

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

**METİYONİNYUM İÇEREN BAZI BİLEŞİKLERİN
SPEKTROSKOPİK, ELEKTRONİK VE DOĞRUSAL OLMAYAN
OPTİK ÖZELLİKLERİNİN DFT YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Muhammet OKUR

Fizik Anabilim Dalı

ŞUBAT 2023

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

**METİYONİNYUM İÇEREN BAZI BİLEŞİKLERİN
SPEKTROSKOPİK, ELEKTRONİK VE DOĞRUSAL OLMAYAN
OPTİK ÖZELLİKLERİNİN DFT YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Muhammet OKUR

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yusuf ATALAY

ŞUBAT 2023

Muhammet OKUR tarafından hazırlanan “Metiyoninyum içeren bazı bileşiklerin spektroskopik, elektronik ve doğrusal olmayan optik özelliklerinin DFT yöntemi ile incelenmesi” adlı tez çalışması 05.02.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Unvan Adı SOYADI**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI (Danışman)**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI**
(Gerekliyse) Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI**
(Gerekliyse) Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “Metiyoninyum İçeren Bazı Bileşiklerin Spektroskopik, Elektronik Ve Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerinin Dft Yöntemi İle İncelenmesi” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

15/02/2023

Muhammet OKUR





Eşime ve çocuklarıma



TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Yusuf ATALAY’a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Arslan ÜNAL’a teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmam boyunca manevi olarak desteğini esirgemeyen aileme ve yakın arkadaşlarıma da teşekkürü borç bilirim.

Muhammet OKUR



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. X Işını Kırınımı	5
2.2. Spektrostatik Yöntemler	6
2.2.1. Kırmızı ötesi (IR) spektroskopisi	6
2.2.2. Çekirdek manyetik rezonans spektroskopisi	7
3. KURUMSAL HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	11
3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	11
3.1.1. B3LYP	13
3.1.2. PBEPBE	13
3.2. Temel Setler	14
4. BULGULAR	11
4.1. LMLMHM Molekülü	11
4.1.1. LMLMHM molekülünün yapısal parametreleri	11
4.1.2. LMLMHM molekülünün (IR) spektrumu	13
4.1.3. LMLMHM molekülünün nükleer manyetik rezonans (NMR) incelemesi	14
4.1.4. LMLMHM molekülünün doğal bağ orbital (NBO) analizi	16
4.1.5. LMLMHM molekülünün elektronik özellikleri	17
4.1.6. LMLMHM molekülünün doğrusal olmayan optik analizi (NLO)	18
4.1.7. LMLMHM molekülünün moleküler yüzeyleri (MEP)	19
4.1.8. LMLMHM molekülünün mulliken popülasyon analizi	20
4.2. LMP Molekülü	22
4.2.1. LMP molekülünün yapısal parametreleri	22
4.2.2. LMP molekülün titreşim parametreleri	24
4.2.3. LMP molekülünün nükleer manyetik rezonans (NMR) incelemesi	26
4.2.4. LMP molekülünün doğal bağ orbital (NBO) analizi	27
4.2.5. LMP molekülünün elektronik özellikleri	29
4.2.6. LMP molekülünün doğrusal olmayan optik özellikleri	30
4.2.7. LMP molekülün moleküler yüzeyleri (MEP)	31
4.3. L-MMP Molekülü	32
4.3.1. L-MMP molekülünün yapısal parametreleri	32

4.3.2. L-MMP molekülünün titreşim parametreleri	33
4.3.3. L-LMP molekülünün nükleer manyetik rezonans (NMR) incelemesi	36
4.3.4. L-LMP molekülünün doğal bağ orbitali (NBO) analizi	37
4.3.5. L-MMP molekülün elektronik özellikleri	39
4.3.6. L-MMP molekülünün doğrusal olmayan optik analizi (NLO)	39
4.3.7. L-MMP molekülün moleküler yüzeyleri (MEP)	40
5. SONUÇ	43
6. ÖNERİLER	45
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	55



KISALTMALAR

B3LYP	: Lee-Yang-Parr ve Becke tarafından önerilen DFT metodu
DFT	: Yoğunluk fonksiyon teorisi
GGA	: Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı
GTO	: Gaussian tipi orbitaller
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
LCAO	: Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu
LDA	: Yerel yoğunluk yaklaşımı
LSDA	: Yerel spin-yoğunluk yaklaşımı
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital
NLO	: Doğrusal olmayan optik
NBO	: Doğal bağ orbital analizi



SİMGELER

Hartree	: Hartree birimi [27.192 eV]
$\vec{H}$	: Hamiltoniyen operatörü
$\vec{B}_0$	: Dış manyetik alan vektörü
Δ	: Açık bükülme titreşimi
E	: Elektron yükü [$1e=1.6 \times 10^{-19}C$]
Z	: Relative spin polarizasyonu
H	: Planck sabiti
$\hbar$	: h Planck sabitinin 2π ' ye bölümü
$\vec{\mu}$	: Manyetik moment vektörü
Y	: Frekans, gerilme titreşimi
Ω	: Çap [Birim]
Ψ	: Dalga fonksiyonu
ρ	: Larmor frekansı
I	: Çekirdek spini
Γ	: Jiromanyetik oran, Düzlem dışı açı bükülmesi
ΔE	: Enerji farkı
Δs	: Makaslama
T	: Kıvrılma
$\vec{I}$	: Açısal momentum



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1. LMLMHM molekülünün moleküler yapısal parametreleri.	12
Table 4.2. LMP bileşiği için seçilmiş karakteristik titreşim modları.	14
Tablo 4.3. LMLMHM için hesaplanan ^{13}C ve ^1H NMR kimyasal kaymaları (ppm).15	
Tablo 4.4. LMLMHM molekülünün moleküller arası bağlarına karşılık gelen NBO bazındaki Fock matrisinin ikinci dereceden pertürbasyon teorisi.	17
Tablo 4.5. LMLMHM için doğrusal olmayan optik değerler.	19
Tablo 4.6. LMP molekülünün bazı bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri.	23
Tablo 4.7. LMP için teorik ve deneysel titreşim frekansları(cm^{-1}).	25
Tablo 4.8. LMP molekülü için ^{13}C and ^1H NMR kimyasal kayma değerleri (ppm). 27	
Tablo 4.9. LMP molekülü için NBO analizi.	28
Tablo 4.10. LMP molekülü için hesaplanan doğrusal olmayan optik parametreler.. 31	
Tablo 4.11. LMMP molekülünün bazı bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri ($\text{\AA}$, $^\circ$). . 33	
Tablo 4.12. LMMP için teorik ve deneysel titreşim frekansları(cm^{-1}).	35
Tablo 4.13. LMMP için hesaplanan ^{13}C ve ^1H NMR kimyasal kaymaları (ppm). ...	37
Tablo 4.14. LMMP molekülü için NBO analizi.	38
Tablo 4.15. LMMP molekülü için hesaplanan doğrusal olmayan optik parametreler.	40



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Bir kristal tarafından oluşturulan x ışınları kırınımı	5
Şekil 4.1. (a) Deneysel (b) Teori seviyesinde elde edilen B3LYP/6-311++G(d,p) başlık molekülünün optimize edilmiş moleküler yapısı.....	11
Şekil 4.2. LMLMHM'nin hesaplanan IR spektrumları.	13
Şekil 4.3. LMLMHM molekülü için moleküler orbitalin atomik orbital bileşimi.....	18
Şekil 4.4. LMLMHM Molekülü için moleküler elektrostatik potansiyel yüzey	20
Şekil 4.5. Bileşiğin Mulliken grafikleri. B3LYP ve HSEH1PBE	21
Şekil 4.6. (a) L-Metiyoninyum Pikrat kompleksinin kristal yapısı [21] (b) teorik olarak DFT/ B3LYP/6-311++G(d,p) ile elde edilmiş gösterimi.	22
Şekil 4.7. LMP' ye ait HOMO & LUMO orbitalleri.....	29
Şekil 4.8. LMP Molekülü için moleküler elektrostatik potansiyel yüzey.	31
Şekil 4.9. (a) L-MMP kompleksinin kristal yapısı (b) teorik gösterimi.	32
Şekil 4.10. LMMP' ye ait HOMO & LUMO orbitalleri.	39
Şekil 4.11. LMMP molekülü için moleküler elektrostatik potansiyel yüzey.	40



METİYONİNYUM İÇEREN BAZI BİLEŞİKLERİN SPEKTROSKOPİK, ELEKTRONİK VE DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN DFT YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

ÖZET

L-metiyonin L-metiyoninyum hidrojen maleate (LMLMHM), L-metiyonin pikrat(LMP), L-metiyonin L-metiyoninyum pikrat (L-MMP) moleküllerinin moleküler yapı parametreleri, titreşim dalga sayıları, ^1H NMR ve ^{13}C NMR kimyasal kaymaları yoğunluk fonksiyoneli (DFT) B3LYP ve PBEPBE yöntemi ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Bu üç molekülün Geometrik parametreleri, titreşim verileri, NMR kimyasal kaymaları, bildirilen deneysel bulgularla uyumlu olduğu gözlemlendi. Moleküler içi ve moleküler arası yük transferi ile konjugatif etkileşimler, doğal bağ orbital analizi (NBO) ve Sınır Moleküler Orbitalleri (FMO) analizi kullanılarak araştırıldı. İlgili bileşiklerin elektrofilik ve nükleofilik bölgeleri, Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) yüzeyler kullanılarak bulundu. Doğrusal olmayan optik özellikler (NLO), aynı teori seviyelerinde dipol moment, ortalama kutuplanabilirlik, yönelime bağlı kutuplanabilirlik ve birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik parametreleri kullanılarak incelenmiştir. LMLMHM, LMP ve L-MMP molekülleri için minimum enerjili yapılar esas alınarak DFT//B3LYP-PBEPBE/6-311++G(d,p) yöntemiyle titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen teorik verilerin deneysel titreşim frekansları karşılaştırıldığında aralarında iyi bir uyum olduğu görülmektedir. Komplekslerin HOMO ve LUMO enerjileri değerleri yaklaşık olarak 2 eV olarak hesaplanmıştır. Bu fark ne kadar büyük olursa kompleksin kimyasal sertliğide orantılı olarak artacaktır. Hesaplanan teorik veriler açısından, kimyasal olarak en kararlı kompleks, LMLMHM en kararsız kompleks ise L-MMP olarak bulunmuştur. Buradan, HOMO'dan LUMO'ya bir elektron geçişi oluşturmak için gereken enerji L-MMP kompleksi için en yüksekken LMLMHM kompleksi için en düşüktür. Metiyoninyum kompleksleri için antibağ, bağ, ve eşlenmemiş elektron orbitalleri arasında gerçekleşen yüksek enerjili etkileşimler DFT//B3LYP-PBEPBE/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Hesaplanan yüksek enerjili etkileşimler, kompleksler içerisinde gerçekleşen yük aktarım geçişlerine neden olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple, ortaya çıkan yük hareketliliği en yüksek olan molekül LMP, en düşük olan ise LMLMHM molekülüdür. Metiyoninyum komplekslerinin kararlı yapıları temel alınarak, dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) ve birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$) parametreleri, teorik olarak B3LYP - PBEPBE metodları ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak incelendi. Kurumsal hesaplamalar, söz konusu komplekslerin doğrusal olmayan bir optik malzeme olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.



INVESTIGATION OF SPECTROSCOPIC, ELECTRONIC AND NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF SOME METHIONINUM CONTAINING COMPOUNDS BY DFT METHOD

SUMMARY

Methionine and its derivatives are generally used in medicinal and industrial applications. A major advantage of methionine moiety in applications is that two sulphurcontaining proteinogenic amino acids. Up to now, the researchers have tended to focus on the crystal structure of methionine derivatives or salt complexes [1]. A considerable amount of literature has been published on polymer and organic nonlinear optical materials. Among recently developed organic molecular and nonlinear crystal materials, stand out in the view of their second order nonlinearity and high laser damage threshold in the pulsed regime. It is interesting to note that the donor and acceptor groups of amino acids are a major influence data on the second order nonlinearity because of providing the ground state charge asymmetry for the related molecule. The result from several studies suggest that amino acids have a pivotal role in nonlinear optical (NLO) applications as they contain a proton donor carboxylic acid (COOH) group and the proton acceptor amino (NH₂) group in them.

The molecular structure parameters, vibrational wavenumbers, ¹H NMR and ¹³C NMR chemical shifts of L-methionine L-methioninium hydrogen maleate (LMLMHM), L-methionine pikrat (LMP), L-methionine L-methioninium pikrat were carried out by using density functional theory (DFT) B3LYP and PBEPBE method using 6-311++G(d,p) basis set. The complete structural analysis such as geometric parameters, vibrational data, NMR chemical shifts of three molecules were in good agreement with reported experimental findings. The stability of the molecule arising from charge transfer and hyperconjugative interaction were researched using Natural Bonding Orbital (NBO), and Frontier Molecular Orbital (FMO) analysis. The electrophilic and nucleophilic sides of methioninium derivatives were investigated by using molecular electrostatic potential. The nonlinear optical features (NLO) were investigated from the dipole, polarizability and hyperpolarizability values at the same theory levels. Vibration frequencies for LMLMHM, LMP and L-MMP molecules were calculated using the DFT//B3LYP-PBEPBE/6-311++G(d,p) method based on the minimum energy structures. When the experimental vibration frequencies of the obtained theoretical data are compared, it is seen that there is a good agreement between them. The HOMO and LUMO energies of the complexes were calculated as approximately 2 eV. The larger this difference, the higher the chemical hardness of the complex will be proportionally. In terms of the calculated theoretical data, the most chemically stable complex was found to be LMLMHM and the most unstable complex was L-MMP. From here, the energy required to create an electron transition from HOMO to LUMO is highest for the L-MMP complex and lowest for the LMLMHM complex. High-energy interactions between antibond, bond, and unpaired electron orbitals for methioninium complexes were obtained using the DFT//B3LYP-PBEPBE/6-311++G(d,p) method. It has been

determined that the calculated high-energy interactions cause charge transfer transitions within the complexes. For this reason, the molecule with the highest charge mobility is LMP, and the one with the lowest is LMLMHM. Based on the stable structures of methioninium complexes, dipole moment (μ), average polarizability ($\langle\alpha\rangle$), orientation dependent polarity ($\Delta\alpha$) and first order static high polarizability ($\langle\beta\rangle$) parameters were theoretically investigated using B3LYP – PBEPBE 6-311++G(d,p) methods. The computational finding suggests that mentioned compounds have a potential to be used as a nonlinear optical materials.

A few study have reported for organic methioninium derivatives about its synthesis and characterization. L-methionine L-methioninium hydrogen maleate (LMLMHM) molecule is synthesized by S. Natarajan et al and the crystal form of LMLMHM molecule is experimentally characterized its some thermal and electronic properties by using FT-IR, UV-Vis and thermal spectroscopies . LMP is synthesized by V.V . Ghazaryan et al. Also L-LMP molecule is synthesized by K.Anitha et al. To the best of our knowledge, quantum chemical calculations investigations for LMLMHM, LMP nad L- LMP have not been reported up to now. In this thesis, we aim to model theoretical spectroscopic studies (XRD, IR and NMR), as well as the NLO and NBO analysis on some methioninium containing compounds. Additionally, MEP, FMO energies and molecular charges of tis molecules are investigated by using quantum chemical calculations.

The molecular geometry parameters of LMLMHM, LMP and L-LMP were fully optimized by using density functional theory (DFT) employing Becke's three-parameter exchange functional in conjunction with the Lee-Yang-Parr correlation functional (B3LYP) and the recommended version of the Perdew-Burke-Ernzerhof functional (PBEPBE) [18] in conjunction with 6-311++G(d,p) basis set without any constraint with the help of standard gradient procedure implemented within Gaussian 03W program . All the geometric parameters were allowed to relax and all the calculations converged to an optimized geometry which corresponds to a true energy minimum revealed by the lack of imaginary frequencies in the vibrational mode calculation. The vibrational wavenumbers of three molecules were calculated with B3LYP/6-311++G(d,p) and PBEPBE/6- 311++G(d,p) levels of theory. The vibrational wavenumbers values, were computed by DFT levels, contain well-known systematic discrepancies. Thus the scaling factor of 0.960 was used for both theory levels in order to repair discrepancies between experimental and theoretical results [21]. DFT theory levels were also used to determine molecular geometric parameters, NMR chemical shifts, NLO, NBO, MEP, FMO and molecular charges.

The structural, spectroscopic, electronic and nonlinear optical properties of Lmethionine L-methioninium hydrogen maleate (LMLMHM), L-methionine pikrat(LMP) and L-methionine L-methioninium pikrat (L-MMP) are investigated by the application of the B3LYP and PBEPBE levels with the 6-311++G(d,p) basis set. All molecules were optimized in ground state by density functional theory levels, and obtained structural parameters are in good agreement with reported XRD results. NH...O and OH...O hydrogen bonding interactions are supposed from the small changes of bond lengths and bond angles. The calculated vibration wavenumbers and approximate descriptions of normal modes were investigated by using B3LYP and PBEPBE functional. In IR calculations, the N–H stretching vibration modes appear in different regions of the vibration spectra. This difference is derived from the hydrogen bonding interactions, i.e., the NH vibration mode without the hydrogen bonding interactions appears in high wavenumbers. In other words, hydrogen

bonding interactions reduce the wavenumber of the mentioned vibration mode. The vibration peak (C=O, C=N, C=C, OH, and NH) moieties may be contribute to the nonlinear optical activity of some methioninum compounds. ^1H and ^{13}C NMR spectra simulated for whole molecules give results in the expected regions. The reported and the calculated isotropic chemical shifts are found to be in good agreement with the exception of N H protons shift. The reason of this discrepancy can be shown due to the intra- or inter-molecular hydrogen bonding. These hydrogen bonding interactions are also proved by the NBO analysis. From MEP and Mulliken charges, the electrophilic and nucleophilic regions are demonstrated, and the formation of hydrogen bonding interactions is explained. The energy gap between HOMO and LUMO has been found to be appropriate for charge transfer interactions within this three molecules. Obtained large α and β values indicate that the methioninum compounds are good candidate for nonlinearopticalmaterials.



1. GİRİŞ

Günümüzde, mikroelektronik endüstrisi, çok seviyeli birbirine bağlı devrelerde yüksek frekans bölgesinde düşük dielektrik sabitli kristalleri kullanmaktadır. Düşük dielektrik malzemeler ara tabakalarda bulunan dielektrikler olarak kullanıldığında, yakınlardaki birbirine bağlı devreler arasındaki çapraz karışıklığı azaltır ve ayrıca RC gecikmesi ile güç tüketimini azaltmaktadır [1]. Genellikle, silis düşük dielektrik sabiti olan katmanlar arası dielektrik malzeme olarak kullanılmaktadır. Silis yerine, düşük dielektrik sabit malzemeleri elde etmek için birçok girişimde bulunuldu. Bu nedenle, yeni düşük dielektrik sabit değerli malzemelere hala ihtiyaç bulunmaktadır.

Elektronik endüstrisinde kullanılan tek kristaller, yüksek mekanik güçlülük, daha iyi termal stabilite, düşük dielektrik sabiti ve minimum hata yoğunluğu gibi özelliklere sahip olmalıdır. Bu kristaller, su geçirmez durumdaki elektrikli ara bağlantılarda etkin bir şekilde kullanılabilir [2]. Yarı organik kristallerin düşük dielektrik sabiti ve dielektrik kaybına sahip olduğunu ortaya koyan çalışmalar bulunmaktadır [3-4].

Organik materyaller potansiyel olarak doğrusal olmayan optik özelliklere sahip olmaları ve elektro-optik etkide inorganik materyallerden daha hızlı tepki vermeleri nedeniyle dikkat çekmektedir. Katı haldeki amino asitler, moleküllerin temel hal yükünü sağlayan verici ve alıcı gruplar içerir. Amino asitlerin dipolar yapıları nedeniyle sahip olduğu mekanik ve fiziksel özellikler, mikroelektronik endüstrisindeki cihaz imalatları için ideal materyal olmalarını sağlamaktadır [5]. Elektron verici ve alıcı gruplar tarafından asimetrik hale getirilmiş π elektron konjugasyon sistemleri içeren organik moleküller, NLO uygulamaları için oldukça polarize olabilirler. Benzen türevlerinin vericisi/ alıcısı yüksek moleküler doğrusal olmayan optik özellikleri ortaya çıkarabilir.

Yüksek verimli ikinci harmonik ışık üretebilen doğrusal olmayan optik malzemeler, yüksek hızlı optik iletişim, kablosuz optik bilgi işlem, optik paralel bilgi işlem, optik disk depolama, lazer füzyon reaksiyonları, uzaktan lazer algılama, renkli ekran ve tıbbi teşhis dahil olmak üzere çeşitli uygulamalar için ilgi çekmektedir [6-7].

Elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşimi, atomların ve moleküllerin dinamiklerini analiz etmede etkili bir araç olarak kullanılmaktadır. Madde üzerinde bir elektromanyetik radyasyon meydana geldiğinde, karakteristik bölgede bir spektrumun ortaya çıkmasına neden olarak ya absorpsiyon veya radyasyon emisyonu gerçekleşir. Bir atom veya molekül, temel durumdan daha yüksek uyarılmış bir duruma geçerken, bir absorpsiyon spektrumu elde edilirken, eğer geçiş daha yüksek bir enerji seviyesine geçerse bir emisyon spektrumu elde edilmektedir.

Moleküler sistemlerdeki farklı fiziksel ve kimyasal süreçleri anlamak için sistemin iç yapısı hakkında detaylı bilgi gereklidir. Spektroskopik yöntemler, moleküler yapıyı, atomlar arasındaki bağın doğası, moleküler grupların veya iyonların kristallerde konformasyon analizi ve simetrisini anlamak için kullanılan güçlü tekniklerdir. Moleküllerin ya da atomların farklı yönlerini incelemek için farklı spektroskopik bölgelerde incelemeler yapılır. Bu spektroskopik yöntemlerden en sık kullanılanlar Kırmızı Ötesi (IR) Spektroskopisi, Çekirdek Manyetik Rezonans Spektroskopisi, Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisidir(UV-vis).

Amino asitler, en basit bakteriden Homo sapiens'e kadar tüm canlılarda çok önemli bir rol oynar. Bunun nedeni amino asitlerin tüm canlı organizmalarda protein bileşenleri olduğudur. Bu nedenle, protein amino asitlerin tekli kristallerinin ve bileşiklerinin büyümesi, moleküler dinamikleriyle birlikte ilgi çekmektedir [1-7]

Amino asitler protein ve enzimlerin temel yapı taşlarıdır. Messenger RNA, ribozom tarafından kodu çözülürken genetik kodlara göre transfer RNA tarafından proteinlere dahil edilirler. Bir proteinin son montajı sırasında ve sonrasında amino asit içeriği, protein veya enzimin uzamsal ve biyokimyasal özelliklerini belirler. Amino asit omurgası, bir proteinin birincil dizilerini belirler, ancak proteinin özelliklerini belirleyen yan zincirin doğasıdır. Amino asit yan zincirleri kutupsal veya kutupsal olmayabilir (yani pratik olarak nötr). Polar yan zincirler, hücrelerde bulunan sulu ortamla etkileşime girebilecekleri protein yüzeyinde bulunma eğilimindedir. Öte yandan, polar olmayan amino asitler, benzer polar olmayan komşularla etkileşime girebilecekleri proteinin merkezinde kalma eğilimindedir.

Bu eğilim, kimyasal reaksiyonların polar olmayan bir atmosferde gerçekleştirilebileceği bir enzim içinde hidrofobik bir bölgeye yol açar. Bu nedenle, amino asitler genel olarak α -karbon atomuna bağlı R grubunun karakteristiğine göre

hidrofobik veya hidrofilik olarak sınıflandırılır. Aynı şekilde, enzimler ayrıca biyokimyasal sentezin gerçekleşebileceği bir polar bölge sağlayan aktif bölge içinde polar amino asit ikamelerine de sahip olabilmektedirler.

Amino asitleri sınıflandırmanın başka bir yolu da gerekli ve gerekli olmayan asitlerdir. Vücutta oluşabilen amino asitler gerekli amino asitlerdir. (örn. İzolösin, lösin, valin, metiyonin, treonin, lisin, fenilalanin ve triptofan).

Doğrusal olmayan optik (NLO) özellik gösteren amino asit türevlerinin araştırılması, son yirmi yılda optik iletişim, lazer teknolojisi, optik depolama aygıtları ve optoelektronikteki potansiyel uygulamaları için büyük ilgi uyandırmıştır [8-9]. Özellikle organik malzemeler, optoelektronik cihazların üretiminde kullanışlı olduğundan, organik amino asitler NLO uygulamaları için ilgi çekici malzemelerdir. Çünkü temelde, proton verici karboksil asit grupları (COOH) ve proton alıcı amino grupları (NH₂) içerirler [10].

Amino asitlerin NLO uygulamalarındaki önemi tüm amino asitlerin moleküler ayna görüntüsünün üzerine herhangi bir öteleme veya döndürme yapılabileceği, kuvvetli konjuge bağların bulunmamasına ve molekülün zwitterionic yapıya sahip olmasından ve daha da önemlisi non-centrosymmetric uzay grubunda kristalleşmelerinden kaynaklanmaktadır [11-12]. Bu nedenle, amino asit komplekslerin fotonik ve NLO uygulamaları için tüm karakteristik özelliklere sahip olduğu görünmektedir.

Organik aminoasitlerden biri olan Metiyonin ve türevleri genellikle tıbbi ve endüstriyel uygulamalarda kullanılır. Metiyonin en büyük avantajlarından biri sülfür içeren iki amino asit biri olması diğeri ise hem normal metabolizma ile büyüme için hem de vücut dokularını korumak için gerekli aminoasit olmasıdır [13-15]. Ayrıca Metiyoninin aktif metil gruplarda önemli bir verici olduğu bilinmekle beraber ortalama molekül ağırlığı küçük biyomoleküllerdir. Doğal olarak karboksilik asit kısmının iyonize edildiği ve bazik amino grubunun protonlandığı bir zwitterionic durumda bulunmaktadır [16].

Organik metiyoninyum türevleri sentezi ve karakterizasyonu hakkında belirli çalışmalar daha önceden yapılmıştır [17-18] L-metiyonin L-metiyoninyum hidrojen maleate (LMLMHM) molekülü S. Natarajan ve arkadaşları [19] tarafından sentezlenmiş ve LMLMHM molekülünün kristal formu, FT-IR, UV-Vis ve termal spektroskopiler kullanılarak bazı termal ve elektronik özelliklerini deneysel olarak

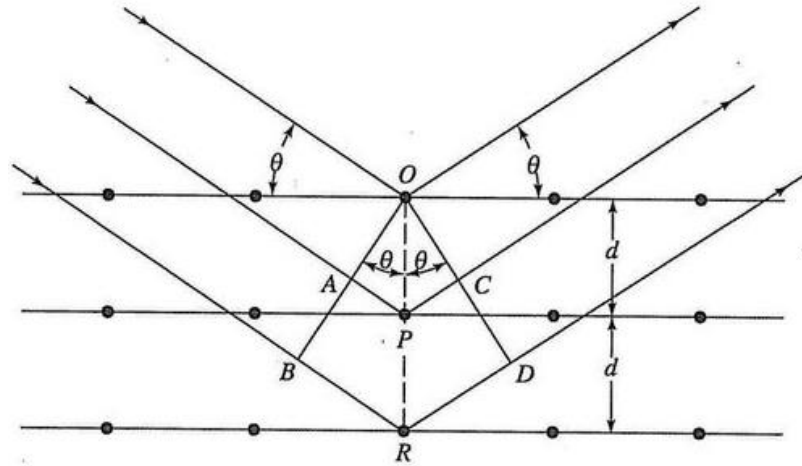
incelemiştir. V.V. Ghazaryan ve arkadaşları L-metiyonin pikrat bileşiğinin sentezini, kristal yapı analizini, IR- Raman spektroskopik ve NLO çalışmalarını yapmışlardır [20]. Benzer şekilde A. Alexandar ve arkadaşları [21] L-metiyoninyum pikrat molekülünün sentezledikten sonra X-ışınları kırınım yöntemini kullanarak kristal yapısını karakterize etmişlerdir. Yine aynı çalışmada LMP kompleksinin IR, UV-Vis ve fotoiletkenlik gibi birçok özelliği deneysel olarak kaydedilmiştir. M. Bridget Mary ve arkadaşları [22] DL- Metiyonin DL-Metiyoninyum Pikrat bileşiğinin (L-MMP) IR ve Raman spektroskopik özelliklerini deneysel olarak incelemişlerdir.

Bu tez çalışmasında, yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) metodlarından Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) ve Perdew-Burke-Ernzerhof (PBEPBE) kullanılarak, 6-31 ++ G (d,p) temel seti ile bazı metiyoninyum türevlerinin yapısal, spektroskopik, elektronik ve doğrusal olmayan optik özellikleri, deneysel hiçbir veri kullanılmadan teorik olarak hesaplanmış ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. İncelenen maddeler ilk kez bu tezde teorik olarak çalışılmıştır. Sonuç kısmında ise tüm hesaplamalar özet olarak tartışılmış ve gelecekte yapılacak akademik ve bilimsel çalışmalarda önemi vurgulanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. X Işını Kırınımı

1895 yılında Alman bilim adamı Wihelm Conrad Roentgen tarafından keşfedilen X ışınları, görüntüleme yöntemlerinin temelini oluşturmaktadır. X ışınlarının dalga özellikleri 1912’de Laue’nin kristallerdeki kırınım deneyleri ile ortaya koyulmuştur. Barkla deneyi ile polarize edilebilmeleri x ışınlarının enine dalgalar olduğunu göstermektedir. X ışınları elektron yavaşlatılması ya da atomların iç yörüngelerinde gerçekleşen elektron geçişleri sonucu oluşmaktadır. İlk kez Max van Laue tarafından kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişleri X-ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir. Böylece günümüzde bilinmeyen yapıları belirtmek veya yapısal parametreleri tayin etmek için x ışını kırınımı kullanılmaktadır. Kristal yapıdaki bu kırınım İngiliz fizikçi Sir W.H. Bragg ve oğlu Sir W.L. Bragg 1913 yılında X-ışınlarının kristale belirli açılarda (θ) geldiğinde yansıma uğradığını açıklayan Bragg Yasası ile ortaya konmuştur [23-24].



Şekil 2.1. Bir kristal tarafından oluşturulan x ışınları kırınımı

Şekil 2.1.’ de görüldüğü üzere paralel örgü düzlemleri arası mesafe d ve gelen dalga demetinin bu düzlemler ile yaptığı açı θ olarak alınırsa, farklı düzlemlerin üzerlerine düşen ışının bir kısmını yansıtması sonucu kırınım olayı gerçekleşir. Yapıcı girişimler, ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkının yapıya

gönderilen monokromatik λ dalga boyu ışının tam katları olması durumunda ortaya çıkmaktadır. Denklem 2.1 de verilen Bragg yasası, yol farkının dalga boyu ile olan bağıntısını ortaya koymaktadır. Bu durumun gerçekleşmesi için $\lambda \leq 2d$ olmalıdır [25].

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (2.1)$$

Kristal yapı aydınlatılması, bir molekülün a,b,c ve alfa, beta, gama gibi birim hücre parametreleri ve birim hücrede kaç tane atom ya da moleküle sahip olduğu bilgisini sağlamaktadır. Ayrıca atomların yapı içerisindeki konumları bağ uzunlukları, kristal yüzlerinin indislenmesi, kristalin mükemmelliği de tespit edilebilir. Kristal yapıyı tespit ederken atomların veya moleküllerinin yerlerinin belirlenmesi spektroskopik yöntemlerle gerçekleştirilir [26].

2.2. Spektrostatik Yöntemler

Spektroskopi; incelencek yapının içinde bulunan atom, molekül ya da iyonların enerji düzeyleri arasındaki geçişlerinde salınan ya da emilen elektromanyetik ışınım miktarının belirlenerek yorumlanmasıdır. Spektroskopik yöntemlerle yapıların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanında nitel ve nicel analizleri de yapılabilir. Madde içindeki elektronların geçişleri Atomik Spektroskopi ile moleküller arası etkileşimler ve atomların molekül içindeki kararlılıkları ise Moleküler Spektroskopi ile incelenmektedir. Elektromanyetik ışınım enerji değerlerine göre spektrum bölgelerine ayrılmaktadır.

2.2.1. Kırmızı ötesi (IR) spektroskopisi

Elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında yer alan kırmızı ötesi (IR) spektroskopisi dalga sayısına bağlı olarak kendi içinde 3 bölgeye ayrılır. Yakın IR 12800-4000 cm^{-1} , orta IR 4000-200 cm^{-1} ve uzak IR 200-10 cm^{-1} aralığındadır. IR Spektroskopisi ise moleküler yapıların titreşim dalga sayıları elde edilir.

Molekülleri oluşturan her bir fonksiyonel grubun kendine özgü titreşim dalga sayısı bölgesi vardır. IR spektrumunda elde edilen titreşim pikleri, fonksiyonel gruplarla eşleştirilerek incelenen molekülün yapısı ortaya konulmaktadır. IR spektroskopisi fonksiyonel gruplar hakkında diğer yöntemlerden daha fazla bilgi verdiğinden “Fonksiyonel Grup Spektroskopisi” olarak da bilinmektedir. Fonksiyonel grup

soğurmaları $4000-1500\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenirken, yapı tayininde asıl belirleyici olan moleküle özgü parmak izi bölgesi $1500-400\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki titreşimlerdir [24,27,28].

Bir organik molekül tarafından yakın kırmızı ötesi alanda emilen ışınlar o molekülün titreşim ve dönme enerjilerini, uzak kırmızı altı alandaki ışınlar ise sadece dönme enerjilerini etkiler. Kırmızı ötesi ışımının enerjisi moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma da yapamaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. Titreşim spektrumları, titreşen enerji düzeylerinin değişmesiyle oluşurlar. Kırmızı ötesi bölgede bir titreşim bandının gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında elektriksel dipol momentinin değişmesi gerekir [29,30].

Bir moleküle ait titreşim modları, molekülde bulunan tüm atomların farklı genlikte fakat aynı faz ve frekansta yaptığı basit harmonik hareketlerin bütünüdür. Bu bağlamda, N atomlu bir molekülün $3N$ serbestlik derecesi bulunmaktadır. Molekülün doğrusal yapıya olması durumunda titreşim serbestlik derecesi $3N-6$ olurken doğrusal olmayan yapıdaki moleküller için $3N-5$ titreşim serbestlik derecesi vardır.

Moleküler titreşimler başlıca gerilme ve eğilme titreşimleri olmak üzere ikiye ayrılır. Gerilme titreşimleri, iki atomun ortak eksenleri boyunca birbirine yaklaşma ve uzaklaşma hareketleridir. Eğilme titreşimleri ise atomlar arasındaki bağ açıları değişmelerinden ibarettir. Eğilme titreşimleri kendi içinde Makaslama, Sallanma (düzlem dışında), Sallanma (düzlem içinde) ve Burulma (düzlem dışında) olmak üzere dört tiptir [31,32].

2.2.2. Çekirdek manyetik rezonans spektroskopisi

İlk Çekirdek Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi organik kimyada moleküllerin yapı tayininde 1945 yılında uygulanmaya başlanmıştır [33]. NMR Spektroskopisi, kuvvetli bir manyetik alan içerisine yerleştirilen bir molekülde bulunan bazı atom çekirdeklerinin radyo frekansı alanındaki elektromanyetik ışınları absorblaması üzerine kurulmuş bir yapı aydınlatma yöntemidir. Bu yöntemle, bir molekülde hidrojen içeren grupların sayıları yanında, bu gruba komşu olan gruplar da tespit edilebilmektedir.

NMR Spektroskopisi, atom çekirdeğinin manyetik karakterine bağlı olarak, molekülün iskeleti hakkında bilgi verir. Diğer spektroskopik yöntemler elektronlarla,

NMR Spektroskopisi çekirdekle ilgilidir. NMR için, kuvvetli bir manyetik alan ve elektromanyetik spektrumun çok uzun dalga boylu ışınları olan radyo dalgaları gerekmektedir. NMR Spektroskopisi molekülü parçalamaya yönelik bir yöntem olmadığı için, analiz örnekleri tekrar kullanılabilir.

Spinleri sıfırdan farklı olan çekirdekler manyetik alana yerleştirildiğinde farklı enerji seviyelerine sahip olacak şekilde yönelirler. Örneğin proton, manyetik alan içinde iki izinli yönelime sahiptir. Bu enerji seviyeleri arasındaki ΔE enerji farkı, bu farkı oluşturan ν frekanslı ışınımın $\Delta E = h\nu$ eşitliğini sağlamasıyla oluşmaktadır. Rezonans şartı olarak da bilinen bu eşitlik manyetik rezonans spektroskopisinin temelini oluşturmaktadır.

NMR spektroskopisi çekirdek spini sıfır olan ($I=0$) atomlarda gözlenemez [34]. Çevresindeki elektronların etkisinde olmayan yalın bir çekirdeğin maruz kaldığı dış manyetik alan değeri ve elektron bulutuyla sarılı bir çekirdeğin hissettiği dış manyetik alan değeri farklıdır. Elektron bulutundan kaynaklı bu farklı manyetik alanlarda rezonansa girme sonucu kimyasal kayma meydana gelmektedir.

Teorik hesaplamalarda kullanılan kimyasal kayma için kullanılan referans karşılaştırma maddesi tetrametil silandır (TMS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$). TMS ile karşılaştırılma yapılırken TMS'nin proton rezonansına ait pikin kimyasal kayma değeri referans olarak başlangıç (sıfır) kabul edilir ve diğer piklerin kimyasal kayma değerleri bu referans sisteminde hesaplanmaktadır. Çekirdeklerin spin enerji düzeylerinin bu çekirdeklere komşu ve spini olan başka çekirdekler tarafından değişikliğe uğraması sonucu spin-spin etkileşimi ortaya çıkmaktadır [34]. NMR spektroskopisi, çekirdeğin kimyasal çevresi üzerinden inceleme yapmaya yardımcı olduğundan, moleküler yapı tayininde tek başına kullanılması elverişli değildir. Bu sebeple NMR spektroskopik incelemeleri IR spektroskopik incelemeleri ile moleküler yapıyı elde etmede kullanılmaktadır.

Ultraviyole- görünür bölge (UV-vis) spektroskopisi moleküler yapıda gerçekleşen elektronik etkileşimleri belirlemede oldukça başarılıdır. Birçok organik ve inorganik bileşiğin analizinde UV-vis spektroskopisi kullanılmaktadır. UV-vis spektroskopisi incelenen yapının sahip olduğu elektronlardan birinin bir üst enerji seviyesine çıkması prensibine dayalıdır. Bu sebeple bu spektroskopiye elektronik spektroskopisi de denir. Atom gruplarında soğurma işlemini gerçekleştiren değerlik elektronuna

göre elektronik geçişler, d-d geçişleri ve yük aktarım geçişleri olmak üzere üçe ayrılmaktadır [31].





3. KURUMSAL HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Bilgisayar sistemlerindeki gelişmelerin hızla ivmelenmesi ile hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kuramsal hesaplama yapılabilirlik oranı yükselmiştir. Kuramsal hesaplamalar gerek zaman gerekse maliyet açısından daha ekonomik olması sebebiyle yüksek tercih edilebilirliğe sahiptir. Kuramsal hesaplamalar yardımıyla malzemelerin yapısal, spektroskopik ve doğrusal olmayan optik özelliklerinin yanında taban ve uyarılmış durumlara ait özellikleri, deneysel veri ve malzemeye ihtiyaç olmaksızın kolayca belirlenebilmektedir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisinde (DFT) ortaya çıkan yeni hesaplama metotları ile hesaplama sonucu elde edilen verilerin deneysel verilerle uyumluluğu daha fazla arttırılmıştır. Elde edilen bilgiler başta malzeme bilimi olmak üzere, katıhal fiziği, atom ve molekül fiziği, organik kimya, ilaç tasarımı gibi birçok araştırma alanı tarafından kullanılmaktadır.

Kuramsal hesaplamalar Born-Oppenheimer yaklaşımını temel almaktadır. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre bir molekülün toplam enerjisi; molekülün sahip olduğu titreşim, dönme ve elektronik enerjilerinin toplamı şeklinde denklem 3.1. de verilmektedir [35];

$$E_{Toplam} = E_{Titreşim} + E_{Dönme} + E_{Kinetik} \quad (3.1)$$

3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi en eski kuramsal hesaplama metodolojilerden biridir. Bu metot verilen bir dalga fonksiyonundan enerji bulmak ve Schrodinger denklemini çözme üzerine kuruludur. İlk metodolojiler, 1920'lerde Hartree ve Fock'un katkılarıyla geliştirilmiştir. Hartree-Fock (HF) yöntemlerinde, orbitallerin Slater determinantları hesaplanarak sistemin dalga fonksiyonu elde edilebilir.

İlk yöntemlerin en büyük dezavantajı, elektronların birbirleriyle etkileşimlerini veya elektron korelasyonunu hesaplanamamasıdır. Bu sorunu çözmek için, konfigürasyon entegrasyonu gibi HF sonrası yöntemler geliştirilmiştir. Her ne kadar bu yöntemler sistem enerjilerinin kesin çözümlerine ulaşsa da hesaplama maliyetleri çok yüksektir

ve büyük sistemler için ab initio yöntemlerinin kullanılması, hesaplama için gerekli sistem yükü nedeniyle çok sorunlu olabilir [36].

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), hem elektron korelasyon enerjilerinin neden olduğu HF metodu problemlerini hem de ab initio metotlarının hesaplama maliyetlerini ortadan kaldırmak amacıyla geliştirilmiştir. DFT yöntemleri, dalga fonksiyonlarını elektron yoğunluklarıyla ifade eder. Bu yöntemler Hohenberg ve Kohn'un iki teoremine dayanmaktadır. Birincisi, taban durum elektronik sisteminin ve dalga fonksiyonlarının elektron yoğunlukları kullanılarak bulunabileceğini açıklar. Bu iki teorem ile Schrodinger denklemini kesin olarak çözmeden enerji hesaplamak mümkündür [29,36].

DFT'yi bulma çabalarından sonra Kohn ve Sham, HF teorisine benzer bir teoriye ulaştı. Çözümleri elde etmek için Slater determinantları yerine Kohn Sham determinantları kullanıldı. Bu katkılardan sonra, teori hala sistemde korelasyon ve değiş-tokuş enerjilerinin nasıl ekleneceği konusunda soruları cevapsız bırakmaktadır. Bu durumun üstesinden gelmek için bazı yaklaşımlar yapılmıştır.

İlk yaklaşım Yerel Yoğunluk Yaklaşımı veya kısaca LDA olarak adlandırılır. Bu yaklaşım, genellikle katı hal fizikçileri tarafından kullanılır, ancak moleküler yapıların kimyasal bağ uzunluklarındaki problemler nedeniyle kimyada nadiren uygulanır. LDA'da, sistemin enerjisi yalnızca işlevsel olarak hesaplandığı elektron yoğunluğuna dayanmaktadır. LDA yaklaşımında elektron yoğunluğu homojen bir elektron gazı olarak kabul edilir.

DFT, kimya uygulamaları için genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) olarak bilinen yeni yaklaşımla büyük bir atılım gerçekleşti. GGA'ya göre, enerji yalnızca yoğunluğa bağlı olmakla kalmaz, aynı zamanda enerji hesaplamalarında yoğunluğun gradyanı da göz önüne alınmalıdır. Bu yaklaşım, moleküllerin homojen olmayan doğası ile eşleşmektedir [37,38].

GGA'dan sonraki en önemli gelişme GGA değişim fonksiyonlarını HF nin değiş-tokuş enerjileri ile birleştiren hibrit fonksiyonu kullanımudur. Hibrit fonksiyon olan B3LYP daha düşük maliyetle ab-initio hesaplama yapabilmek için öncelikli metot haline gelmiştir. Son yıllarda, meta GGA yöntemleri ve çift hibrit fonksiyoneller geliştirilmiştir. Bu yöntemler, HF yöntemlerinin korelasyon enerjilerini değiş-tokuş enerji değerleriyle birlikte kullanır. Hibrit fonksiyonlar hem enerji hem de

spektroskopi hesaplamalarında diğer hesaplama yöntemlerinden çok daha iyi sonuçlar vermektedir [38].

3.1.1. B3LYP

Bu metodoloji Yoğunluk fonksiyonu teorisi yöntemlerinin korelasyon ve değiş-tokuş enerjilerinin eksikliğini gidermek amaçlı türetilmiştir. Becke ilk çalışmasında gradyan düzeltmesini önerdi ve sadece değiş-tokuş düzeltmesi iyonlaşma potansiyelleri için başarılı olamadı. Sonra Perdew ve Wang'ın gradyan düzeltmeli değiş-tokuş fonksiyonunu kullanmaya başladı. 1993'te yayınlanan üçüncü çalışmasında, değişim-korelasyon hesaplamaları için yeni bir formül önerdi [39];

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + C_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + C_1\Delta E_{B88}^X + E_{VW3}^C + C_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (3.2)$$

Denklem 3.2 de $c_0=0.2$, $c_1=0.72$ ve $c_2=0.82$ olarak deneysel verilerin sonuçlarını sabitlemek için kullanılan yarı deneysel katsayılardır. B, problemin değiş-tokuş kısmını çalışan Becke'nin kısaltmasıdır. LYP ise fonksiyonelin korelasyon kısmı üzerinde çalışan Lee, Yang ve Parr'ın kısaltmasıdır. 3 de 3 parametrelidir [40].

3.1.2. PBE/PBE

Hibrit fonksiyoneller, Hartree-Fock teorisinden tam değişimin bir kısmını diğer kaynaklardan (ab initio veya deneysel) gelen değişim-korelasyon enerjisinin geri kalanıyla birleştiren yoğunluk fonksiyonel teorisinde (DFT) fonksiyonel değişim korelasyon enerjisine yönelik bir yaklaşım sınıfı olarak tanımlanmaktadır. Tam değişim enerjisi fonksiyoneli, yoğunluk yerine Kohn-Sham orbitalleri cinsinden ifade edilir, bu nedenle üstü kapalı yoğunluk fonksiyoneli olarak adlandırılır. Hibrit bir değişim-korelasyon fonksiyoneli, genellikle Hartree-Fock tam değişim fonksiyonelinin ve herhangi bir sayıda değişim ve korelasyon açık yoğunluk fonksiyonelinin doğrusal bir kombinasyonu olarak oluşturulmaktadır [41].

$$E_X^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \iint \Psi_i^*(r_1) \Psi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_j(r_1) \Psi_i(r_2) dr_1 dr_2 \quad (3.3)$$

Her bir fonksiyonelin ağırlığını belirleyen parametreler tipik olarak fonksiyonelin tahminlerini deneysel veya doğru hesaplanmış termokimyasal verilere dayandırılarak belirtilmektedir. PBE0 işlevi Perdew - Burke-Ernzerhof (PBE) değişim enerjisini ve

Hartree–Fock değişim enerjisini tam PBE korelasyon enerjisiyle birlikte 3:1 oranında karıştırır:

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{4}E_X^{HF} + \frac{3}{4}E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad (3.4)$$

E_X^{HF} , Hartree-Fock tam değişim fonksiyoneli, E_X^{PBE} , PBE değişim fonksiyoneli ve E_C^{PBE} PBE korelasyon fonksiyoneli [42].

3.2. Temel Setler

Temel setler, Schrodinger denklemini çözmek için dalga fonksiyonunu oluşturmak üzere orbitalleri tanımlayan matematiksel denklemler olarak tanımlanabilir. İyi bir temel set, hesaplama maliyetini düşürmek için daha az fonksiyon kullanmalıdır. Ancak bünyesinde hesaplama çeşidine uygun olanı seçilebilir fazla fonksiyon bulundurulmalıdır. Bu özelliklere sahip temel setler elektron yoğunluğunun oranına bağlı olmaksızın mükemmel sonuçlar verir [43]. Temel setler Gaussian tipi (GTO) ve Slater tipi (STO) olmak üzere iki tip orbital kullanır. 1930'da Slater tarafından tanıtılmış olan STO larda hesaplama atomlar üzerinde merkezlenir ve denklem 3.5 te görüldüğü üzere atomik hesaplamalar için iyi sonuçlar verir:

$$\varphi(r, \theta, \phi, \zeta, n, l, m) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.5)$$

Denklem 3.5'e göre STO lar $e^{-\zeta r}$ ile orantılı olduğundan 1s yörüngesine sahip Hidrojen atomu gibi çekirdeğe yakın atomlarda en büyük değerine ulaşmaktadır. Bu sebeple STO ları daha fazla yörüngeye sahip moleküler hesaplamalarda kullanmak daha fazla hesaplama kaynağı gerektirir, bu nedenle GTO'lar tanıtılmıştır [44].

Gaussian tipi orbitaller STO lardan farklı olarak elektron itme integrallerinin daha kolay hesaplanmasını sağlamaktadır. 1950 yılında STO larda hesaplama güçlüğü çıkaran $e^{-\zeta r}$, $e^{-\zeta r^2}$ ile değiştirilerek denklem GTO için denklem 3.6 daki gibidir [40];

$$\varphi(x, y, z, a, i, j, k) = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8a)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!}\right]^{1/2} x^i y^j z^k e^{-a(x^2+y^2+z^2)} \quad (3.6)$$

Denklem 3.6'da, a Gauss orbitalinin genişliğini tanımlamak için kullanılır. i, j ve k'nin toplamı yörünge tipini tanımlar. İj ve k nın toplamının sıfır olması s tipi GTO, 1 olması p tipi GTO, ...şeklinde orbital sınıflandırması yapılmaktadır [43]. İntegral

hesaplamalarında, farklı merkeze sahip iki GTO nun çarpımı iki GTO merkezi arasında merkezlenmiş tek bir GTO ile ifade edilebilir olması GTO'ların avantajıdır [45].

STO-3G, minimal temel seti olarak adlandırılır. Bu temel seti kullanırken, her yörünge tipini oluşturmak için bir temel fonksiyon kullanılır. Bu minimal temel sette, hesaplamalar için minimum gereksinim vardır, ancak gerçek olmayan bir sonuç için sınırsız sayıda temel set gerektiğinde, çok kullanışlı değildir. Temel setin bölünmesi sonucu iyileştirmenin bir yoludur.

Örneğin, STO-3G'de, bir yörüngeyi oluşturmak için kullanılan bir temel seti kullanılır, ancak iki temel fonksiyon ile bölme yapılırsa, integral sayısı arttırılmaz ve sonuçlar artan temel setler yardımıyla HF sınırına yaklaşır. Bu yöntemle temel setler yalnızca iki temel sete değil, üç veya daha fazla sete genişletilebilir. Çekirdekler, molekül oluştururken değerlik elektronları gibi etkileşimde bulunmadığından bu genişletme çekirdek yörüngelerinde kullanışsızdır. Bu yüzden bölünmüş temel setler değerlik yörüngelerinin çözümleri için geçerlidir [43].

GTO'lar ve STO'lar atomlar üzerine kurulduğundan, bir molekülün atomik orbitalleri molekül geometrisini tahmin etmek bazı durumlarda yardımcı olamaz. Bu durum NH_3 gibi moleküllerde gerçekleşebilir ve atomlardaki yörüngeler tarafından molekül geometrisi düzlemsel bir şekil olarak tanımlanırken, taban enerji durumunda molekül geometrisi piramidalıdır.

Atomik orbitallerden moleküler orbitaller oluşturmak için biraz esneklik gerekir. Temel ayarlamaya bir polarizasyon fonksiyonu eklenerek, bu sorunun üstesinden gelinebilir. Polarizasyon fonksiyonunu kullanarak, ikinci sıra atomlarına bir d yörünge eklenir ve birinci sıra atomlarına ise p yörünge eklenerek moleküler yapı oluşturmak için istenen esneklik sağlanmış olur [45].

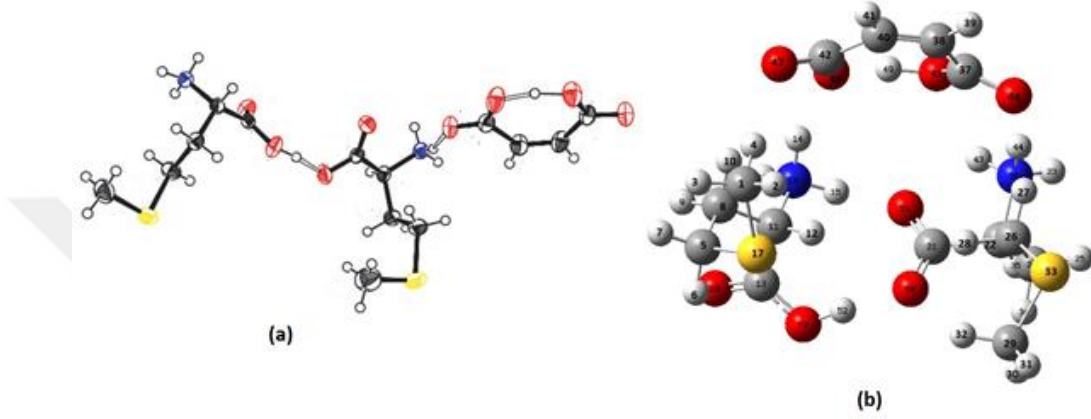
Anyonlar veya büyük moleküllerde zayıf bağlı elektronların enerjilerinin doğru şekilde hesaplanabilmesi için fazladan bir yere ihtiyaç duyulmaktadır. Zayıf bağlı alanı dış elektronlara vermek için bir difüze fonksiyon kullanılır. Temel sette bir difüze fonksiyonunun kullanılması, moleküldeki ağır atomlar için bir s ve bir p fonksiyonu eklenmesi ve ayrıca gerekirse H için bir s orbital eklenmesidir. Özellikle asit ve elektron afinitelerini hesaplarken, difüze fonksiyonlar eklenmelidir [43].



4. BULGULAR

4.1. LMLMHM Molekülü

4.1.1. LMLMHM molekülünün yapısal parametreleri



Şekil 4.1. (a) Deneyisel (b) Teori seviyesinde elde edilen B3LYP/6-311++G(d,p) başlık molekülünün optimize edilmiş moleküler yapısı.

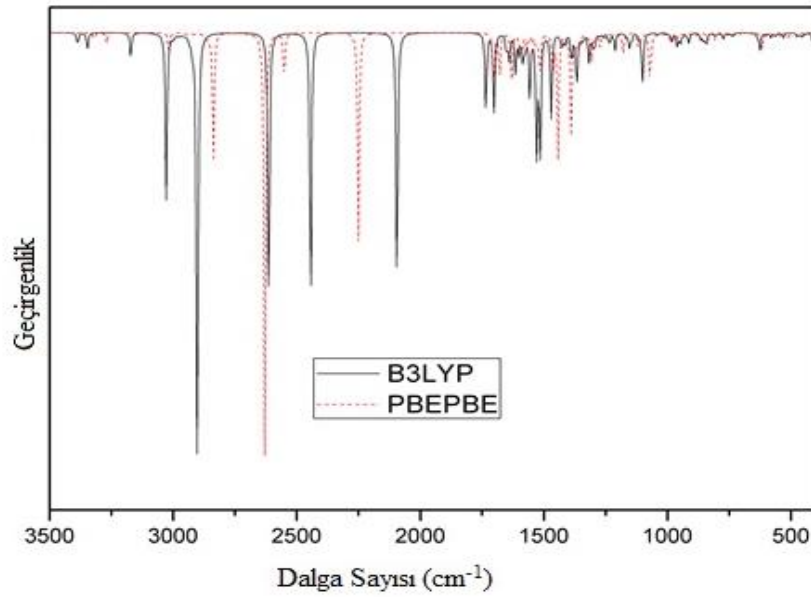
LMLMHM molekülünün moleküler yapı parametreleri, DFT / B3LYP ve DFT / PBEPBE teorik yöntemleri ile 6-311 ++ G (d, p) baz seti kullanılarak hesaplandı ve molekülünün kararlı yapısı Şekil 4.1.'de gösterildi. Daha önce Natarajan ve arkadaşları [19,20] tarafından sentezlenerek elde edilmiş kristal yapı parametreleri, Tablo 1'de teorik sonuçlarla karşılaştırmalı olarak gösterildi. LMLMHM molekülü için metioninyum kısımdaki karboksil grubunun C = O ve C-O bağ uzunlukları, B3LYP ve PBEPBE yöntemleri ile 6-311 ++ G (d, p) baz seti kullanılarak sırasıyla 1.319 Å ve 1.209 Å, 1.325 Å ve 1.210 Å olarak hesaplandı. Bu karboksil grubu bağ uzunlukları deneyisel olarak 1.283 Å ve 1.220 Å değerlerindedir. Metiyoninde, B3LYP ile 1.256 Å, 1.270 Å ve PBEPBE ile de 1.266 Å, 1.284 Å olarak hesaplanan karbonil grubu bağ uzunlukları, karbonil grubunun çift bağa sahip olduğunu gösterir. Metiyonin ve metioninyum parçalarının karbonil grubu bağ uzunluklarındaki küçük değişiklikler, yapıların bir O-H-O moleküller arası hidrojen bağı ile birbirine bağlandığını göstermektedir. Moleküler arası hidrojen bağının, hem metiyonin hem de metiyonin kısımları ile maleat anyonları arasında olduğu düşünülmektedir. Maleate kısmındaki karboksil grubunun C = O bağ uzunluklarındaki benzer farklılıklar,

N-H ... O tipi moleküller arası hidrojen bağları sebebiyle görünmektedir. Maleate iyonun O–C–C bağ açıları 166°-120° aralığında hesaplandı. Benzer şekilde, karboksil grubundaki metiyonin ve metioninyum grubundaki ilgili açılar yaklaşık 117° olarak hesaplandı. Tablo 4.1. genel olarak incelendiğinde, deneysel ve teorik yöntemler ile elde edilen bağ uzunlukları ve bağ açıları, sistematik olarak karşılaştırılabilir niteliktedir.

Tablo 4.1. LMLMHM molekülünün moleküler yapısal parametreleri.

Parametreler	Deneysel[19]	Teori	
		B3LYP	PBEPBE
Bağ uzunlukları (Å)			
O19-C13	1.283	1.319	1.325
O20-C13	1.220	1.209	1.221
N18-C11	1.499	1.506	1.507
O51-C21	1.230	1.263	1.273
O50-C21	1.274	1.245	1.256
N36-C22	1.500	1.509	1.510
O48-C42	1.282	1.336	1.340
O47-C42	1.240	1.215	1.228
C37-O46	1.234	1.256	1.266
C37-O45	1.272	1.270	1.284
Bağ Açıları (°)			
C20-C13-C11	121.86	119.55	119.39
O19-C13-C11	112.00	117.38	117.31
O51-C21-C22	121.41	114.70	115.36
O50-C21-C22	112.81	117.32	116.37
O47-C42-C40	118.70	120.37	119.98
O48-C42-C40	120.00	118.58	118.33
O46-C37-C38	118.40	116.36	116.76
O45-C37-C38	120.00	119.73	120.00

4.1.2. LMLMHM molekülünün (IR) spektrumu



Şekil 4.2. LMLMHM'nin hesaplanan IR spektrumları.

LMLMHM'nin titreşim spektrumları, fonksiyonel grupların varlığını ve titreşimleri elde etmek için kurumsal hesaplamalar yapıldı. Titreşimsel dalga sayıları, optimize edilmiş geometrik yapıya göre, B3LYP ve PBEPBE yöntemleri kullanılarak 6-311 ++ G (d, p) temel seti kullanılarak hesaplandı. LMLMHM'nin IR titreşim dalga sayıları Tablo 4.2.'de gösterilmektedir. Serbest N – H gerilme titreşim bandı 3500–3300 cm^{-1} aralığında görünür [46,47]. Metiyonin ve metiyoninyum kısımlarının asimetrik N-H gerilme titreşim değerleri 3150-3000 cm^{-1} bölgelerinde ortaya çıkmıştır [19,46-50]. Teorik olarak hesaplanan 3310–3105 cm^{-1} (B3LYP) ve 3313–3112 cm^{-1} (PBEPBE) değerlerindeki titreşim bantları asimetrik N-H germe titreşimleri ile ilişkilidir. Deneysel titreşim spektrumundaki bu aşağı doğru dalgalanma kaymaları, molekül içi veya moleküller arası hidrojen bağları nedeniyle N-H bağlarının zayıflaması olarak açıklanmaktadır. 2918 cm^{-1} değerindeki geniş orta bant, asimetrik CH_2 – S gerilme titreşimi sonucu olarak verilmektedir. [19,49,46–49]. Bu titreşim modu için hesaplanan dalga sayısı, B3LYP için 2932 cm^{-1} ve PBEPBE için de 2928 cm^{-1} dir. Literatürde, aminoasit tuzlarına ait karbonil gerilmelerine ait dalga sayısı 1760-1660 cm^{-1} aralığında yer almaktadır [19,47,50,51]. Diğer fonksiyonel grup titreşim pikleri ile karşılaştırıldığında, C = O'ya karşılık gelen tepe kolayca ayırt edilebilir. Deneysel olarak, 1703 ve 1669 cm^{-1} değerinde gözlemlenen kuvvetli bantlar, C = O grubunun simetrik gerilmesi titreşimlerine karşılık

gelmektedir. Bu güçlü bant, 1698 cm^{-1} (B3LYP) ve 1676 cm^{-1} (PBEPBE) olarak hesaplandı. Benzer şekilde, spektrumda 1572 cm^{-1} 'de gözlenen çok güçlü bir tepe ve C-O-O asimetrik gerilmesi nedeniyle 1564 veya 1544 cm^{-1} 'de bulunmuştur. 1195 cm^{-1} ve 1182 cm^{-1} 'de gözlenen ikiz pikler C-O gerilmesine aittir. Aynı pikler 1211 ve 1209 cm^{-1} (B3LYP) ve 1187 ve 1182 cm^{-1} (PBEPBE) değerlerinde hesaplanmıştır. C - C - N, C - N titreşimlerinin tanımlanması oldukça zordur, çünkü bu bölgede titreşimlerin karışması mümkündür [52-53]. Ancak, teorik hesaplamalar sayesinde, bu titreşimler sırasıyla B3LYP ile 1115 ve 1073 cm^{-1} ve 1108 ve PBEPBE ile de 1069 cm^{-1} olarak elde edilmiştir. Tablo 4.2. genel olarak incelendiğinde deneysel ve teorik verilerin birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bilindiği üzere Teorik ve deneysel veriler arasında, deneysel titreşim analizinin katı ya da sıvı formda yapılırken, teorik hesaplamaların gaz fazında gerçekleştirilmesi sonucu farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Bu farkı azaltmak, sonuçları birbirine yaklaştırmak amacıyla teorik hesaplama yöntemi ve temel setlerine ait titreşim skala faktörleri kullanılmaktadır. LMLMHM molekülünün teorik titreşim sonuçları 0.9614 [54] ile skala edilerek Tablo 4.2. ye yerleştirilmiştir.

Table 4.2. LMP bileşiği için seçilmiş karakteristik titreşim modları.

Parametreler	Deneyimler [15]	Teorik/ B3LYP	Teorik/ PBEPBE
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$	3150-3000	3310-3105	3313-3112
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2\text{-S})$	2918	2932	2928
$\nu_{\text{sim}}(\text{C=O})$	1703,1669	1698,1662	1676,1628
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1572	1564	1544
$\nu(\text{C-O})$	1195,1182	1211,1209	1187,1182
$\nu(\text{C-C-N})$	1114	1115	1108
$\nu(\text{C-N})$	1066	1073	1069

4.1.3. LMLMHM molekülünün nükleer manyetik rezonans (NMR) incelemesi

LMLMHM'nin NMR kimyasal kaymaları, Gaussian 03W paket programında uygulanan GIAO yöntemi [55,56] kullanılarak B3LYP teorisi seviyesinde hesaplandı. LMLMHM'nin optimize edilmiş yapıya dayanan teorik ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kaymaları, su içinde ayarlanan 6-311 ++ G (d, p) baz ile B3LYP teorisi seviyesi ile gerçekleştirildi. ^{13}C ve ^1H NMR değerleri [57] 'de olduğu gibi doğrusal ilişki denklemi kullanılarak kimyasal kaymalara dönüştürülmüştür. L-metioninyum nitrat [58] ve L-metiyonin L-metiyoninyum hidrojen maleatenin deneysel proton ve karbon kimyasal kaymaları sudaki LMLMHM için hesaplanan verilerle birlikte [59] Tablo 4.3.'te verilmiştir. Bileşiklerdeki simetrik C ve H atomlarının aynı kimyasal

ortama sahip olmaları nedeniyle aynı kimyasal kaymayı gösterdikleri bilinmektedir. Kimyasal ortam göz önüne alındığında, LMLMHM bileşiği, moleküler simetriye ilişkin yapıyla uyum içinde olan yedi farklı karbon atomu gösterir. ^{13}C kimyasal kaymaları LMLMHM için 173.74-18.48 ppm aralığında hesaplandı. Kompleksteki 173.74 ppm ve 166.12 ppm'de iki karbon değeri karboksilik gruplar için elde edildi. Beklendiği gibi, bu kimyasal kaymalar oksijen atomlarının elektronegatiflik özellikleri nedeniyle 150 ppm'den daha yüksektir. 135.34 ppm ve 56.32 ppm'de hesaplanan değerler maleate bölümünde iki aromatik grubun karbonlarına ve metiyoninin amino grubuna bağlı karbon atomlarına karşılık gelmektedir. 33.12 ppm ve 31.56 ppm'deki diğer iki değer metiyonin grubunda iki izopropil karbona ve 16.48 ppm'deki son veri, LMLMHM molekülündeki metil grubuna aittir. Bileşikteki tüm karbonlar, LMLMHM'nin yapısını destekleyen beklenen bölgelerde ve bildirilen değerlere göre hesaplandı [19,58,59].

DFT hesaplamasından ^1H kimyasal kayma 7.81-2.02 ppm aralığında bulundu. Bağlı veya yakındaki elektron çeken atomun veya grubun NMR zirvesi aşağı alanda gözükmemektedir [46]. C-H ve C-H₂ gruplarının proton değerleri 4.06–3.55 ppm ve 2.81-2.34 ppm bölgesinde belirlendi. Metil grubunun sinyali ayrıca 2.02 ppm'de hesaplandı. Hesaplanan N - H proton sinyalleri (7.81 ppm), bildirilen literatür değerine kıyasla, daha düşük manyetik alana doğru 3.67 ppm kaymıştır [60-63]. Bu tutarsızlık, çözünen-çözücü etkileşimi, moleküller arası veya hidrojen içi bağlanma nedeniyle olmaktadır. Bu nedenle N-H protonun teorik NMR sinyalini doğru bir şekilde tahmin etmek zordur.

Tablo 4.3. LMLMHM için hesaplanan ^{13}C ve ^1H NMR kimyasal kaymaları (ppm).

Atomlar	Deneyysel [58,59]	B3LYP/6-311++G(d,p)
C37-21	173.25	173,74
C13-42	170.52	166.12
C38-C40	133.67	135.34
C11-C22	53.08	56.32
C5-C8	29.35	33.12
C24-C26	28.71	31.56
C1-C29	13.90	16.48
H ₂ -C5-8-24-26	6.26 (2.21-2.11) ^B	2.81-2.34
H ₃ ⁺ -N18-36	4.14 ^B	7.81
H-C11-22-38-40	3.92-3.89	4.06-3.55
H ₃ -C1-29	2.03 ^B	2.02
[59] ^{13}C = 175,7–0,963 ^{13}C ve ^1H = 31,0–0,970 ^1H 'de verilen denklemleri kullanarak dönüştürün.		

4.1.4. LMLMHM molekülünün doğal bağ orbital (NBO) analizi

Doğal bağ orbital (NBO) analizi, moleküller arası bağlanma ve bağlar arasındaki etkileşimi incelemek için kullanılmaktadır. Ayrıca, bir alt sistemin doldurulmuş orbitalleri ile moleküller arası bir ölçü olan başka bir alt sistemin boş orbitalleri arasındaki çeşitli ikinci dereceden etkileşimleri açıklamak amacıyla yük transferini veya moleküler sistemlerdeki eşlenik etkileşimi araştırmak için uygun bir temeli sağlamak için kullanılır [64-65].

İkinci dereceden etkileşimler, NBO bazında donör-alıcı etkileşimlerinin değerlendirilmesinde kritik bir rol oynamaktadır [66]. NBO yönteminin, doldurulmuş bağ orbitallerinden gelen elektron transferleri nedeniyle oluşan hiperkonjugatif etkileşimlerin incelenmesinde önemli bir rol oynadığı anlaşılmaktadır. [67,68]. NBO hesaplamaları B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) ve PBEPBE / 6- 311 ++ G (d, p) düzeyleri kullanılarak yapıldı. NBO analizinden elde edilen sonuçlar Tablo 1.4. 'te verilmiştir.

LMLMHM bileşiği için güçlü hiperkonjugatif etkileşimler LP3 (O51) $\rightarrow$ π^* (C21-O50) ve LP3 (O45) $\rightarrow$ π^* (C37-O46) olduğu elde edilmiştir. Bu etkileşimler sırasıyla 98.02, 92.81, 97.86 ve 91.11 kcal / mol olarak hesaplanan E (2) değerlere B3YLP ve PBEPBE teori düzeyleri ile sahiptir. NBO bazında ikinci dereceden etkiler, elektronların güçlü intramoleküler hiperkonjugatif etkileşimlerini göstermektedir.

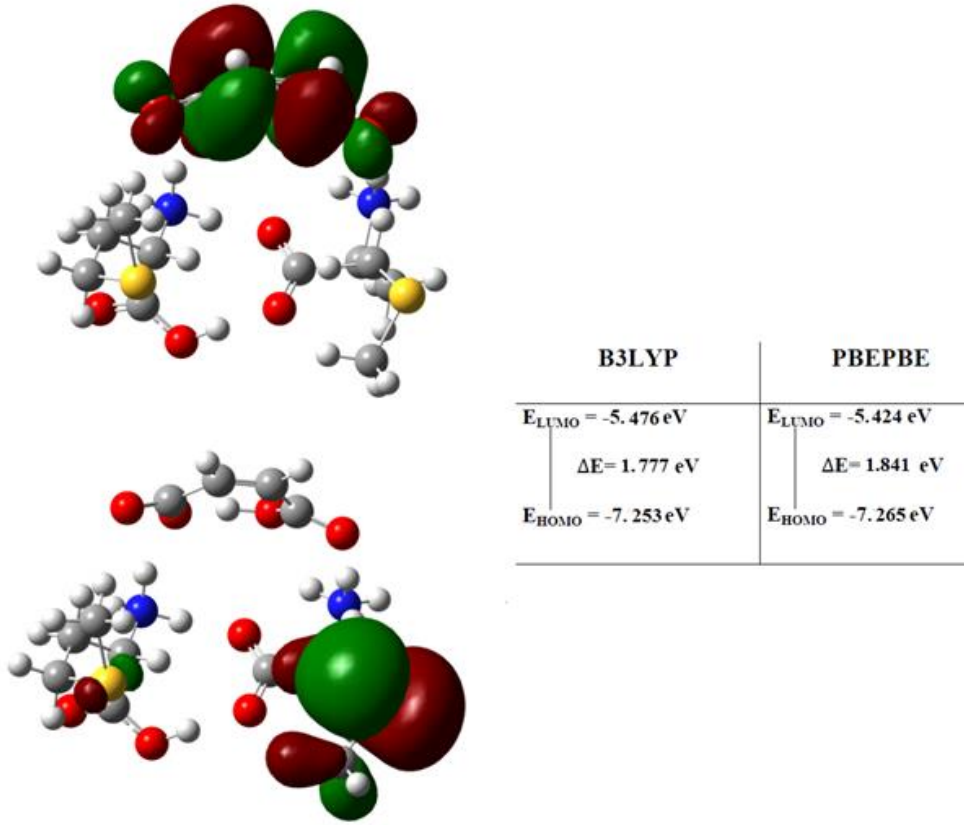
Bu büyük molekül içi etkileşim enerjileri ayrıca molekül içi yük transferinin bir göstergesidir. LP2 (O45) $\rightarrow$ σ^* (O48- H49, LP2 (O19) $\rightarrow$ π^* (C13-O20 ve LP2 (O48) $\rightarrow$ π^* (C42-O47) etkileşimi enerjileri 75.13, 52.73 ve 48.02 kcal / mol (B3LYP). Sonuçlar, büyük etkileşim enerjileri değerlerinin, molekül içi yük transferinde başlık bileşiğinin dengelenmesine neden olan ilgili bağların zayıflamasının bir göstergesi olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde, diğer donör alıcı gruplarının etkileri, Tablo 4.4.'te açıkça görülmektedir.

Tablo 4.4. LMLMHM molekülünün moleküller arası bağlarına karşılık gelen NBO bazındaki Fock matrisinin ikinci dereceden pertürbasyon teorisi.

Tip	Bağ	Tip	Anti Bağ	E ⁽²⁾ (kcal/mol)	
				B3LYP	PBEPBE
				6311++G(d,p)	
LP(2)	O19	π^*	C13-O20	52.73	52.09
LP(2)	O20	σ^*	C11-C13	19.96	19.82
LP(2)	O20	σ^*	C13-O19	27.65	27.42
LP(2)	O50	σ^*	O19-H52	32.80	32.42
LP(1)	O51	σ^*	H15-N18	10.70	10.57
LP(2)	O51	σ^*	H15-N18	26.84	26.45
LP(2)	O50	σ^*	C21-C22	18.85	18.24
LP(2)	O50	σ^*	C21-O51	12.74	12.02
LP(2)	O51	σ^*	C21-C22	16.67	16.46
LP(2)	O51	σ^*	C21-O50	10.53	10.02
LP(3)	O51	π^*	C21-O50	98.02	97.86
LP(3)	O51	σ^*	C21-O51	21.34	21.17
LP(1)	O48	σ^*	H14-N18	13.84	13.12
LP(2)	O46	σ^*	N36-H44	34.36	34.28
Π	C38-C40	π^*	C37-O46	11.88	11.91
π	C38-C40	π^*	C42-O47	14.98	13.97
LP(2)	O45	σ^*	C37-O46	15.99	15.33
LP(2)	O45	σ^*	O48-H49	75.13	74.54
LP(3)	O45	π^*	C37-O46	92.81	91.11
LP(3)	O45	σ^*	O48-H49	19.02	18.40
LP(2)	O46	σ^*	C37-C38	14.74	14.84
LP(2)	O46	σ^*	C37-O45	11.77	11.49
LP(2)	O47	σ^*	C40-C42	17.18	16.98
LP(2)	O47	σ^*	C42-O48	28.64	28.40
LP(2)	O48	π^*	C42-O47	48.02	47.94
π^*	C37-O46	π^*	C38-C40	26.06	25.64
π^*	C42-O47	π^*	C38-C40	38.74	38.44

4.1.5. LMLMHM molekülünün elektronik özellikleri

Elektron vericisi için esas olan en yüksek işgal edilen moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) elektron alıcısı olarak bilinmektedir, bunlar sınır moleküler orbitalleri (FMOs) olarak adlandırılır. FMO'lar moleküler orbital analizde elektronik cihazlarda önemli bir rol oynayan bir bileşendir [69]. HOMO ve LUMO (ΔE) arasındaki enerji boşluğu moleküler kimyasal kararlılığını göstermektedir. Ayrıca, moleküler elektriksel geçiş özelliklerini veya elektron iletkenliğini belirlemek için önemli bir parametredir. Şekil 4.3.'den, HOMO ve LUMO enerjileri -7.253 ve - 5.476 eV olarak elde edilmiştir. ΔE 1.777 eV olarak bulundu ve bu enerji açığı moleküller arası yük transferinin LMLMHM'de gerçekleştiğini göstermektedir. İlaveten, HOMO – LUMO enerji boşluğu ne kadar düşük olursa, daha fazla yük taşınmasının mümkün olduğu iyi bilinmektedir.



Şekil 4.3. LMLMHM molekülü için moleküler orbitalin atomik orbital bileşimi.

4.1.6. LMLMHM molekülünün doğrusal olmayan optik analizi (NLO)

NLO özellikleri için intramoleküler yük aktarımı etkileşimlerinin önemini kabul eden çalışmalar bulunmaktadır. Dipol momenti, molekül boyunca yük hareketinin bir göstergesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olan bir durumdur ve bu parametre NLO malzemelerinin tasarlanmasında kullanılan baskın bir özelliktir. Toplam statik dipol momenti (μ), ortalama polarize edilebilirliği (α), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) ve birinci dereceden yüksek statik kutuplanabilirlik (β) [70] te verilen ve aşağıdaki denklemler kullanılarak;

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{\frac{1}{2}} \quad (4.1)$$

$$\langle \alpha \rangle = \frac{(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})}{3} \quad (4.2)$$

$$\Delta\alpha = \left(\frac{[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2]}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

$$\beta = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (4.4)$$

hesaplanan değerler incelendi. Dipol moment, ortalama polarize edilebilirlik ve birinci dereceden yüksek statik kutuplanabilirlik değerleri B3LYP ve PBEPBE teorisi seviyeleri kullanılarak elde edilen sonuçlar Tablo 4.5.' de sunulmuştur. Dipol moment, ortalama polarize edilebilirlik ve birinci dereceden yüksek statik kutuplanabilirlik değerleri B3LYP için 4.2604 Debye, 38.8×10^{-24} esu ve 29.1×10^{-30} esu, PBEPBE için 4.2586 Debye, 38.1×10^{-24} esu ve 28.9×10^{-30} esu olarak hesaplandı. Literatürle karşılaştırıldığında oldukça dikkat çekici olan bu değerler, LMLMHM molekülünün etkili bir NLO materyali olarak kullanılabileceğini göstermektedir [67-71].

Tablo 4.5. LMLMHM için doğrusal olmayan optik değerler.

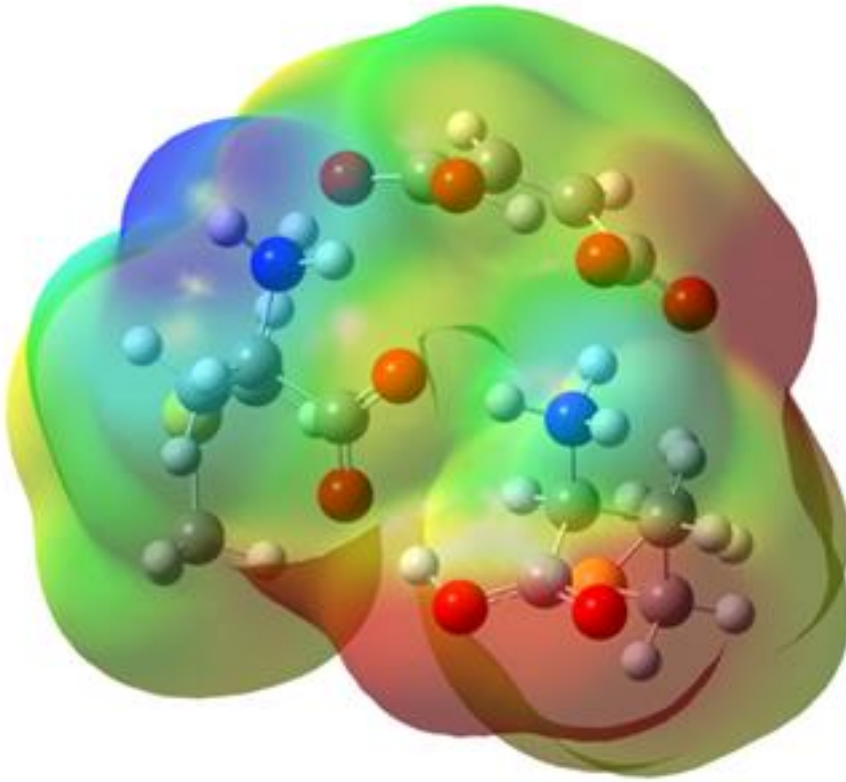
Özellik	B3LYP	PBEPBE
μ	4.2604	4.2586
μ	6.20 ^a	6.20 ^a
$\langle \alpha \rangle$	38,8	38.1
$\Delta \alpha$	17.8	17.7
$\langle \alpha \rangle$	22 ^b	22 ^b
$\langle \beta \rangle$	29.1	28.9
$\langle \beta \rangle$	15.5 ^c	15.5 ^c

Toplam statik dipol moment (μ , Debye mertebesindedir), ortalama polarize edilebilirliği ($\langle \alpha \rangle$, 10^{-24} esu mertebesindedir), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta \alpha$, 10^{-24} esu mertebesindedir), birinci dereceden yüksek statik kutuplanabilirlik (β , 10^{-30} esu mertebesindedir).

4.1.7. LMLMHM molekülünün moleküler yüzeyleri (MEP)

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), molekül içi ve moleküller arası varlığını anlamamızda etkili olmaktadır. Etkileşimler ve elektrofilik atağa karşı reaktif bölgelerin ve görelî reaktivitelerin önemini kabul eden, bir literatür vardır. Ayrıca, MEP molekülün bağıl polaritesini anlamak için görsel bir yöntemdir [72]. LMLMHM bileşiğinin elektrofilik ve nükleofilik atağı için reaktif bölgeleri tahmin etmek için MEP, B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) teorisi seviyesinde simülasyonu yapıldı. MEP'nin negatif (kırmızı ve sarı) bölgeleri elektrofilik reaktivite ile ilişkiliyken, pozitif (mavi) bölgeler nükleofilik reaktivite ile ilgilidir [73]. Daha açık ifadeyle, MEP yüzeyinin renk şeması aşağıdaki gibidir:

elektron bakımından zengin, kısmen negatif yük için kırmızı; elektron bakımından yeterli, kısmen pozitif yük için mavi; hafif yeterli elektron bölge için açık mavi; hafif elektron bakımından zengin bölge için sarı; nötr için yeşil; sırasıyla [74]. Şekil 4.4.'ten görülebileceği gibi, negatif bölge temel olarak, azot atomları üzerinde lokalize olup, elektrofilik atak için muhtemel bir alanı gösterir. Maksimum pozitif bölge, nükleofilik atak için olası bir bölgeyi belirten karboksilik grubun hidrojenleri üzerinde lokalizedir. Bu bölgeler, bileşiğin moleküller arası etkileşime girebileceği bölge hakkında bilgi verir.

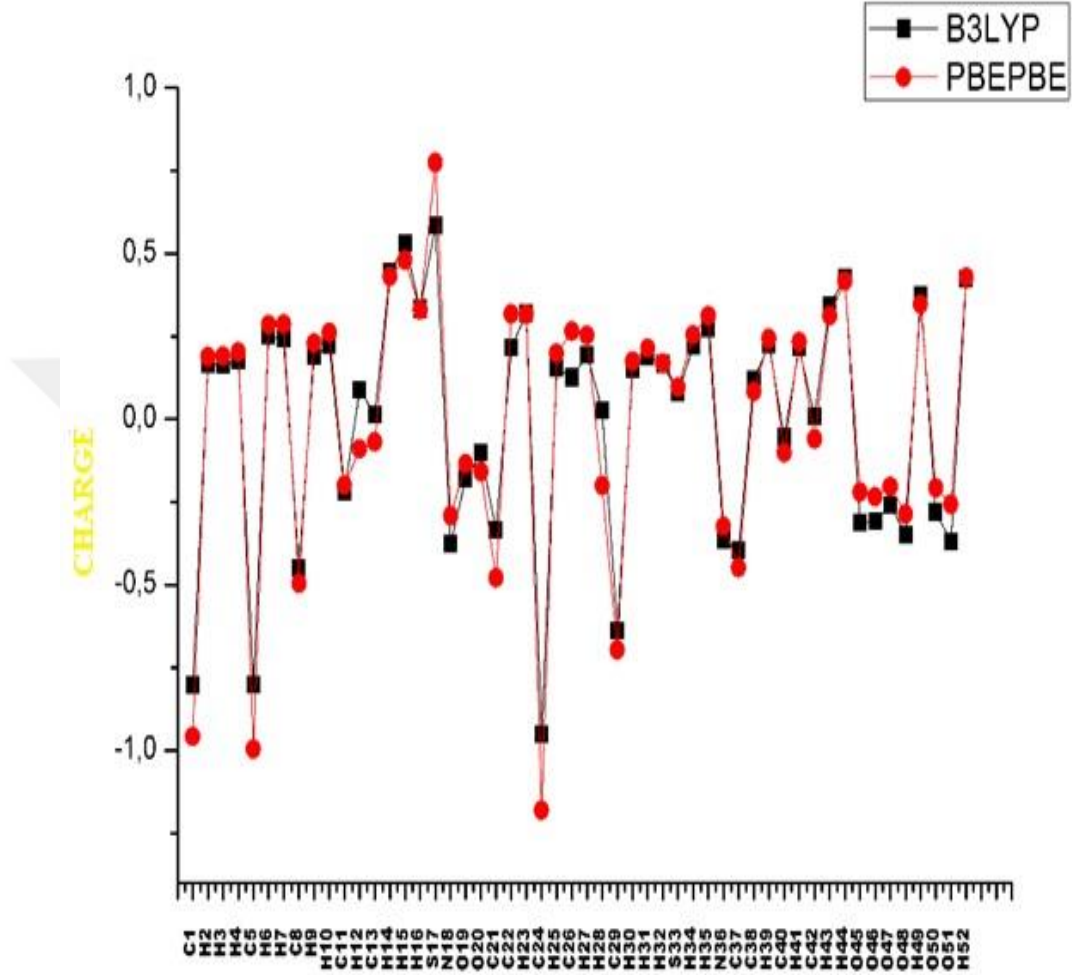


Şekil 4.4. LMLMHM Molekülü için moleküler elektrostatik potansiyel yüzey

4.1.8. LMLMHM molekülünün mulliken popülasyon analizi

LMLMHM'nin Mulliken [75] yükü dağılımları, B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) ve PBEPBE / 6-311 ++ G (d, p) teori seviyelerinde hesaplandı. Ayrıca, B3LYP ve PBEPBE teorisinde elde edilen LMLMHM için Mulliken atom yüklerinin karşılaştırılması, Şekil 1.4.'te verilmiştir. Şekil 1.4.'te görülebileceği gibi, ya pozitif ya da negatif bulunan karbon Mulliken yüklerinin büyüklüklerinin B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) 'de -0.95206 ile 0.21525 arasında, PBEPBE / 6-311 ++ G (d, p) teorisi seviyelerinde 1.18108 ila 0.31732 arasında değiştiği belirtilmiştir. O atomlarına bağlı

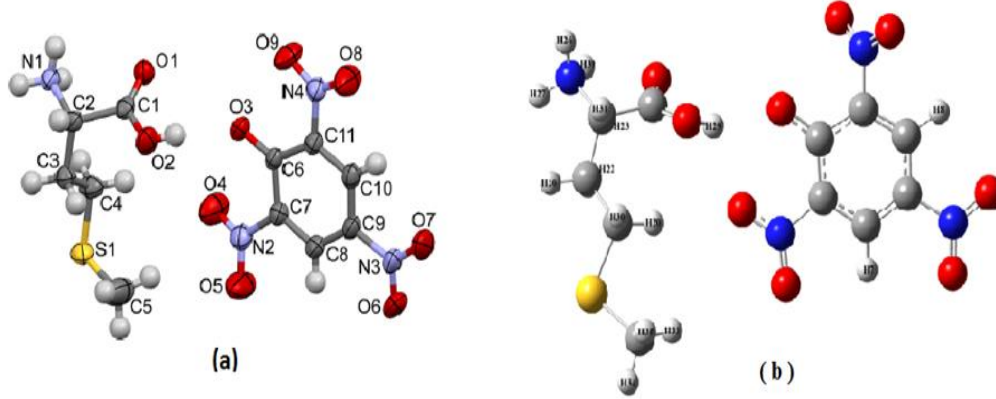
karbon atomları, O atomunun elektronegatiflik özellikleri nedeniyle diğer C atomlarından daha fazla negatif yüke sahiptir. Tüm proton ve kükürt atomları pozitif bir yüke sahipken, oksijen ve azot atomları negatif yüklere sahiptir. En çok pozitif yük S17 atomunun üzerinde, en az negatif yük ise C24 atomunun üzerindedir.



Şekil 4.5. Bileşiğin Mulliken grafikleri. B3LYP ve HSEH1PBE

4.2. LMP Molekülü

4.2.1. LMP molekülünün yapısal parametreleri



Şekil 4.6. (a) L-Metioninyum Pikrat kompleksinin kristal yapısı [21] (b) teorik olarak DFT/ B3LYP/6-311++G(d,p) ile elde edilmiş gösterimi.

LMP'nin kristal yapısı [21] ve denge yapısı ile atomların numaralandırılması Şekil 4.6.' da gösterilmiştir. DFT/B3LYP/6-311++G (d,p) ve DFT/PBEPBE/6-311++G(d,p) düzeyleri ile elde edilen LMP deneysel ve teorik parametreleri Tablo 4.6' da verilmiştir.

Tablo 4.6.' de verilen yapısal verilerden, çeşitli bağ uzunluklarının, her iki teori seviyesinde de genel olarak bağlanma açılarını göstermektedir. Bulunan bu değerlerin hemen hemen birbiriyle aynı olduğu ve teorik yöntemle bir uyum içerisinde bağ uzunlukları verdiği görülmüştür. Moleküller arası hidrojen bağı ve kristal etkili paketlenmeden dolayı deneysel ve teorik bağ uzunlukları ve bağ açıları arasındaki küçük farklar oluşmaktadır. Hesaplanan geometrik değerler, LMP bileşiğinin diğer parametrelerini hesaplamak için temel olarak kullanılmaktadır.

LMP içindeki pikratta, tüm C-C bağ uzunlukları B3LYP seviyesinde 1.392 Å - 1.466 Å bölgesi, PBEPBE seviyesinde 1.392 Å - 1.444 Å bölgesi olarak hesaplandı. Metioninyum C-C bağ uzunluklarının daha önce rapor edilen benzer komplekslerle yakın değerler olarak B3LYP'de 1.530 Å ve PBEPBE'de 1.520 Å civarında olduğu bulundu [18-19].

Karboksil grubu C = O ve C = O bağ uzunlukları sırasıyla 1.202 Å ve 1.313 Å olarak gözlenmiştir [18-19]. Bu bağ uzunlukları, B3LYP için 1.204 ve 1.342'de elde edilirken, PBEPBE için 1.204 ve 1.342'de hesaplandı.

N = O deneysel bağ uzunluklarının 1.200 Å civarında olduğu bildirilmiştir. [20-21]. B3LYP'de 1.217 Å - 1.259 Å bölgesi ve PBEPBE teorisi seviyesinde 1.213 Å -1244 Å bölgesi olarak karşılık gelen bağ uzunluklarının hesaplanan değerleri elde edildi.

Optimize edilmiş bağ uzunluklarının ve bağ açılarının teorik değerlerinin çoğunun deneysel değerlerden biraz farklı olduğu gözlemlenmektedir. Oluşan bu fark teorik hesaplamaların gaz halinde izole edilmiş moleküllerden, deneysel sonuçlarının ise katı haldeki moleküllerden yapılmasından dolayı meydana gelmektedir.

Tablo 4.6. LMP molekülünün bazı bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri.

Parametreler	Deneysel [41]	Teorik	
		B3LYP	PBEPBE
Bağ uzunlukları (Å)			
C1-O1	1.202	1.204	1.202
C1-O2	1.313	1.342	1.321
C1-C2	1.520	1.552	1.542
C2-N1	1.491	1.513	1.495
C2-C3	1.528	1.536	1.524
C3-C4	1.505	1.521	1.524
C4-S1	1.810	1.815	1.811
C5-S1	1.771	1.802	1.808
C6-O3	1.253	1.232	1.214
C6-C11	1.447	1.464	1.444
C6-C7	1.451	1.466	1.447
C7-C8	1.366	1.405	1.388
C7-N2	1.473	1.420	1.428
C8-C9	1.379	1.392	1.375
C9-C10	1.381	1.422	1.397
C9-N3	1.448	1.467	1.455
C10-C11	1.378	1.375	1.366
C11-N4	1.465	1.467	1.462
N2-O4	1.193	1.259	1.244
N2-O5	1.208	1.214	1.209
N3-O6	1.222	1.220	1.215
N3-O7	1.211	1.218	1.215
N4-O8	1.223	1.217	1.213
N4-O9	1.202	1.220	1.215
O1-C1-O2	126.1	119.6	122.1
O1-C1-C2	123.5	121.1	119.0
O2-C1-C2	110.5	119.3	118.7
N1-C2-C1	107.9	109.3	110.5
N1-C2-C3	112.8	110.6	110.9
C1-C2-C3	111.9	112.1	115.2
C4-C3-C2	113.7	111.3	111.7
C3-C4-S1	114.2	109.2	113.2
O3-C6-C11	123.8	121.4	121.6
O3-C6-C7	124.4	122.8	125.5
C11-C6-C7	111.8	115.7	112.6
C8-C7-C6	124.7	120.6	123.3
C8-C7-N2	115.3	118.9	116.5

Tablo 4.6. (Devamı) LMP molekülünün bazı bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri.

Parametreler	Deneysel [41]	Teorik	
		B3LYP	PBEPBE
C6-C7-N2	120.0	120.4	120.0
C7-C8-C9	118.9	120.4	119.4
C8-C9-C10	121.7	121.1	121.1
C8-C9-N3	119.5	119.8	119.5
C10-C9-N3	118.8	119.1	119.4
C11-C10-C9	119.0	119.7	119.1
C10-C11-C6	124.0	124.0	124.1
C10-C11-N4	115.0	119.8	117.2
C6-C11-N4	121.0	118.2	118.6
O4-N2-O5	122.3	122.5	122.4
O4-N2-C7	119.9	118.4	117.3
O5-N2-C7	117.8	121.1	120.1
O7-N3-O6	122.0	125.3	125.1
O7-N3-C9	118.8	117.5	117.3
O6-N3-C9	119.1	117.2	117.6
O9-N4-O8	121.6	124.8	125.2
O9-N4-C11	120.4	116.7	117.1
O8-N4-C11	118.1	118.3	117.5
C5-S1-C4	101.2	103.2	100.4

4.2.2. LMP molekülün titreşim parametreleri

Tablo 4.7. de verilmekte olan deneysel veriler dalga sayıları ve bazı karakteristik titreşimleri gösterirken, N–H, C–H ve O–H bağlarının titreşimlerinin gerilme modları yüksek frekans bölgesinde olmasından bahsedilmektedir. V.V. Ghazaryan ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen deneysel çalışmada N-H esneme titreşimleri 3233 cm^{-1} ve 3167 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [21].

Yapılan hesaplamalarda $3455\text{ cm}^{-1} - 3381\text{ cm}^{-1}$ (B3LYP) ve $3451\text{ cm}^{-1} - 3372\text{ cm}^{-1}$ (PBEPBE) değerlerindeki titreşim değerleri NH esneme titreşimlerini ifade etmektedir. OH esneme titreşiminin 2837 cm^{-1} 'de olduğu deneysel çalışmada belirtilmiştir. OH titreşimi sırasıyla 3270 cm^{-1} ve 3170 cm^{-1} değerleri matematiksel sonuç olarak hesaplanmıştır. LMP bileşiğinde C-C titreşimi 1608 cm^{-1} gerçekleşirken, karşılık gelen teorik sonuçlar 1602 cm^{-1} ve 1609 cm^{-1} 'dir. Sentezlenen deneysel maddedeki NH_3^+ simetrik ve asimetrik deformasyonlar, sırasıyla 1.505 cm^{-1} ve 1.582 cm^{-1} deki piklerle doğrulanan değerler $1526\text{ cm}^{-1} - 1571\text{ cm}^{-1}$ (B3LYP) ve $1520\text{ cm}^{-1} - 1570\text{ cm}^{-1}$ (PBEPBE) olarak hesaplandı. Elde edilen teorik sonuçlar 1367 cm^{-1} ve 1364 cm^{-1} deneysel çalışmadaki CH_3 simetrik deformasyonu değeri 1.350 cm^{-1} e karşılık gelmektedir. NO_2 simetrik esnemesi ve C–N esneme titreşimi sırasıyla $1339\text{ cm}^{-1} - 1336\text{ cm}^{-1}$ ile $1094\text{ cm}^{-1} - 1086\text{ cm}^{-1}$

teorik değerleri hesaplanmıştır. Kompleks için yapılan çalışmada NO₂ simetrik esnemesi için 1.316cm⁻¹, C - N esneme titreşimi için 1066 cm⁻¹ bulunmuştur. Spektrumda 533 cm⁻¹ ve 868 cm⁻¹'de gözlemlenen pikler sırasıyla NO₂'nin salınım ve deformasyonu ile ilişkilendirilmiş ve 871 cm⁻¹ - 851 cm⁻¹ ve 536 cm⁻¹ - 535 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.7. LMP için teorik ve deneysel titreşim frekansları(cm⁻¹).

İřaretlemeler	Deneysel [21] FT-IR	Raman	Teorik / B3LYP Frekans	Teorik / PBEPBE Frekans
$\nu(\text{N-H})$	3233	3229	3455	3451
$\nu(\text{N-H})$	3167	3100	3381	3372
$\nu(\text{N-H})$		2857		
$\nu(\text{O-H})$		2836	3270	3170
$\nu(\text{C-H})$	3022	2998	3112	3096
$\nu(\text{C-H})$	2969	2971	3102	3091
$\nu(\text{C-H})$	2919	2959	3010	3006
$\nu(\text{C=O})$	1717	1730	1740	1728
$\nu(\text{C=C})$	1608	1608	1612	1609
$\nu(\text{C=C})$	1587	1590	1596	1589
$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$	1571		1571	1570
$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	1530	1546	1545	1537
$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$	1511	1514	1526	1520
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1483,1464	1495	1445	1439
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1427	1485	1436	1432
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1361	1363	1367	1364
$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	1332	1333	1339	1336
$\nu(\text{C-O})$	1271	1280	1271	1270
$\nu(\text{C-OH})$	1252		1260	1254
$\tau(\text{CH}_2)$	1220		1234	1229
$\rho(\text{NH}_3^+)$	1133	1133	1141	1137
$\nu(\text{C-N})$	1081	1082	1094	1086
$\nu(\text{C-N})$	1072		1074	1073
$\rho(\text{CH}_2)$	925		980	963
$\rho(\text{CH}_2)$	908	911	958	956
$\delta(\text{NO}_2)$	831	824	891	851
$\delta(\text{CH})$	788	791	804	799
$\omega(\text{NO}_2)$	746	753	763	758
$\nu(\text{CS})$	710	732	723	715
$\rho(\text{NO}_2)$	548	550	614	602
$\rho(\text{NO}_2)$	533	536	536	535
$\rho(\text{NO}_2)$	525	528	532	529

ν : gerilme titreşimi, β : aı bükülme titreşimi, δ : düzlem dışı aı bükülme titreşimi, τ : burulma titreşimi

4.2.3. LMP molekülünün nükleer manyetik rezonans (NMR) incelemesi

Optimize edilmiş LMP için ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayması, 6-311 ++ G (d, p) baz seti ile B3LYP ve PBEPBE teori seviyelerinde GIAO tekniği kullanılarak ağır su (D_2O) çözücüsünde hesaplanmıştır. Karbon ve protonun izotropik tensörleri, doğrusal ilişki denklemi kullanılarak kimyasal kaymalara dönüştürüldü [52]. DeneySEL proton ve karbon NMR kimyasal kayma değerleri için 3,5-dietil -2,6-di (tiofen-2-il) piperidin-4-on-1-ium pikrat (3,5-DPPP) [76], L-metiyoninyum nitrat [77] ve L metiyonin [78] kompleksleri kullanılmıştır. DFT yöntemleriyle yapılan NMR hesaplamaları, Tablo 4.8.'te verilen deneySEL bulgulara eş değer sonuçlar vermektedir.

Aromatik karbonların kimyasal kaymaları 150 ppm ve 100 ppm aralığında rezonansa girmektedir [78]. 3,5-DPPP kompleksindeki pikrat kısmının aromatik protonları, 160.91ppm ve 127.27 ppm bölgesinde gözlemlenmektedir. Tablo 4.8.'ten görüleceği gibi, bu değer , LMP'nin pikrat kısmındaki karbonil grubu için B3LYP seviyesi için 162.20 ppm ve PBEPBE seviyesi için 159.43 ppm'de hesaplandı. Diğer dikkat çekici kimyasal kayma, L metiyonin [78]'de 176.96 ppm'de ve L-metiyoninyum nitratta [77] 171.77 ppm'de gözlenir, bunlar 161.72 ppm'de (B3LYP) ve 160.46 ppm'de (PBEPBE) hesaplandı ve LMP bileşiğindeki metiyonin içinde karboksilik grubuna aittir. Bu kimyasal kaymalar, O atomlarının elektronegatiflik özelliklerinden dolayı beklenen değerden (150 ppm) daha yüksektir. 147-127 ppm aralığında gözlenen ilave aromatik proton değerleri her iki teori seviyesi için 146-120 ppm aralığında elde edildi. Amino grubuna bağlı proton atomundan gelen diğer sinyaller, LMP'de L-metiyonin parçasının iki izopropil protonu, metil protonu B3LYP seviyesi için 64.01, 34.67, 32.16 ve 19.03 ppm ve PBEPBE seviyesi için 65.53, 38.49, 35.48 ve 22.20 ppm'de hesaplandı. Bu değerler, 3,5-DPPP [76], L-metiyoninyum nitrat [77], L-metiyonin [78] ve önceki çalışmamızın [79] deneySEL değerlerinin beklenen bölgesinde bulundu. DFT hesaplamasından protonların kimyasal kaymaları 11.61-2.03 ppm aralığında bulundu. Hidrojene bağlı veya yakındaki elektron çeken atom veya grubun NMR zirveleri, alt alanda görünür [22,79]. LMP'de C – H grubu pikrat kısmının iki proton kayması B3LYP seviyesi için 9.06, 8.58 ppm ve PBEPBE seviyesi için 9.03, 8.64 ppm'de hesaplandı. Pikrik asidin aromatik protonları 13.52 ve 13.30 ppm'de elde edildi [80]. Ancak bu zirveler bazı pikrat komplekslerinde 8.59-7.55 ppm aralığında gözlenmektedir [76,80-82]. Bu aşağı alan kaymaları, elektron

yoğunluğundaki artış nedeniyle kompleksteki yük transferinin bir sonucu olduğu anlaşıldı. LMP'nin L metiyonin kısmındaki C – H, C – H₂ ve C – H₃ gruplarının diğer proton kaymaları B3LYP için 3,62 ppm'de (PBEPBE için 3,88 ppm), 2,33 ppm ve 2.25 ppm B3LYP için (2,65 ppm ve 2,56 ppm PBEPBE için) ve B3LYP için 2.03 ppm (PBEPBE için 2.28 ppm) hesaplandı. Elde edilen O – H proton değeri (B3LYP için 11.30 ppm ve PBEPBE için 11.61 ppm) deneysel verilerle uyum içinde gözlemlendi [80,81]. N-H zirveleri, daha önceden rapor edilen değeri [39] ile karşılaştırıldığında 4.14 ppm'de gözlemlendi. Bununla birlikte, bu proton zirvelerinin yaklaşık 4.08 ppm veya 4.80 ppm kadar düşük manyetik alana doğru kaydırıldığı hesaplandı. Bu tutarsızlık, L-metiyonin parçasındaki NH₃ protonlarından biri ile pikrat parçasındaki karbonilin oksijen atomu arasında , molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağının yanı sıra çözünen-çözücü etkileşimi arasındaki yük transferinin sonucunda ortaya çıkmıştır . LMP'nin yapısını destekleyen ve beklenen değerlere göre hesaplanan ¹H NMR kimyasal kayma değerleri bulunmuştur [76-78].

Tablo 4.8. LMP molekülü için ¹³C and ¹H NMR kimyasal kayma değerleri (ppm).

<u>Atom</u> <u>¹H</u>	Deneysel	B3LYP	PBEPBE	<u>Atom</u> <u>¹³C</u>	Deneysel	B3LYP	PBEPBE
29-H	11.95 ^a	13.96	13.77	6-C	177.90 ^a	172.56	172.12
39-H	11.95 ^a	12.70	12.50	1-C	175.30 ^a	172.06	171.04
8-H	7.80 ^a	9.99	9.85	11-C	153.00 ^a	157.18	157.74
7-H	7.48 ^a	9.49	9.44	7-C	139.00 ^a	146.60	147.29
27-H	4.14 ^b	4.72	4.81	9-C	135.00 ^a	143.26	145.05
26-H	4.14 ^b	4.49	4.53	10-C	135.00 ^a	137.69	137.41
31-H	3.85 ^b	4.38	4.49	8-C	126.00 ^a	136.37	135.80
23-H	3.85 ^b	3.75	3.72	2-C	54.7 ^c	70.60	70.53
30-H	2.61 ^b	3.07	3.06	4-C	51.85 ^c	40.13	40.46
20-H	2.61 ^b	3.03	3.06	3-C	32.00 ^c	37.52	37.33
33-H	2.15 ^b	2.92	2.90	5-C	28.56 ^c	23.89	23.54
35-H	2.15 ^b	2.71	2.80				
34-H	2.15 ^b	2.58	2.54				
22-H	2.15 ^b	2.18	2.18				

4.2.4. LMP molekülünün doğal bağ orbital (NBO) analizi

Doğal bağ orbital (NBO) analizi, molekül içi ve moleküller arası bağlanma ve bağlar arası etkileşim, stabilizasyon enerjisi ve ikinci dereceden pertürbasyon teorisi kullanılarak moleküler sistemdeki yük transferinin tanımlanmasında önemli bir faktör olduğu bilinmektedir [70]. NBO analizi, dolu (verici) ve boş (alıcı) orbitaller arasındaki olası tüm etkileşimleri belirlemek için kullanılmaktadır. İkinci dereceden pertürbasyon yaklaşımı ile hiperkonjugatif etkileşim hakkında detaylı bir bilgi elde

edilmektedir [71]. Her bir donör (n) ve alıcı (m) için, kararlılık enerjisi aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir.

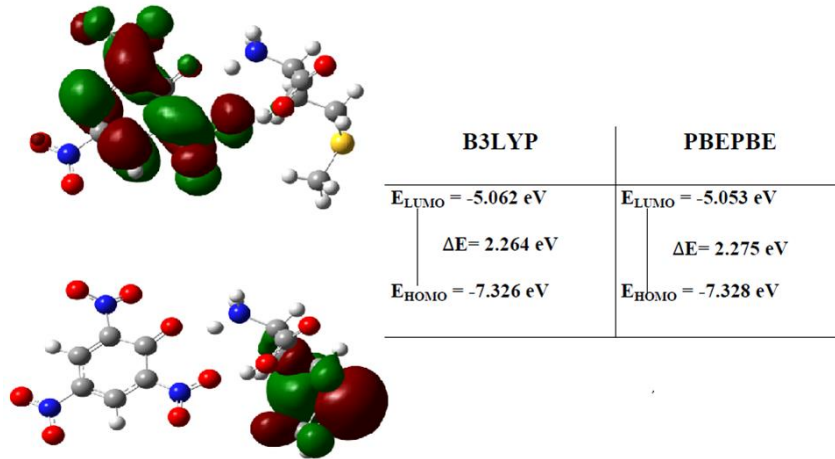
$$E^{(2)} = \Delta E_{n,m} = q_n \frac{F(n,m)^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (4.5)$$

Etkileşim enerjileri, LP(2) O2 - π^* C1-O1 ve π C9-C8 - LP(1) C7 sırasıyla 42.78 ve 35.29 kcal / mol olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde, LP(1) C7- π^* C9-C8, LP(1) C7- π^* -C6-O3 ve π^* C6-O3- π^* C11-C10'un etkileşim enerjileri sırasıyla 62.18, 84.26 ve 99.05 kcal / mol olarak elde edilmiştir. LP(3) O9 - π^* N4-O8 ve LP(3) O7 - π^* N3-O6'nın yüksek enerjili etkileşimleri 115.98 (B3LYP) ve 128.02 (PBEPBE) kcal / mol olarak bulunmuştur. Bu yüksek enerjili etkileşimler, dimer stabilizasyonu nedeniyle moleküller arası yük geçişlerine neden olmaktadır.

Tablo 4.9. LMP molekülü için NBO analizi.

Tür	Verici	Tür	Alıcı	E ⁽²⁾ (kcal/mol)	
				B3LYP	PBEPBE
				6311++G(d,p)	
π	C11-C10	π^*	C6-O3	22.34	21.32
π	C9-C8	LP(1)	C7	35.29	34.38
π	C9-C8	π^*	C11-C10	19.72	17.96
π	C9-C8	π^*	N3-O6	23.32	21.23
LP(1)	C7	π^*	C9-C8	62.18	60.41
LP(1)	C7	π^*	C6-O3	84.26	81.34
LP(2)	O6	σ^*	N3-O7	18.99	17.05
LP(3)	O4	π^*	N2-O5	15,72	14,31
LP(2)	O5	σ^*	N2-O4	20.01	19.74
LP(2)	O9	σ^*	N4-O8	16.83	16.81
LP(3)	O9	π^*	N4-O8	115.98	115.55
LP(2)	O7	σ^*	N3-O6	18.12	17.04
LP(3)	O7	π^*	N3-O6	128.02	127.14
π^*	C6-O3	π^*	C11-C10	99.05	98.00
LP(2)	O3	σ^*	N1-H27	34.96	34.80
LP(2)	O2	π^*	C1-O1	42.78	42.55
LP(2)	O1	σ^*	C2-C1	18.90	18.30
LP(2)	O1	σ^*	C1-O2	27.11	26.61
LP(2)	O7	π^*	C1-O2	52.04	51.29
LP(2)	O2	π^*	C1-O1	27.01	26.67
π	C9-C8	LP(1)	C7	42.39	41.34
π	C9-C8	π^*	C11-C10	24.80	23.40
π	C9-C8	π^*	N3-O6	23.60	22.74
LP(1)	C7	π^*	C9-C8	71.83	70.07
LP(3)	O7	π^*	N3-O6	165.70	163.06
LP(3)	O4	π^*	N2-O5	149.54	148.66
LP(3)	O8	π^*	N4-O9	154.27	153.84

4.2.5. LMP molekülünün elektronik özellikleri



Şekil 4.7. LMP' ye ait HOMO & LUMO orbitalleri.

Organik moleküler sistemler genel olarak sistemde önemli derecede moleküler içi yük transferini şekillendirdiği bilinen, genellikle elektronların bulunduğu yüksek enerjili işgal edilen moleküler orbital (HOMO), düşük enerjili boş moleküler bölgeler (LUMO) arasında küçük bir enerji boşluğu (ΔE) olarak tanımlanmaktadır. Moleküler sistemlerin kimyasal reaktivitesi, kinetik kararlılığı ve biyolojik aktivitesi ΔE terimi kullanılarak hesaplanmaktadır. LMP kompleksinin HOMO ve LUMO enerjileri sırasıyla -7.326 ve -5.062 eV olarak elde edildi ve ΔE , 2.264 eV olarak bulundu. LMP bileşiği benzer pikrat türevleri [83-87] ile karşılaştırılması durumunda, 3,5-diethyl -2,6-di(thiophen-2-yl) piperidin-4-on-1-ium pikrat [3.74 eV], 3t-pentyl-2r,6c-diphenylpiperidin-4-one pikrat [3.55 eV], L-leucininum pikrat [3.70 eV], L- Asparagininium Pikrat [3.64 eV] ve L-Prolininum Pikrat [3.18 eV] bileşiklerinde daha az bant aralığına sahiptir. Bu nedenle, LMP kolayca polarize edilir ve yük transferi, pikrat bileşiklerinden daha hızlı gerçekleşmektedir.

LMP'nin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri, kimyasal sertlik (η), elektronegatiflik (χ), kimyasal potansiyel (ϕ), ve kimyasal yumuşaklık (s), FMOs enerjisinden hesaplanmıştır. Genel olarak η , kimyasal sistemin elektronik dağılımlarının değiştirilmesine karşı direnç olarak tanımlanır ve ϕ kimyasal işlemlerde elektronik yükün yeniden düzenlenmesi ile ilgili olan, temel durumdaki bir sistemden elektron verme eğilimini karakterize etmektedir. η , χ , μ ve s parametreleri aşağıda verilen formüller kullanılarak sırasıyla 1.132, 6.194, -6.194 ve 0.8834 eV olarak hesaplandı.

kimyasal sertlik (η),

$$\eta = \frac{(IE-EA)}{2} \quad (4.6)$$

elektronegatiflik (χ),

$$\chi = \frac{(IE+EA)}{2} \quad (4.7)$$

kimyasal potansiyel (φ),

$$\varphi = -\frac{(IE+EA)}{2} \quad (4.8)$$

kimyasal yumuşaklık (s),

$$s = \frac{1}{\eta} \quad (4.9)$$

4.2.6. LMP molekülünün doğrusal olmayan optik özellikleri

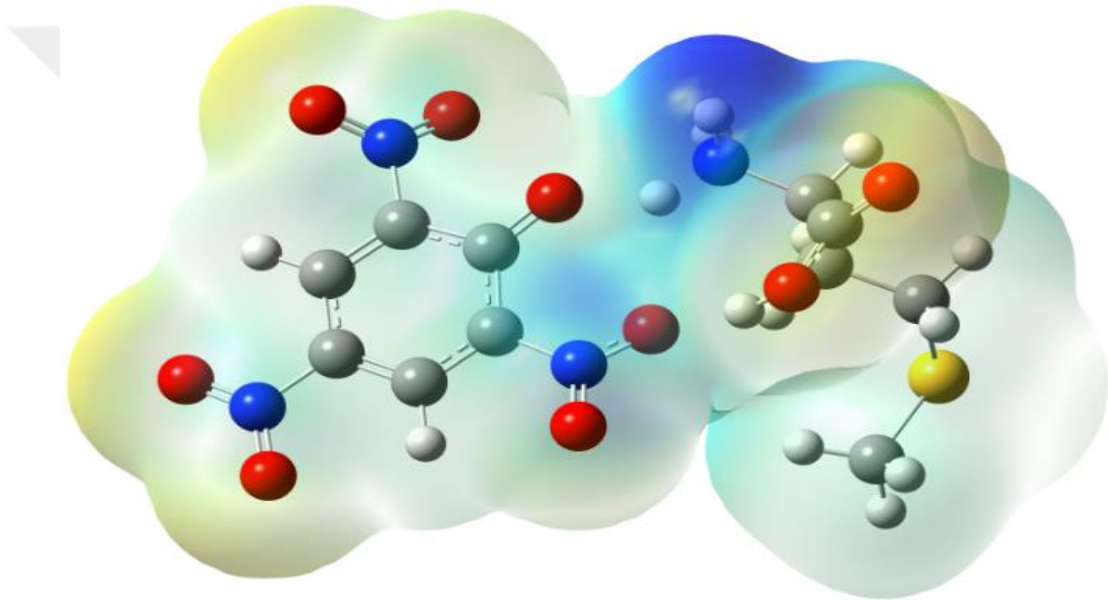
Doğrusal Olmayan optik malzemelerin (NLO) optik iletişim, optik hesaplama ve dinamik görüntü işleme uygulamalarındaki gelecekteki potansiyel uygulamalarına yol açabileceğini kabul eden çalışmalar bulunmaktadır [67-68]. Daha aktif NLO özellikleri için gerekli şartlardan birinin, moleküler polarize edilebilirlik ve hiperpolarize edilebilirliğin daha yüksek enerji değerleri olduğu iyi bilinmektedir. Elektron verici ve alıcı grupların değişimi, p-konjuge sistemlerin NLO özelliklerine önemli bir katkıda bulunan faktördür. LMP molekülü, metinyonin ve picrat halkasına ikame edilmiş karboksil ve amino grupları bulunmaktadır. Ek olarak, LMP molekülü, bu fonksiyonel gruplar arasında önemli bir p-konjuge köprüsüne sahiptir. Bu nedenle, LMP için dipol moment (μ), polarize edilebilirlik (α) ve birinci dereceden yüksek statik kutuplanabilirlik (β) B3LYP, PBEPBE / 6-311 ++ G (d, p) kullanılarak hesaplanmıştır. LMP için μ , $\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$ sırasıyla (B3LYP) 7.6037 Debye, 36.1×10^{-24} esu ve 18.5×10^{-24} esu olarak bulunmuştur. Son olarak, LMP için β parametresinin 75×10^{-30} esu olduğu elde edilmiştir ve bu değer, standart NLO materyali üre (0.13×10^{-30} esu) değerinden yaklaşık 580 kat daha büyüktür. Elde edilen parametreler ayrıca başka bir NLO malzemesi pNA (15.5×10^{-30} esu) ile karşılaştırılmıştır [53].

Tablo 4.10. LMP molekülü için hesaplanan doğrusal olmayan optik parametreler.

Özellik	B3LYP	PBEPBE
μ	7.6090	7.8903
μ	6.20 ^a	6.20 ^a
$\langle\alpha\rangle$	37.6	37.8
$\Delta\alpha$	18.5	18.2
$\langle\alpha\rangle$	22 ^b	22 ^b
$\langle\beta\rangle$	127	128
$\langle\beta\rangle$	15.5 ^c	15.5 ^c

Toplam statik dipol moment (μ , Debye mertebesindedir), ortalama polarize edilebilirliği ($\langle\alpha\rangle$, 10^{-24} esu mertebesindedir), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$, 10^{-24} esu mertebesindedir), birinci dereceden yüksek statik kutuplanabilirlik (β , 10^{-30} esu mertebesindedir).

4.2.7. LMP molekülün meoleküler yüzeyleri (MEP)



Şekil 4.8. LMP Molekülü için moleküler elektrostatik potansiyel yüzey.

Elektrostatik potansiyelin izo-elektron yoğunluk yüzeyine haritalanması yöntemi olan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyi, bir molekülün elektrostatik potansiyel (elektron + çekirdekler) dağılımını, moleküler şeklini, boyutunu ve dipol momentlerini aynı anda görüntülemekte ve polariteyi anlamak için gerekli bilgileri vermektedir [56].

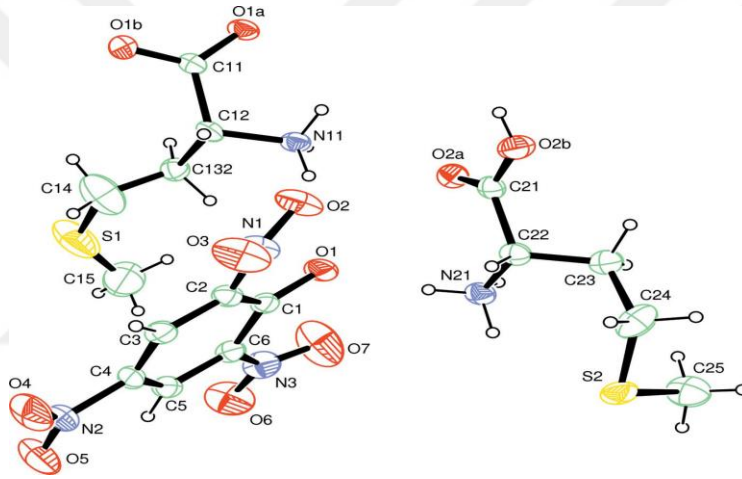
Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), hidrojen bağı ve moleküler davranışların yapı aktivitesini açıklamak için yararlı bir yöntem olarak belirlenmiştir. MEP yüzeyinin renk şeması sırasıyla kırmızı (elektron açısından zengin veya kısmen negatif yük), mavi (elektron eksikliği olan veya kısmen pozitif yük), açık mavi (biraz elektron eksikliği olan bölge), sarı (elektron açısından biraz zengin bölge)

şeklindedir. Düşük potansiyelli kırmızı alanlar bol miktarda elektron ile karakterize edilirken, yüksek potansiyele sahip mavi alanlar, göreceli bir elektron yokluğu ile karakterize edilir. LMP kristali içim elektrofilik ve nükleofilik saldırı için reaktif bölgeleri belirlemek için, B3LYP / 6- 311 ++ G (d) seviyesinde hesaplanan MEP'in grafiği Şekil 4.8.'de verilmiştir.

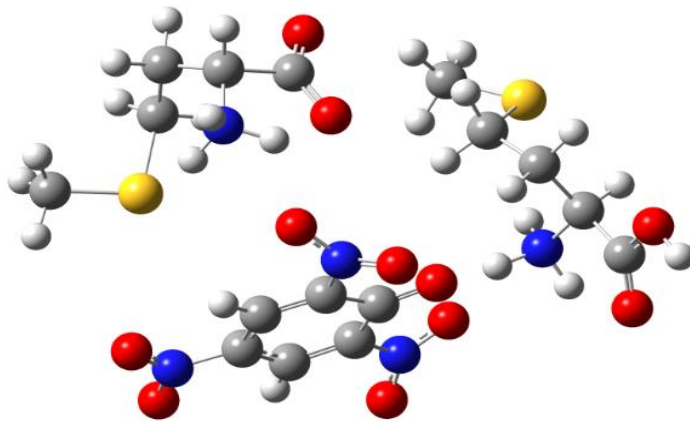
Şekil 4.8.' den, en negatif bölge hidroksil O atomunun yanı sıra N atomları ve Cl atomu üzerinde bulunurken, en pozitif bölgeler hidroksil H atomu ve metil H atomları üzerinde yer almaktadır.

4.3. L-MMP Molekülü

4.3.1. L-MMP molekülünün yapısal parametreleri



(a)



(b)

Şekil 4.9. (a) L-MMP kompleksinin kristal yapısı (b) teorik gösterimi.

Pikrat anyonu, hidrojen bağlarının oluşturulmasında önemli bir rol oynar. Pikrat anyonunda, protonun çıkarılması, diğer birçok Pikrat kompleksinde olduğu gibi C-O bağının kısılmasına ve bitişik C-C bağ mesafelerinin uzamasına yol açar [55]. L-MMP kristali içinde metinyonin için C-O bağ uzunlukları 1263-1236 aralığında, Pikrat anyonunda C-O bağ uzunlukları ise 1276-1218 aralığında verilmiştir [22]. Pikrat içinde C-O bağ uzunlukları (O44-C43, O45-C43) sırasıyla 1215-1279 (B3LYP) ve 1277-1217 (PBEPBE) olarak elde edilmiştir. O56-C28 ve O57-C28 bağ uzunlukları teorik olarak hesaplandığında 1232, 1265 (B3LYP) ile 1235, 1264 (PBEPBE) değerleri elde edilmiştir. L-MMP kompleksinde O57-C28-C23, O56-C28-C23 ve O56-C28-O57 bağ açıları sırasıyla 114,6, 120,1 ve 125,3 olarak verilirken, bu değerlere karşılık gelen teorik açılar ise 114,0, 120,4, 125,6 ve 114,3, 120,2, 125,4 olarak elde edilmiştir. O45-C43-C38, O44-C43-C38 ve O44-C43-O45 bağ açıları ise 112,6, 121,3, 126,1 olarak gözlemlenmiştir. Bu bağ uzunlukları B3LYP için 112,1, 121,6, 126,3 ve PBEPBE için 112,4 121,6 ve 126,2 olarak bulunmuştur.

Tablo 4.11. LMMP molekülünün bazı bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri (Å, °).

Parametreler	Deneyssel [22]	Teorik	
		B3LYP	HSEH1PBE
Bağ uzunlukları(Å)			
O56-C28	1,236	1,232	1,235
O57-C28	1,263	1,265	1,264
O44-C43	1,218	1,215	1,217
O45-C43	1,276	1,279	1,277
Bağ açıları (°)			
O56-C28-O57	125,3	125,6	125,4
O56-C28-C23	120,1	120,4	120,2
O57-C28-C23	114,6	114,0	114,3
O44-C43-O45	126,1	126,3	126,2
O44-C43-C38	121,3	121,6	121,6
O45-C43-C38	112,6	112,1	112,4

4.3.2. L-MMP molekülünün titreşim parametreleri

Amino asit tuzlarının genel yapısına sahip olan L-MMP kristali karboksilik ve amino grubu katyonundan oluşmaktadır. DL-MMP için 3436 cm^{-1} 'de kıvılcıtesi spektrumlarda gözlemlenen bantlar, su emiliminden dolayı O-H gerilmesine bağlanmıştır. [89] DL-MMP için 3313-2552 cm^{-1} aralığında gözlenen piklerden NH_3^+ gerilmeleri sırasıyla 3145, 3089 ve 3036 cm^{-1} 'de, CH_3 gerilmesi ise 2988 ve 2976 cm^{-1} 'de dirNH_3^+ asimetrik germe titreşimleri 3145 ve 3089 cm^{-1} 'de

gözlemlenmiştir. NH_3^+ asimetric deformasyon titreşimi ise 1633 cm^{-1} de verilmiştir [88].

Teorik olarak hesaplanan ve tablo x de verilen NH_3^+ asimetric gerilmeleri 3254 cm^{-1} , 3157 cm^{-1} (B3LYP) ve 3249 cm^{-1} , 3098 cm^{-1} (PBEPBE) olarak bulunmuştur. L-MMP molekülü için bu titreşimler M.BRidget Mary ve ark. tarafından sırasıyla 3145 cm^{-1} ve 3089 cm^{-1} olduğu rapor edilmiştir [88]. NH_3^+ simetric gerilmesi ile simetric bükülme gerilmesi sırasıyla 3036 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} de gözlemlenmiş ve kurumsal yöntemler ile 3040 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} civarında hesaplanmıştır. C-H ve CH_3 gruplarının esneme titreşimleri $3000 \text{ cm}^{-1} - 2885 \text{ cm}^{-1}$ (FT-IR), $3010 \text{ cm}^{-1} - 2890 \text{ cm}^{-1}$ (B3LYP) $3005 \text{ cm}^{-1} - 2880 \text{ cm}^{-1}$ (PBEPBE) aralığında bulunmuştur. Hem NH_3^+ hem de CH_3 grupları aynı moleküler simetriye sahiptir. Her iki de serbest durumlarından çok daha düşük simetriye sahip yerleri işgal etmiştir. İki grupta da dejenereliğin ortadan kalkması, her iki grubun kristal içindeki çevresi ile simetriye bağlı etkileşiminin güçlü olduğunu göstermektedir.

$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ grubunda her iki CH_2 grubu da deformasyon titreşimi yapmaktadır. Bir CH_2 grubunun deformasyonu, C-C bağı nedeniyle bir sonraki CH_2 grubunun karbonuna neredeyse hiç kuvvet uygulamaz. Bu nedenle, bağlantı çok zayıftır. CH_2 grubunun esneme titreşimleri genellikle $2960 - 2840 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde meydana gelir [90]. CH_2 asimetric esneme titreşimi 2952 cm^{-1} 'de verilmiş, B3LYP yöntemi ile 2970 cm^{-1} bulunmuştur.

DL-MMP de 3000 cm^{-1} de gözlemlenmiş olan O-H germe titreşimi literatürde beklenen serbest iyon değeri olan 3500 cm^{-1} 'den 500 cm^{-1} 'lik bir fark oluşmaktadır. Bu fark karboksil grubunun hidrojen atomu ile yakındaki karboksil grubunun oksijen atomu arasındaki hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanmaktadır.

O- H deformasyon titreşimi 1370 cm^{-1} civarında belirlenmiş ve teorik değeri yaklaşık olarak 1360 cm^{-1} elde edilmiştir. C- O (H) esneme bandı ise 1136 cm^{-1} civarında görülmüştür. Bu, beklenen ($1315 - 1280 \text{ cm}^{-1}$) aralıktan 100 cm^{-1} aşağı kaydırılmıştır, bu da hidrojen bağının C- O titreşimini etkilediğini gösterir. Karboksil grubundaki C=O titreşimleri 1753 cm^{-1} , 1740 cm^{-1} olarak belirlenmiş ve teorik olarak karşılık gelen değerler $1745 - 1740 \text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. Karboksilik (COO^-) asimetric germe titreşimi 1570 cm^{-1} , simetric germe titreşimi ise 1365 cm^{-1} civarında elde edilmiş olup, 1570 cm^{-1} , 1362 cm^{-1} hesaplanmıştır.

Trinitrofenolat olan pikrat fenol, nitro grubu ve fenoksi grubunun karakteristik bantlarına sahiptir. 3550–3200 ve 3100–3000 cm^{-1} bölgesindeki absorpsiyon bantları, fenolün O- H ve C - H gerilme titreşim modlarından kaynaklanmaktadır [88]. O - H gerilmesi 3436 cm^{-1} 'da oluşur ve bu da pikrat iyonunun varlığını gösterir [89]. Bu titreşim değeri sırasıyla 3450 cm^{-1} (B3LYP) ve 3446 cm^{-1} (PBEPBE) hesaplamalar sonucu elde edildi. Beklenen bölgede gözlenen 3089 cm^{-1} 'deki titreşim değeri C- H gerilmesini göstermiştir. Bir diğer önemli titreşim modu ise 1595, 1499 ve 1470 cm^{-1} 'de oluşması beklenen ve DI-MMP kristali için gözlenen C- C halka gerilmesidir. NO₂ asimetrik gerilmesi 1543 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. C-O titreşimi 1268 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Bu titreşim pikleri tablo 4.12. incelendiğinde teorik hesaplamalar sonucun elde edilen verilerin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Katyonun titreşim modları, pikrat anyonunun varlığından etkilenmez ve bunun tersi de geçerlidir. Polar olmayan metiyonin ile inorganik asitlerin kristallerinde anyonun simetrisi azalır. Oysa amino asit pikratlar çok sayıda hidrojen bağı bulunmasına rağmen katyon ve anyon arasında herhangi bir etkileşim yoktur. Çünkü pikratın hacimli bir anyon olması bu etkileşimleri zayıflatır.

Tablo 4.12. LMMP için teorik ve deneysel titreşim frekansları(cm^{-1}).

O-H _s	3436	3450	3446
(NH ₃) ⁺ _{as}	3145	3254	3249
NH ₃ ⁺ _{as}	3089	3107	3098
(NH ₃) ⁺ _s	3036	3043	3042
CH _{3as}	2988	3014	3005
CH _{3as}	2976	3011	2999
CH _{2as}	2952	3006	2989
C = O _s	1753	1743	1745
C = O _s	1740	1739	1742
(NH ₃) ⁺ _{as}	1657	1656	1654
(NH ₃) ⁺ _{as}	1629	1636	1632
ν C- C _s	1610	1620	1614
COO ⁻ _{as}	1569	1562	1562
NO _{2as}	1543	1539	1548
(NH ₃) ⁺ _s	1509	1513	1512
C O (H)	1370	1362	1360
C-H _s	1160	1176	1170
C-O(H) _s	1136	1141	1142
C-N _s	1082	1094	1088
C-C _s	932,795,771	979,790,773	965,792,772

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

4.3.3. L-LMP molekülünün nükleer manyetik rezonans (NMR) incelemesi

NMR spektrumlarının hesaplanması üzerine kuantum kimyasal metotlar kullanılarak birçok çalışma yapılmaktadır. [91,92]. Bu çalışmalar, NMR kimyasal kayma değerleri için bir faktör olan moleküler geometrik optimizasyonu göstermektedirler. Ayrıca NMR Spektroskopisinin büyük biyomoleküllerin yapısını aydınlatmak için önemli bir method olduğu kanıtlanmıştır. Bu durumlar göz önüne alınarak, L-MMP molekülü için ^1H ve ^{13}C teorik ve deneysel kimyasal kaymalar Tablo 4.13.'de sunulmaktadır. Kimyasal kayma değerinde değişiklik, gözlemlenen karbon atomu elektronegatif grubun etkisinde kalmaktadır. Bu sebeple, 173.25 ppm'de gözlenen C43 atomunun kimyasal kayması, B3LYP ve PBEPBE seviyeleri için sırasıyla 181.0 ve 180.9 ppm olarak hesaplanmıştır. Aromatik karbonlar, 100–200 ppm aralığında kimyasal kayma değerlerine sahip sinyaller vermektedir [93-94]. C9 aromatik karbonunun kimyasal kayması 171 ppm, diğer aromatik karbonlardan daha yüksek olarak hesaplanmıştır. Bu fark, elektronegatif O atomunun piki aşağı alan bölgesine kaydırmasından kaynaklanmaktadır. C17 ve C34 karbonlarının kimyasal kayma değerlerindeki artış, S atomlarının elektronegatiflik özelliği nedeniyle gerçekleşmektedir.

Proton zirveleri B3LYP için 15.2 ppm –2.4 ppm ve PBEPBE seviyeleri için 15.0 ppm –2.4 ppm aralığında hesaplanmıştır. H42 protonun kimyasal kayma değeri, B3LYP ve PBEPBE seviyeleri için sırasıyla 15.2 ve 15.0 ppm değerlerinde bulunmuştur. Bu değerler Tablo 4.13.'den görüleceği üzere deneysel olarak verilen değerden (11.95) O atomları elektronegatif özelliği olmasından dolayı yüksek sonuç elde edilmiştir. C-H ve C-H₂ gruplarının protonları 3.85 -4.14 ppm ve 2.61 ve 3.92 ppm aralığında verilmiştir [20]. Karşılık gelen teorik değerler, (B3LYP – PBEPBE) 4.1-4.7 ppm ve 2.6- 4.3 ppm olarak elde edildi. Tablo 4.13'den, deneysel ve teorik NMR kimyasal kaydırma hesaplamaları arasında genel bir ilişki varlığı saptanmıştır. Dolayısıyla teorik değerler, L-MMP kristali için deneysel değerlerin yerini alabilmektedir.

Tablo 4.13. LMMP için hesaplanan ^{13}C ve ^1H NMR kimyasal kaymaları (ppm).

ATOM	Deneysel	B3L YP	PBEPBE	ATOM	Deneysel	B3LYP	PBEPBE
^1H				^{13}C			
42-H	11.95 ^[2]	15.2	15.0	43-C	173.25 ^[1]	181.0	180.9
25-H	11.95 ^[2]	12.6	12.5	28-C	170.52 ^[1]	172.8	172.8
6-H	7.80 ^[2]	9.8	9.8	9-C	177.90 ^[2]	171.1	171.0
8-H	7.48 ^[2]	9.8	9.8	7-C	139.0 ^[2]	154.5	154.5
27-H	6.26 ^[1]	9.0	9.1	5-C	153.0 ^[2]	150.5	150.5
46-H	6.26 ^[1]	6.9	6.8	2-C	135.0 ^[2]	138.9	138.9
40-H	4.14 ^[2]	6.5	6.4	3-C	126.0 ^[2]	138.6	138.5
41-H	4.14 ^[2]	5.5	5.5	4-C	135.0 ^[2]	137.8	137.9
39-H	3.85 ^[2]	4.7	4.7	23-C	53.08 ^[1]	66.5	66.6
31-H	2.15 ^[2]	4.7	4.6	38-C	53.08 ^[1]	59.3	59.3
47-H	2.61 ^[2]	4.3	4.3	17-C	13.90 ^[1]	42	42.1
26-H	4.14 ^[2]	4.1	4.1	34-C	13.90 ^[1]	41.3	41.4
58-H	4.14 ^[2]	4.1	4.1	35-C	28.71 ^[1]	32.3	32.2
48-H	2.61 ^[2]	3.8	3.7	20-C	29.35 ^[1]	30.4	30.4
36-H	3.85 ^[2]	3.5	3.4	29-C	28.71 ^[1]	25.1	25.0
19-H	3.92-3.89 ^[1]	3.4	3.4	12-C	13.90 ^[1]	22.2	22.1
21-H	3.92-3.89 ^[1]	3.1	3.1	15-H	2.03 ^[1]	2.8	2.7
13-H	3.92-3.89 ^[1]	3.0	3.0	32-H	2.15 ^[2]	2.7	2.6
18-H	3.85 ^[2]	2.9	2.9	22-H	2.03 ^[1]	2.6	2.5
37-H	3.85 ^[2]	2.9	2.8	14-H	2.03 ^[1]	2.5	2.4

4.3.4. L-LMP molekülünün doğal bağ orbitali (NBO) analizi

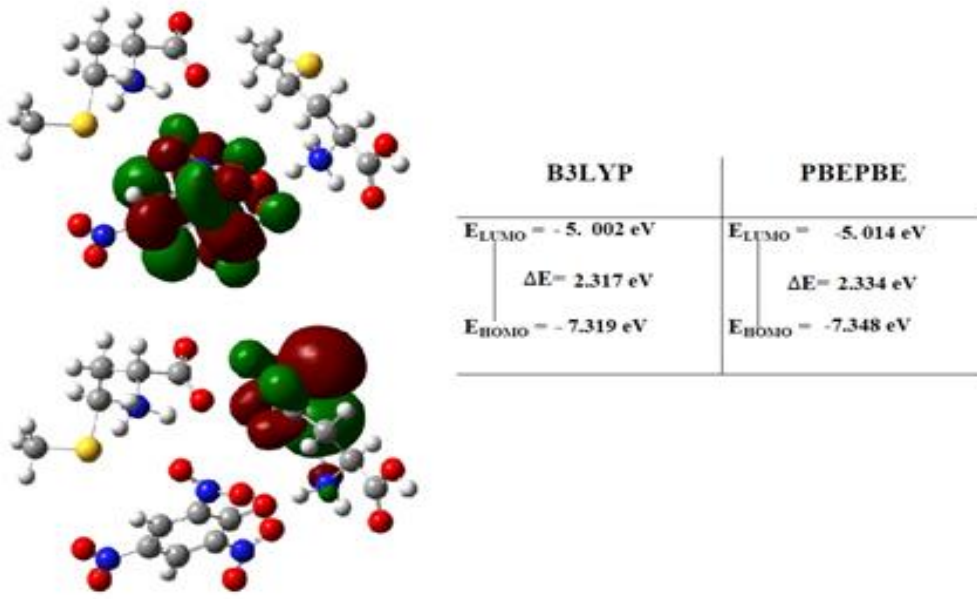
NBO yönteminin önemi, molekül içi ve moleküller arası bağlanma ile bağlar arasındaki etkileşimler hakkında bilgi vermesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca moleküler sistemdeki yük transferi ve konjugatif etkileşimlerle birlikte hem dolu hem de sanal yörünge boşluklarındaki etkileşimleri araştırmak için uygun bir methoddur. [55] L-MMP içindeki içindeki elektron yoğunluğunun intramoleküler, hibridizasyon ve delokalizasyonunu aydınlatmak için 6-311++G(d,p) baz seti ile B3LYP VE PBEPBE seviyeleri kullanılarak NBO analizi yapılmıştır. LP1 (C2) $\rightarrow$ π^* (N1-O50), LP2 (O19) $\rightarrow$ π^* (C9-O59) - π^* (C3-C5) ve $\rightarrow$ π^* (C9-O59) - π^* (C4-C7) konjugatif etkileşimi enerjileri sırasıyla 542.32, 246.73, 190.55 (B3LYP) ve 541.98, 246.54, 190.45 (PBEPBE) kcal / mol olarak hesaplanmıştır. Kristal içerisindeki orbitaller arasındaki etkileşimin yoğun olmasının sebebi teorik olarak bulunan yüksek enerjili etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. LP(3) O54 - π^* N10-O55, LP(3)O53 - π^* N11-O52, LP(3)O51 - π^* N1-O50 etkileşim enerjileri sırasıyla 130.51, 138.28, 151.67 ve 130.62, 138.33, 151.59 kcal / mol olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde LP(1)C2 - π^* C4-C7, LP(1)C2 - π^* C3-C5 etkileşim

enerjileri 73.71,80.83 ve 73.70, 80.66 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu yüksek enerjili geçişler, kompleks içerisindeki yük geçişleri ifade etmektedir.

Tablo 4.14. LMMP molekülü için NBO analizi.

Tip	Bağ	Tip	Antibağ	E ⁽²⁾ (kcal/mol)	
				B3LYP	HSEH1PBE
				6311++G(d,p)	
π	C1-C2	π^*	C3-C4	18,23	17,11
π	C1-C2	π^*	C5-C6	21,04	19,84
π	C3-C4	π^*	C1-C2	19,24	18,27
π	N32-O33	LP(3)	O34	11,65	12,03
LP(1)	N18	π^*	C15-N17	25,28	26,17
LP(1)	N18	π^*	C20-O21	54,89	63,80
LP(2)	O21	σ^*	N18-C20	25,32	27,13
LP(2)	O21	σ^*	C20-C22	18,79	18,36
π^*	C15-N17	π^*	C3-C4	69,15	68,79
π^*	C22-C23	π^*	C24-C27	158,67	160,05
π^*	C25-C29	π^*	C24-C27	120,96	113,01
σ^*	C29-N32	π^*	N32-O33	68,27	66,37
π^*	N32-O33	σ^*	C27-H31	57,41	63,32
π^*	N32-O33	σ^*	N32-O33	156,26	163,59
π^*	N32-O33	σ^*	N32-O34	102,31	109,53
π	C3-C4	π^*	C5-C6	18,13	17,04
π	C3-C4	π^*	C15-N17	20,44	20,01
π	C5-C6	π^*	C1-C2	17,41	16,34
π	C5-C6	π^*	C3-C4	22,25	20,79
π	C22-C23	π^*	C20-O21	14,31	19,29
π	C22-C23	π^*	C24-C27	17,11	16,12
π	C22-C23	π^*	C25-C29	22,43	23,04
π	C24-C27	π^*	C22-C23	21,74	20,26
π	C24-C27	π^*	C25-C29	21,68	16,26
π	C25-C29	π^*	C22-C23	18,14	18,03
π	C25-C29	π^*	C24-C27	18,73	38,73

4.3.5. L-MMP molekülün elektronik özellikleri



Şekil 4.10. LMMP' ye ait HOMO & LUMO orbitalleri.

HOMO ve LUMO, kuantum kimyasal hesaplamaları ile elektronik çalışmalarda çok önemli parametrelerdir. HOMO enerjisi, bir elektron verme yeteneğini, LUMO enerjisi, bir elektron elde etme yeteneğini ve HOMO ile LUMO arasındaki boşluk, molekülün kimyasal kararlılığını karakterize eder [47].

L-MMP için, HOMO ve LUMO enerjileri -7.319 ve -5.002 eV (B3LYP) , -7.348 ve -5.014 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı sırasıyla 2.317 ve 2.334 değerlerini vermiştir. Bu değer L-MMP molekülünün kutuplu hale gelebileceğini göstermektedir.

4.3.6. L-MMP molekülünün doğrusal olmayan optik analizi (NLO)

Polarize ve hiperpolarize olabilirlik, uygulanan bir elektrik alanındaki bir sistemin tepkisini ifade etmektedir. Elektrik polarizasyonu, atomik ve moleküler sistemlerin temel bir özelliğidir. NLO malzemeleri, optik iletişim, optik hesaplama, optik anahtarlama ve dinamik görüntü işleme gibi optoelektronik alanındaki gelecekteki potansiyel uygulamaları açısından son yıllarda cazip hale gelmektedir. Yüksek moleküler hiperpolarize edilebilirlikleri nedeniyle organik malzemeler bir dizi önemli NLO özelliği sergilemektedirler. NLO malzemeleri, çok katmanlı yarı iletken yapılar, moleküler tabanlı makroskopik düzenekler ve geleneksel inorganik katılar

olarak kategorize edilmektedir. NLO aktivitesi için çeşitli inorganik, organik ve organometalik moleküler sistemler incelenmiştir [48].

Tablo 4.15. LMMP molekülü için hesaplanan doğrusal olmayan optik parametreler.

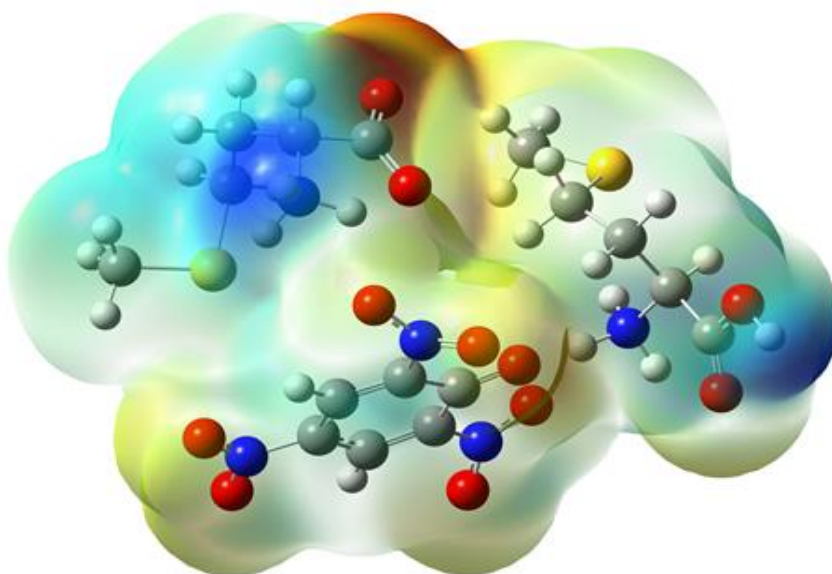
Özellik	B3LYP	PBEPBE
μ	6.07	6.05
μ	6.20 ^a	6.20 ^a
$\langle\alpha\rangle$	49.5	49.8
$\Delta\alpha$	70	70.4
$\langle\alpha\rangle$	22 ^b	22 ^b
$\langle\beta\rangle$	72.8	73.1
$\langle\beta\rangle$	15.5 ^c	15.5 ^c

Toplam statik dipol moment (μ , Debye mertebesindedir), ortalama polarize edilebilirliği ($\langle\alpha\rangle$, 10^{-24} esu mertebesindedir), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$, 10^{-24} esu mertebesindedir), birinci dereceden yüksek statik kutuplanabilirlik (β , 10^{-30} esu mertebesindedir).

Moleküler yapılar ve doğrusal olmayan optik özellikler (NLO) arasındaki ilişkileri araştırmak için, L-MMP 'nin toplam statik dipol momenti (μ), ortalama polarize edilebilirliği (α), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) ve birinci dereceden yüksek statik kutuplanabilirlik (β) DFT / B3LYP ve DFT / HSEH1PBE yöntemlerinde 6-311 ++ G (d, p) baz setinde hesaplanmıştır ve tablo 4.15.'de sunulmuştur.

4.3.7. L-MMP molekülün moleküler yüzeyleri (MEP)

Kompleks için hesaplanan MEP Şekil 4.11.'de sunulmaktadır.



Şekil 4.11. LMMP molekülü için moleküler elektrostatik potansiyel yüzey.

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), biyo-moleküller ve ilaçlar dahil olmak üzere moleküllerin hidrojen bağı, reaktivitesini ve yapı aktivite ilişkisini açıklamaktadır [95]. MEP 'in önemi, moleküllerin üç boyutlu yük dağılımı ve yük ile ilişkili diyagram özellikleri ile ilgili bilgiler vermektedir. Elektrostatik potansiyel yüzeyle eşleşen bir elektron yoğunluk eş yüzeyi, moleküllerin boyutunu, şeklini, yük yoğunluğunu ve kimyasal reaktivite bölgesini göstermektedir. L-MMP kompleksinde negatif yük yoğunluğu metinyonin üzerindeki O atomları üzerinde, pozitif potansiyel ise elektronegatif O ve N atomları merkezinde bulunduğu metinyoninyum iyonu üzerinde görülmektedir. Şekil 4.11.'de pikrat molekülünün kısmen negatif potansiyele sahip olduğu açıkça görülmektedir. Metinyonin ve metinyoninyum ligandlarında H atomlarının ise kısmen pozitif potansiyele sahip oldukları gözlemlenmektedir.



5. SONUÇ

Bu tez çalışması süresince gerçekleştirilen teorik çalışmalar metiyoninyum içeren bazı moleküllerin (L-LMLMHM, LMP, L-LMMP) geometrik parametreleri, spektrum özellikleri (NMR, IR) incelenmiştir. Deneysel IR ve NMR spektroskopisi özellikleri ile birkaç hibrit DFT yöntemi kullanarak teorik olarak karşılaştırma yapılmıştır. Bu bazı elektronik özellikleri kurumsal olarak incelenip literatürde yer alan moleküller deneysel verileri ile kıyaslanmıştır.

Metioninyum türevlerinin kuramsal HOMO LUMO Gap değerleri, molekül içindeki yük transferleri açısından önemli bir fiziksel nicelik olduğu için incelenmiştir. Çalışılan moleküllerde bu bant aralıkları B3LYP ve PBEPBE yöntemleriyle sırasıyla LMLMHM için 1.777eV ve 1.841eV LMP için 2.264eV ve 2.275eV LMMP için 2.317 eV ve 2.334eV hesaplanmıştır. Bu HOMO LUMO Gap değerleri incelediğimiz metioninyum türevlerindeki değerlerin yaklaşık olarak 2 eV civarı olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen bu değere göre moleküllerin yük transfer kompleksleri olduğunu göstermiştir.

Metioninyum kompleksleri için bağ, anti bağ ve eşlenmemiş elektron orbitalleri arasında gerçekleşen elektronik özellikler DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu yüksek enerjili etkileşimler kompleks içerisinde gerçekleşen yük aktarımı geçişlerinin bir göstergesidir. Bu bağlamda yük hareketliliği en yüksek olan kompleks LMP, en düşük olan ise LMLMHM kompleksidir.

Birinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik değeri, bileşiklerin NLO özelliklerinin açıklamada önemli bir fiziksel etkidir. Bu sebeple birinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik değerleri PBEPBE metoduyla, metionim türevlerinden LMLMHM molekülü için $8.66 \cdot 10^{-27}$ eV, L-MMP molekülü için 73.1 eV ve LMP molekülü için 128 eV bulunmuştur.

Elde edilen verilerin ışığında metionim içeren bileşiklerin ileride teknoloji, tıp, ilaç, nanoteknoloji, mikrobiyoloji, optik vb. bilimsel alanlarda kullanılmak üzere etkin NLO malzemeleri olduğu sonucuna varılmıştır.



6. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında bazı metinyoninyum türevlerinin moleküler geometrik yapıları spektroskopik özellikleri yanında elektronik ve doğrusal olmayan optik özellikleri ile etkileri araştırılabileceği ön görülmüştür. Genellikle mentinyonuyum türevleri kristal yapıda olduklarında farklı çözeltilerde gösterebileceği kimyasal ve fiziksel farklılıklar yanında uyarılmış durumda ki davranışları da incelenebilir. Yaptığımız kuramsal çalışmalar ışığında mentinyoninyum türevlerinin molekül içi ve moleküler arasında yük akışında aktif oldukları gözlenmiştir. Literatürde yer verilen diğer mentinyoninyum türevleride incelendiğinde genellikle elektronik olarak aktif kompleks olduğu gözlenmiştir. birinci dereeden yüksek kutuplanabilirlik değerlerine bakıldığında mentinyoninyum komplekslerinin doğrusal olmayan optik özellikleri açısından çok aktif olduğu bulunmuştur. Dolayısıyla mentinyoninyum türevlerinin gelecekte doğrusal olmayan optik, medikal ve sanayi malzemelerinin tasarımında faydalı bir bileşik olduğu görülmüştür.



KAYNAKLAR

- [1] M. Prakash, D. Geetha, ve M. Lydia Caroline, “Crystal growth, structural, optical, spectral and thermal studies of tris(l-phenylalanine)l-phenylalaninium nitrate: A new organic nonlinear optical material”, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, c. 81, sayı 1, ss. 48–52, Eki. 2011.
- [2] S. Adhikari ve T. Kar, “Experimental and theoretical studies on physicochemical properties of l-leucine nitrate—a probable nonlinear optical material”, *J. Cryst. Growth*, c. 356, sayı 1, ss. 4–9, Eki. 2012.
- [3] R. Ramesh Babu, N. Vijayan, R. Gopalakrishnan, ve P. Ramasamy, “Growth and characterization of L-lysine monohydrochloride dihydrate (L-LMHCl) single crystal”, *Cryst. Res. Technol.*, c. 41, sayı 4, ss. 405–410, Nis. 2006.
- [4] T. Pal, T. Kar, G. Bocelli, ve L. Rigi, “Synthesis, Growth, and Characterization of <scp>l</scp> -Arginine Acetate Crystal: A Potential NLO Material”, *Cryst. Growth Des.*, c. 3, sayı 1, ss. 13–16, Oca. 2003.
- [5] D. S. Chemla ve J. Zyss, *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals*, c. 1. Academic Press, 1987.
- [6] P. N. Prasad ve D. J. Williams, *INTRODUCTION TO NONLINEAR OPTICAL EFFECTS IN MOLECULES AND POLYMERS*. A Wiley-Interscience Publication, 1991.
- [7] C. C. Frazier, E. A. Chauchard, C. H. Lee, ve M. P. Cockerham, “Second-harmonic generation in aromatic organic compounds”, *J. Opt. Soc. Am. B*, c. 4, sayı 11, s. 1899, Kas. 1987.
- [8] M. L. Caroline, M. Prakash, D. Geetha, ve S. Vasudevan, “Growth, structural, vibrational, optical, laser and dielectric aspects of l-alanine alaninium nitrate single crystal”, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, c. 79, sayı 5, ss. 1936–1940, Eyl. 2011.
- [9] S. Natarajan, S. A. M. Britto, ve E. Ramachandran, “Growth, Thermal, Spectroscopic, and Optical Studies of <scp>l</scp> -Alaninium Maleate, a New Organic Nonlinear Optical Material”, *Cryst. Growth Des.*, c. 6, sayı 1, ss. 137–140, Oca. 2006.
- [10] K. Rajagopal, R. V. Krishnakumar, A. Mostad, ve S. Natarajan, “<scp>DL</scp> -Methioninium trichloroacetate at 123 K”, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, c. 59, sayı 1, ss. o31–o33, Oca. 2003.
- [11] G. Bruno vd., “9-(4-Methylbenzylidene)-4,8-diphenyl-6- p -tolyl-2-oxa-3,7-diazaspiro[4.4]nona-3,7-dien-1-one”, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, c. 57, sayı 5, ss. o396–o398, May. 2001.
- [12] M. Alagar, R. V. Krishnakumar, A. Mostad, ve S. Natarajan, “β- <scp>DL</scp> -Methionine at 105 K”, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, c. 61, sayı 4, ss. o1165–o1167, Nis. 2005.

- [13] B. Sridhar, N. Srinivasan, B. Dalhus, ve R. K. Rajaram, “<sc>L</sc> - Methionine <sc>L</sc> -methioninium perchlorate monohydrate”, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, c. 58, sayı 7, ss. o779–o781, Tem. 2002.
- [14] N. Srinivasan, B. Sridhar, ve R. K. Rajaram, “Bis(<sc>DL</sc> - methioninium) sulfate”, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, c. 57, sayı 8, ss. o746–o748, Ağu. 2001.
- [15] M. L. Caroline, R. Sankar, R. M. Indirani, ve S. Vasudevan, “Growth, optical, thermal and dielectric studies of an amino acid organic nonlinear optical material: l-Alanine”, *Mater. Chem. Phys.*, c. 114, sayı 1, ss. 490–494, Mar. 2009.
- [16] I. Němec, I. Císařová, ve Z. Mička, “The Crystal Structure and Vibrational Spectra of Mono-L-valinium Nitrate: DSC, FTIR, and X-ray Diffractonal Study of Low-Temperature Phase Transition”, *J. Solid State Chem.*, c. 158, sayı 1, ss. 1–13, Nis. 2001.
- [17] S. A. Martin Britto Dhas, M. Suresh, G. Bhagavannarayana, ve S. Natarajan, “Growth and characterization of l-Tartaric acid, an NLO material”, *J. Cryst. Growth*, c. 309, sayı 1, ss. 48–52, Kas. 2007.
- [18] B. J. M. Rajkumar ve V. Ramakrishnan, “Vibrational spectroscopic study of dl-methionine dihydrogen phosphate”, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, c. 57, sayı 2, ss. 247–254, Şub. 2001.
- [19] S. Natarajan, N. R. Devi, S. D. M. B. Dhas, ve S. Athimoolam, “Crystal growth and structure of L-methionine L-methioninium hydrogen maleate—a new NLO material”, <http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?show=aimsScope&journalCode=tsta20#.VmBmuzZFCUk>, c. 9, sayı 2, Nis. 2008.
- [20] V. V Ghazaryan, B. A. Zakharov, E. V Boldyreva, ve A. M. Petrosyan, “L-Methioninium picrate.”, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, c. 142, ss. 344–9, May. 2015.
- [21] A. Alexandar, P. Surendran, S. Sakthy Priya, A. Lakshmanan, ve P. Rameshkumar, “Growth and characterizations of L-methioninium picrate single crystal for nonlinear optical applications”, <https://doi.org/10.1142/S0218863516500521>, c. 25, sayı 4, Oca. 2017.
- [22] M. B. Mary, V. Sasirekha, ve V. Ramakrishnan, “Vibrational spectral analysis of DL-valine DL-valinium and DL-methionine DL-methioninium picrates.”, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, c. 65, sayı 3–4, ss. 955–63, Kas. 2006.
- [23] C. Uyanik, “X-Işınları Kristalografisi”, Trakya Üniversitesi, Edirne, 2011.
- [24] H. TANAK, “Schiff bazı ve nitril içeren bazı moleküllerin enerjilerinin, yapılarının ve elektriksel özelliklerinin deneysel ve kuramsal yöntemlerle incelenmesi”, Ondokuz Mayıs Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü, sAMSUN, 2010.
- [25] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8. baskı. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2004.

- [26] T. Arslan, “X-Işınları Ve Kullanım Alanları ”, Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi, Ankara, 2010.
- [27] C. N. Banwell, “Raman spectroscopy,” in Fundamentals of molecular spectroscopy,. McGraw-Hill Book Company (UK) Limited, 1983.
- [28] T. Gündüz, İstrümental Analiz, 1. baskı. Ankara: Gazi Kitabevi, 2012.
- [29] E. B. (Edgar B. Wilson, J. C. Decius, ve P. C. Cross, Molecular vibrations : the theory of infrared and Raman vibrational spectra. New York: Dover Publications, 1980.
- [30] S. Altürk, “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, Sakarya, 2015.
- [31] B. H. Bransden ve C. J. Joachain, Physics of Atoms and Molecules, 2. baskı, sayı July. İndia: Addison-Wesley, 2003.
- [32] N. Özdemir, “Bazı piridin-2,6-diimin metal komplekslerinin kristal ve moleküler yapılarının deneysel ve teorik yöntemlerle incelenmesi”, Ondokuz Mayıs Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü , Samsun, 2010.
- [33] F. Apaydın, Magnetik Rezonans, sayı 2. Hacettepe Üniversitesi, 1991.
- [34] C. P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, c. 1. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1990.
- [35] C. N. Banwell ve E. M. McCash, Fundamentals of molecular spectroscopy, 4. baskı. London: McGraw-Hill, 1994.
- [36] A. Hinchliffe, Ab initio determination of molecular properties. A. Hilger, 1987.
- [37] E. Runge ve E. K. U. Gross, “Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems”, Phys. Rev. Lett., c. 52, sayı 12, s. 997, Mar. 1984.
- [38] M. Okur, N. Albayrak, Ö. Tamer, D. Avcı, ve Y. Atalay, “A theoretical study on N'-[(Z)-(4-methylphenyl)methylidene] -4-nitrobenzohydrazide (NMPMN)”, Brazilian J. Phys., c. 48, sayı 4, ss. 398–405, May. 2018.
- [39] Ö. Tamer, D. Avcı, ve Y. Atalay, “Quantum chemical characterization of N-(2-hydroxybenzylidene)acetohydrazide (HBAH): A detailed vibrational and NLO analysis”, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc., c. 117, ss. 78–86, Oca. 2014.
- [40] W. Thiel, Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, 3. baskı. NIC-Directors, 2000.
- [41] P. Hohenberg ve W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas”, Phys. Rev., c. 136, sayı 3B, ss. B864–B871, Kas. 1964.
- [42] W. Kohn ve L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, Phys. Rev., c. 140, sayı 4A, ss. A1133–A1138, Kas. 1965.
- [43] E. J. Baerends ve O. V. Gritsenko, “A Quantum Chemical View of Density Functional Theory”, J. Phys. Chem. A, c. 101, sayı 30, ss. 5383–5403, Oca. 1997.
- [44] P. Atkins ve R. Friedman, Molecular Quantum Mechanics, Fourth Edition. New York: Oxford University Press Inc., 2011.

- [45] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, J. P. Perdew, M. Ernzerhof, ve K. Burke, "Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations", *JChPh*, c. 105, sayı 22, ss. 9982–9985, 1996.
- [46] C. Adamo ve V. Barone, "Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model", *J. Chem. Phys.*, c. 110, sayı 13, s. 6158, Mar. 1999.
- [47] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, ve G. E. Scuseria, "Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals", *J. Chem. Phys.*, c. 125, sayı 22, s. 224106, Ara. 2006.
- [48] D. Avci ve Y. Atalay, "Theoretical analysis of vibrational spectra and scaling-factor of 2-aryl-1,3,4-oxadiazole derivatives", *Int. J. Quantum Chem.*, c. 109, sayı 2, ss. 328–341, Oca. 2009.
- [49] D. Avci, "Second and third-order nonlinear optical properties and molecular parameters of azo chromophores: Semiempirical analysis", *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, c. 82, sayı 1, ss. 37–43, Kas. 2011.
- [50] S. Pandiarajan, M. Umadevi, M. Briget Mary, R. K. Rajaram, ve V. Ramakrishnan, "Infrared and Raman spectroscopic studies of L-methioninium nitrate", *J. Raman Spectrosc.*, c. 35, sayı 11, ss. 907–913, Kas. 2004.
- [51] R. M. SILVERSTEIN, F. X. WEBSTER, ve D. J. KIEMLE, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6. baskı. John wiley and Sons, Inc., 1998.
- [52] B. Eren ve A. Ünal, "Molecular structure and spectroscopic analysis of 1,4-Bis(1-methyl-2-benzimidazolyl)benzene; XRD, FT-IR, dispersive-Raman, NMR and DFT studies", *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, c. 103, ss. 222–231, Şub. 2013.
- [53] N. Öner, Ö. Tamer, D. Avci, ve Y. Atalay, "Conformational, spectroscopic and nonlinear optical properties of biologically active N,N-dimethyltryptamine molecule: A theoretical study", *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, c. 133, ss. 542–549, Ara. 2014.
- [54] J. B. Foresman ve E. Frisch, *Exploring chemistry with electronic structure methods*. Pittsburg: Gaussian Inc., 1996.
- [55] E. Tarcan, A. Pekparlak, Y. Atalay, Ve D. Avci, "Theoretical Studies Of Molecular Structure And Vibrational Spectra Of The Asymmetric Squaraine [(2-Dimethylamino-4-Anilino) Squaraine]", *C. 34, Sayı 2a, Ss. 55–62*, 2009.
- [56] P. Vasudevan, S. Sankar, ve D. Jayaraman, "Synthesis and Characterization of L-Methioninium Nitrate Single Crystal for Nonlinear Optical Applications", 2013.
- [57] L. T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken, ve S. R. Marder, "Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. Methods and results on benzene and stilbene derivatives", *J. Phys. Chem.*, c. 95, sayı 26, ss. 10631–10643, 1991.
- [58] A. Ünal ve B. Eren, "FT-IR, dispersive Raman, NMR, DFT and antimicrobial activity studies on 2-(Thiophen-2-yl)-1H-benzo[d]imidazole", *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, c. 114, ss. 129–136, Eki. 2013.

- [59] S. Natarajan, N. R. Devi, S. A. M. B. Dhas, Ve S. Athimoolam, "Growth, Thermal And Optical Studies Of A New Organic Nlo Material: L-Methionine L-Methioninium Hydrogen Maleate", *Optoelectron. Adv. Mater. - Rapid Commun.*, C. 4, Sayı April 2010, Ss. 516–519, Nis. 2010.
- [60] M. Senyel, A. Ünal, ve Ö. Alver, "Molecular structure, NMR analyses, density functional theory and ab initio Hartree–Fock calculations of 3-phenylpropylamine", *Comptes Rendus Chim.*, c. 12, sayı 6–7, ss. 808–815, Haz. 2009.
- [61] H. Alyar, S. Alyar, A. Ünal, N. Özbek, E. Şahin, ve N. Karacan, "Synthesis, characterization and antimicrobial activity of m-toluenesulfonamide, N,N'-1,2-ethanediylbis (mtsen) and [Cu(II)(phenanthroline)₂]mtsen complex", *J. Mol. Struct.*, c. 1028, ss. 116–125, Kas. 2012.
- [62] H. Alyar, A. Ünal, N. Özbek, S. Alyar, ve N. Karacan, "Conformational analysis, vibrational and NMR spectroscopic study of the methanesulfonamide-N,N'-1,2-ethanediylbis", *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, c. 91, ss. 39–47, Haz. 2012.
- [63] A. Ünal ve M. Okur, "Theoretical and experimental vibrational spectroscopy study on rotational isomer of 4-phenylbutylamine", *AIP Conf. Proc.*, c. 1815, sayı 1, s. 100006, Şub. 2017.
- [64] Ö. Tamer, B. Sariboğa, B. Uçar, ve O. Büyükgüngör, "Spectroscopic characterization, X-ray structure, antimicrobial activity and DFT calculations of novel dipicolinate copper(II) complex with 2,6-pyridinedimethanol", *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, c. 84, sayı 1, ss. 168–177, Ara. 2011.
- [65] P. Pyykkö, Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective. By F. Weinhold and C. Landis., c. 45, sayı 1. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [66] A. E. Reed, L. A. Curtiss, ve F. Weinhold, "Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor—Acceptor Viewpoint", *Chem. Rev.*, c. 88, sayı 6, ss. 899–926, Eyl. 1988.
- [67] H. Pir, N. Gunay, O. Tamer, D. Avci, ve Y. Atalay, "Theoretical investigation of 5-(2-Acetoxyethyl)-6-methylpyrimidin-2,4-dione: Conformational study, NBO and NLO analysis, molecular structure and NMR spectra", *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, c. 112, ss. 331–342, Ağu. 2013.
- [68] P. Hacer, Gü. Nergin, T. O Mer, A. Davut, T. Erdocgan, ve A. Yusuf, "Quantum chemical computational studies on bis-thiourea zinc acetate", *Mater. Sci. Pol.*, c. 31, sayı 3, ss. 357–371, Ağu. 2013.
- [69] K. Fukui, "Role of frontier orbitals in chemical reactions", *Science (80-.)*, c. 218, sayı 4574, ss. 747–754, Kas. 1982.
- [70] D. Avci, A. Başoğlu, ve Y. Atalay, "Effects of different basis sets and donor-acceptor groups on linear and second-order nonlinear optical properties and molecular frontier orbital energies", *Int. J. Quantum Chem.*, c. 111, sayı 1, ss. 130–147, Oca. 2011.

- [71] Ö. Tamer vd., “Crystal structure and spectroscopic characterization of (E)-2-(((4-bromo-2-(trifluoromethoxy)phenyl)imino)methyl)-4-nitrophenol: A combined experimental and computational study”, *J. Mol. Struct.*, c. 1063, sayı 1, ss. 295–306, Nis. 2014.
- [72] W. Wensellers vd., “Molecular Structure and Crystal Packing of CpMR Isonitriles (M= Ru, Fe; R = Phosphines and TMEDA). How to Obtain New Solids for NLO Crystal Packing Studies on C 5 (CH 2 Ph) 5 M (M=Mo,W) Derivatives. Conformational Behaviour of the C 5 (CH 2 Ph) 5 Moiety”, *Chem. Phys. Lett.*, c. 367, ss. 390–397, 2003.
- [73] V. Mukherjee, N. P. Singh, ve R. A. Yadav, “FTIR and Raman spectra, DFT and normal coordinate computations of 2,4,5- and 2,4,6-tri-fluoroanilines”, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, c. 73, sayı 2, ss. 249–256, Tem. 2009.
- [74] I. Fleming, *Frontier orbitals and organic chemical reactions*. Wiley, 1977.
- [75] R. S. Mulliken, “Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I”, *J. Chem. Phys.*, c. 23, sayı 10, s. 1833, Ara. 2004.
- [76] N. Yang, J. Zheng, W. Liu, N. Tang, ve K. Yu, “Synthesis, characterization of 2-(bis-dibutylcarbamoylmethyl-amino)-N, N-dibutyl-acetamide (L) lanthanide picrate complexes (Ln=Nd, Eu, Tb) and the crystal structure of [Tb(pic)3L]”, *J. Mol. Struct.*, c. 657, sayı 1–3, ss. 177–183, Eyl. 2003.
- [77] S. Pandiarajan, B. Sridhar, ve R. K. Rajaram, “ L -Methioninium nitrate ”, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, c. 58, sayı 8, ss. o882–o884, Ağu. 2002.
- [78] Ç. Arioğlu, “L-Metiyoninyum Nitrat Bileşiğinin Geometrik Ve Spektroskopik Özelliklerinin Dft Metotlarıyla İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi”, Sakarya Üniversitesi, 2015.
- [79] A. Ünal, M. Okur, ve Y. Atalay, “Structural, Spectroscopic, Electronic Analysis with Nonlinear Optical Activity of L-Methionine L-Methioninium Hydrogen Maleate: A DFT Study”, *Opt. Spectrosc.*, c. 128, sayı 5, ss. 582–589, May. 2020.
- [80] G. Anandha Babu, S. Sreedhar, S. Venugopal Rao, ve P. Ramasamy, “Synthesis, growth, structural, thermal, linear and nonlinear optical properties of a new organic crystal: Dimethylammonium picrate”, *J. Cryst. Growth*, c. 312, sayı 12–13, ss. 1957–1962, Haz. 2010.
- [81] Arioğlu, Tamer, D. Avcı, ve Y. Atalay, “Optimized geometry, spectroscopic characterization and nonlinear optical properties of carbazole picrate: a density functional theory study”, *Indian J. Phys.*, c. 92, sayı 12, ss. 1613–1621, Ara. 2018.
- [82] D. N. Shetty, S. M. Kumar, A. K. Amrutha, ve S. Abraham, “Synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface of 2-Amino-3 benzyloxy pyridinium picrate (1:1)”, *Chem. Data Collect.*, c. 17–18, ss. 442–450, Ara. 2018.

- [83] M. Arockia doss, G. Rajarajan, V. Thanikachalam, S. Selvanayagam, ve B. Sridhar, "Synthesis, spectroscopic (UV-Vis, FT-IR and NMR), single crystal XRD of 3,5-diethyl -2,6-di(thiophen-2-yl)piperidin-4-on-1-ium picrate: A comprehensive experimental and computational study", *J. Mol. Struct.*, c. 1128, ss. 268–278, Oca. 2017.
- [84] S. Savithiri, M. Arockia doss, G. Rajarajan, ve V. Thanikachalam, "Molecular structure, vibrational spectral assignments (FT-IR and FT-Raman), UV-Vis, NMR, NBO, HOMO-LUMO and NLO properties of 3t-pentyl-2r,6c-diphenylpiperidin-4-one picrate based on DFT calculations", *J. Mol. Struct.*, c. 1105, ss. 225–237, Şub. 2016.
- [85] D. Arthi, E. Ilango, M. Mercina, D. Jayaraman, ve V. Joseph, "Growth and structural analysis of an organic NLO compound: l-lysiniun picrate", *J. Mol. Struct.*, c. 1127, ss. 156–163, Oca. 2017.
- [86] A. Antony Joseph, I. John David Ebenezar, ve C. Ramachandra Raja, "Crystal growth, spectral and NMR studies of nonlinear optical crystal: L-valiniun picrate", *Optik (Stuttg.)*, c. 123, sayı 16, ss. 1436–1439, Ağu. 2012.
- [87] N. Elleuch, W. Amamou, A. Ben Ahmed, Y. Abid, ve H. Feki, "Vibrational spectroscopic study, charge transfer interaction and nonlinear optical properties of l-asparaginiun picrate: A density functional theoretical approach", *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, c. 128, ss. 781–789, Tem. 2014.
- [88] K. Anitha, S. Athimoolam, ve R. K. Rajaram, "DL-methionine DL-methioniniun picrate", *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, c. 62, sayı 1, ss. o8–o10, Oca. 2006.
- [89] V. de Z. Bermudez, L. D. Carlos, M. M. Silva, ve M. J. Smith, "An interesting ligand for the preparation of luminescent plastics: The picrate ion", *J. Chem. Phys.*, c. 112, sayı 7, s. 3293, Şub. 2000.
- [90] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, N. B. Colthup, L. H. Daly, ve S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, c. 1. 1990.
- [91] T. Helgaker, M. J. Jaszun'ski, ve K. Ruud, "Ab Initio Methods for the Calculation of NMR Shielding and Indirect Spin-Spin Coupling Constants", 1999.
- [92] J. Casanovas, A. M. Namba, S. León, G. L. B. Aquino, G. V. J. Da Silva, ve C. Alemán, "Calculated and experimental NMR chemical shifts of p-menthane-3,9-diols. A combination of molecular dynamics and quantum mechanics to determine the structure and the solvent effects", *J. Org. Chem.*, c. 66, sayı 11, ss. 3775–3782, Haz. 2001.
- [93] H.-O. Kalinowski, S. Berger, ve S. Braun, "Carbon-13 NMR Spectroscopy".
- [94] K. Pihlaja ve E. Kleinpeter, *Carbon-13 NMR chemical shifts in structural and stereochemical analysis*. New York: VCH, 1994.
- [95] S. Chidangil, M. K. Shukla, ve P. C. Mishra, "A molecular electrostatic potential mapping study of some fluoroquinolone anti-bacterial agents", *J. Mol. Model.*, c. 4, sayı 8, ss. 250–258, 1998.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Muhammet OKUR

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2009, Cumhuriyet Üniversite, FEF,Fizik
- **Yükseklisans** : 2013, Essex Üniversitesi , Computer Science and Engineering, Applied Physics

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2013-Halen Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi – Fen Fakültesi – Fizik Bölümü-Öğretim Görevlisi.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Ünal, A., Okur, M., & Atalay, Y. (2020). Structural, spectroscopic, electronic analysis with nonlinear optical activity of L-Methionine L-Methioninium hydrogen maleate: a DFT study. Optics and Spectroscopy, 128(5), 582-589.

DİĞER ESERLER:

- Okur, M., Albayrak, N., Tamer, Ö., Avcı, D., & Atalay, Y. (2018). A Theoretical Study on N'-[(Z)-(4-Methylphenyl) Methylidene]-4-Nitrobenzohydrazide (NMPMN). Brazilian Journal of Physics, 48(4), 398-405.
- Arslan, Ü. N. A. L., & Muhammet, O. K. U. R. (2018). Conformational Analysis of N, N'-Phenylene-Diylbis [3-(1-Aminoethyl-6-Methyl-2H-Pyran-2, 4 (3H)-Dione]. Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 5(2), 50-54.
- Ünal, A., & Okur, M. (2017, February). Theoretical and experimental vibrational spectroscopy study on rotational isomer of 4-phenylbutylamine. In AIP Conference Proceedings (Vol. 1815, No. 1, p. 100006). AIP Publishing LLC.