında, etanol ve DMSO çözücülerinde sırasıyla 1580-1024 cm^{-1} ve 1585-1029 cm^{-1} aralığında PED katkısıyla hesaplanmıştır (Bkz. Tablo 4.2. ve Şekil 4.2.). FT-IR spektrumundaki 1422, 1274 ve 892 cm^{-1} sırasıyla HCC salınımı (ρ HCC), HCC düzlem içi ve düzlem dışı bükülme (β ve γ HCCC) titreşim modları olarak saptanmıştır. B3LYP seviyesini kullanarak gaz fazında 1424 ve 1269 cm^{-1} (ρ HCC ve β HCC, % 50 ve % 43) ve 875 cm^{-1} (γ HCCC, % 86) olarak hesaplanmaktadır. Benzer şekilde, etanol ve DMSO çözücülerde, bu modlar 1422, 1264 ve 873 cm^{-1} 'de elde edildi. Bu halkada, diğer β CCC ve γ CCCC modları FT-IR spektrumunda 1516, 1033, 819 cm^{-1} 'de dikkat çekici biçimde gözlenirken, karşılık gelen modlar gaz fazında 1565, 1005 ve 778 cm^{-1} de %21, 24 ve 16'lık PED katkılarıyla bulunmuştur. Bu modlar aynı zamanda etanol ve DMSO çözücülerde 1562, 999 ve 776 cm^{-1} olarak hesaplandı. PED katkılarıyla birlikte diğer bükülme modları (düzlem içi/düzlem dışı) Tablo 4.2.'de gösterilmektedir [76]. Gözlenen frekanslar, elektron korelasyon etkisi nedeniyle karşılık gelen teorik değerlerden daha düşüktür. Deneysel sonuçlar katı faza aitken, teorik hesaplamaların gaz fazı, etanol ve DMSO çözücülere ait olduğu unutulmamalıdır.

Tablo 4.2. 2-TFMBA için deneysel ve hesaplanmış titreşim frekanslarının karşılaştırılması [76].

B3LYP/Gaz fazında %PED analizi	FT-IR [cm^{-1}]	B3LYP/Gaz fazda ölçeklendirilmiş frekans [cm^{-1}]	B3LYP/Etanol Ölçeklendirilmiş frekans [cm^{-1}]	B3LYP/DMSO Ölçeklendirilmiş frekans [cm^{-1}]
$\nu(\text{OH})$ % 100	3361	3615	3596	3595
$\nu(\text{CH})$ % 89	3166	3112	3113	3113
$\nu(\text{CH})$ % 89	3100	3108	3109	3109
$\nu(\text{CH})$ % 92	3012	3086	3093	3093
$\nu(\text{CH})$ % 97	2884	3072	3081	3081
$\nu(\text{CO})$ % 86	1691	1745	1701	1699
$\nu(\text{CC})$ % 70	1583	1585	1580	1580
$\nu(\text{CC})$ % 35+ $\beta(\text{CCC})$ % 21	1516	1565	1562	1562
$\sigma(\text{HCC})$ % 45+ $\beta(\text{CCC})$ % 10		1470	1469	1469
$\rho(\text{HCC})$ % 50+ $\nu(\text{CC})$ % 21	1422	1424	1422	1420
$\nu(\text{CC})$ % 24+ $\beta(\text{HOC})$ % 23+ $\nu(\text{OC})$ % 13+ $\beta(\text{OCO})$ % 11	1375	1311	1309	1309
$\nu(\text{CC})$ % 51+ $\beta(\text{HOC})$ % 11		1295	1295	1295
$\nu(\text{CC})$ % 28+ $\beta(\text{HCC})$ % 43	1274	1269	1264	1264
$\nu(\text{CC})$ % 35+ $\beta(\text{HCC})$ % 21		1243	1240	1240
$\beta(\text{HOC})$ % 34+ $\nu(\text{CC})$ % 12		1157	1153	1153
$\sigma(\text{HCC})$ % 62		1151	1147	1147
$\nu(\text{FC})$ % 20+ $\beta(\text{HCC})$ % 13	1161	1129	1118	1118
$\nu(\text{FC})$ % 66+ $\gamma(\text{FCFC})$ % 11		1113	1069	1069
$\nu(\text{FC})$ % 49+ $\nu(\text{CC})$ % 12		1086	1064	1064
$\nu(\text{CO})$ % 31	1127	1063	1051	1050
$\nu(\text{CC})$ % 61		1029	1025	1024
$\nu(\text{FC})$ % 14+ $\beta(\text{CCC})$ % 24	1033	1005	999	999
$\tau(\text{HCCC})$ % 77+ $\gamma(\text{CCCC})$ % 12		975	981	981
$\gamma(\text{HCCC})$ % 72+ $\gamma(\text{CCCC})$ % 12		949	951	951
$\gamma(\text{HCCC})$ % 86	892	875	873	873
$\gamma(\text{OCOC})$ % 43+ $\gamma(\text{CCCC})$ % 16+ $\omega(\text{HCCC})$ % 12	819	778	776	776
$\beta(\text{CCC})$ % 18+ $\nu(\text{CC})$ % 15+ $\nu(\text{FC})$ % 10+ $\nu(\text{FC})$ % 10	765	774	774	774
$\omega(\text{HCCC})$ % 64		752	748	748
$\beta(\text{CCC})$ % 10+ $\nu(\text{CC})$ % 10		717	716	716

Tablo 4.2. (Devamı)

$\gamma(\text{OCOC}) \% 25 + \omega(\text{CCCC}) \% 24$	697	697	694	693
$\beta(\text{CCC}) \% 46 + \beta(\text{FCF}) \% 21$	678	632	629	629
$\beta(\text{OCO}) \% 45 + \beta(\text{CCC}) \% 18$	637	615	611	611
$\gamma(\text{HOCC}) \% 78$	597	584	571	571
$\tau(\text{CCCC}) \% 43 + \gamma(\text{FCFC}) \% 22$		572	565	565
$\gamma(\text{FCFC}) \% 26 + \rho(\text{OCC}) \% 13 + \nu(\text{FC}) \% 10$	543	558	558	558
$\beta(\text{HCC}) \% 43 + \sigma(\text{FCF}) \% 14 + \beta(\text{OCC}) \% 20 + \beta(\text{CCC}) \% 10$		509	512	512
$\beta(\text{FCF}) \% 63 + \gamma(\text{CCCC}) \% 12$		471	468	467
$\beta(\text{FCF}) \% 31$	429	411	410	410

ν : bağ gerilmesi ; β : düzlem içi bükülme ; γ : düzlem dışı bükülme ; σ : makaslama ; ρ : sallanma ; τ : burulma ; ω : dalgalanma.

Moleküler yapıları belirlenmesi ve spektroskopik özelliklerin daha iyi anlaşılabilmesi için deneysel ve kuramsal ^1H , ^{13}C ve ^{19}F NMR kimyasal kayma değerleri önemli faktörlerden biri haline gelmiştir. DFT-NMR hesaplamaların moleküler yapı ve moleküllerin elektronik özellikleri arasındaki ilişkiyi anlamak için önemli bilgiler verdiği bilinmektedir. Araştırmacılara organik materyallerin tasarımı ve sentezi için bir yol daha sağlar [78]. Tablo 4.3., 2-TFMBA'nın deneysel ve kuramsal ^1H , ^{13}C ve ^{19}F kimyasal kayma değerlerini göstermektedir. Organik moleküllerdeki aromatik protonların kimyasal kaymaları genellikle 7,00-8,00 ppm aralığında görülürken, alifatik protonlar yüksek alanda rezonans yapar [79].

Tablo 4.3. 2-TFMBA molekülü için teorik ve deneysel (DMSO- d_6) ^1H , ^{13}C ve ^{19}F izotropik kimyasal kaymalar (TMS'ye göre, tüm değerler ppm'de alındı) [76].

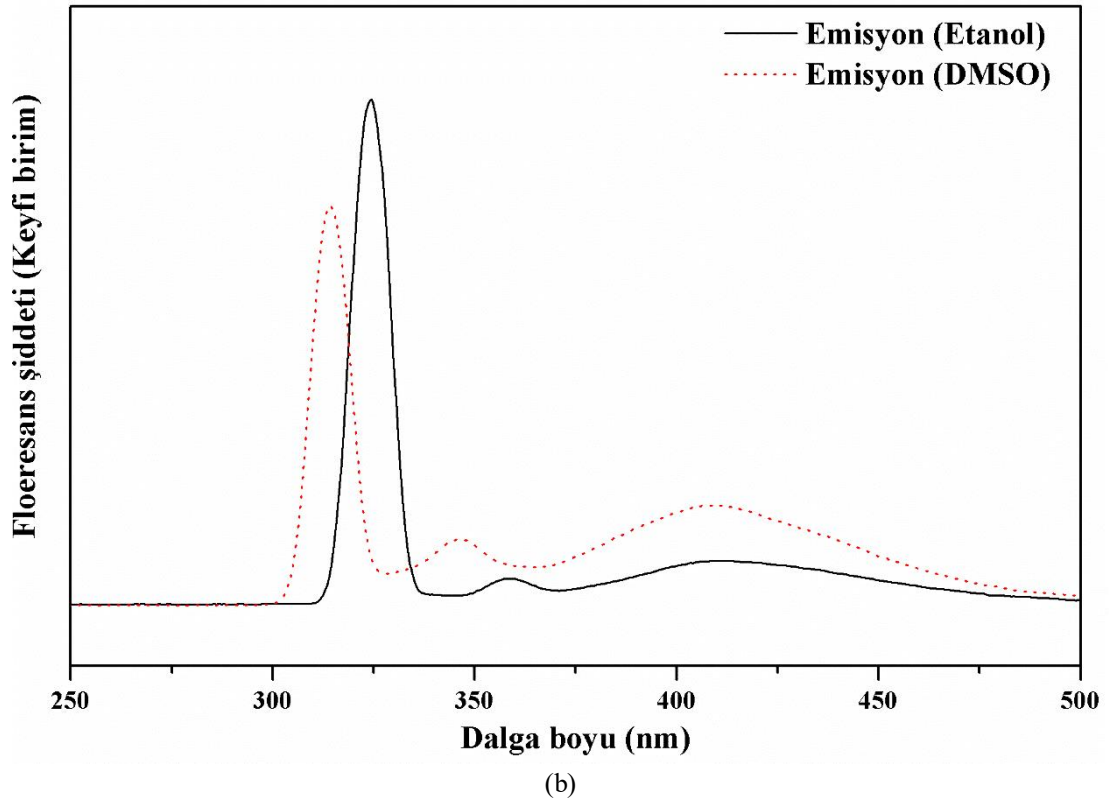
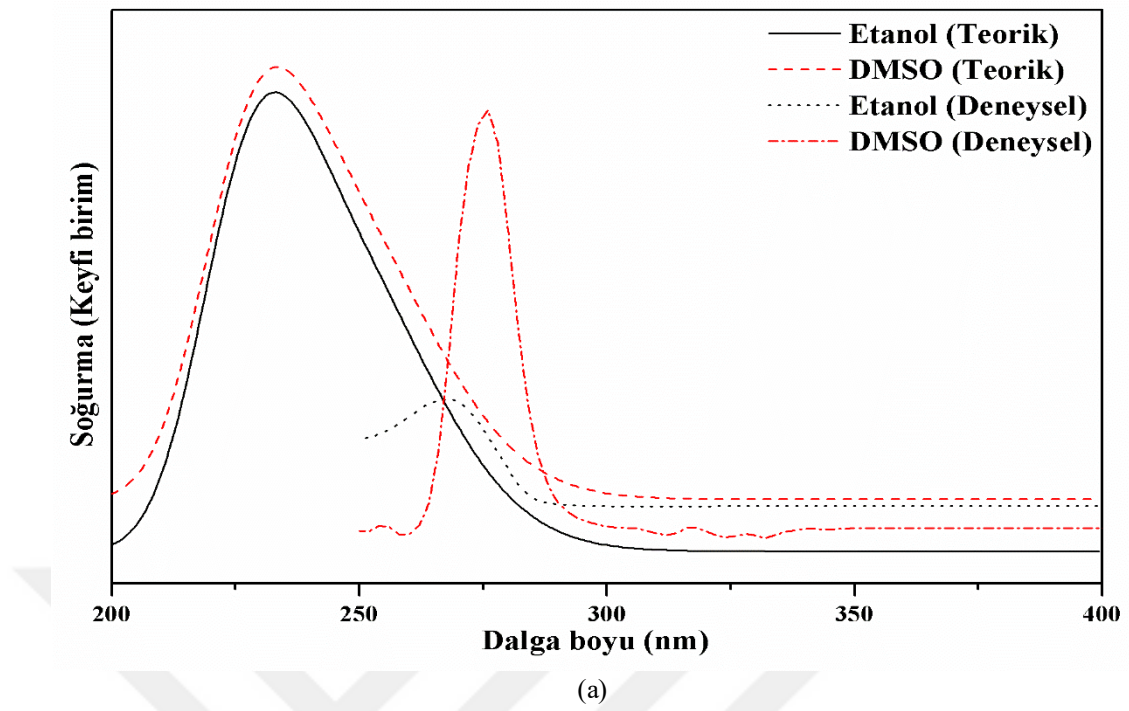
Atom	Deneysel	B3LYP/DMSO
^1H		
H7	7,798	9,122
H4	7,756	8,992
H5	7,669	8,822
H6	7,606	8,749
H1	13,457	7,839
^{13}C		
C1	168,256	167,86
C8	122,378	135,406
C5	133,057	133,049
C7	130,316	132,486
C6	131,644	132,252
C3	127,563	131,154
C2	127,023	130,436
C4	126,001	127,963
^{19}F		
F1		-92,496
F2	-58,587	-99,827
F3		-113,613

Benzen halkasında yerleşmiş H4, H5, H6 ve H7 protonları 7,606-7,798 ppm aralığında rezonans gösterirken, bu sinyaller B3LYP motedu kullanarak 8,749-9,122 ppm aralığında hesaplanmıştır. Benzen halkasına yerleşmiş karboksilik asidin hidroksil grubu proton rezonansı 13,457 ppm'de görülürken, bu rezonansın B3LYP metodu ile 7,839 ppm olduğu bulunmuştur (Tablo 4.3.). Bu proton rezonansı, oksijen atomunun elektronegatifliği nedeniyle diğer proton sinyallerine kıyasla daha aşağı bir alana

sahiptir. Organik moleküllerde aromatik karbon rezonansları 100 ila 150 ppms aralığında ortaya çıkar [75-76]. C atomlarının kimyasal kaymaları, 126,001-133,057 ppm aralığında halkaya [C2, C3, C4, C5, C6 ve C7] aittir. Bu karbonlarla ilgili teorik veriler, B3LYP metodu için 127,963-133,049 ppm aralığında elde edilmiştir. C1 atomunun karbonil grubuna ait sinyali 168,256 ppm'de gözlendi ve bu sinyal B3LYP metodunda 167,86 ppm'de hesaplandı [76]. Düşük alana kayma, O atomlarının elektronegatif doğasından kaynaklanmaktadır. Her ne kadar önemli elektronegatifliğe sahip olan substitute triflorometil grubundan kaynaklanan C8 sinyali 122,378 ppm'de gözlemlense de, bu sinyalin teorik olarak aşağı alan kabul edilebilecek 135,406 ppm değerinde olduğu bulunmuştur. Triflorometil grubunda, F atomlarının kimyasal kaymaları, kimyasal çevreleri ve geometrik düzlemleri nedeniyle birbirlerinden farklı bulunmuştur. F atomları için bu kaymaların sıralaması: F1(-92,496 ppm) > F2(-99,827) > F3(-113,618 ppm) şeklindedir. Ancak, F atomunun sinyali deneysel olarak -58,587 ppm'de tek bir tepe noktası olarak ortaya çıkmaktadır. F kimyasal kaymalarının daha önce çalışılan [12,23,24] farklı moleküler yapıların parametreleriyle tutarlı olduğu açıktır.

4.3. 2-(Triflorometil)benzoik Asit Molekülünün Elektronik Spektral Özellikleri ve Sınır Orbital Enerjileri

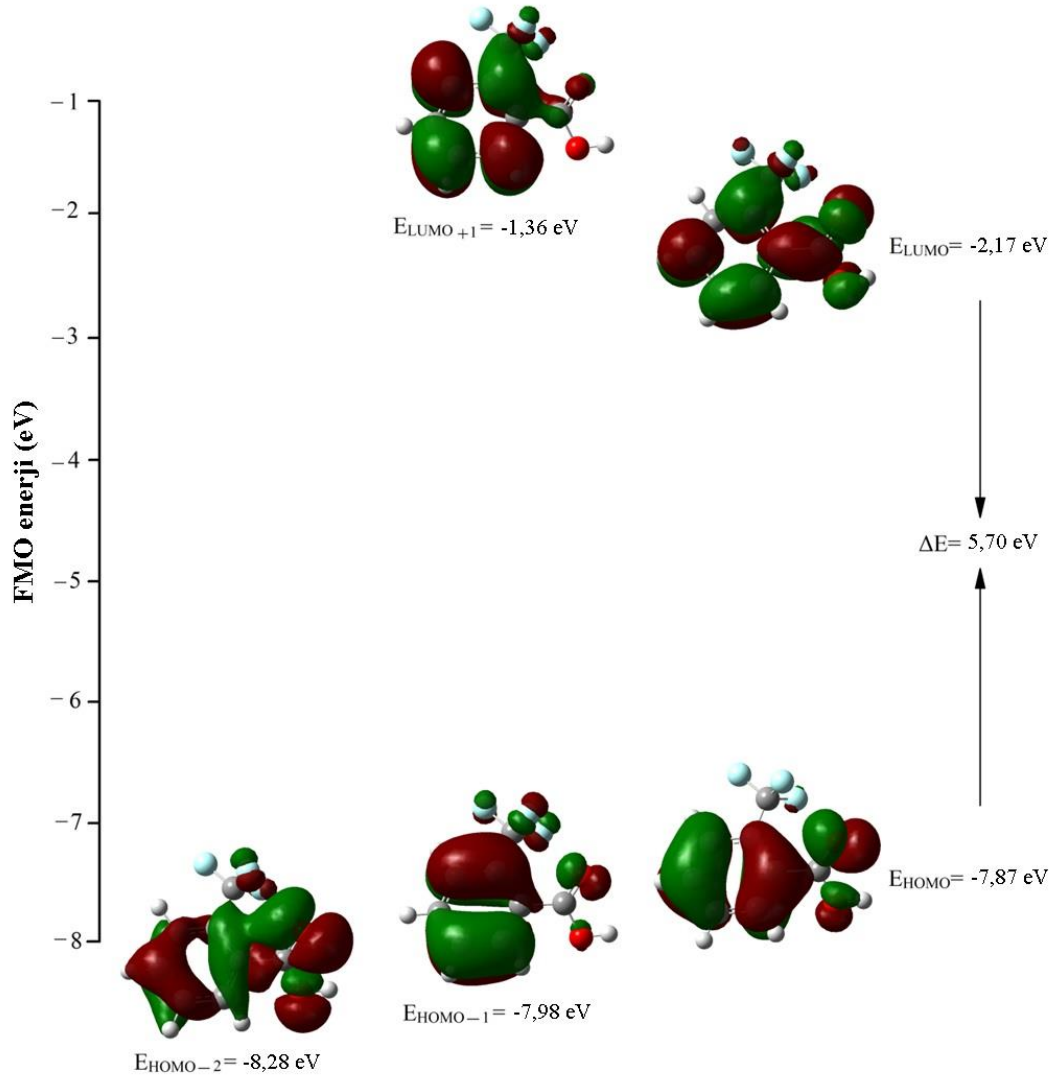
Etanol ve DMSO içinde 2-TFMBA'nın UV-Vis elektronik ve floresans spektrumları sırasıyla 1100-250 nm ve 800-220 nm aralığında kaydedildi (Bkz. Şekil 4.3.). Gaz fazında, örtülü/açık modelde çözücü etkisini belirlemek için teorik elektronik absorpsiyon ve emisyon dalga boyları (λ_{abs} ve λ_{ems}) ve osilatör şiddetleri PCM ile TD-B3LYP/6-31++G(d,p) metodunda elde edildi. Elektronik geçişlere (λ_{abs}) yapılan dikkate değer katkılar SWizard programı yardımıyla belirlenmiştir [82]. Elde edilen teorik sonuçlar Tablo 4.4.'deki deneysel sonuçlara karşılık gelmektedir. Şekil 4.3.a, 2-TMFBA için etanol ve DMSO çözücülerinde 268 ve 276 nm'de tek bir soğurma bandının ortaya çıktığını göstermektedir. Bu soğurma $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir [76].



Şekil 4.3. (a) 2-TFMBA için etanol ve DMSO çözücülerde deneysel ve teorik UV-Vis spektrumları ve (b) aynı çözücülerde deneysel emisyon spektrumu [76].

Tablo 4.4.'de görüldüğü gibi, örtülü/açık modele göre TD-B3LYP hesaplamalarında karşılık gelen tepe noktaları, etanol içinde 255,4-230,2/260,2-250,2 nm ve DMSO içinde 255,4-230,5/264,2-248,4 nm aralığında elde edilmiştir. Bu sonuçlar örtülü ve açık model arasında değişimin daha düşük dalga boylarına doğru artışa sebep olduğunu ortaya koyar. Değişik bileşikler için önceki çalışma [33], λ_{abs} değerleri için bu fark, farklı TD-DFT modları için 0-7 nm aralığında bulunmuştur. TD-DFT hesaplamalarında iki elektronik geçiş modu $H \rightarrow L(+\%49)$ ve $H \rightarrow L(+\%45)$, en yüksek dalga boyundaki elektronik absorpsiyonun 263,6 nm (gaz fazında), 255,54 nm (örtülü model içerisindeki etanol ve DMSO çözücülerde) olduğu hesaplanmıştır. Ancak açık modelde etanol ve DMSO çözücülerinde bu geçişler: Etanol'de $H \rightarrow L(+\%97)$, DMSO'da $H \rightarrow L(+\%47)$ ve $H \rightarrow L(+\%46)$ geçişleri olarak hesaplandı. Örtülü ve açık model arasındaki tüm farklılıklar, muhtemel olarak molekül-çözücü etkileşimi ve elektrostatik etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek enerjili bölgede hesaplanan pikler (örtülü model içinde etanol ve DMSO çözücülerinde $\lambda_{max} = 230,2$ nm ve $\lambda_{max} = 230,5$ nm ve gaz fazında $\lambda_{max} = 226,8$ nm) orbital geçişlerinin olduğu Tablo 4.4.'de görülmektedir. Ayrıca açık modelde etanol ve DMSO çözücülerinde 250,2 ve 248,4 nm'de hesaplanan dalga boyları, etanol içinde $H \rightarrow L(+\%44)$, $H \rightarrow L(+\%32)$, DMSO içinde $H \rightarrow L(+\%65)$ ve $H \rightarrow L(+\%24)$ geçişlerine karşılık gelmektedir. Şekil 4.3.'de den anlaşılabileceği gibi, muhtemel geçişler, triflorometil grubun ikame edicisinin çekim gücü ve benzoik asidin bağış gücü nedeniyle molekül içi etkileşimleri teyit eder. 2-TFMBBA için örtülü modeldeki etanol ve DMSO çözücülerindeki floresans emisyon dalga boyları, λ_{ems} , TD-B3LYP/6-31++G(d,p) metodu ile hesaplandı. Etanol ve DMSO çözücülerindeki deneysel emisyon spektrumu Şekil 4.3b.'de gösterilmiştir. Ayrıca örtülü ve açık modelin etanol ve DMSO çözücülerde gözlemlenmesi için floresan emisyon dalga boyları Tablo 4.4.'te verilmiştir. Örtülü/açık model bazlı TD-B3LYP hesaplamasındaki λ_{ems} maksimum değerleri, etanolde 371,2-266,8/399,9-319,5 nm aralığında, DMSO'da 370,7-267,5/414,7-313,1 nm aralığında hesaplanmıştır (Bkz. Tablo 4.4.). Açık model içerisindeki deneysel ve teorik λ_{ems} maksimum değerleri arasındaki farklar, etanol ve DMSO çözücülerde 10,1-5,5 nm ve 5,7-0,9 nm aralığında elde edilmiştir. Bu etanol ve DMSO çözücülerin deneysel modellerle daha tutarlı

olması dikkat çekicidir. Literatürde bu durum farklı moleküler yapıda gözlenmiştir [29,78-80].



Şekil 4.4. 2-TFMBA'nın B3LYP/6-31++G(d,p) metodu ile elde edilen dolu ve boş moleküler orbitallerinin ve enerjilerinin en aktif elektronik geçiş resimleri[76].

Stokes kayması ($\Delta\lambda$ veya $\Delta\nu$) soğurma ve emisyon maksimum arasındaki farkla ilgilidir. Tablo 4.4.'te açıkça görülebileceği gibi, 2-TFMBA'nın $\Delta\lambda$ değerleri, dalga boylarının arttırılmasına ilişkin bir batokromik (kırmızıya) kaymayı göstermektedir [76].

Örtülü/açık modelde TD-B3LYP seviyesinde hesaplanan $\Delta\lambda$ değerleri etanolde 115,8-36,6/139,7-69,3 nm, DMSO'da 116,7-37,0/150,5-64,7 nm aralığında bulunmuştur.

Deneyisel olarak bu değer, etanol ve DMSO çözücülerinde 142 ve 133 nm'de elde edildi. Hesaplama ile deney sonuçları arasında iyi bir uyum olduğu söylenebilir. Farklı bileşikler için daha önce yapılan hesaplamalar ve sonuçlarla karşılaştırıldığında, disiyanovinil substitute tienilpiroller [25] ve 4-APMP [33] için $\Delta\lambda$ değerleri, farklı TD-DFT seviyeleri kullanılarak yaklaşık 25 nm ve 291-7 nm aralığında bulundu. Elde edilen tüm sonuçlara bakıldığında, λ_{abs} ve λ_{ems} 'in karşılaştırılabilir sonuçlar olduğu açıktır. Taban durumundaki 2-TFMBA'nın FMO enerjileri, gaz fazı, CPCM/etanol ve CPCM/DMSO çözücülerinde DFT//B3LYP/6-31++G(d,p) metodu kullanılarak hesaplandı. Şekil 4.4. işgal edilmiş ve boş MO'lar elektronik geçişlerde aktif rol oynamaktadır. FMO'lar arasındaki bant aralığı (ΔE , enerji aralığı) sadece moleküler kimyasal kararlılığı göstermekle kalmaz, aynı zamanda moleküler elektriksel iletim özelliklerini belirlemede kritik bir rol oynar. Gaz fazı, etanol ve DMSO çözücülerindeki 2-TFMBA için ΔE değerleri sırasıyla aynı seviyeyi kullanarak 5,70 ve 5,67 eV'de bulundu (Tablo 4.4. ve Şekil 4.4.'e bakınız). ΔE değerlerinde belirgin bir değişme olmadığı sonucuna varılmıştır. Beklendiği gibi, bu sonuçlar, daha önce gözlemlenenler [21,29,81,82] farklı moleküler yapı sonuçları ile tutarlıdır. Bir başka dikkat çeken nokta, Şekil 4.2.'de [76] görülebileceği gibi 2-TFMBA'da karboksil grubu ve triflorometil grubunun disubstitute benzenin elektron verme eğilimi ile verdiği elektronun delokalizasyon sonuçlarını açıklamaktadır. Gaz fazı, 2-TFMBA için etanol ve DMSO çözücülerindeki temel haldeki moleküler parametreler χ , η ve S , kaynakları dikkate alınarak belirlenmiştir [21,28,29,81,82].

Tablo 4.4. 2-TFMBA molekülünün etanol ve DMSO çözücülerde deneysel ve teorik UV-Vis soğurma ve floresan emisyon dalga boyları, taban ve uyarılmış durumda elektrik dipol momentleri, osilatör şiddeti ve elektronik geçişler [76]

Çözücü / Model	Deneysel		TD-B3LYP/6-31++G(d,p)				μ_e (D)	μ_g (D)	Elektronik geçişte soğurmadan elde edilen katkılar
	λ_{abs} (nm)	λ_{ems} (nm)	Elektronik durum S_0 λ_{abs} (nm) f	Elektronik durum S_1 λ_{ems} (nm) f					
Ethanol/ Örtülü			255,4	0,0528	371,2	0,0001	7,92	6,03	HOMO-2→LUMO (+%49) HOMO→LUMO (+%45) HOMO-1→LUMO (+%59) HOMO→LUMO+1 (%14) HOMO-2→LUMO (%11) HOMO→LUMO (+%36) HOMO-2→LUMO (%34) HOMO-1→LUMO (+%21)
			251,5	0,0293	276,7	0,0788			
			230,2	0,1720	266,8	0,3426			
DMSO/Örtülü			255,4	0,0577	370,7	0,0001	7,99	6,07	HOMO -2→LUMO (+%47) HOMO→LUMO (+%46) HOMO-1→LUMO (+%59) HOMO→LUMO+1 (%14) HOMO-2→LUMO (%12) HOMO→LUMO (+%35) HOMO-2→LUMO (%35) HOMO-1→LUMO (+%22)
			251,6	0,0289	277,1	0,0837			HOMO→LUMO (+%97) HOMO-1→LUMO (+%52) HOMO-2→LUMO (%27) HOMO-2→LUMO+1(+%8) HOMO-3→LUMO (+%44) HOMO-2→LUMO (+%32) HOMO-1→LUMO (+%8)
			230,5	0,1767	267,5	0,3515			
Ethanol/Açık	268	410	260,2	0,0010	399,9	0,0001	17,47	7,94	
		359	254,7	0,0745	353,0	0,0001			
		325	250,2	0,0387	319,5	0,0614			
DMSO/ Açık	276	409	264,2	0,0135	414,7	0,0001	11,58	6,10	HOMO-2→LUMO (+%47) HOMO-4→LUMO (%46)

Tablo 4.4. (Devamı)

χ , η ve S değerleri B3LYP seviyesinde, gaz fazında sırasıyla 5,02, 2,85 ve 0,35 eV olarak elde edilmiştir (Bkz. Tablo 4.5.). Benzer şekilde, etanol ve DMSO çözücülerdeki bu parametreler, sırasıyla 4,91, 2,83, 0,35 eV olarak hesaplanmaktadır. Bu parametrelerin gaz fazı, etanol ve DMSO çözücülerde karşılaştırılmasında η ve S için önemli bir değişiklik olmadığı, χ için ise küçük bir fark olduğu açıktır. η değerlerine göre, molekülün sert/yumuşak olması enerji aralığının büyük/küçük olmasına göre belirlendiği bilinmektedir. Elde edilen η değerleri, 2-TFMBA'da yük transferini göstermektedir.

Tablo 4.5. 2- TFMBA molekülünün toplam statik elektrik dipol momenti (μ , Debye'de), kırılma indisi (n), doğrusal kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$, 10^{-24} esu), doğrusal alınganlık ($\chi^{(1)}$, 10^{-2} esu), anizotropik doğrusal kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$, 10^{-24} esu), ortalama birinci ve ikinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$, 10^{-30} ve $\langle\gamma\rangle$, 10^{-36} esu), üçüncü mertebeden alınganlık ($\chi^{(3)}$, 10^{-13} esu) sınır molekül orbital enerjileri, elektronegatiflik (χ), kimyasal sertlik (η) ve kimyasal yumuşaklık (S) [76].

Özellik	B3LYP/Gaz fazı	B3LYP/Etanol	B3LYP/DMSO
μ	4,55	6,03	6,07
μ		2,44 [54–56]	
$\langle\alpha\rangle$	14,90	19,60	19,70
n	1,13	1,59	1,90
$\chi^{(1)}$	7,96	15,14	21,40
$\Delta\alpha$	8,59	11,05	11,12
$\langle\alpha\rangle$		22 [54–56]	
$\langle\beta\rangle$	1,73	3,03	3,10
$\langle\beta\rangle$		0,474 [57], 8 [54–56], 0,130 [61]	
$\langle\gamma\rangle$	60,50	23,27	23,76
$\chi^{(3)}$	14,428	15,489	32,328
$\langle\gamma\rangle$		22 [54–56]	
E_{HOMO} (eV)	-7,87	-7,75	-7,74
E_{LUMO} (eV)	-2,17	-2,08	-2,08
ΔE	5,70	5,67	5,67
χ (eV)	5,02	4,91	4,91
η (eV)	2,85	2,83	2,83
S (eV)	0,35	0,35	0,35

Elde edilen sonuçlardan molekül içi yük aktarımının (ICT) elektron çeken karboksil ve triflorometil gruplarının ve elektron veren disubstitue benzenin destabilize etkisinin bir sonucu olarak belirlendiği sonucuna varılmıştır [76].

Özetle, gaz fazı, etanol ve DMSO çözücülerde hesaplanan parametrelerin üzerinde önemli farklılıklar ortaya çıkarmadığı söylenebilir.

4.4. 2-(Triflorometil)benzoik Asit Molekülünün Kırılma İndisi, Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik Parametreleri

Moleküler sistemlerde birinci ve ikinci dereceden NLO parametrelerinin araştırılması, molekül içi yük aktarımında önemli bir rol oynayan elektron verici ve çekici grupları arasındaki verimlilik, etkin bir şekilde belirlenmiştir. Çok verimli NLO materyalleri tasarlamak ve karakterize etmek için deneysel ve teorik yöntemler arasındaki uyum, çeşitli araştırma grupları tarafından bildirilmiştir [83-85,28,30,31]. Gaz fazı, etanol ve DMSO çözücülerinde içindeki NLO parametreleri üzerine eleştirel bir genel değerlendirmeyi yapmak için 2-TFMBA'nın doğrusal ve doğrusal olmayan polarizabilite parametrelerinin değişimi araştırıldı. Etanol ve DMSO çözücülerinde B3LYP metodu kullanılarak elde edilen β parametrelerinin μ , α , $\Delta\alpha$ 'nın γ parametresinden daha fazla karşılaştırılabilir etki sağladığı sonucuna varılmıştır. 2-FMBA'nın μ , α , $\Delta\alpha$, β ve γ parametreleri, burada kaynak olarak verilen denklemler kullanılarak araştırılmıştır [28,81,82]. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.5.'te sunulmaktadır. Tablo 4.5.'te açıkça görüldüğü gibi β ve γ değerleri gaz fazında, etanol ve DMSO çözücülerinde B3LYP/6-311G(d, p) metodu kullanarak hesaplanmıştır. Bu parametreler tüm çözücülerde sırasıyla $1,73 \times 10^{-30}$, $3,03 \times 10^{-30}$, $3,10 \times 10^{-30}$, $60,50 \times 10^{-36}$, $23,27 \times 10^{-36}$ ve $23,76 \times 10^{-36}$ esu olarak elde edilmiştir. Bu parametrelerin değerlendirilmesinde, moleküler sistemlerin NLO parametrelerinin analiz çalışmalarında kullanılan prototipik bileşikler olan p-Nitroanilin (pNA), nitrobenzen [86-89] ve üre [95] kullanıldı. Hesaplanan β değerleri, farklı çözücülerde pNA'dan (8×10^{-30} esu) 4,62, 2,64, 2,58 kat daha düşükken, üreden de ($0,130 \times 10^{-30}$ esu) 5,30, 10,13, 10,33 kat daha yüksek değerde bulunmuştur. Bu sonuçlar göz önüne alındığında, 2-TFMBA üzerinde önemli bir elektronegatiflik süstitüsüyonu etkisi gösteren triflorometil grubunun β değerleri için karşılaştırılabilir olduğu açıktır. Benzer şekilde hesaplanan γ değerleri, farklı çözücülerin etkisinde pNA'dan (15×10^{-36} esu) yaklaşık 4,03, 1,55, 1,58 kat daha fazladır. Gaz fazında elde edilen γ değeri

özellikle üçüncü NLO parametrelerinin güçlü bir göstergesidir. Tablo 4.5.'te görülebileceği gibi, etanol ve DMSO çözücülerde β ve γ sonuçlarında önemli bir fark bulunmamaktadır. μ değerleri farklı çözücülerde 4,55, 6,03, 6,07 D'de pNA'dan (2,44 D) 1,86, 2,47, 2,49 kat daha yüksek elde edilmiştir. α değerleri gaz fazında, etanol ve DMSO çözücülerde $14,90 \times 10^{-24}$, $19,60 \times 10^{-24}$, $19,70 \times 10^{-24}$ esu olarak hesaplandı, bu değerler pNA (22×10^{-24} esu)'ya göre $\sim 1,48$, $\sim 1,12$, $\sim 1,12$ kez daha düşüktür. Her iki sonucun da çözücü türüne bakılmaksızın 2-TFMBA'da kısmi moleküler yük dağılımı ve yük hareketi sağladığı açıktır. Daha önce farklı polariteli çözücülerdeki 6-Mepic-Co (II) kompleksi için μ , α , β ve γ parametrelerini belirledik [34]. Eğer bu sonuçlar göz önüne alınırsa, etanol ve DMSO çözücülerde gaz fazı haricinde polariteye benzer olma eğilimi vardır. Bu belirgin farklılıklar, elektron çeken karboksil ve triflorometil gruplarından ve elektron verici disubstitute benzenden kaynaklanabilir. α ile kırılma indisi arasındaki ilişkiyi göstermek için, kırılma indisinin ışığın elektromanyetik alanı yoluyla bileşiklerin polarizasyonunu gösterdiğine dikkat çekilmelidir [30, 91-95]. Bu kapsamda, gaz fazında etanol ve DMSO çözücülerinde B3LYP/6-31++G(d,p) metodu kullanarak hesaplanan α değerleri, (Denklem 3.8)'deki Lorentz-Lorenz eşitliğini kullanarak elde edilen kırılma indisi değerleriyle ilgilidir. Kırılma indisi n , boyutsuz olarak (Denklem 3.12) kullanılarak doğrudan elde edilir. Ayrıca, üçüncü doğrusal olmayan optik alınganlık $\chi^{(3)}$ literatürde Z-tarama tekniği ile belirlenmiştir [96-102]. Bu çalışmada γ parametresi ile ilgili deneysel teknik kullanılmamış ve $\chi^{(3)}$ 'ün gerçek kısmı (Denklem 3.11) ile [96-99,102] elde edilmiştir. Lorentz ifadesine göre yerel alan düzeltme faktörü olarak adlandırılan f , $(n^2 + 3)/3$ 'e eşittir, N birim cm^3 başına molekül sayısıdır ve böylece $\chi^{(3)}$ parametresi (Denklem 3.11) kullanılarak hesaplanır. Benzer şekilde, lokal alan için Lorentz yaklaşımını göz önüne alarak malzemenin doğrusal tepkisini (yani lineer absorpsiyon ve kırılma indisi) temsil eden doğrusal (lineer) alınganlık ($\chi^{(1)}$) parametresi elde edilmiştir [102,103].

$\chi^{(n)}$ 'nin olabildiğince büyük mertebeden olması avantajdır. Bu alınganlığın daha yüksek değeri, uygulanan elektrik alan(lar)ının daha düşük değerli olması ve verilen doğrusal olmayan optik efekti elde etmek için gereken yol uzunluğunun [108] daha kısa olmasını sağlar. π -elektronlu organik moleküller için büyük $\chi^{(n)}$ değerinin, esas

olarak, uygulanan elektrik alanlarıyla kolaylıkla polarize edildiği, π -elektron bağının uzun menzilli doğasından kaynaklandığı açıktır. Bu çalışma, herhangi bir deneysel çalışma olmaksızın, $\chi^{(1)}$ ve $\chi^{(3)}$ parametreleri 2-TFMBA ve türevlerine dayalı deneysel çalışmanın temelini oluşturmada önemlidir. Bu nedenle, 2-TFMBA molekülü için mikroskopik doğrusal ($\chi^{(1)}$) ve doğrusal olmayan ($\chi^{(3)}$) alınganlık parametreleri dikkate alınmıştır.

Gaz fazı, etanol ve DMSO çözücülerindeki kırılma indisi ve $\chi^{(3)}$ değerleri Tablo 4.5.'te verilmiştir, n ve $\chi^{(3)}$ parametreleri bahsedilen çözücüler içinde sırasıyla 1,13/3,230, 1,59/1,894 ve 1,90/2,636'da bulunmuştur. 6-Mepik-Co(II) kompleksi ve nitrobenzenin n değerleri ile karşılaştırıldığında [30,86], sonuçlar dikkate değerdir. Etanol ve DMSO çözücülerindeki 2-TFMBA için kırılma indisi arasındaki daha küçük fark, neredeyse elektrolitik niteliği ve aynı çözücü içerisinde 2-TFMBA'nın aynı solvasyon(çözünme) sürecini gösterir. Elde edilen n ve $\chi^{(3)}$ sonuçları, farklı moleküler sistemlerin sonuçlarıyla tutarlıdır [92,96-104]. Özetle, 2-TFMBA'nın üçüncü NLO parametrelerinin dikkate değer olduğu ancak benzoik asit ve triflorometil grubu içeren türevlerin, farklı çözücü polariteleri içinde pozitif bir solvato-kromik davranış sağlayan NLO özelliklerinin etkili bir göstergesi olduğu görülebilir.

4.5. 2-(Triflorometil)benzoik Asit Molekülünün NBO Analizi ve Moleküler Yüzeyleri

NBO analizi, bağlar arası ve molekül içi bağları ve bağlar arasındaki etkileşimi araştırmak için dikkate değer bir yöntemdir. Ayrıca organik, organometalik gibi farklı moleküler sistemlerde konjugatif etkileşimi ve yük transferini belirlemek için kullanılır [110]. Bunun yanı sıra, $E^{(2)}$ değeri arttıkça, elektron verici ile elektron çekici arasındaki yoğun etkileşimin arttığı da bilinmektedir.

NBO analiz sonuçlarına göre, $\pi(C3-C4) \rightarrow \pi^*(C2-C7)$, $\pi(C3-C4) \rightarrow \pi^*(C6-C5)$ ve $\pi(C2-C7) \rightarrow \pi^*(C6-C5)$ geçişleri, B3LYP metodu kullanılarak 19,49, 18,65 ve 18,33

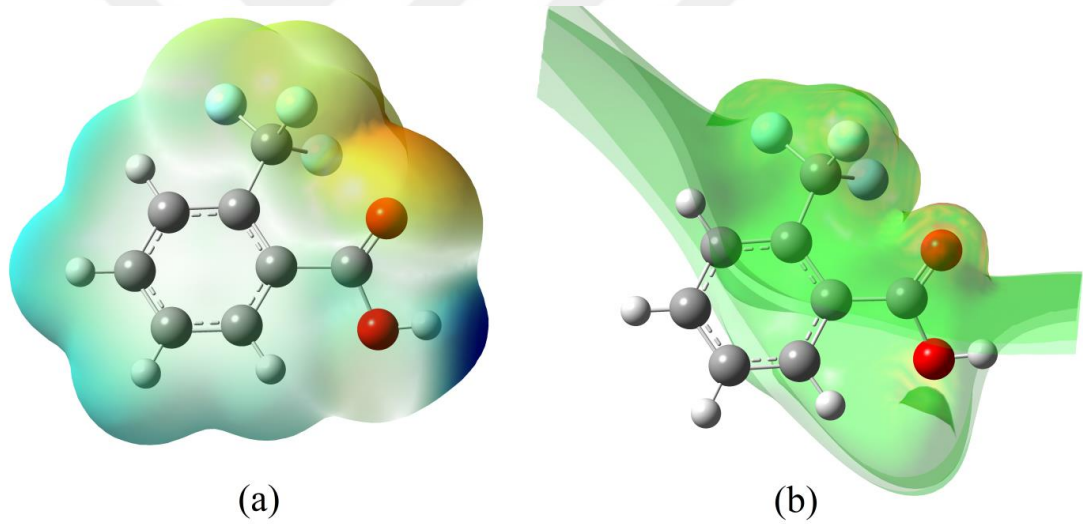
kcal/mol'de hesaplandı ve 2-TFMBA'nın halka konjügsyonundan kaynaklandığı belirlendi (Tablo 4.6.'ya bakınız) [76].

Tablo 4.6. 2-TFMBA molekülünün seçilmiş NBO analiz değerleri [76]

Verici	Tip	Alıcı	Tip	E ⁽²⁾ (kcal/mol)
C3-C4	π	C2-C7	π^*	19,49
C3-C4	π	C6-C5	π^*	18,65
C3-C4	π	C8-F3	σ^*	6,29
C2-C7	π	C3-C4	π^*	20,14
C2-C7	π	C6-C5	π^*	18,33
C2-C7	π	C1-O2	π^*	17,74
C6-C5	π	C3-C4	π^*	20,68
C6-C5	π	C2-C7	π^*	21,58
LP(3) F1		C8-F2	σ^*	11,64
LP(3) F1		C8-F3	σ^*	8,60
LP(2) F2		C3-C8	σ^*	6,63
LP(3) F2		C8-F1	σ^*	11,62
LP(3) F2		C8-F3	σ^*	10,23
LP(2) F3		C3-C8	σ^*	6,83
LP(3) F3		C8-F1	σ^*	10,90
LP(3) F3		C8-F2	σ^*	11,57
LP(2) O2		C2-C1	σ^*	19,64
LP(2) O2		C1-O1	σ^*	34,72
LP(1) O1		C1-O2	σ^*	7,55
LP(2) O1		C1-O2	π^*	42,45

Şekil 4.4.'te görüldüğü gibi, bölüm 4.1'de ifade edilen 2-TFMBA için molekül içi hidrojen bağının varlığı, gaz fazında B3LYP seviyesinde hesaplanan O1-H1 · · O2 ve C7-H7 · · · O1 hidrojen bağları ile teyit edildi. NBO analizi, flor ve oksijen orbitallerinin, σ^*/π^* triflorometil ve karbonil grupları ile yalın çiftinden (LP) kaynak-alıcı tipinde uzama (delokalizasyon) belirtir. LP→ σ^*/π^* etkileşimlerine bağlı olarak, delokalizasyon etkileri, substituent 2-TFMBA'nın üzerinde önemli rol oynamaktadır. Tablo 4.6., koordinasyon bağlarının stabilizasyon enerjisine daha fazla katkının LP (3) F1→ $\sigma^*(C8-F2)$, LP(3) F2→ $\sigma^*(C8-F1)$ ve LP (3) F3→ $\sigma^*(C8-F3)$ olarak elde edilen bu stabilizasyon enerjileri sırasıyla 11,64, 11,62 ve 11,57 kcal/mol olduğu bulunmuştur. Benzer şekilde, LP (2) O2→ $\sigma^*(C1-O1)$ ve LP (2) O1→ $\pi^*(C1-O2)$ etkileşimleri 34,72 ve 42,45 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu etkileşimler, karboksilik grup etrafında oluşan güçlü bir göstergedir. 19,64 ve 17,74 kcal/mol olarak hesaplanan, LP (2) O2→ $\sigma^*(C2-C1)$ ve $\pi (C2-C7) \rightarrow \pi^*(C1-O2)$ etkileşimleri eğik aromatik geometriyle gösterilmiş ve Şekil 4.1. ile teyit edilmiştir. MEP (moleküler elektrostatik potansiyel) yüzeyleri, moleküler sistemlerin negatif potansiyel ve pozitif

potansiyeli olup elektrofilik/nükleofilik bölge adı verilen olası bölgeleri göstermek için renk bulutu düzeni kullanılır [75]. 2-TFMBA'nın MEP yüzeyleri Şekil 4.5.'de verilmiştir. Şekil 4.5.'de açıkça görüleceği gibi, maksimum pozitif bölge mavi renk ile temsil edilirken, maksimum negatif bölge kırmızı rengi temsil etmektedir. Bu sonuca göre, elektrostatik potansiyel değerleri, mavi < yeşil < sarı < turuncu < kırmızı sırasına göre azalmaktadır. 2-TFMBA'dan görülebileceği üzere (Bkz. Şekil 4.5.), elektronegatif atomların tek çifti negatif elektrostatik potansiyel (ESP) bölgelerini göstermektedir. En negatif potansiyel, triflorometil ve karbonil gruplarının üzerindedir, en pozitif bölgeler hidrojen atomlarının üzerindedir. Diğer karbon atomlarının potansiyeli sıfır gibi gözükmemektedir. Şekil 4.5.'de verilmiş olan MEP ve ESP yüzeylerinden en kırılkan yanların triflorometil grubuna göre orto konumdaki karbonil grubu olduğu anlaşılmaktadır [76].



Şekil 4.5. (a) B3LYP/6-31 ++ G (d, p) metodu ile elde edilen 2-TFMBA için moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) ve (b) elektrostatik potansiyel (ESP) yüzeyleri [76].

BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

FT-IR, FT-NMR (^1H , ^{13}C ve ^{19}F), UV-Vis ve floresan spektroskopik teknikler kullanılarak 2-TFMBA'nın titreşimsel, kimyasal kayma ve elektronik spektral özellikleri araştırıldı. Gaz fazı, etanol ve DMSO çözücülerinde örtülü/açık model, ikinci ve üçüncü NLO parametrelerine dayanan yapısal parametreler, titreşim frekansları ve elektronik atamalar da DFT//B3LYP/6-31++G(d,p) metodu için belirlendi. 2-TFMBA için deneysel ve karşılık gelen hesaplama sonuçları arasında iyi bir uyum olduğu sonucuna varılmıştır. Spektroskopik ve elektronik spektral özelliklerde, 2-TFMBA ile ilgili ikinci ve üçüncü NLO parametrelerinde çözücü etkisine ilaveten, özellikle triflorometil grubu ihtiva eden gelecek araştırmalar için zemin sağlanmıştır. TD-DFT hesaplamalardan, elektronik absorpsiyon spektrumundaki örtülü ve açık model arasındaki farkların ve bunların geçiş modlarının, geçiş yüzdelerinde küçük farklarla birbirinden farklı olduğu söylenebilir [76].

Bu modeller arasındaki tüm farklılıklar molekül-çözücü etkileşimi ve muhtemelen elektrostatik etkileşimler olarak da belirlenebilir. Ayrıca, ICT, elektron çeken karboksil ve triflorometil gruplarının ve elektron verici disubstitute benzenin kararlılığı bozucu etkisinin bir sonucu olarak teorik sonuçlar ile teyit edilmektedir [76].

Gaz fazı, etanol ve DMSO çözücülerindeki ΔE , η , χ ve n parametrelerinin değerlendirilmesinde η ve S için önemli bir değişiklik olmadığı, χ için ise küçük bir değişiklik olduğu açıktır. Bu parametreler arasında yukarıda belirtilen çözücüler arasında küçük farklılıklar olmasına rağmen β ve γ parametreleri arasında üç kat fark bulunur. Elde edilen üçüncü mertebeden doğrusal olmayan $\chi^{(3)}$ alınganlığı ve onunla ilişkili olan γ parametresi, 2-TFMBA'nın önemli mikroskopik üçüncü dereceden NLO

parametrelerine sahip bir materyal olabileceğini gösterir. NBO analizi, delokalizasyon etkilerinin triflorometil ve karbonil gruplarındaki $LP \rightarrow \sigma^*/\pi^*$ etkileşimleri nedeniyle 2-TFMBA'nın sübstitüentleri üzerinde önemli rol oynadığını doğrulamaktadır. MEP ve ESP grafiklerinden en duyarlı yanların triflorometil grubuna göre orto konumdaki karbonil grubu olduğu doğrulanır [76].

Özetle, 2-TFMBA'nın mikroskopik üçüncü NLO parametrelerinin dikkate değer olduğu, farklı solvent polariteleri içinde pozitif bir solvato-kromik davranış sağladığı görülmüştür. Bu bağlamda, benzoik asit ve triflorometil grubu içeren türevler için veri tabanı oluşturması ve gelecekteki NLO materyallerin tasarımına katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Tüzün, C., Organik Kimya, Palme Yayın Dağıtım, Ankara, 1996.
- [2] Nair, B., Final report on the safety assessment of Benzyl Alcohol, Benzoic Acid, and Sodium Benzoate., Int. J. Toxic. 20, 23-50., 2000.
- [3] für Risikobewertung, Bundesinstitut. "BfR Expert Opinion No. 013/2006, 1 December, " Indication of the possible formation of benzene from benzoic acid in foods (<http://www.bfr.bund.de/cd/738>), 2005.
- [4] Warth, A. D., Mechanism of action of benzoic acid on *Zygosaccharomyces bailii*: effects on glycolytic metabolite levels, energy production, and intracellular pH., Appl. Envir. Microb. 57, 3410-3414, 1991.
- [5] Krebs, H. A., Wiggins, D., Stubbs, M., Studies on the mechanism of the antifungal action of benzoate., Bioche. J. 214, 657-663, 1983.
- [6] Betz, R., Gerber, T., 2-(Trifluoromethyl)benzoic acid, Acta Cryst. E67, o907, 2011.
- [7] Góme, A. B., González, M. A. C., Lübcke, M., Johansson, M. J., Schoua, M., Szabó, K. Synthesis of trifluoromethyl moieties by late-stage copper (I) mediated nucleophilic fluorination, J., J. Fluorine Chem. 194, 51–57, 2017.
- [8] True, J. E., Thomas, T. D., Winter, R. W., Gard, G. L., Electronegativities from Core-Ionization Energies: Electronegativities of SF₅ and CF₃, Inorg. Chem. 42(14), 4437–4441, 2003.
- [9] Yale, HL., The trifluoromethyl group in medicinal chemistry., J. Med. Pharma. Chem. 1.2, 121, 1959.
- [10] Lehmann, F., Arch. Exptl. Path. Pharmacol. 130, 250–255, 1928.
- [11] Brooke, G. M., The preparation and properties of polyfluoro aromatic and heteroaromatic compounds, J. Fluorine Chem. 86, 1–76, 1997.

- [12] Rittera, S.K., Hilla, B.K., Odiana, M.A., Daia, J., Nofblea, R.E., Gard, G.L., Synthesis and characterization of thiophenes with fluorinated substituents, *J. Fluorine Chem.* 93, 73–79, 1999.
- [13] Shen, Q., Huang, Y.-G., Liu, C., Xiao, J.-C., Chen, Q.-Y., Guo, Y., Review of recent advances in Csingle bondF bond activation of aliphatic fluorides, *J. Fluorine Chem.*,179, 14–22, 2015.
- [14] Kim, S.-W., Lee, H.-K., Kim, II-D., Lee, H., Luo, L., Park, J.-Y., Yoon, S.-H., Lee, J.-K., Robust neuroprotective effects of 2-((2-oxopropanoyl) oxy)-4-(trifluoromethyl) benzoic acid (OPTBA), a HTB/pyruvate ester, in the postischemic rat brain., *Scien. Rep.* 6, 31843, 2016.
- [15] Dmowski, W., Wiszniewski, W., A re-investigation of the reaction of hemimellitic acid with sulphur tetrafluoride. A simple preparation of 2,6-bis(trifluoromethyl)benzoic acid, *J. Fluorine Chem.*82, 163–165, 1997.
- [16] Nicholls, A.W., Akira, K., Lindon, J. C., Farrant, R. D., Wilson, I. D., Harding, J., Killick, D. A., Nicholson, J. K., “NMR Spectroscopic and Theoretical Chemistry Studies on the Internal Acyl Migration Reactions of the 1-O-Acyl- β -D-glucopyranuronate Conjugates of 2-, 3-, and 4-(Trifluoromethyl)benzoic Acids” *Chem. Res. Toxicol.* 9, 1414–1424, 1996.
- [17] Blouin, M., Han, Y., Burch, J., Farand, J., Mellon, C., Gaudreault, M., Wrona, M., Lévesque, J.-F., Denis, D., Mathieu, M.-C., Stocco, R., E., Therien, A., Clark, P., Rowland, S., Xu, D., O’Neill, G., Ducharme Y., Friesen R., *J. Med. Chem.* 53, 2227–2238, 2010.
- [18] Qing, F.-L., Fan, J., Synthesis of the trifluoromethylated retinoial aromatic amide—4-[1-(5,6,7,8-tetrahydro-3-trifluoromethyl-5,5,8,8-tetramethyl-2-naphthalenyl)carbamoyl]benzoic acid, *J. Fluorine Chem.*96, 159–161, 1999.
- [19] Cho, H.-Y., Jeong, T.-J., Lee, Y.-B., Simultaneous determination of triflusal and its major active metabolite, 2-hydroxy-4-trifluoromethyl benzoic acid, in rat and human plasma by high-performance liquid chromatography, *J. ChromB.*, B798, 257–264, 2003.
- [20] Liu, Y.-J., Liu, J., 3-[2-Chloro-4-(trifluoromethyl)phenoxy]benzoic acid, *Acta Cryst.*, E67, o3049, 2011.
- [21] Tobin, J. M., Masuda, J. D., 2,6-Bis(trifluoromethyl)benzoic acid, *Acta Crystallographica.* E65, o1217, 2009.

- [22] Krátký, M., Vinšová J., Antifungal Activity of Salicylanilides and Their Esters with 4-(Trifluoromethyl)benzoic Acid, *Molecules* 17, 9426-9442, 2012.
- [23] Hoge, B., Bader, J., A qualitative scale for the electron withdrawing effect of substituted phenyl groups and heterocycles, *J. Fluorine Chem.*128, 857–861, 2007.
- [24] Wilson, C. C., Shankland, N., Florence, A. J., A single-crystal neutron diffraction study of the temperature dependence of hydrogen-atom disorder in benzoic acid dimers., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 92.24, 5051-5057, 1996.
- [25] Seitz, J. D., Vineberg, J. G., Wei, L., Khan, J. F., Lichtenthal, B., Lin, C.-F., Ojima, I., Design, synthesis and application of fluorine-labeled taxoids as ^{19}F NMR probes for the metabolic stability assessment of tumor-targeted drug delivery systems, *J. Fluorine Chem.*171, 148–161, 2015.
- [26] Szwajca, A., Koroniak, H., Encapsulation of fluoroaromatics by β -cyclodextrin and their derivatives theoretical studies, *J. Fluorine Chem.*167, 122–127, 2014.
- [27] Afonin, A. V., Ushakov, I. A., Pavlov, D. V., Petrova, O. V., Sobenina, L. N., Mikhaleva, A. I., Trofimov, B. A., Structural studies of meso-CF₃ 3-3 (5)-aryl (hetaryl)-and 3, 5-diaryl (dihetaryl)-BODIPY dyes by ^1H , ^{13}C and ^{19}F NMR spectroscopy and DFT calculations, *J. Fluorine Chem.*145, 51–57, 2013.
- [28] Raimier, B., Jones, P. G., Lindel, T., Quantum chemical calculation of ^{19}F NMR chemical shifts of trifluoromethyl diazirine photoproducts and precursors, *J. Fluorine Chem.*166, 8–14, 2014.
- [29] Ramezani, M., Darehkordi, A., Synthesis of new (trifluoromethyl)-1H-benzo[e][1,2,4]triazolo[1,2-a][1,2,4]triazine-1,3(2H)-diones and (trifluoromethyl)benzo[5,6][1,2,4]triazino [1,2-b]phthalazine-8,13-diones, *J. Fluorine Chem.*193, 89–97, 2017.
- [30] Romero, A. H., Salazar, J., López, S. E., Synthesis of 2-(trifluoromethyl) benzo[b][1,8] naphthyridin-4 (1H)-one derivatives using trifluoroacetimidoyl chlorides, *J. Fluorine Chem.*169, 32–37, 2015.
- [31] Tayyari, S. F., Gholamhoseinpour, M., Emamian, S., Sammelson, R. E., Conformational analysis, structure, and normal coordinate analysis of vibrational spectra of hexafluoroacetone. A density functional theory study, *J. Fluorine Chem.*184, 65–71, 2016.

- [32] Laali, K. K., Rathman, B. M., Bunge, S. D., Qi, X., Borosky, G. L., Fluoro-curcuminoids and curcuminoid-BF₂ adducts: Synthesis, X-ray structures, bioassay, and computational/docking study, *J. Fluorine Chem.*191, 29–41, 2016.
- [33] Altürk, S., Avcı, D., Tamer, Ö., Atalay, Y., Comparison of different hybrid DFT methods on structural, spectroscopic, electronic and NLO parameters for a potential NLO material, *Comput. Theo. Chem.*1100, 34–45, 2017.
- [34] Altürk, S., Avcı, D., Tamer, Ö., Atalay, Y., Şahin, O., Comparison of different hybrid DFT methods on structural, spectroscopic, electronic and NLO parameters for a potential NLO material, *J. Phys. Chem. of Solids*98, 71–80, 2016.
- [35] Avcı, D., Tamer, Ö., Atalay, Y., Solvatochromic effect on UV–vis absorption and fluorescence emission spectra, second- and third-order nonlinear optical properties of dicyanovinyl-substituted thienylpyrroles, DFT and TDDFT study, *J. Mol. Liq.* 220, 495–503, 2016.
- [36] Tamer, Ö., Atalay, A. S., Avcı, D., Atalay, Y., Tarcan, E., Marchewka, M. K., Optimized geometry, vibration (IR and Raman) spectra and nonlinear optical activity of p-nitroanilinium perchlorate molecule: A theoretical study, *Mater. Sci.-Poland*, 34(1), 192–203, 2016.
- [37] Tamer, Ö., Avcı, D., Atalay, Y., Synthesis, X-Ray crystal structure, photophysical characterization and nonlinear optical properties of the unique manganese complex with picolinate and 1,10 phenantroline: toward the designing of new high NLO response crystal, *J. Phys. Chem. of Solids*99, 124–133, 2016.
- [38] Rasse-Suriani, F. A. O., Denofrio, M. P., Yañuk, J. G., Gonzalez, M. M., Wolcan, E., Seifermann, M., Erra-Balsells, R., Cabrerizo, F. M., Chemical and photochemical properties of chloroharmine derivatives in aqueous solutions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 886–900, 2016.
- [39] Amininasab, S. M., Esmaili, S., Taghavi, M., Shami, Z., Fabrication and characterization of novel high-performance fluorinated polyimides with xanthene pendent architecture: Study of thermal, photophysical, antibacterial and heavy metal ion adsorption behavior, *J. Fluorine Chem.*192, 48–57, 2016.
- [40] Dolbier, W. R. Jr., Mohand, S. A., Schertz, T. D., Sergeeva, T. A., Cradlebaugh, J. A., Mitani, A., Gard, G. L., Winter, R. W., Thrasher, J. S., A convenient and efficient method for incorporation of pentafluorosulfanyl (SF₅) substituents into aliphatic compounds, *J. Fluorine Chem.*127, 1302–1310, 2006.

- [41] Chopin, N., Me'debielle, M., Pilet, G., 8-Aminoquinoline and 2-aminopyridine trifluoromethyl-derived enaminone ligands and their Co(II), Ni(II) and Zn(II) metal complexes: Structural arrangements due to F...H interactions, *J. Fluorine Chem.* 155, 89–96, 2013.
- [42] Chopin, N., Chastanet, G., Le Guennic, B., Médebielle, M., Pilet, G., Copper(II) Cubane Complexes Built from Electro- and Photosensitive β -Aminovinyl Trifluoromethyl Ketone Ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5058–5070, 2012.
- [43] Sullivan, B. P., Meyer, T. J., Comparisons of the physical and chemical properties of isomeric pairs. 2. Photochemical, thermal, and electrochemical cis-trans isomerizations of $M(Ph_2PCH_2PPh_2)_2Cl_2$ ($M= RuII, OsII$), *J. Inorg. Chem.*, 21.3, 1037–1040., 1982.
- [44] <https://www.elektrikce.com/termal-kamera-ve-kullanim-alanlari.>, Erişim Tarihi: 31.3.2017.
- [45] Yurdakul, Ş., Spektroskopi ve grup teorisinin temelleri ders notları (ed); gazi kitabevi, Ankara, Türkiye, 2010.
- [46] Balcı, M., NMR Spektroskopisi, ODTÜ Basım, Ankara, Türkiye, 2004.
- [47] Uyar, T. Organik Kimya. Güneş Basım, 405, Ankara, Türkiye, 1992.
- [48] Chang, R., Basis Principles of Spectroscopy, Me GrawHill, New York, 221-245, 1971.
- [49] Saygın, B., bis(oksi-1-metilkinolinyum) hidroiyodür molekülünün geometrik ve spektroskopik yapısının incelenmesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik bölümü, Yüksek Lisans tezi, 2011.
- [50] Köksal, F., Köseoğlu, R., Spektroskopi ve lazerlere giriş, (ed); Nobel yayın, Ankara, Türkiye, 2010.
- [51] Altürk, S., 1,3-tiyazolidin-2,4-dikarboksilat-Mn(II) kompleksinin 1,10-fenantrolin ile sentezi, spektroskopik karakterizasyonu ve DFT metoduyla incelenmesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik bölümü, Yüksek Lisans tezi, 2015.
- [52] Akyüz, S., Yoğunluk fonksiyon teorisi yardımı ile 5-[2-(trifluoromethyl)phenyl]furfural molekülünün FT-IR, FT-raman, UV ve NMR hesaplamalarının deneysel ve teorik çalışmaları, Ahi Evran Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü, Yüksek Lisans tezi, 2015.

- [53] Perdew, J.P., Burke, K. Wang, Y., Generalised gradient approximation for the exchange correction hole of a many electron system, Phys. Rev. B, 54, 16533-16539, 36, 1996.
- [54] Özcan, B., 4-metilamino benzoik asit molekülü ve türevlerinin lineer ve lineer olmayan optik özellikleri, yapısal parametreleri ve elektronik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi, Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [55] Miertus, S., Scrocco, E., Tomasi, J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects, J. Phys. Chem. of Solids, 55, 117–129, 1981.
- [56] Binning, Jr., R. C., Curtiss, L. A., Compact contracted basis sets for third-row atoms: Ga–Kr., J. Comput. Chem., 11, 1206–1216, 1990.
- [57] Runge, E., Gross, E. K. U., Density- functional theory for time-dependent systems, Phys. Rev. Lett., 52, 997–1000, 1984.
- [58] Petersilka, M., Gossmann, U. J., Gross, E. K. U., Excitation energies from time-dependent density-functional theory, Phys. Rev. Lett., 76, 1212–1215, 1996.
- [59] Stratmann, R. E., Scuseria, G. E., Frisch, M. J., An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules, J. Phys. Chem. of Solids, 109, 8218–8224, 1998.
- [60] Van Gisbergen, S. J. A., Snijders, J. G., Baerends, E. J., Implementation of time-dependent density functional response equations, Comput. Phys. Commun, 118, 119–138, 1989.

- [61] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A., Jr., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox D.J.: Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [62] Dennington, R., Keith, T., Millam, J., Semichem Inc., Shawnee mission KS, GaussView, Version 5, 2009.
- [63] Jamróz, M.H., Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA4 (Warsaw), 2004.
- [64] Koopmans, T., Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms *Physica* (Elsevier) 1, 104-113, 1934.
- [65] Chocholoussova, J., Spirko, V., Hobza, P., First local minimum of the formic acid dimer exhibits simultaneously red shifted O-H...O and improper blue-shifted C-H...O hydrogen bonds, *J. Phys. Chem. of Solids* 6, 37-41, 2004.
- [66] Mahalakshmi, G., Balachandran, V., Molecular structure, vibrational spectra (FTIR and FT Raman) and natural bond orbital analysis of 4 Aminomethylpiperidine, DFT study, *J. Molec. Struct.* 1063, 109-122, 2014.
- [67] Zhao, M.-T., Singh, B. P., Prasad, P. N., A systematic study of polarizability and microscopic third-order optical nonlinearity in thiophene oligomers *J. Chem. Phys* 89, 5535-5541, 1988.
- [68] Pierce, B.M., A theoretical analysis of third-order nonlinear optical properties of linear polyenes and benzene, *J. Phys. Chem. of Solids* 91, 791-811, 1989.
- [69] Kleinman, A., Nonlinear dielectric polarization in optical media, *Phys. Rev.* 126, 1977-1979, 1962.

- [70] Levine, B.F., Bethea, C.G., Second and third order hyperpolarizabilities of organic molecules, *J. Phys. Chem. of Solids* 63, 2666-2682, 1975.
- [71] An, N., Zhuang, B., Li, M., Lu, Y., Wang, Z.-G., Combined Theoretical and Experimental Study of Refractive Indices of Water–Acetonitrile–Salt Systems, *J. Phys. Chem. of Solids B* 119:10701–10709, 2015.
- [72] Kamada, K., Ueda, M., Nagao, H., Tawa, K., Sugino, T., Shmizu, Y., Ohta, K., Molecular Design for Organic Nonlinear Optics: Polarizability and Hyperpolarizabilities of Furan Homologues Investigated by Ab Initio Molecular Orbital Method, *J. Phys. Chem. of Solids A* 104, 4723–4734, 2000.
- [73] Lorentz, H.A., *Theory of Electrons*; Leipzig & Berlin: Leiprig, 1906.
- [74] Born, M., Wolf, E., *Principles of Optics*, MacMillan, New York, p. 87, 1964.
- [75] Altürk, S., Avcı, D., Tamer, Ö., Atalay, Y., Şahin, O., A cobalt (II) complex with 6-methylpicolinate: Synthesis, characterization, second-and third-order nonlinear optical properties, and DFT calculations, *J. Phys. Chem. of Solids* 98:71–80, 2016.
- [76] Avcı, D., Altürk, S., Tamer, Ö., Kuşbazoğlu, M., Atalay, Y., Solvent effect in implicit/explicit model on FT–IR, ¹H, ¹³C and NMR, UV–vis and fluorescence spectra, linear, second– and third–nonlinear parameters of 2–(trifluoromethyl)benzoic acid, *J. Mol. Struc.*, 1143,116-126, 2017.
- [77] Teimouri, A., Chermahini, A.N., Taban, K., Dabbagh, H.A., Experimental and CIS, TD-DFT, ab initio calculations of visible spectra and the vibrational frequencies of sulfonyl azide-azoic dyes, *Spectrochim. Acta A* 72, 369–377, 2009.
- [78] Avcı, D., Atalay, Y., Effects of different GIAO and CSGT models and basis sets on 2-aryl-1,3,4-oxadiazole derivatives, *Struct. Chem.* 20, 185–201, 2009.
- [79] Subramania, N., Sundaraganesan, N., Jayabharathi, J., Molecular structure, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, NMR, UV) studies and first-order molecular hyperpolarizabilities of 1,2-bis(3-methoxy-4-hydroxybenzylidene)hydrazine by density functional method, *Spectrochim. Acta A* 76, 259–269, 2010.
- [80] Pihlaja, K., Kleinpeter, E., *Carbon–13 Chemical Shifts in Structural and Stereochemical Analysis*, VCH Publishers, 1994.

- [81] Kalinowski, H.O., Berger, S., Braun, S., Carbon-13 NMR spectroscopy John Wiley & Sons: Chichester, 1988.
- [82] Gorelsky, S.I., SWizard Program Revision 4.5, University of Ottawa, Ottawa, Canada, <http://www.sg.chem.net/>, 2010.
- [83] Ni, H., Zhang, Y., Zhang, F., Zhao, J., Wu, L., Chu, X., Synthesis, structural characterization and theoretical approach of 3-(2,6-dichlorobenzyl)-5-methyl-N-nitro-1,3,5-oxadiazinan-4-imine, *Spectrochim. Acta A* 138, 648–659, 2015.
- [84] Aggarwal, N., Patnaik, A., A New Class of Nitroanilinic Dimer, the PNA O–Dimer: Electronic Structure and Emission Characteristics of O–Dimeric Aggregates, *J. Phys. Chem. of Solids A* 119, 8388–8399, 2015.
- [85] Andzelm, J., Rinderspacher, B. C., Rawlett, A., Dougherty, J., Roi B., Govind, N., [C] Predicting absorption spectra and NLO properties of organic dyes, *J. Chem. Eng. Data.*, 2835–2846, 2009.
- [86] Avci, D., The consistency analysis of different semiempirical calculations on second- and third-order nonlinear optical properties of donor–acceptor chromophores containing α -cyan, *Spectrochim. Acta* 77, 665–672, 2010.
- [87] Avci, D., Second and third-order nonlinear optical properties and molecular parameters of azo chromophores: Semiempirical analysis, *Spectrochim. Acta* 82, 37–43, 2011.
- [88] Castet, F., Rodriguez, V., Pozzo, J.-L., Ducasse, L., Plaquet, A., Champagne, B., Design and characterization of molecular nonlinear optical switches, *Acc. Chem. Res.* 46, 2656–2665, 2013.
- [89] Johnson, L.E., Dalton, L.R., Robinson, B.H., Optimizing calculations of electronic excitations and relative hyperpolarizabilities of electrooptic chromophores, *Acc. Chem. Res.* 47, 3258–3265, 2014.
- [90] Garrett, K., X Vazquez, A.S., Egri, S.B., Wilmer, J., Johnson, L.E., Robinson, B.H., Isborn, C.M., Optimum Exchange for Calculation of Excitation Energies and Hyperpolarizabilities of Organic Electro-optic Chromophores, *J. Chem. Theory Comput.* 10, 3821–3831, 2014.
- [91] Singer, K. D., Garito, A. F., Measurements of molecular second order optical susceptibilities using dc induced second harmonic generation, *J. Phys. Chem. of Solids* 75, 3572–3580, 1981.

- [92] Cheng, L.-T., Tam, W., Stevenson, S.H., Meredith, G.R., Rikken, G., Marder, S.R., Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 2. A study of conjugation dependences, *J. Phys. Chem. of Solids* 95, 10631–10643, 1991.
- [93] Kaatz, P., Donley, E.A., Shelton, D.P., *J. Phys. Chem. of Solids* 108, 849–856, 1998.
- [94] Stahelin, M., Burland, D.M., Rice, J.E. Solvent dependence of the second order hyperpolarizability in p-nitroaniline, *Chem. Phys. Lett.* 191, 245–250, 1992.
- [95] Adant, C., Dupuis, M., Bredas, J.L., Ab initio study of the nonlinear optical properties of urea: Electron correlation and dispersion effects, *Int. J. Quant. Chem.* 56, 497–507, 1995.
- [96] An, N., Zhuang, B., Li, M., Lu, Y., Wang, Z.-G., Combined Theoretical and Experimental Study of Refractive Indices of Water–Acetonitrile–Salt Systems, *J. Phys. Chem. of Solids B* 119, 10701–10709, 2015.
- [97] Kamada, K., Ueda, M., Nagao, H., Tawa, K., Sugino, T., Shmizu, Y., Ohta, K., Molecular Design for Organic Nonlinear Optics: Polarizability and Hyperpolarizabilities of Furan Homologues Investigated by Ab Initio Molecular Orbital Method, *J. Phys. Chem. of Solids A* 104, 4723–4734, 2000.
- [98] Lorentz, H.A., *Theory of Electrons*; Leipzig & Berlin: Leipzig, 1906.
- [99] Born, M., Wolf, E., *Principles of Optics*, MacMillan, New York, p. 87, 1964.
- [100] Griffiths, D.J., *Introduction to Electrodynamics*; Prentice-Hall: Upper Saddle River, NJ, 1999.
- [101] Bahae, M. S.-, Said, A. A., Wei, T.-H., Hagan, D. J., van Stryland, E. W., Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam, *IEEE J. Quantum Electronics* 26, 760–769, 1990.
- [102] Qian, Y., Xiao, G., Wang, G., Sun, Y., Cui, Y., Yuan, C., Synthesis and third-order optical nonlinearity in two-dimensional A- π -D- π -A carbazole-cored chromophores, *Dyes and Pigments* 71, 109–117, 2006.

- [103] Qian, Y., Xiao, G., Wang, G., Lin, B., Cui, Y., Sun, Y., Synthesis and Z-scan measurements of third-order optical nonlinearity in push–pull molecules with dihydroxyethyl amino donor and nitro acceptor, *Dyes and Pigments* 75, 218–224, 2007.
- [104] Ma, S., Wang, S., Zheng, J., Xu, M., Li, Y., Power-dependent Bragg diffraction of a waveguide grating covered with polyaniline/PMMA, *Optics Commun.* 149, 8–12, 1998.
- [105] Samoa, A., Samoa, M., -Davies, B. L., *Nonlinear Optics, Quantum Optics*, 33, 333–350, 2005.
- [106] An, C., Feng, X., Zhao, N., Liu, P., Wang, T., Lian, Z., Syntheses, Structures and Third-Order Nonlinear Optical Properties of Two-Dimensional Rhombohedral Grid Coordination Polymers: $[\text{Cd}(\text{imz})_3]_2(\text{BTC}) \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{imz})_8](\text{BTC})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (BTC=1, 2, 4, 5-benzenetetracarboxylate anion, imz= imidazole)., *J. Clust. Sci* 26, 889–900, 2015.
- [107] Zhao, M.-T., Singh, B. P., Prasad, P. N., A systematic study of polarizability and microscopic third-order optical nonlinearity in thiophene oligomers, *J. Chem. Phys* 89, 5535–5541, 1988.
- [108] Pierce, B.M., A theoretical analysis of third-order nonlinear optical properties of linear polyenes and benzene, *J. Phys. Chem. of Solids* 91, 791–811, 1989.
- [109] Hosny, N.M., El-Dossoki, F.I., Schiff base complexes derived from 2-acetylpyridine, leucine, and some metal chlorides: their preparation, characterization, and physical properties, *J. Chem. Eng. Data* 53, 2567–2572, 2008.
- [110] Weinhold, F., Landis, C., *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa KUŞBAZOĞLU, 17.03.1973 tarihinde Balıkesir’de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Balıkesir’de tamamladı. 1990 senesinde Balıkesir Zühtü Özkardaşlar Lisesi’nden mezun oldu. Aynı yıl Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği’ne başladı. 1995 Yılında mezun oldu. 1995 yılında Milli Eğitim Bakanlığı’nda öğretmenliğe başlayıp bir yıl çalıştı. 1996 yılında askerlik görevini başladı 1998 yılında askerlik görevini tamamladı. Askerlik görevinden hemen sonra öğretmenliğe dönmüş ve o yıldan beri Milli Eğitim Bakanlığı’ndaki görevine devam etmektedir. Evli ve 2 çocuk babasıdır.