ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTİSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

5-NİTRO-2-FURALDEHİTMETANSÜLFONİLHİDRAZON MOLEKÜLÜNÜN YAPISININ TEORİK METOTLARLA AYDINLATILMASI VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Engin KAYALI

FİZİK ANABİLİM DALI

CANKIRI
2018

Her hakkı saklıdır

ONAY SAYFASI

Engin KAYALI tarafından hazırlanan "5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilhidrazone molekülünün yapısının teorik metotlarla aydınlatılması ve çizgisel olmayan optik özelliklerinin incelenmesi" adlı tez çalışması 13.07.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Hamit ALYAR

Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK

Üye : Doç. Dr. Sebahaddin ALPTEKİN

Üye : Doç. Dr. Hamit ALYAR

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. Tamer KEÇELİ

Enstitü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum "5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilhidrazon molekülünün yapısının teorik metotlarla aydınlatılması ve çizgisel olmayan optik özelliklerinin incelenmesi" konulu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, tezin Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nden başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve bu çalışmanın Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından kullanılan "Bilimsel İntihal Tespit Programı"yla tarandığını, "intihal içermediğini" beyan ederim. Çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması halinde ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm. Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim. (…/…/2018).

Öğrencinin Adı Soyadı

Engin KAYALI

ÖZET

Yüksek lisans tezi

5-NİTRO-2-FURALDEHİTMETANSÜLFONİLHİDRAZON MOLEKÜLÜNÜN YAPISININ TEORİK METOTLARLA AYDINLATILMASI VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Engin KAYALI

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hamit ALYAR

Bu çalışmada, anti bakteriyel ilaç yapımında kullanılan sülfamitlerin bir türevi olan 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilhidrazon molekülünün yapısı, yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), B3LYP fonksiyoneli ve 6-311++G(d,p) temel seti ile optimize edilmiş, en düşük enerjili moleküler yapısı saptanmıştır. Daha sonra optimize edilmiş geometrik parametreleri kullanılarak titreşim frekansları hesaplandı ve deneysel olarak seçilen bantların toplam enerji dağılımları (TED) teorik olarak hesaplanarak karakterize edildi. DFT metodu kullanılarak bu molekülün üç boyutlu moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası çizildi. Ayrıca molekülün diğer moleküllerle etkileşimini inceleyen HOMO, LUMO moleküler orbital enerjileri ile kimyasal reaktivite deskriptörleri, çizgisel olmayan optik özellikleri (NLO), Mulliken atomik yükleri incelendi. Yapılan hesaplamalar sonucunda deneysel XRD ve FT-IR sonuçlarıyla teorik sonuçların uyumlu olduğu görüldü. 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilhidrazon molekülü için değişik fonksiyoneller kullanılarak elde edilen hiperpolarizebilite sonuçlarına göre üre ’den yaklaşık olarak 13.52-9.82 kat daha büyük değere sahip olduğu ve çizgisel olmayan optiksel özellik gösteren materyallerin teknolojik uygulamaları için aday bir molekül

olduğu belirlendi. Hesaplamalar Gaussian 09 (Linux), GaussView 5.0 ve SQM 1.0 paket programlarıyla gerçekleştirildi.

2018, 66 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilhidrazon, DFT, FT-IR, SQM, HOMO, LUMO, NLO

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

ILLUMINATION OF MOLECULAR STRUCTURES BY THEORETICAL METHODS AND INVESTIGATION OF NON-LINEAR OPTICAL PROPERTIES OF 5-NITRO-2-FURALDEHYDEMETHANESULFONYLHYDRAZONE

Engin KAYALI

Çankırı Karatekin Üniversty
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Physics Department

Supervisors: Doç. Dr. Hamit ALYAR

In this study, molecular structure of the 5-nitro-2-furaldehyde methanesulfonylhydrazone molecule, a derivative of the sulfonamides used in the construction of antibacterial drugs, was optimized with the density function theory (DFT), B3LYP functional and the 6-311 ++ G (d, p) basis set and the lowest energy molecular structure was determined. Vibration frequencies were then calculated using optimized geometric parameters and the total energy distributions (TED) of the experimentally selected bands were theoretically calculated and characterized. Three-dimensional molecular electrostatic potential (MEP) map of this molecule was drawn using the DFT method. In addition, HOMO, LUMO molecular orbital energies that examine the interaction of the molecule with other molecules and chemical reactivity descriptors, nonlinear optical properties (NLO), Mulliken atomic charges were investigated. As a result of the calculations made, experimental results of XRD and FT-IR were found to be compatible with the theoretical results. It was been determined that the 5-nitro-2-furaldehydemethanesulfonylhydrazone molecule had a value of approximately 13.52-9.82 times greater than that of urea according to the hyperpolarizability results obtained using different functionals and is a

candidate molecular system for technological applications of nonlinear optical characterization materials. Calculations were performed on Gaussian 09 (Linux), Gauss View 5.0 and SQM 1.0 package programs.

2018, 66 pages

Keywords: 5-nitro-2-furaldehydemethanesulfonylhydrazone, DFT, FT-IR, SQM, HOMO, LUMO, NLO

ÖNSÖZ

Çalışmalarımda ve yüksek lisans öğrenimimde bana sürekli destek olan asla hiçbir konuda yardımını esirgemeyen çok değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Hamit ALYAR ‘ a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarım boyunca bana destek olan, gösterdiği sabır ve tez yazımındaki yardımlarından dolayı eşim Sema KAYALI ‘ ya da teşekkür ederim.

Engin KAYALI

İÇİNDEKİLER

ONAY SAYFASI i
ABSTRACT v
SİMGELER DİZİNİ x
ŞEKİLLER DİZİNİ xii
1.GİRİŞ 1
2.TEORİK BİLGİLER 3
2.1 Spektroskopi 3
2.2 Elektro manyetik dalgalar 5
2.2.1 Radyo dalgaları 6
2.2.2 Mikro dalgalar 6
2.2.3 Kırmızı altı(IR) bölge 7
2.2.4 Görünür ışık dalgaları 7
2.2.5 Mor ötesi (ultraviyole uv) dalgalar 7
2.2.6 X ışınları 7
2.2.7 Gama Işınları 8
2.3 Moleküler spektroskopi 8
2.3.1 İnfrared (IR) spektroskopisi 9
2.3.2 Çok atomlu moleküllerin titreşimleri 11
2.3.3 Titreşim türleri 13
..... 17
2.4 Moleküler enerji hesaplama yöntemleri 17
2.4.1 Moleküler mekanik metodlar 17
2.4.2 Kuantum mekanik metodlar 19
2.4.2.1 Ab- ınitio metodu 19
2.4.2.2 Hartree-fock (öz uyumlu alan) yöntemi 19
2.5 Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) 22
2.6 B3LYP karma yoğunluk fonksiyonel metodu 22
2.7 Yarı deneysel metodlar 23
2.8 SQM metodu 23
2.9 Temel setler 25
3.BULGULAR VE TARTIŞMA 28
3.1 5-nitro-2furaldehitmetansülfonilhidrazon bileşiğinin yapısal özellikleri 28

3.2 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin titreşim frekanslarının işaretlenmesi 30

3.3 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Haritası 36

3.4 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin HOMO, LUMO analizi ve reaktivite deskriptörleri 37

3.5 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin Çizgisel Olmayan Optik Özellikleri 40

3.6 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin Mulliken Yük Analiz 42

4. SONUÇ 44

KAYNAKLAR 45

EKLER 48

ÖZ GEÇMİŞ 52

SİMGELER DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılan simge ve kısa açıklamaları aşağıda verilmiştir.

Simgeler	Açıklama
A	Elektron ilgisi
B3LYP	Lyp korelasyon enerjili 3 parametreli becke lee yang modeli
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi
E	Molekülün toplam enerjisi
$E_{elektronik}$	Bağlı elektronlara ait elektronik enerji
$E_{titreşim}$	Atomlar arasındaki toplam titreşim enerjisi
$E_{dönme}$	Molekül içindeki dönmelerden kaynaklana toplam enerji anlamına gelir
E_{TOP}	Toplam enerji
E_{GER}	Gerilme enerjisi
$E_{BÜK}$	Bükülme enerjisi
E_{BUR}	Burulma enerjisi
E_{WDV}	Wan der vaals enerjisi
E_{ELK}	Elektrostatik enerji
ESR	Elektron spin rezonans
HF	Hartree fock teorisi
HOMO	Elektronlarla dolu en yüksek orbital
IR	İnfrared (kızıl ötesi)
I	İyonlaşma enerjisi
LUMO	Elektronlarla doldurulmamış (boş) en düşük orbital
MEP	Elektrostatik Potansiyel haritası

NMR	Nükleer manyetik rezonans
RS	Raman spektroskopisi
SCF	Öz uyum alanı metodu
SQM	Scala quantum metod
(t)	Kıvırma
UV-VIS	Mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi
(w)	Dalgalanma
(χ)	Elektro negatiflik
(υ)	Gerilme titreşimleri
(υ_s)	Simetrik gerilme
(υ_{as})	Asimetrik gerilme
(δ)	Düzlem içi açı bükülme titreşimi
(δ_s)	Makaslama
(ρ_r)	Sallanma
(τ)	Burulma
(γ)	Düzlem dışı açı bükülme
Ψ_i	Moleküler orbitaller
Φ_μ	Atomik orbitaller
(η)	Kimyasal sertlik
(μ)	Elektronik kimyasal potansiyel
(ω)	Global elektrofillik indeksi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga (Sakarya 2015)..... 5

Şekil 2.2 Elektromanyetik dalga spekturum (Özçelik 2016) 6

Şekil 2.3 Infrared spektrofotometresinin şematik görünümü (Skoog and West 1981)..... 10

Şekil 2.4 Simetrik (υs) ve Asimetrik gerilme(υas)..... 13

Şekil 2.5 Açı bükülme titreşimi..... 14

Şekil 2.6 Makaslama titreşimi..... 14

Şekil 2.7 Sallanma titreşimi (ρ_r)..... 15

Şekil 2.8 Dalgalanma titreşimi (w) 15

Şekil 2.9 Kıvırma titreşimi (t) 16

Şekil 2.10 Burulma Titreşimi (τ)..... 16

Şekil 2.11 Düzlem dışı açı bükülme titreşimi (γ)..... 17

Şekil 3.1 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin ortep diyagramı ve optimize edilmiş yapısı 28

Şekil 3.2 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin deneysel olarak elde edilen infrared spektrumu 33

Şekil 3.3 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin teorik olarak elde edilen infrared spektrumu 33

Şekil 3.4 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon molekülüne ait MEP haritası 36

Şekil 3.5 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiği için HOMO, LUMO orbitallerinin üç boyutlu grafiği ve enerji değerleri..... 38

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Spektroskopik uygulama alanları (Yalçın 2015) 4

Çizelge 3.1 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin moleküler geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları) 29

Çizelge 3.2 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin titreşim frekansları 31

Çizelge 3.2 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin titreşim frekansları (Devamı) 32

Çizelge 3.3 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin kimyasal reaktivite parametreleri 39

Çizelge 3.4 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin değişik DFT fonksiyonelleri ile hesaplanan elektrik dipol momenti μ (D), ortalama polarizebilitesi α (a.u.) ve birinci dereceden toplam hiperpolarizebilitesi β_{tot} (a.u.) 41

Çizelge 3.5 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiği için hesaplanan Mulliken atomik yükleri 43

1.GİRİŞ

Bir molekülün fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri o molekülün yapısı tarafından belirlenir. Bir molekülün yapısının belirlenmesinde spektroskopik yöntemler kullanılır. Günümüzde bir molekülün yapısı ve çeşitli özellikleri teorik olarak kuantum fiziği ile aydınlatılmaktadır. Kuantum fiziğinin kimyasal problemlere uygulanış şekline ise kuantum kimyası denilmektedir (Pir Gümüş ve Atalay, 2017). Deneysel çalışmaları yapılmadan sonuçları önceden tahmin etmek amacı ile bilgisayar destekli kuantum kimyasal hesaplamalar kullanılmaktadır (Schöne, 1967; Viscontini ve arkadaşları, 1951). Bu programların en önemli amacı moleküllerin, iyonların ve çekirdeklerin kuantumlanmış enerji düzeylerini belirleyen bir yöntem olan spektroskopiden yararlanarak atomlar, moleküller ya da çekirdekler arasındaki kuvvetleri ve etkileşmeleri hatta geometrik parametreleri, elektrik, elektronik ve termal özellikler gibi verilerin hesaplanacağı verimli programların oluşturulmasını sağlamaktır (Pir Gümüş ve Atalay, 2017).

Sülfamitler, sülfonamit kimyasal gurubunu içeren insan yapımı(sentetik) ilaçların bir gurubudur. Ayrıca bunlara sülfa ilaçları da denebilir. Birçok kişi sülfonamit terimini sadece yapısında sülfonamit fonksiyonel guruba sahip olan antibiyotiklere değinmek için kullanılır. Bununla birlikte, antibiyotik sülfonamitlerin klinik değerlendirilmesi sırasında yapılan gözlemlerden yararlanılarak geliştirilen birkaç antibiyotik olmayan sülfonamit vardır. Bunlar diyabet ve ağrı giderimi gibi bir dizi rahatsızlık için kullanılır. Sülfonamitler penisilin bulunana kadar bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde kullanılan kimyasal maddelerdir. Sülfonamitlerin sülfonilhidrazon, sülfonilhidrazil, sülfonilüre gibi birçok türevleri mevcuttur. Son yıllarda sülfonamitlerin sadece bakteriyel enfeksiyonlarda değil kemoterapik tedavilerde ve başka hastalıklarda da kullanılabilir olması bu gruba ilgi ve önemi artırmıştır.

Bu çalışmada Gaussian 09 (Linux) ve Gauss View 5.0 paket programları yardımıyla bir sülfonamit türevi olan 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilhidrazon molekülünün yapısı yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), B3LYP fonksiyoneli ve 6-311++G(d,p) temel seti ile optimize edilmiş ve en düşük enerjili moleküler yapısı elde edilmiştir. Daha sonra titreşim frekansları hesaplanmış ve SQM 1.0 paket programı yardımıyla potansiyel enerji

dağılım analizi (PED) gerçekleştirilmiştir. DFT metoduyla elektrostatik potansiyel (MEP) haritası çizilmiş, HOMO ve LUMO moleküler orbital enerjileri hesaplanarak reaktivite deskriptörleri incelenmiştir. Son olarak Mulliken atomik yükleri ve on değişik DFT fonksiyoneli ile çizgisel olmayan optik özellikleri (NLO) incelenmiştir. Hesaplamalardan elde edilen teorik sonuçlar mevcut deneysel değerlerle karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

2.TEORİK BİLGİLER

2.1 Spektroskopi

Elektromanyetik spektrumdaki ışınların madde (atom, molekül ya da iyon) ile etkileşmesini inceleyen bilim dalına spektroskopi denir.

Spektroskopi ile çok bileşenli karışımların kimyasal analizi çok kısa sürede en az hata ile yapılabilmektedir. Maddelerin analizinde kullanılan spektroskopik yöntemler, Atomik Spektroskopi ve Moleküler Spektroskopi olmak üzere iki kısma ayrılır. Atomik Spektroskopi yöntemiyle yalnızca elektronun bir enerji düzeyinden diğerine geçişi incelenirken, Moleküler Spektroskopi yöntemi ile ise elektronik geçişlere ilave olarak titreşim ve dönü enerji seviyeleri arasındaki geçişlerde incelenmektedir.

Elektromanyetik dalga ile (ışıma) madde arsındaki farklı etkileşmelere dayanılarak geliştirilen spektroskopilerden bazıları sıralanacak olursa;

- Kızıl ötesi spektroskopisi (IR)
- Mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS)
- Raman spektroskopisi (RS)
- Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR)
- Elektron spin rezonans spektrometresi (ESR)

gibi alt başlıklarda incelenebilir (Sarıkaya 2011). Bu spektroskopi dalları birbirlerinin tamamlayıcısı niteliğindedir. Örneğin IR spektroskopisinde gözlemlenemeyen titreşimler Raman Spektroskopisinde gözlemlenebilir. Bir elektromanyetik dalga bir atom ya da molekül üzerine gönderildiğinde etkileşime girer. Numune üzerine gönderilen ışının fotonları atom ya da molekül tarafından soğrulur, yayılır veya saçılırlar. Kullanılacak spektroskopik yöntemin çeşidini kullanılan ışık kaynağının dalga boyu belirler. Gönderilen elektromanyetik dalganın dalga boyuna bağlı olarak spektrum bölgelerinde uygulanabilecek spektroskopi uygulama alanları çizelge 2.1.‘de gösterilmiştir.

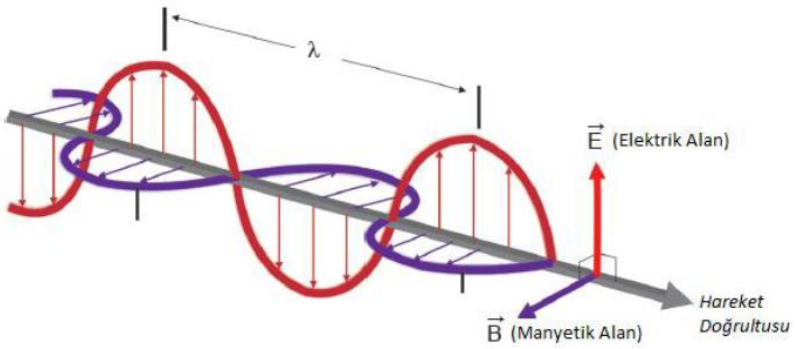
Çizelge 2.1 Spektroskopik uygulama alanları (Yalçın 2015)

Spektroskopi tipi	**Dalga boyu bölgesi**	**Dalga sayısı aralığı, cm^{-1}**	**Kuantum geçiş tipi**
ɣ- ışını yayınımı	0,005-1,4 A^0	-	nükleer
x-ışını soğurması, yayınımıve kırınımı	0,1-100 A^0	-	Elektronik geçişler atomik seviyelerin X ışını ışımasının kırınımı ve yansıması
Görünür – ultraviyole (UV) soğurması ve yayınımı	180-780nm	50000-13000	Elektronik enerji, bağ elektronları
İnfrared (IR) soğurması ve Raman (R) saçılması	0,78-300µm	13000-33	Moleküllerin dönmesi, titreşimi
Mikrodalga soğurması	0,75-3,75mm	13-27	Moleküllerin dönmesi
Elektron spin rezonansı (ESR)	3cm	0,33	Manyetik alandaki elektronların spinleri
Nükleer manyetik rezonans (NMR)	0,6-10m	0,017-1000	Manyetik alandaki çekirdeklerin spinleri

Elektron veya çekirdeğin spininin yön değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu radyo dalgaları bölgesindedir. Elektron Spin Rezonans (ESR) veya Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) bu bölgede kullanılan spektroskopi türleridir. Mikrodalga bölgesi molekülün dönmesinin incelendiği bölgedir. Dönü enerji seviyeleri arasındaki geçişlerin spektrumu bu bölgede meydana gelir. ESR tekniğinde molekül bu bölgede de incelenir. Atomlardaki elektronların atomik enerji seviyeleri arasındaki geçişleri ise X–ışınları bölgesinde incelenir. Son olarak, γ-ışınları bölgesinde ise çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler incelenir. Bu geçişlerde çekirdek çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale döner. Bu geçişlerde kaybedilen enerji yüksek frekanslıdır ve dolayısıyla oldukça büyüktür (Yalçın 2015).

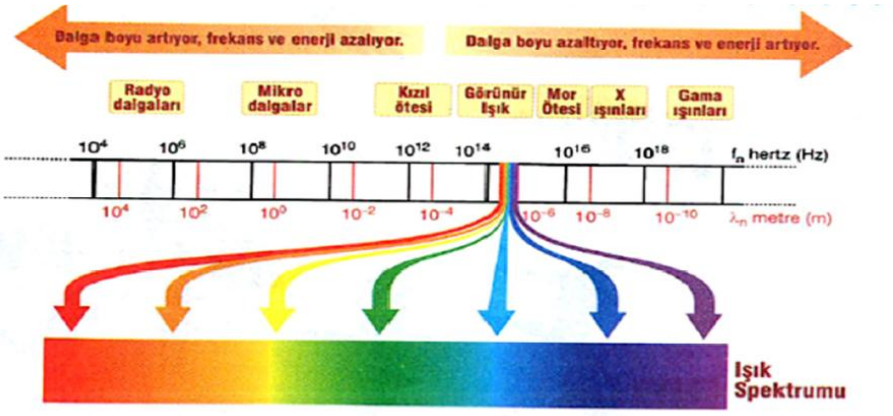
2.2 Elektro manyetik dalgalar

Dalgalar enerjinin bir yerden başka bir yere iletilmesini sağlar. Eğer dalgalar ilerlemeleri için ortama ihtiyaç duyarlarsa buna mekanik dalgalar denir. Elektromanyetik dalgalar ilerlemeleri için ortama ihtiyaç duymazlar, boşlukta da ilerleyebilirler. Hareketsiz bir elektrik yükünün çevresinde bir elektriksel alan oluşur. Eğer elektrik yüküne ivmeli bir hareket yaptırılırsa yükün çevresinde bir de manyetik alan oluşur. Elektrik alanın değişimi yeni bir manyetik alan, manyetik alanın değişimi yeni bir elektrik alan oluşturur. Bu olay yeni elektrik ve manyetik alanlar oluşarak devam eder. Bu şekilde "elektrik yüklerinin hareketinden doğan elektrik ve manyetik alan bileşenlerine sahip elektromanyetik enerji içeren kuvvet alanına elektromanyetik dalga denir."(Barlazus 2013). Dolayısıyla elektromanyetik dalgaların iki değişkeni vardır. Bunlar Elektrik alan ve Manyetik alandır.



Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga (Sakarya 2015)

Bu alanların ilerledikleri düzlemler birbirlerine diktir. Bu düzlemler ise Elektro manyetik dalganın ilerleme doğrultusuna diktir. Boşlukta ışık hızında yayılırlar. Yüklü olmadıkları için dış bir manyetik veya elektrik alandan etkilenmezler. İçinden geçtikleri ortamlarla etkileşim yaparak soğrulma, saçılma gibi olaylar yapabilirler. Elektromanyetik dalgalar dalga boyları, frekansları ve taşıdıkları enerjilere göre sınıflandırılarak elektromanyetik tayf oluşturulmuştur.



Şekil 2.2 Elektromanyetik dalga spekturum (Özçelik 2016)

2.2.1 Radyo dalgaları

Spektrumda en büyük dalga boyuna ve en küçük frekans ve enerji aralığındaki elektromanyetik dalgalardır. Dalga boyları 0,3 metre ile birkaç kilometre arasında değişir. Frekansları ise birkaç Hz ile 10^9Hz arasında değişir. Elektriksel etkilerden çok az etkilendikleri için genelde radyo ve TV kanalları bu aralıktaki dalgalarla yayınlarını yaparlar. " titreşen devrelerin bulunduğu elektronik aletler tarafından üretilirler." (Bülbül 2015).

2.2.2 Mikro dalgalar

Dalga boyları 1mm ile 0,3 m arasında değişen elektro manyetik dalgalardır. Frekansları ise 10^9 Hz ile 3.10^{11} Hz arasında değişir. Evlerimizde mikro dalga fırınlarda, denizcilerin iletişim için telsizlerinde, radarlarda kullanıldığı gibi atom ve moleküllerin incelenmesinde de kullanılırlar. Moleküllerin dönmelerinin incelendiği aralıktır. "Dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu mikro dalga bölgesinde meydana gelir" (Bülbül 2015).

2.2.3 Kırmızı altı(IR) bölge

Dalga boyları 10^{-3} m ile $7{,}8.10^{-7}$ m arasındadır. Frekansları ise 3.10^{11} Hz ile 4.10^{14} Hz arasındadır. Moleküldeki titreşim enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumları IR bölgesinde incelenir (Erkan 2012).

2.2.4 Görünür ışık dalgaları

Dalga boyları $7{,}8.10^{-7}$ m ile 6.10^{-10} m arasındadır. Frekansları ise 4.10^{14} Hz ile 8.10^{14} Hz arasındadır. Spektrumun çıplak gözle görebildiğimiz kısmına denk gelir (Bülbül 2015).

2.2.5 Mor ötesi (ultraviyole uv) dalgalar

Dalga boyları $3{,}8.10^{-7}$ m ile 6.10^{-10} m arasındadır. Frekansları ise 8.10^{14} Hz ile 3.10^{17} Hz arasındadır. Uzun süre maruz kalmak cilt hastalıklarına sebep olur. Mikro organizmalar tarafından soğrulan UV mikro organizmaları parçaladığı için Tıp ta sterilizasyon için kullanılır. Atom ve molekülde dış kabuktaki elektronların uyarılmasıyla açığa çıkan geçişlere karşılık gelir (Erkan 2012).

2.2.6 X ışınları

Dalga boyları 1.10^{-9} m ile 6.10^{-12} m arasındadır. Frekansları ise 3.10^{17} Hz ile 5.10^{19} hertz arasındadır. Bir atom veya molekülde iç kabuktaki elektronların koparılması sonucu oluşan boşluğun hemen bir üst kabuktan elektron geçerek doldurulması ile iki düzey arasındaki enerji farkı kadar bir ışıma olur. Bu ışıma spektrumda x ışınları bölgesine denk gelir. Yani atom ve moleküllerin iç enerji geçişlerinin incelendiği bölgedir. Tıp ta hastalıkların tanısın da kullanılır.

2.2.7 Gama Işınları

Dalga boyları 1.10^{-10} m ile 1.10^{-14} m arasındadır. Frekansları ise 3.10^{18} Hz ile 3.10^{22} Hz arasındadır. Elektromanyetik dalgalarda frekansı ve enerjisi en büyük aralığa denk gelir. Çekirdekteki parçacıkların değişimlerinden, yani çekirdek enerji geçişlerinden oluşurlar (Bülbül 2015).

2.3 Moleküler spektroskopi

Moleküler spektroskopide, molekül üzerine gönderilen elektromanyetik dalga ile molekülün etkileşimi incelenir. Dönme, titreşim ve elektronik enerji düzeyleri arasındaki yan yana geçişlerden kaynaklanan moleküler spektrum yalnızca elektronik enerji düzeyleri arasındaki geçişlerden kaynaklanan atomik spektrum yanında oldukça karmaşıktır. Elektromanyetik dalga ile etkileşen bir molekülün toplam enerjisi;

$$\mathbf{E = E_{elektronik} + E_{titreşim} + E_{dönme}}$$

ile verilir. Bu eşitlikte,

$E_{elektronik}$: bağlı elektronlara ait elektronik enerji

$E_{titreşim}$: atomlar arasındaki toplam titreşim enerjisi

$E_{dönme}$: molekül içindeki dönmelerden kaynaklana toplam enerji

anlamına gelir.

İncelenmek üzere bir maddenin üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın türüne göre spektroskopi dalı da değişir. Maddenin IR bölgesine düşen ışınlarla incelenmesi " IR Spektroskopisi", X-ışınları bölgesine düşen bir ışınla incelenmesi "X-ışınları Spektroskopisi" olarak adlandırılır.

Frekansı $10^9 – 10^{12}$hz arasındaki mikro dalgalar ve uzak kızıl ötesi ışınlarla moleküllerin dönme hareketi uyarılmakta ve elde edilen dönme spektrumundan çekirdekler arası uzaklık yani bağ uzunluğu bulunmaktadır.

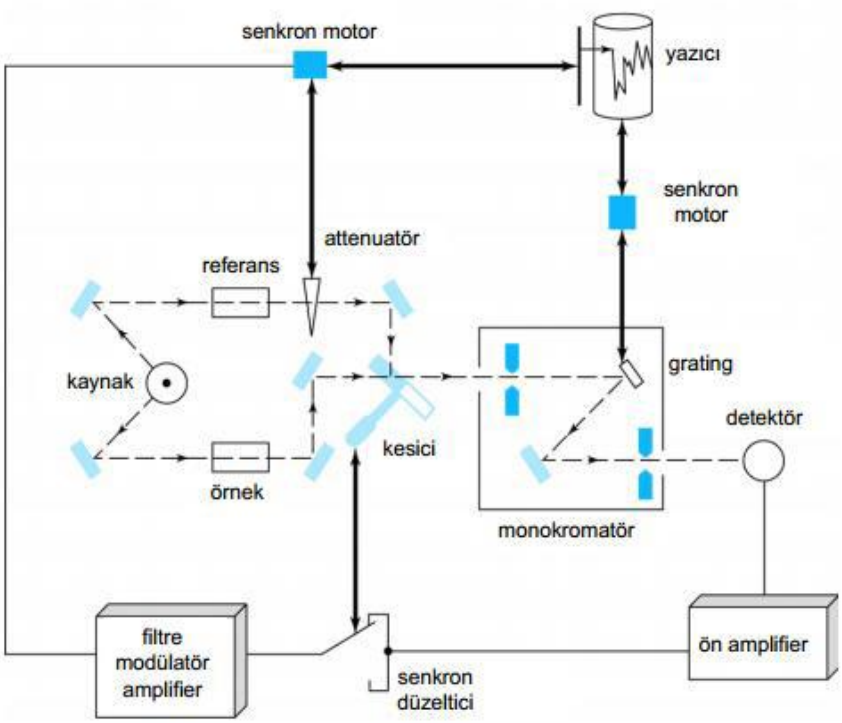
Frekansı 10^{12} – 10^{14} Hz arasındaki kızıl ötesi (IR) ışınlarla moleküllerin dönme hareketi yanında titreşim hareketleri de uyarılmakta ve elde edilen spektrumdan çekirdekler arası uzaklığın yanında bağların kuvvet sabitleri de bulunmaktadır.

Frekansı 10^{14} – 10^{16} Hz arasında değişen mor ötesi ve görünür ışınlarla (UV- VIS) moleküllerin dönme, titreşim hareketleri yanında elektronlarla uyarılarak çekirdekler arası uzaklık, kuvvet sabiti ve elektronik enerji düzeyleri arasındaki farklar ve bağ enerjileri de belirlenmektedir (Sarıkaya 2011).

2.3.1 İnfrared (IR) spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi elektromanyetik dalgalarda infrared bölgedeki ışınların molekül üzerine gönderilerek molekül hakkında bir takım bilgiler almamıza yarayan bir yöntemdir. Gönderdiğimiz ışınların bir kısmı madde tarafından soğrulurken bir kısmı geçer. IR spektroskopisinin temeli madde üzerine gönderilen infrared ışınlarının soğrulmasına dayanır. Soğrulan ışınlar moleküldeki atomların birbirlerine yaklaşıp uzaklaşmasına sebep olur. Moleküldeki atom sayısı fazla ise bağların arasındaki açılarda değişirler. Dolayısıyla bu gerilmeler, bükülmeler, titreşimler kendilerine uygun olan frekanstaki ışınlarla etkileşerek ışınların soğrulmasını sağlar. IR spektrometresi moleküldeki bağların titreşim frekanslarını ve moleküldeki farklı soğurma frekanslarına sahip fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir (Yalçın 2015).

Bu spektroskopi dalında, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga, numune üzerine gönderilerek soğurulan ışık incelenir



Şekil 2.3 Infrared spektrofotometresinin şematik görünümü (Skoog and West 1981)

İnfrared spektrumunda çok sayıda pik bulunmasından dolayı kalitatif çalışmalarda kaydedicili ve dolayısıyla çift ışınlı cihazlar kullanılır. Çift ışın yollu cihazların kaynak ve detektör dizaynında, tek ışınlı sistemlerde olduğu kadar yüksek hassasiyete gerek yoktur. İnfrared ışın enerjisinin zayıf, kaynak ve dedektörlerin kararlılığının düşük ve sinyal yükselticisinin büyük olması nedenleriyle ışın sisteminin çift olması önemli bir özelliktir (Skoog and West 1981).

Bir molekülün IR spektrumudaki ışınları soğurabilmesi için dipol momentinde değişim olmalıdır. Bu IR spektroskopisi için aktiflik şartıdır. Titreşim sırasında eğer molekülün dipol momenti değişmiyorsa uygun frekansta ışınlar göndersek bile soğrulma olayı gerçekleşmez. Bu spektroskopi yönteminde molekülün titreşimleri incelendiği için bu spektroskopiye titreşim spektroskopisiside denilmektedir (Yalçın 2015).

Elektronik geçişlerdeki gibi dönme ve titreşim geçişlerinde de geçiş kuralları vardır. Bu geçiş kuralı titreşimler için $\Delta\upsilon = \pm 1$ geçişlerinde olur. Buna ana tonlar denir. $\Delta\upsilon = \pm 2$ ve $\Delta\upsilon = \pm 3$ geçişlerine üst tonlar denir. Eğer bir foton birden fazla geçiş sağlıyorsa buna

birleşik ton denir. Foton eğer bir titreşimin enerjisini artırırken diğerini azaltıyorsa buna da fark tonu denir (Yılmaz 2003).

IR spektroskopisinde genellikle doğrusal bir dalga sayısı ölçeği kullanılır ki bunun sebebi dalga sayısının frekans ve enerjiyle doğru orantılı olmasıdır. İnfrared spektroskopisi dalga boyu 780 nm ile 10^6 nm arasında geniş bir alanı kapsadığı için yakın-IR, orta-IR ve uzak-IR olmak üzere üç kısma ayrılır.

Yakın infrared bölge (NearInfrared): Üst ton ve harmoniklerin incelendiği bölgedir. Dalga sayısı 12800cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} arasındadır.

Orta infrared bölge (MiddleInfrared): Moleküldeki bütün titreşimlerin neredeyse hepsinin gözlendiği bölgedir. Dalga sayısı 4000-200cm^{-1} arasıdır.

Uzak infrared bölge (FarInfrared): Ağır atomların titreşimleri ile örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönü hareketleri de incelenebilir. Dalga sayısı 200-10 cm^{-1} arasındadır (Erkan 2012).

IR spektroskopisinde en çok kullanılan bölge, orta IR bölgesi olan 4000-400 cm^{-1} bölgesidir. Spektroskopik incelemelerde bu bölge, 4000-1500 cm^{-1} bölgesi ve 1500-400 cm^{-1} bölgesi olmak üzere iki kısma ayrılır. 1500-400 cm^{-1} bölgesine, parmak izi bölgesi denir. Elde edilen spektrumların bu bölgesi karmaşık olduğundan, daha ayrıntılı olarak incelenmesi gerekir. Raman spektroskopisinde değişen bir kutuplanma yatkınlığının olması gerektiği gibi, IR spektroskopisinde de değişen bir dipol momentin olması gerekir (Banwell and Mc Cash 1996).

2.3.2 Çok atomlu moleküllerin titreşimleri

Çok atomlu molekülün dönme ve titreşim hareketleri incelenirken çekirdeklerin yerlerinde sabit kaldığı molekülün bir katı gibi davrandığı düşünülerek dönme hareketi,

çekirdeklerin denge konumları civarında çok küçük titreşimler yaptıkları düşünülerek titreşim hareketi incelenir.

Bir molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve fazda titreşim yapmalarına temel titreşim denir. Bu titreşimler olurken molekülün kütle merkezi koordinatları sabit kalır. Bir moleküldeki atomların titreşim sayılarını bulmak için atom sayısının bilinmesi gerekir. Eğer molekülde N tane atom varsa her bir atom için (x,y,z) olmak üzere üç koordinat gereklidir. Dolayısıyla moleküldeki toplam atomlar için 3N tane hareketten söz edebiliriz. Buna serbestlik derecesi denir. Molekül kütle merkezi etrafında üç serbestlik derecesinde dönme hareketi, üç serbestlik derecesinde öteleme hareketi yaptığında titreşim için (3N-6) tane titreşim için serbestlik derecesi kalır.(Kahraman 2014)

Eğer molekülümüz lineer ise yani doğrusal ise atomların hepsi bir doğru üzerinde olurlar ve molekülün bu eksende dönmesinden bahsedemeyiz. Bu durumda titreşim hareketi serbestlik derecesi (3N-5) tane olur.

Boltzmann olasılık dağılımı, bir molekülün oda sıcaklığında büyük kısmının taban titreşim enerji düzeyinde az bir kısmının ise uyarılmış titreşim düzeyinde olduğunu söyler. Dolayısıyla bir molekülün infrared spektrum da incelenmesinde gözlenen en şiddetli bandlar ν_0 dan ν_1'e geçişlerde gözlenir ki bunlar da aynı frekans ve faza sahip olduklarından temel titreşimler denir. Bazı durumlarda temel titreşim frekanslarının tam katlarında titreşimler de gözlenebilir ki bunlara üst tonlar (overtone) denir.

İki ya da daha fazla temel titreşim frekansları veya farkıyla oluşan bandlara birleşim (combination) ve fark (difference) bandları denir. Bazı durumlarda temel titreşim frekanslarının iki yada üç katı frekanslarda (2ν, 3ν, 4ν,….) üst ton bantları gözlenir. Fakat şiddeti en güçlü olan temel titreşim bandıdır. Diğerleri temel titreşim bandının yanında çok sönük kalırlar.

Ayrıca birde sıcak bandlar (hot) vardır. Bunlar ise üst uyarılmış seviyelerden daha üst seviyelere uyarılan geçişlerdeki titreşimlere karşılık gelirler ($\nu = 1 \rightarrow 2$, $\nu = 1 \rightarrow 3$) [14]. Temel titreşim frekansıyla bir üst ton frekansının veya birleşim frekansının birbirine çok yakın olması durumunda aralarında etkileşme (rezonans) oluşur. Bundan dolayı IR spektrumunda şiddetli bir temel titreşim bandı ve zayıf üst ton ya da birleşme bandı gözlenmesi gerekirken, temel titreşim bandının etrafında olması gereken yerden kaymış

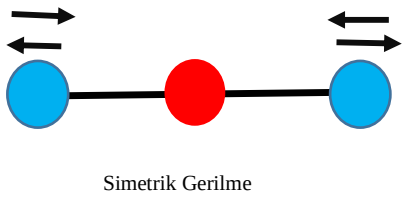
iki şiddetli band gözlenir. Bu olay ilk defa Fermi'nin CO_2 molekülünün titreşim frekanslarının incelenmesinde gözlemlendiği için buna "Fermi Rezonansı" denir (Woodward,L.A.1972). Üst ton ve birleşme bandları çok zayıf bantlar olduklarından dolayı Raman spektrumlarında çok nadir gözlenebilirken, IR spektrumlarında zayıf şiddette gözlemlenebilirler.

2.3.3 Titreşim türleri

Bir molekülün herhangi bir frekansta; titreşim hareketinin belirlenmesine "işaretleme" adı verilir. Titreşim hareketinin belirlenmesi çok basit olabileceği gibi, çok karmaşık da olabilir. Karmaşık olan titreşim hareketleri, temel titreşimlere ayrılarak incelenebilir (Çelik, Akkurt, İde, Tutar ve Çakmak 2003). Bir molekülün yapabileceği temel titreşim hareketleri şunlardır:

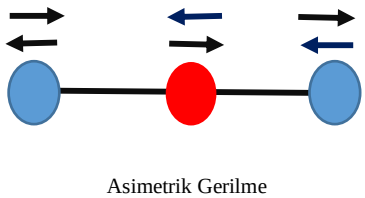
Gerilme Titreşimi (Stretching)

Atomların, molekül veya molekül gruplarının bağ doğrultusundaki yer değiştirmeleridir. Bu yer değiştirme aslında bağ uzunluğundaki değişmeye de eşittir. Gerilme titreşimi kendi içinde simetrik ve asimetrik diye ikiye ayrılır. Bütün bağlar aynı anda uzayıp aynı anda kısalıyorsa buna simetrik gerilme, bağların bir kısmı uzarken bir kısmı kısalıyorsa buna asimetrik gerilme denir. Gerilme titreşimleri (υ) simgesiyle gösterilir.



Simetrik Gerilme

Şekil 2.4 a



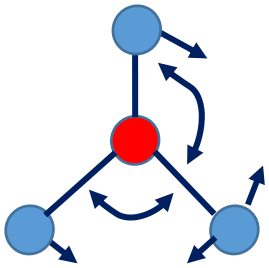
Asimetrik Gerilme

Şekil 2.4 b

Şekil 2.4 Simetrik (υs) ve Asimetrik gerilme(υas)

Açı Bükülme Titreşimi (Bending)

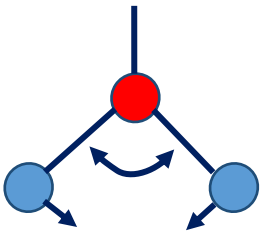
Moleküldeki iki bağ arasındaki açının artıp azalması şeklindedir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik konumdadır. Makaslama, sallanma, dallanma, kıvırma, burulma ve düzlem dışı bükülme diye alt başlıklarda incelene bilir. (δ) sembolüyle gösterilir.



Şekil 2.5 Açı bükülme titreşimi

Makaslama (Scissoring)

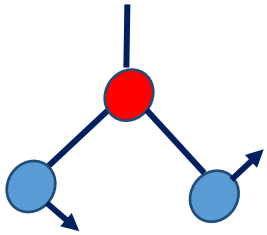
Komşu iki bağ arasında veya grup atomlar ile başka atomların bağları arasındaki açının aynı düzlemde periyodik olarak azalıp artması. Makaslamada yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. (δ_s) sembolüyle gösterilir.



Şekil 2.6 Makaslama titreşimi

Sallanma (Rocking)

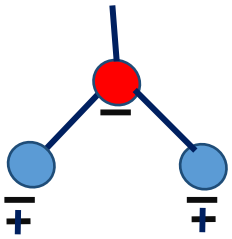
Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bu açı bükülme türünde bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez. Bu titreşim hareketi ρ_r ile gösterilir.



Şekil 2.7 Sallanma titreşimi (ρ_r)

Dalgalanma (Wagging)

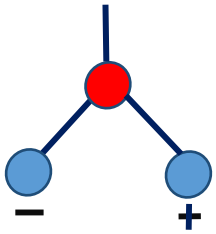
Bir bağ ile bir düzlemdeki iki bağ arasındaki açı değişimi olarak ifade edilebilir. Burada molekülün bir atomu hariç diğer bütün atomları denge durumunda bir düzlemde iken diğer atomun bu düzleme dik olarak hareket etmesidir. Dalgalanma titreşim hareketi (w) ile temsil edilir.



Şekil 2.8 Dalgalanma titreşimi (w)

Kıvırma (Twisting)

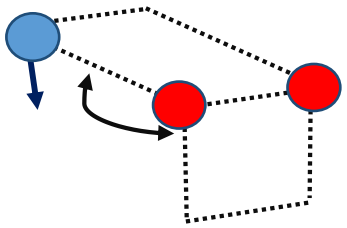
Doğrusal ve bağları farklı düzlemlerde olan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesi hareketidir. Bu titreşim hareketinde bağın deformasyon olmaz ve yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Kıvırma titreşimi (t) ile temsil edilir.



Şekil 2.9 Kıvırma titreşimi (t)

Burulma (Torsion)

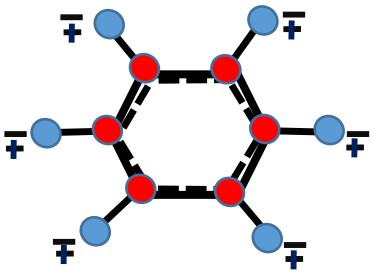
Burulma titreşim hareketi iki düzlem arasındaki açının bir bağ ya da biraçının deforme olacak şekilde periyodik olarak değişim hareketidir. Burulma titreşimi düzlem dışı titreşim hareketi olup τ ile temsil edilir.



Şekil 2.10 Burulma Titreşimi (τ)

Düzlem Dışı Açı Bükülmesi (Out of plane bending)

Atomların hareketi ile atomlardan oluşmuş bir düzlemin, düzleme göre yukarı aşağı hareketleriyle düzlem özelliğinin ortadan kaldırılmasına sebep olan titreşim hareketidir. Düzlem dışı açı bükülmesi, genellikle kapalı bir halka meydana getiren moleküllerde görülür. Bu titreşim hareketine şemsiye titreşimi de denilmektedir. Düzlem dışı açı bükülme γ sembolüyle temsil edilir. (+) ve (–) durumlar sırasıyla sayfa düzleminden içeri ve sayfa düzleminden dışarı doğru olan hareketleri göstermektedir.



Şekil 2.11 Düzlem dışı açı bükülme titreşimi (γ)

2.4 Moleküler enerji hesaplama yöntemleri

Bilgisayar hesaplamalı (computational) moleküler enerji hesaplama yöntemleri;

1-Moleküler Mekanik Metotlar

2- Kuantum Mekanik Metotlar

Olmak üzere iki kısma ayrılır.

2.4.1 Moleküler mekanik metodlar

Moleküler mekanik metotlar moleküllerin yapısını ve özelliklerini belirlemede klasik fizik kanunlarını kullanır. Moleküler mekanik metotlar moleküler sistemdeki elektronları doğrudan göz önüne almaz. Moleküldeki atomlar ve atomlar arasındaki bağlar klasik

mekanikteki kütle yay sistemine benzetilir. Yani temelinde çekirdeklerin etkileşmelerini dikkate alan bir metottur. Ancak bazı moleküler metotlarda elektronların etkileri de dolaylı olarak kuvvet alanlarında parametre olarak alınır. Bu sebepten bu metot kuvvet alanı (force field) metodu olarak da adlandırılır. Aralarında kimyasal bağ olan atomlar bağ gerilmesi, açı bükülme, burulma, düzlem dışı açı bükülmesi olarak incelenir. Aralarında kimyasal bağ olmayan atomlar Van der waals etkileşmeleri ve elektrostatik etkileşmeler diye incelenirler.

Bir molekülde atomlar birbirlerine bağlar ile hep birlikte bağlıdırlar. Molekülde herhangi bir bağdaki ve bağ açılarındaki değişim, komşu atomların bağlarını ve bağ açılarını da etkiler. Fakat bu etkileşimlerin enerjileri saf etkileşimlere göre oldukça küçüktür.

Atomlar arası etkileşimlerin her biri enerji olarak ifade edilirse, bu potansiyel enerji olarak tanımlanır ve bu enerjilerin toplamına moleküler sisteminin toplam enerjisi denir.

$$\mathbf{E_{TOP} = E_{GER} + E_{BÜK} + E_{BUR} + E_{WDV} + E_{ELK}}$$

E_{GER} = gerilme enerjisi

$E_{BÜK}$ = bükülme enerjisi

E_{BUR}= burulma enerjisi

E_{WDV} = wan der vaals enerjisi

E_{ELK} = elektrostatik enerji

Hyperchem, Quanta, Sybyl, Alcemy, Amber ve Charm moleküler mekanik yöntem programlarından bazılarıdır. Bu programlar oldukça hızlıdır. Temel haldeki bir moleküler sistemin enerjisini tam olarak kolaylıkla hesaplayabilir. Proteinler, polimerler gibi büyük moleküller için her hangi bir sınırlamaya gerekmeksizin uygulanabilir.

2.4.2 Kuantum mekanik metodlar

Moleküldeki atomların elektronik yapılarının detaylı olarak hesaplanmasını yapar. Kuantum mekanik metotlar da klasik fizik kanunlarından ziyade kuantum mekaniksel yasalar kullanılır. Kuantum mekaniğine göre moleküler sistemin enerjisi Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilir. Hidrojen molekülü hariç, büyük sistemler için Schrödinger denkleminin tam çözümü neredeyse imkânsızdır. Schrödinger denklemi bazı matematiksel yaklaşımlar yapılarak çözülmektedir. Bu matematiksel yaklaşımlar ise pertürbasyon ve varyasyon yaklaşımlarıdır.

2.4.2.1 Ab- ınitio metodu

Ab-Initio terimi Latince başlangıçtan itibaren anlamına gelir (Özgür 2004). Molekülün bazı fiziksel özelliklerini, elektronik enerji düzeylerini çekirdeğin durum fonksiyonu olarak hesaplayan bir yöntemdir. Bu yöntemde deneysel olarak elde edilmiş parametreler kullanılmazken kuantum mekaniğindeki yasalar, optik sel kanunlar, fizikte kullanılan bazı sabit değerler kullanılmaktadır. İncelediğimiz moleküldeki elektron sayısı ne kadar fazla ise hesaplama süresi o kadar fazla sürer. Moleküler mekanik yöntemlere göre hesaplama süresi daha uzundur. Ayrıca incelediğimiz molekül küçüldükçe bulduğumuz değerler gerçek değerlere daha yakın çıkar. Ab-Initio yöntemi; Gaussian, Games, Hyperchem, Cache gibi paket programlarında kullanılmaktadır.

Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan (HF-Self Consistent Field) yöntemi, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), Möller–Pleset Teorisi (MP2) gibi yöntemler Ab-Initio metotları içinde sayılabilecek yöntemlerdir (Özgür 2004).

2.4.2.2 Hartree-fock (öz uyumlu alan) yöntemi

Bir moleküldeki elektronların tamamıyla kuantum mekaniksel davranışını açıklamak için sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplamak gereklidir. Bu ise zamandan

bağımsız Schrödinger denkleminden elde edilebilir. Enerji olarak potansiyel, moleküldeki diğer bütün elektronların davranışlarıyla belirlenir. Birbirine yakın elektronlar, uzak olan elektronlara göre daha güçlü etkileşmelerde bulunurlar. Bütün elektronların Schrödinger denklemini çözebilmek için 1023 civarında bir diferansiyel denklemin beraber çözülmesi gerekir. Bu ise şu anda mümkün değildir. Bu problemin çözümü için Hartree çok-cisim dalga fonksiyonlarının formu hakkında bir varsayım yaparak çok-cisim dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının bir seti olarak türetmiştir. Homojen bir sistemde, bu dalga fonksiyonları basit düzlem dalgalar olarak alınabilir. Toplam enerjiyi minimize eden parametreler aynı zamanda sistemin taban durum özelliklerini oldukça doğru bir şekilde açıklayan parametre değerlerinin bir setidir. Hartree, değişim metodunu kullanarak, çok elektronlu sistemin Hamiltoniyen denklemini ifade etti. N-elektronlu sistem için, N tane denklem vardır. N tek-elektron dalga fonksiyonlarının her biri, çarpım seklinde çok-elektron dalga fonksiyonunu oluşturur. Bu denklemler zamandan bağımsız Schrödinger denklemine oldukça benzer. Diğer elektronların hareketi sistemin elektron dağılımının zaman ortalamasına yakından bağlıdır. Bu önemli faktör her bir elektronu tek parçacık olarak ayırmaya olanak verir. Dolayısıyla Hartree yaklaşımı, moleküldeki elektronlar için yaklaşık olarak tek-parçacık dalga fonksiyonlarını hesaplamamıza izin verir ve böylece diğer ilgili özelliklerde hesaplanabilir. Fakat Hartree yaklaşımı; moleküldeki elektronları tutan bağlanma enerjileri olmayacağını ifade ettiği için doğru sonuçlar vermez.

Pauli dışarlama ilkesine göre, uzayın aynı noktasında aynı kuantum sayılarına sahip iki fermiyon bulunamaz. Bu ilke açıkça, aynı kuantum setlerine sahip özdeş fermiyon çiftleri arasındaki etkin itmeyi ifade eder. Matematiksel olarak Pauli dışarlama ilkesi, parçacık çiftlerinin değiş-tokuşu sırasında anti simetrik olan dalga fonksiyonlarını sağlamak için kullanılır. Fermiyonların değiş-tokuş işlemi sırasında sadece işaretleri değişir. Hartree dalga fonksiyonları asimetrikten ziyade simetrik bir özelliktedir. Yani Hartree yaklaşımı, Paulidışarlama ilkesini ihmal eder. Hartree-Fock yaklaşımı ise asimetrik dalga fonksiyonlarını kullanarak tek elektron dalga fonksiyonlarından, çok-elektron dalga fonksiyonunu Hartree teorisinden daha iyi ifade eder. Bu yaklaşımda dalga fonksiyonu, Hartree dalga fonksiyonundan daha karmaşıktır. Fakat bu fonksiyon Slater determinantı ile tanımlanabilir. Bu önerinin başlamasıyla değişim ilkesi boyunca sistem için, Hamiltonyen denklemini açıklamak tekrar mümkün hale gelir. Burada bir elektronla,

ortalama elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkileşmesini tanımlayan Hartree potansiyeli vardır. Elektronlara etki eden bu potansiyele değiş-tokuş potansiyeli adı verilir. Asimetrik dalga fonksiyonu kullanan değiş-tokuş potansiyeli doğrudan Pauli dışarlama ilkesiyle ilgilidir ve bu potansiyel yüksüz bir homojen sistemdeki elektronların bağlanma enerjilerine katkıda bulunur. Böylece Hartree teorisinin başlıca yetersizliği düzeltilmiş olur. Fakat Hartree-Fock teorisi fiziğin bazı dallarının ihmal edildiği basit durumlarda Hartree teorisinden daha kötü sonuçlar verir. Bir yere kadar değiş-tokuş etkisi ihmal edilirse o zaman Hartree teorisini kullanmak daha uygun sonuçlar verir. Yukarıdaki iki metot katı içindeki elektronların çok-cisim problemini çözmede başarılı olmasalar da iki önemli fiziksel işlemi (değiş-tokuş ve korelasyon) açıklar. Hartree-Fock yaklaşımı aynı zamanda, öz uyum alanı metodu (SCF), (self consistentfield) olarak bilinir (Bransden and Joachoun 1999).

Bu yaklaşım kısaca özetlenirse;

1) Sistem içindeki tüm elektronlar, yaklaşık yörüngelerin bir setiyle tanımlanır.

2) Bir elektron seçilir ve potansiyel diğer elektronların dağılımının sabit olarak alınmasıyla hesaplanır.

3) Schrödinger denklemi bu potansiyel için çözülür ki bu onun için yeni bir yörünge verir.

4) Yapılan işlemler moleküldeki diğer tüm elektronlar için tekrarlanır. Burada potansiyel kaynağı olarak sabitlenmiş yörüngeler içindeki elektronların hareketi kullanılır.

5) Bir döngünün sonunda başlangıç setinden yeni yörüngeler vardır.

6) Her elektron, çekirdeğin çekim alanı ve diğer elektronlardan ötürü itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket eder (Bransden and Joachoun 1999).

Yani elektronların birbirine uyguladıkları itmeler korelasyonlar başlangıçta hesaba katılmayıp daha sonra net etkiyi düzeltme olarak hesaba katılır.

Bu yüzden hesaplanan enerji değeri gerçek enerji değerinden genellikle daha büyük çıkar.

2.5 Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT)

Hartree-Fock metodunda korelasyonlar dikkate alınmıyordu. DFT 'de elektron yoğunluğu ve elektron korelasyonları dahil edilerek hesaplamalar yapılır.

Bu yüzden DFT bize daha iyi sonuç vermektedir. Elektron korelasyonu molekülde elektronların birbirinin hareketlerine tepki göstererek birbirlerinden uzak durmalarını sağlar. Bunun yanında, zıt sipinli elektronların etkileşmelerini de hesaplar (Bransden and Joachoun 1999).

2.6 B3LYP karma yoğunluk fonksiyonel metodu

Bir önceki kısımda DFT ve HF modellerinin molekülün enerjilerini nasıl hesapladığından bahsettik. İki modelinde birbirine göre avantaj ve dezavantajları olduğunu söylemiştik. Bu modellerin her ikisini de beraber kullanarak toplam elektron enerjisini gerçeğe daha yakın bir biçimde ifade etmek için karma modeller dediğimiz yeni modeller geliştirilmiştir. Bu karma modellerin bir molekülde öğrenmek istediğimiz bağ açısı, bağ uzunluğu, toplam enerjisi gibi özellik ve değerlerini tek başına DFT ve HF ' den daha iyi hesapladığı gözlenmiştir. Bu karma modellerden biri becke tipi ve üç parametreli B3LYP modelidir. Bu modelin çalışma prensibi ise birtakım enerji ifadelerinin birleştirilerek tek bir ifade altında toplanmasıdır. Örneğin korelasyon ve değiş tokuş enerjilerinde BLYP parametrelide

E_{B1LYP}^{XC}= C_{HF} .E_{HF}^{X} + C_{DFT} .E_{DFT}^{XC} ' dir.

Burada C_{HF} ve C_{DFT} sabit sayılardır.

Bunu B3LYP için yazacak olursak şayet

$E_{B1LYP}^{XC} = E_{LDA}^{X} + C_0 (E_H^X - E_{LDA}^X) + C_1 (\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C) + C_2 (E_{LYP}^e - E_{VWN3}^C)$

Biçiminde olup C_0 =0,2 , C_1 = 0,72 , C_2 = 0,82 deneysel sonuçlardan sağlanmış sabit sayılardır.

"Literatürde kinetik enerji fonksiyonelleri (H28 , TF27….)

Değiş tokuş enerji fonksiyonelleri (F30,D30…..)

Korelasyon enerji fonksiyonelleri (LYP,VWN….)

Gibi enerji fonksiyonelleri çok sık kullanılan fonksiyonellerdir**.”** (Yalçın 2015).

Buna göre B3LYP metoduna göre molekülün toplam enerjisi

$E_{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC}$ şeklinde yazılır (Kahraman 2014).

2.7 Yarı deneysel metodlar

Yarı deneysel metotlarda da yine kuantum mekaniği kullanılır. Schrödinger denklemini deneysel sonuçlardan elde ettiğimiz parametrelerin bulunduğu bir şekle dönüştürüp yaklaşık olarak çöze bilir. Bu metoda deneysel veriler kullanıldığı için ve bu değerler ayarlana bilir olduğu için molekülün hangi atomlardan oluştuğu, ne olduğunun yanı sıra moleküldeki atomların yüzdelik oranları hakkında kantitatif yapıları hakkında da bilgiler verir.

Yarı deneysel metotlar ab initio metotlar kadar kesin sonuçlar vermemektedirler. Fakat büyük moleküllerin hesaplanma süresinde ab initio ‘ya göre oldukça kısadır.

Yarı deneysel metotlardan bazıları INDO, CNDO,MİNDO13,PM3,NDDO, AMI olarak sıralaya biliriz.

2.8 SQM metodu

“Çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının ab initio modeller ile hesabında Peter Pulay’ın kuvvet ve gradyent metodu en önemli gelişme olarak bilinir. Bu metotta enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekülün denge durum geometrisi bulunur. Hartree-Fock modeli için birinci analitik türev Pulay tarafından formüle edilmiştir. Enerjinin koordinata göre ikinci türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden ise, molekülün titreşim frekansları hesaplanabilir. Çok atomlu

moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları 1970'li yıllarda yapılmıştır. Özellikle HF modeli ile yapılan hesaplamalar, hesap edilen kuvvet sabitleri ve frekanslarla ilgili olarak sistematik ama %10-15 hatalı sonuçlar vermiştir." (Kahraman 2014).

"Ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacı ile ölçekleme metodu geliştirilmiştir. Kuvvet sabitlerinin gerçeğinden büyük hesaplanması sistematik olduğu için hesaplanan değerler sabit ölçekleme faktörleri ile çarpılarak gerilmelerde %10, bükülmelerde %20 azaltılmış hale getirilmiştir" (Yılmaz 2003).

"Sistematik bir şekilde model olarak ölçekleme, Pulay ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Pulay ve arkadaşları HF/4-21 G ve HF/4-21 G* için ölçeklemeyi sistematik hale getirmişler ve bu model HF/4-21 G ve HF/4-21 G* tabanlı SQM modeli olarak adlandırılmıştır. DFT/B3LYP 6-31 G* modeli için SQM metodu G. Rauhut ve P.Pulay tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir. 20 tane basit organik molekül için (C,H,N,O...içeren) geometrik optimizasyon DFT/B3LYP 6-31 G* metodu kullanılarak optimize edilmiş ve hesaplanan geometride bu moleküllere ait 347 tane temel titreşim frekansı yine DFT/B3LYP 6-31 G* kullanılarak hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak ölçekleme faktörleri belirlenmiştir. Genellikle DFT/B3LYP 6-31G* düzeyindeki bir teori ile yapılan hesaplamada frekanslar deneysel değerlerden ortalama %5 daha büyük hesaplanmaktadır"(Yaman 2011).

Bu hesaplamalarda takip edilen yol işlem sırasına göre aşağıda verilmiştir:

1. İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisinin veri olarak girilmesi.

2.Geometri optimizasyonun yapılması: Önce hesaplama metodu ve kullanılacak temel set seçilir. Geometrik optimizasyon, seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevinden hesaplanır. Enerjinin birinci analitik türevi gradyent vektörünü verir. Gradyent vektörünün sıfır olması moleküler sistemin dengede olması demektir ve bu durumda molekülün yapısı hesaplanır.

3. Molekülün titreşim frekansının hesaplanması: Geometrik optimizasyon ile elde edilen geometri veri olarak girilir ve hesaplama modeli seçilir. Seçilen modelde enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanır. İkinci türev bize kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden de titreşim frekansları, harmonik yaklaşımda, hesaplanır.

4. Titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir(Gözdaş 2013).

2.9 Temel setler

Atom ve molekül fiziğindeki teorik hesaplamaların en temel amacı, incelenen bir molekülün özelliklerini matematiksel olarak açıklamaktır. Bu özelliklerden bir tanesi de moleküler orbitallerdir. Moleküler orbitalleri incelemek için ise temel setler dediğimiz atomik orbitallerin matematiksel ifadelerini kullanırız. Moleküllerin atomlardan oluşmaları ve aynı cins atomların farklı moleküllerde benzer bir takım özellikler göstermesi bize moleküler orbitalleri, atomik orbitallerin çizgisel toplamları şeklinde yazabilmemize imkan tanır.

Ψ_i Moleküler orbital, Φ_μ Atomik orbitali olmak üzere

$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^{N} C_{\mu i}.\ \Phi_\mu$ şeklinde yazabiliriz. Burada $C_{\mu i}$ moleküler orbital katsayılarını ifade eder.

Temel setleri orbitallerin en temel durumlarını tanımlayan Minimal temel setler ve daha detaylı tanımlayan Genişletilmiş (extended) temel setler diye ikiye ayırabiliriz. Minimal temel setler herhangi bir atom için gereken sayıda temel fonksiyonlardan oluşur. Genişletilmiş temel setler de ise her bir valans orbitali için farklı büyüklükte iki veya daha çok temel fonksiyon içerir. Atomik orbitallerde yük, şekil, büyüklük gibi bazı farklılıklardan dolayı bu temel setlere fazladan yeni fonksiyonlar eklenmesi ihtiyacını doğurmuştur. Örneğin polarize ve difüze fonksiyonları eklenerek minimal temel seti genişletilmiş temel sete dönüştürülmüştür. Yani genişletilmiş temel set komşu atomların etkileşmesiyle oluşan şekil ve boyut değişikliklerini de tanımlar.

Polarize temel fonksiyonlar:

Moleküller birden fazla atom çekirdeğinden oluştukları için çekirdek çevresindeki elektron yoğunluğu serbest bir çekirdeğinkinden farklı olur. Dolayısıyla serbest bir çekirdek için yazdığımız s, p, d, f, g… gibi orbitallerden daha esnek olan moleküler orbitaller oluşması gerekir. Bunun için baz fonksiyonlara daha yüksek açısal momentum kuantum sayısı eklenir. Eklenen bu fonksiyonlara polarize fonksiyonlar denir. Polarize fonksiyonlara örnek olarak 6-31G(d) ve 6-31G(d, p) fonksiyonları verilebilir. Bu fonksiyonlar karbon atomu için (d) , hidrojen için (p) isimlerini alır.

Difüze fonksiyonlar:

Elektron yoğunluğu çekirdekten uzak sistemler için sıkıştırılmış baz setleri yeterli olmaz. Bu yetersizliğin giderilmesi için difüze fonksiyonlar kullanılır. Bu şekilde difüze fonksiyonlu temel setler orbitallerin uzayda daha fazla yer tutmalarını sağlar. Bu ekleme ise hidrojen dışındaki atomlar için (+) , hem hidrojen hem de ağır bir çekirdek için (++) işareti eklemekle gösterilir. Örneğin 6-31G(d) temel setindeki ağır atomlara difüze fonksiyon eklenince 6-31+G(d) şeklinde gösterilir. 6-31++G(d) ise ağır atomlarla beraber hidrojen atomuna da difüze fonksiyon eklenmiş demektir.

Temel setlerin nasıl okunacakları da bilmek önemlidir. **K-nlmG** şeklindeki temel setlere split-valans tipi temel set denmektedir. Burada **(K)** iç kabuktaki yani kor orbitaldeki elektronların kaç tane gaussian fonksiyonuyla ifade edildiğini gösterir. **nlm** ise valans orbitallerinin kaça yarılacaklarını ve kaç gaussian fonksiyonuyla ifade edileceğini gösterir. Sadece **nl** varsa ikili yarılma **nlm** varsa üçlü yarılma dikkate alınmalıdır. Bundan sonra ise difüze fonksiyon eklemek için **(+), (++)** eklemeli, polarize fonksiyon eklemek için ise **G** den sonra **(d)** veya **(d,p)** gibi harfler eklenerek gösterilmelidir.

k-nlm++G(d,p)

k = kor orbital veya içkabuktaki elektronlar kaç tane ilkel gaussian tipi fonksiyon ile temsili için kullanılır.

(nlm) = hem valans orbitallerinin kaça yarıldığını hemde bunların kaç tane ilkel gaussian fonksiyonu ile temsil edildiğini gösterir. eğer gösterimlerde sadece (nl) var ise ikili yarılma , (nlm) var ise üçlü yarılma dikkate alınır.

(++) = difüze fonksiyonlar için + veya ++ gösterimi kullanılır.+ ağır atomlar için p-fonksiyonunu , ++ ise hidrojen atomu için s-fonksiyonunu tanımlar.

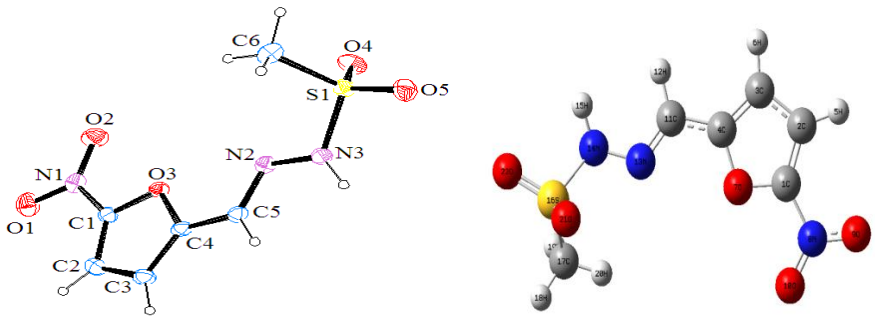
(d,p) = karbon atomları için **d** , hidrojen atomları için **p** ve geçiş metalleri için **f** harfleri kullanılır.

Bir molekül için kullanılan temel fonksiyon sayısı ne kadar fazla olursa doğruluğu o kadar artar. Ancak bu fonksiyon sayısının fazla olması hesaplama süresinin artmasına ve hesaplama için çok yüksek bilgisayar hafızasına ihtiyaç duyar. Bundan dolayı hesaplama yaparken amacımıza uygun ve yeterli temel set seçmeliyiz.

3.BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 5-nitro-2furaldehitmetansülfonilhidrazon bileşiğinin yapısal özellikleri

5-Nitro-2-Furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin x-ışınları kırınımı ile deneysel yapısı Balaban Gündüzalp tarafından tayin edilmiştir (Balaban Gündüzalp ve arkadaşları, 2016). Bu çalışmada ise 5-Nitro-2-Furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin yapısı DFT/B3LYP metodu kullanılarak 6-311++G(d,p) temel seti ile optimize edilmiş ve karalı yapısı bulunmuştur. 5-Nitro-2-Furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin optimize edilmiş kararlı yapısı ve ortep diyagramı Şekil 3.1 de gösterilmiş, moleküler geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları) deneysel değerlerle birlikte Tablo 3.1 de verilmiştir.



Şekil 3.1 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin ortep diyagramı ve optimize edilmiş yapısı

Çizelge 3.1 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin moleküler geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları)

Bağ Uzunlukları (Å)	Deneysel (Balaban Gündüzalp, 2016)	B3LYP/6-311++G(d,p)	Bağ Açıları (°)	Deneysel (Balaban Gündüzalp, 2016)	B3LYP/6-311++ G(d,p)
S1-O4 0,031	1,4239(18)	1,455	O4-S1-O5	119,75(12)	120,1
S1-O5 0,031	1,4265(19)	1,458	O4-S1-N3	107,14(11)	110,9
S1-N3 0,086	1,647(2)	1,733	O5-S1-N3	103,95(11)	103,0
S1-C6 0,045	1,749(2)	1,794	O4-S1-C6	108,78(13)	108,7
O1-N1 0,009	1,231(3)	1,222	O5-S1-C6	110,01(13)	111,2
O2-N1 0,001	1,231(3)	1,230	N3-S1-C6	106,32(13)	101,0
O3-C1 0,004	1,351(3)	1,355	C1-O3-C4	104,03(18)	106,1
O3-C4 0,022	1,371(2)	1,349	O2-N1-O1	124,3(2)	125,9
N1-C1 0,014	1,418(3)	1,432	O2-N1-C1	120,0(2)	118,2
N2-C5 0,004	1,276(3)	1,280	O1-N1-C1	115,7(2)	115,7
N2-N3 0,031	1,385(3)	1,354	C5-N2-N3	114,67(19)	118,5
C1-C2 0,029	1,336(3)	1,365	N2-N3-S1	115,20(15)	115,9
C2-C3 0,005	1,412(3)	1,417	C2-C1-O3	113,7(2)	112,1
C3-C4 0,023	1,355(3)	1,378	C2-C1-N1	130,8(2)	130,4
C4-C5 0,003	1,438(3)	1,441	O3-C1-N1	115,5(2)	117,5
			C1-C2-C3	104,8(2)	105,0
			C4-C3-C2	106,8(2)	106,6
			C3-C4-O3	110,7(2)	110,1
			C3-C4-C5	130,5(2)	130,6
			O3-C4-C5	118,8(2)	119,3
			N2-C5-C4	121,3(2)	121,5

Çizelge 3.1 incelendiğinde S1-N3 bağ uzunluğu ve N3-S1-C6 bağ açısı hariç tüm deneysel ve teorik sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu görülür. Deneysel ve teorik değerler arasındaki en büyük fark bağ uzunlukları için 0,086 Å, bağ açıları için ise 5,32° olarak saptandı. Deneysel ve teorik değerler arasında oluşan farkın sebebi teorik hesaplamalar gaz fazında yapılmış olması, deneysel değerlerin ise katı fazda olması olarak yorumlandı.

3.2 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin titreşim frekanslarının işaretlenmesi

5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiği 22 atoma sahiptir ve 60 titreşim modu vardır. Bu bileşiğin tüm titreşim frekansları DFT/B3LYP metoduyla ve 6-311++G(d,p) temel setiyle hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçlarında negatif frekansa rastlanmamıştır. Titreşim frekanslarının işaretlenmesi ise SQM 1.0 (SQM versiyon 1.0 2013) paket programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.2 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin titreşim frekansları

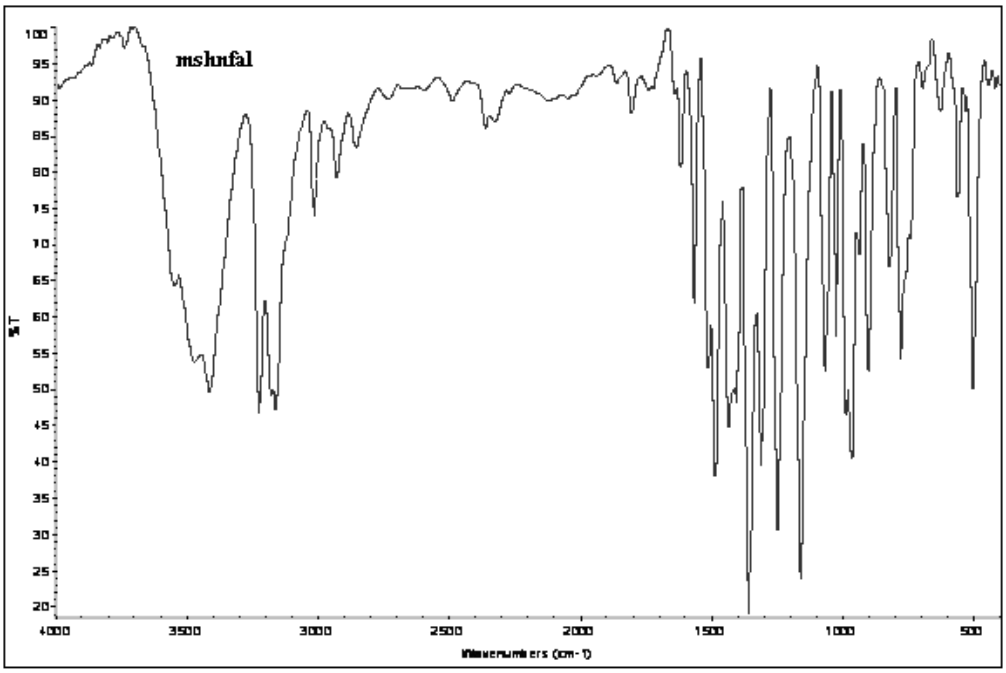
Mode	Experimental	B3LYP/6-311 + + G(d,p)		Potential Energy Distributions (P.E.D.)
	IR	Unscaled freq.	Scaled freq	Description (%)
60	3410	3412	3139	υ(H15-N14)(100)
59	3154	3279	3126	$\upsilon_s(CH)_{ring}$ (99)
58		3251	3112	$\upsilon_{as}(CH)_{ring}$ (99)
57	3019	3181	3044	$\upsilon_s(CH_3)$(100)
56		3168	3032	$\upsilon_{as}(CH_3)$(100)
55	2937	3067	2936	$\upsilon_s(CH_3)$(70)+ υ(H12-C11)(30)
54		3067	2936	υ(H12-C11)(70)+ $\upsilon(CH_3)$(30)
53	1654	1667	1656	υ(N13-C11)(67) + υ(C11-C4)(12) + υ(C4-C3)(4) + δ(C4-C11-H)(6) + δ(N13-C11-H)(4)
52	1612	1603	1591	υ(C2-C1)(25) + υ(O10-N8)(14) + υ(C4-C3)(13) + υ(O9-N8)(13) + υ(N13-C11)(6) + $\delta(C-H)_{ring}$(9) + δ(O7-C1-N8)(3)
51	1564	1577	1572	υ(O10-N8)(37) + υ(O9-N8)(28) + υ(C4-C3)(11) + υ(C2-C1)(5) + υ(N13-C11)(5)
50		1527	1515	υ(C2-C1)(32) + υ(C4-C3)(14) + υ(C11-C4)(13) + υ(N13-C11)(5) + υ(N8-C1)(4) + υ(O10-N8)(3) + δ(C1-O7-C4)(4)
49	1474	1458	1441	$\gamma(CH_3)$ (85)
48		1451	1434	$\gamma(CH_3)$ (95)
47		1433	1405	υ(C4-C3)(5) + υ(C3-C2)(5) + δ(N-N-H)(27) + δ(S-N-H)(21) + δ(N13-C-H)(8) + δ(C-C-H12)(5) + δ(N-N-C)(3)
46		1421	1404	υ(O7-C4)(13) + υ(O7-C1)(12) + υ(C3-C2)(10) + υ(C4-C3)(9) + υ(C11-C4)(3) + $\delta(C-C-H)_{ring}$(15) + $\delta(C-C-C)_{ring}$(9) + δ(C2-C1-N8)(4)
45	1374	1372	1364	υ(O9-N8)(29) + υ(O10-N8)(21) + υ(C3-C2)(13) + υ(N8-C1)(11) + $\delta(NO_2)$(6) + δ(N-N-H)(3)
44	1350	1353	1340	$\upsilon(SO_2)$(77) + δ(N13-C11-H)(5)
43		1345	1335	$\gamma(CH_3\text{-}S)$ (51)+ $\delta(CH_3)$(43)
42	1312	1314	1311	$\upsilon(SO_2)$(14) + υ(N13-C11)(5) + δ(N-C-H)(24) + δ(C-C-H12)(15) + δ(S-N-H)(10) + δ(N-N-H)(10)
41	1265	1285	1276	υ(C3-C2)(34) + υ(C11-C4)(12) + υ(O9-N8)(10) + υ(O7-C4)(9) + υ(O10-N8)(8) + υ(O7-C1)(4) + δ(C-C-H12)(7) + δ(N-C-H)(4)

(υ) bağ gerilme, (δ) düzlem içi bükülme, (γ) düzlem dışı bükülme, (τ)torsiyon, (υ_{as})anti simetrik,(υ_s)Simetrik,(δ_s)Makaslama

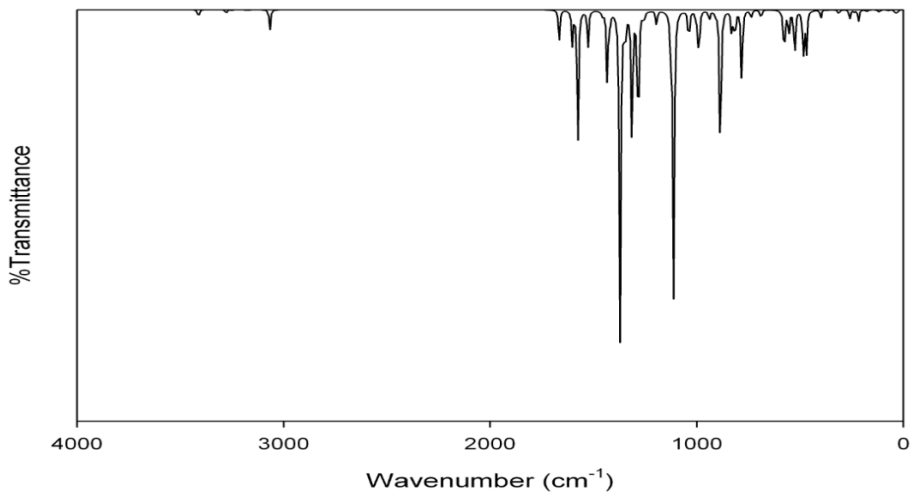
Çizelge 3.2 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin titreşim frekansları (Devamı)

40		1256	1245	υ(O7-C1)(35) + υ(O7-C4)(15) + υ(N8-C1)(8) + υ(C4-C3)(6) + υ(C11-C4)(3) + δ(C-C-H)$_{ring}$(10) + δ(C2-C1-O7)(4)
39		1196	1176	υ(N8-C1)(9) + υ(C11-C4)(5) + υ(N-N)(5) + δ(C-C-H)$_{ring}$(54) + δ(N-C-H)(4)
38	1147	1124	1136	υ(O22-S)(47) + υ(O21-S)(38) + υ(N-N)(4)
37	1081	1112	1109	υ(N-N)(69) + υ(C4-C3)(3)
36		1039	1021	υ(C3-C2)(21) + υ(O7-C1)(3) + δ(C-C-H)$_{ring}$(65)
35	987	1004	995	υ(O7-C4)(40) + υ(C11-C4)(8) + υ(O7-C1)(5) + υ(C4-C3)(4) + δ(C-C-H)$_{ring}$(12) + δ(C-C-C)$_{ring}$(11) + δ(N-N-C)(4)
34		994	974	υ(O7-C1)(14) + υ(C-C)$_{ring}$(15) + υ(N8-C1)(10) + δ(C1-O7-C4)(15) + δ(C2-C1-O7)(11) + δ(O7-C4-C3)(7) + δ(C3-C2-C1)(5)
33		988	970	γ(CH_3-S) (78)
32	952	986	964	γ(CH_3-S) (81)
31		941	920	τ(N14-N13-C11-H12)(48) + τ(H12-C11-C4-C3)(23) + τ(H12-C11-C4-O7)(16) + τ(N13-C11-C4-O7)(6)
30	880	908	888	γ(C-C-H)$_{ring}$ (87)
29		886	877	υ(S-N14)(27) + υ(N-N)(5) + υ(C17-S)(4) + δ(N-N-C)(14) + δ(S-N-H)(7) + δ(C4-C3-C2)(6) + δ(O7-C4-C3)(6) + δ(S-N-N)(3)
28	827	831	814	υ(O9-N8)(6) + υ(O10-N8)(5) + δ(NO_2)(36) + δ(O10-N8-C1)(10) + δ(O9-N8-C1)(8) + δ(C2-C1-O7)(8) + δ(C3-C2-C1)(7) + δ(C3-C2-H5)(3)
27	780	816	796	γ(C-C-H)$_{ring}$ (91)
26	766	783	773	υ(C-S)(17) + υ(S-N)(7) + υ(C11-C4)(6) + δ(N-C-C)(9) + δ(C3-C4- O7)(8) + δ(O7-C4-C11)(8) + δ(C4-C3-C2)(8) + δ(H12-C11-C4)(6)
25		738	736	τ(O9-N8-C1-C2)(39) + τ(O10-N8-C1-O7)(37) + τ(O9-N8-C1-O7)(6) + τ(O10-N8-C1-C2)(4) + τ(H5-C2-C1-O7)(4)
24	693	692	695	υ(C17-S)(58) + υ(S-N)(10) + δ(S-N-H)(4)
23		689	683	τ(O7-C4-C3-C2)(20) + τ(C1-O7-C4-C3)(19) + τ(O7-C4-C3-H6)(15) + τ(N13-C11-C4-O7)(9) + τ(H12-C11-C4-C3)(11) + τ(O-C-C-H12)(8)
22	625	594	592	τ(C3-C2-C1-O7)(23) + τ(C4-C3-C2-C1)(17) + τ(C4-O7-C1-C2)(15) + τ(O10-N8-C1-C2)(15) + τ(O9-N8-C1-O7)(15) + τ(H5-C2-C1-O7)(11)
21		577	570	υ(S-N)(23) + υ(C11-C4)(3) + δ(S-N-H)(7) + δ(N-N-H)(7) + δ(C11-C4-C3)(3) + δ(SO_2)(3) + τ(N-N-C-H)(18) + τ(O22-S-N14-H15)(14)

(υ) bağ gerilme, (δ) düzlem içi bükülme, (γ) düzlem dışı bükülme, (τ)torsiyon, (υ_{as})anti simetrik,(υ_s)Simetrik,(δ_s)Makaslama



Şekil 3.2 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin deneysel olarak elde edilen infrared spektrumu



Şekil 3.3 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin teorik olarak elde edilen infrared spektrumu

C-C titreşimleri

Halkalı yapılarda (aromatik bileşiklerde) C-C gerilme titreşimleri genellikle 1625-1430 cm^{-1} bölgesinde gözlenir. Genellikle bantlar değişik şiddettedir. Varsanyi ye göre bu bölgede 1625-1590, 1590-1575, 1540-1470, 1465-1430 ve 1380-1280 cm^{-1} beş band gözlenir (Varsanyi 1974). Bu çalışmada FT-IR spektrumunda 1612 cm^{-1} ve 1564 cm^{-1} de gözlenen frekanslar C-C gerilme titreşimi olarak işaretlendi. Teorik olarak 1591, 1572 ve 1515 cm^{-1} de tahmin edilen frekanslar deneysel değerlerle uyum içinde olduğu görüldü.

C-H titreşimleri

Furan halkası üzerindeki CH gerilme titreşimleri Oliveira (Oliveira,Santos and Cruz 2015)ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Raman spektrumunda 3148 cm^{-1} de gözlemlendi ve teorik olarak 3150 cm^{-1} de hesaplandı. Bu çalışmada ise deneysel olarak 3154 cm^{-1} de gözlemledi ve teorik olarak 3126 ve 3112 cm^{-1} de hesaplandı.

Alyar ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (Alyar,Ünal,Özbek ve Alyar,S 2012) SO_2 ye bağlı CH_3 asimetrik gerilme titreşimleri Raman spektrumunda 3023 ve 3011 cm^{-1} gözlemlendi. CH_3 simetrik gerilme titreşimleri ise IR ve Raman spektrumlarında 2932 cm^{-1} de gözlemlendi. Bu çalışmada ise simetrik ve asimetrik metil gerilme titreşimleri 3019 ve 2932 cm^{-1} de gözlemlendi. Teorik olarak 3044 ve 3032 cm^{-1} olarak hesaplandı.

N-H gerilme titreşimleri

Alifatik sülfonamitlerde NH gerilme titreşimleri genellikle 3300-3200 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenir. Deneysel olarak bu titreşimler Alyar ve arkadaşları tarafından 3261 cm^{-1} (IR) ve 3259 cm^{-1} (Raman) de gözlemlendi (Alyar,Ünal,Özbek ve Alyar,S 2012). Bu çalışmada ise NH gerilme titreşimleri deneysel olarak 3410 cm^{-1} de gözlemlendi ve teorik olarak 3139 cm^{-1} olarak hesaplandı.

S=O titreşimleri

SO_2 anti simetrik ve simetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1330±30 cm^{-1} ve 1160±30 cm^{-1} bölgesinde görülür (Roeges 1994).

Deneysel olarak IR spektrumunda bu titreşimler Alyar ve arkadaşları tarafından 1338 cm^{-1} ve 1323 cm^{-1} de gözlemlendi (Silverstein and Webster 2003). Bu çalışmada ise SO_2 asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri deneysel olarak sırasıyla 1312 cm^{-1} ve 1147 cm^{-1} de gözlemlendi. Teorik çalışmada ise 1311 ve 1136 cm^{-1} olarak hesaplandı.

NO_2 titreşimleri

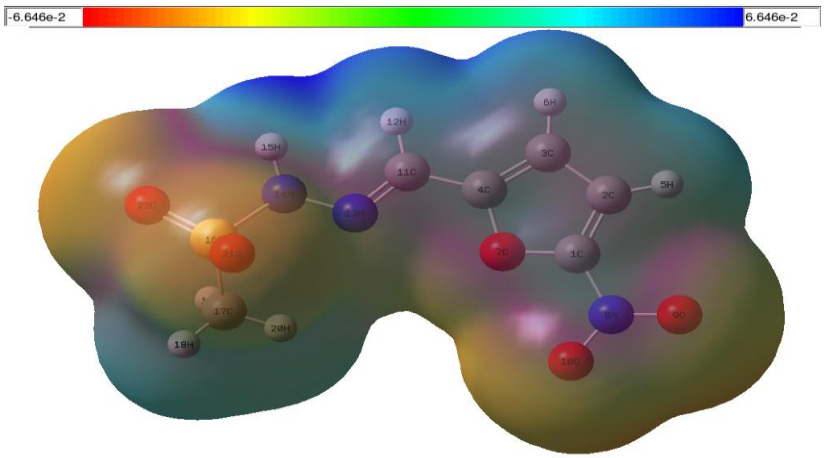
Nitro gurubunun karakteristik gurup frekansları molekülün geriye kalan kısmından bağımsızdır. Aromatik nitro bileşikleri asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinden dolayı güçlü soğurmaya sahiptirler. Hidrojen bağının NO_2 asimetrik gerilme titreşimine çok fazla bir etkisi yoktur (Sathyanarayana 2004 and Krishnakumar and John Xavier 2005).

Bu çalışmada asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1564 ve 1374 cm^{-1} de gözlemlendi. Bu titreşimler teorik olarak 1572 ve 1364 cm^{-1} olarak hesaplandı. NO_2 makaslama titreşimi 827 cm^{-1} de gözlemlendi ve 814 cm^{-1} olarak hesaplandı.

Bu bileşikle ilgili diğer titreşimlerin deneysel ve teorik değerleri ile işaretlemeleri Çizelge 3.2 de verilmiştir.

3.3 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Haritası

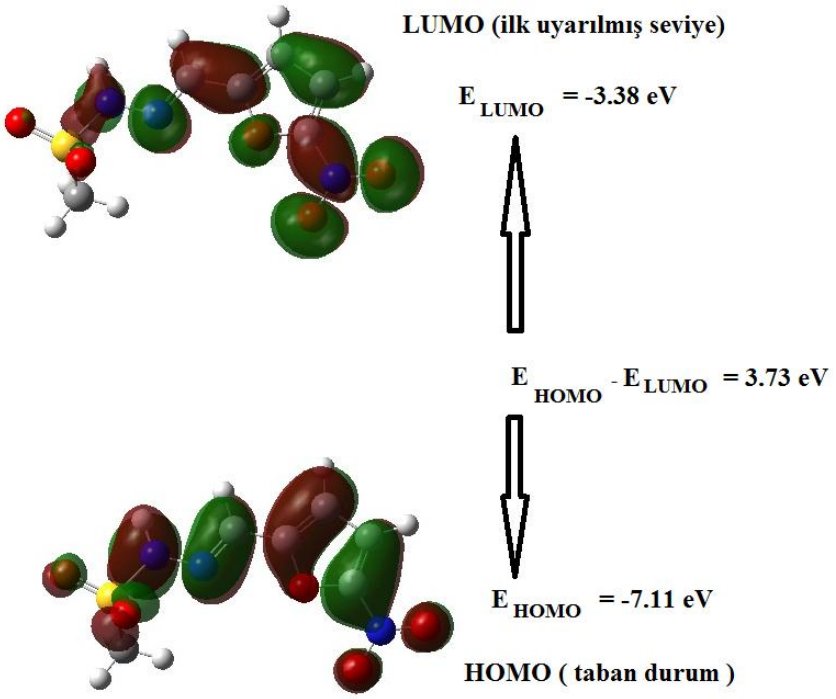
MEP birim pozitif yük ile moleküler sistemin yük dağılımı arasındaki etkileşim enerjisi olarak tanımlanabilir. MEP'i tanımlamada renk kodlama sistemi kullanılır. Örneğin, MEP haritası üzerinde en negatif potansiyel (molekülün tamamı üzerinden çekirdeğe göre elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölge) kırmızıyla gösterilirken en pozitif potansiyeli (kısmi pozitif yüklerin bulunduğu bölge) göstermek için mavi renk kullanılır (Uzun,Koşar,Esen ve Koç 2016). Moleküller birbirine yaklaştığında her birinin MEP'i etkileşmelerinde büyük bir rol oynar. Bir molekülün MEP'inin en negatif olduğu bölgeler elektrofilik atağa en yakın bölgeleri temsil eder (Levine 2000). 5-Nitro-2-Furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin MEP hatitası Şekil 3.4 de verilmiştir.Tüm molekül üzerinde en negatif bölge SO_2 gurubu oksijeni ve NO_2 gurubu oksijeni üzerine yerleşirken bu bölgelerin elektrofilik atak için en uygun bölgeler olduğu söylenebilir. En pozitif bölge ise furan hidrojenleri metil hidrojenleri ve diğer hidrojenlerin bulunduğu bölgeler olduğu görülmektedir. Bu bölgenin de nükleofilik atağa en yatkın bölge olduğu söylenebilir.



Şekil 3.4 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon molekülüne ait MEP haritası

3.4 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin HOMO, LUMO analizi ve reaktivite deskriptörleri

Elektronlarla dolu en yüksek orbital (HOMO) ve elektronlarla doldurulmamış (boş) en düşük orbital (LUMO) kimyasal stabiliteye katılan ana orbitallerdir. Moleküler orbitaller, reaktifliğin doğasına ve moleküllerin bazı yapısal ve fiziksel özelliklerine dair bilgi sağlayabilirler. HOMO molekülün elektron verme, LUMO ise elektron alma eğilimini temsil eder. Elektronik geçiş absorbsiyonu, taban durumdan ilk uyarılmış seviyeye geçişe karşılık gelir ve aslında bir elektronun HOMO enerji seviyesinden LUMO enerji seviyesine uyarımı ile tarif edilir. HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji aralığı ise "**band gap**" olarak isimlendirilir ve yapıların karalılığı için önemli bir parametredir. HOMO ve LUMO orbitallerinin üç boyutlu grafiği Şekil 3.5 de verilmiştir. Şekil 3.5'den görülebildiği gibi HOMO SO_2ve CH_3 gurupları hariç molekül üzerine dağılmış durumdadır. LUMO ise tüm molekül üzerine dağılmış durumdadır. 5-Nitro-2-Furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiği için HOMO ve LUMO sırasıyla -7.11 eV ve -3.38 eV enerjiye sahiptir. HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı ise 3.73 eV'dur.



Şekil 3.5 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiği için HOMO, LUMO orbitallerinin üç boyutlu grafiği ve enerji değerleri

Bir molekülün Koopman teoremine (Koopmans 1933) göre HOMO ve LUMO enerjileri yardımıyla iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi aşağıdaki gibi hesaplanabilir,

$I = -E_{HOMO}$

$A = -E_{LUMO}$

Geçmişte kimyasal sertlik (η) molekülün kimyasal kararlılığıyla ilişkilendirilir (Pearson and Chem 2005). Kimyasal sertlik HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji band genişliğine karşılık gelir. Band genişliği ne kadar büyükse kimyasal sertliği okadar büyük olur.

$\eta = 1/2 (E_{LUMO} - E_{HOMO})$

Kimyasal yumuşaklık aşağıdaki gibi ifade edilir,

$S = \frac{1}{2\eta}$

Aynı şekilde elektronegatiflik **(χ)** bağlı elektron çiftlerini çekme eğiliminin bir ölçüsüdür ve aşağıdaki denklemden hesaplanır.

$\chi = 1/2\ (I+A)$

Elektronik kimyasal potansiyel Parr ve Pearson tarafından aşağıdaki gibi tanımlanmıştır (Parr,Pearson and Chem 1983).

$\mu = -1/2(I+A) = 1/2\ (E_{HOMO} + E_{LUMO})$

Global elektrofillik indeksi **(ω)** Parr tarafından aşağıdaki gibi hesaplanmıştır (Roy,Choco and Geerlings 1999).

$\omega = \mu^2/2\eta$

Hesaplanan tüm parametreler aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.3 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin kimyasal reaktivite parametreleri

Fiziksel Özellikler	B3LYP/6-311++G(d,p)
E_{HOMO} (eV)	-7,11
E_{LUMO} (eV)	-3,38
$\Delta E = E_{HOMO-LUMO}$ (eV)	3,74
I (eV)	7,11
A (eV)	2,16210
χ (eV)	4,92315
η(eV)	1,92105
S (eV^{-1})	0,26027
μ(eV)	-4,92315
ω(eV)	6,30837

3.5 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin Çizgisel Olmayan Optik Özellikleri

Polarizasyon (kutuplanma), bir elektrik alanın bir molekülün elektronik dağılımını bozma yeteneğini karakterize eder. Maddenin optik özellikleri, molekül üzerindeki elektronlarının elektrik alana karşı gösterdikleri tepki olarak açıklanabilir. Eğer bir molekül üzerine bir elektromanyetik dalga gönderilirse, bu elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni molekülü kutuplar. Dış ortamdan izole edilmiş bir molekül üzerine bir dış elektrik alan uygulandığında molekülün dipol momenti aşağıda gösterildiği gibi yeniden şekillenir.

$$\mu(t) = \mu_0 + \alpha E(t) + 1/2[\beta E^2(t)] + 1/6[\gamma E^3(t)] + \ldots$$

Bu denklemde μ_0, molekülün kalıcı dipol momentini, α moleküler polarizebiliteyi, β birinci dereceden hiper polarizebiliteyi (first order hyper polarizability), γ ise ikinci dereceden hiperpolarizebiliteyi (second order hyper polarizability) temsil eder. Moleküllerin hiper polarizebiliteleri (β, γ) çizgisel olmayan optik özelliklerini etkileyen büyüklüklerdir (Leszczynski 2006). Molekül üzerine dışarıdan uygulanan elektrik alan zayıf olduğunda moleküler polarizebilite (α) dikkate alınır. Uygulanan dış elektrik alan şiddetli olduğu zaman çizgisel olmayan etkiler önemli hale gelir ve birinci dereceden hiper kutuplanma (β) çizgisel olmayan optik özellikleri gösterir. Günümüzde çizgisel olmayan optiksel özelliği yüksek olan materyaller optik data toplama ve iletişim teknolojisinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (Aggarwal 1994).

Çizgisel olmayan optik özellikler hesaplanırken, ortalama polarizebilite için,

$$\alpha = 1/3\ (\alpha_{ii} + \alpha_{jj} + \alpha_{kk})$$

ve birinci dereceden hiperpolarizebilite için,

$$\beta_{top} = \left[\left(\beta_{iii} + \beta_{ijj} + \beta_{ikk}\right)^2 + \left(\beta_{jjj} + \beta_{jkk} + \beta_{jii}\right)^2 + \left(\beta_{kkk} + \beta_{kii} + \beta_{kjj}\right)^2\right]^{1/2}$$

İfadeleri kullanılmıştır. Hesaplama sonuçları Çizelge 3.4 de verilmiştir.

Çizelge 3.4 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin değişik DFT fonksiyonelleri ile hesaplanan elektrik dipol momenti μ (D), ortalama polarizebilitesi α (a.u.) ve birinci dereceden toplam hiperpolarizebilitesi β_{tot} (a.u.)

Parametre	LSDA	BPV86	B3LYP	CAM-B3LYP	B3PW91	MPW1PW91	PBEPBE	HSEH1PBE	HCTH	TPSSTPSS
μ_x	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
μ_y	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
μ_z	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
M	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
α_{xx}	42,93	42,97	42,88	42,55	42,35	39,81	40,52	40,24	40,08	38,61
α_{xy}	-1,08	-1,03	-1,02	-1,03	-0,94	-0,66	-0,73	-0,72	-0,69	-0,46
α_{yy}	24,18	24,27	24,15	24,14	23,94	23,07	23,44	23,18	23,18	22,91
α_{xz}	-0,39	-0,39	-0,39	-0,40	-0,39	-0,40	-0,40	-0,40	-0,40	-0,41
α_{yz}	0,43	0,43	0,43	0,44	0,42	0,39	0,41	0,40	0,40	0,38
α_{zz}	15,68	15,76	15,69	15,61	15,48	15,07	15,35	15,10	15,16	15,10
<α>	27,59	27,67	27,57	27,43	27,26	25,98	26,43	26,17	26,14	25,54
$ß_{xxx}$	-3.464,99	-3.937,55	-3.898,88	-4.047,58	-4.039,58	-3.272,57	-3.327,44	-3.326,51	-3.348,29	-2.698,63
$ß_{xxy}$	231,65	207,38	225,61	181,56	180,83	-255,48	-13,37	-155,63	-194,28	-620,77
$ß_{xyy}$	63,17	-12,74	-25,87	-24,52	-35,56	-41,77	-25,68	-21,18	-26,72	9,44
$ß_{yyy}$	-1.498,95	-1.566,22	-1.483,73	-1.686,28	-1.385,13	-1.084,75	-1.210,03	-1.116,57	-1.122,34	-975,74
$ß_{xxz}$	1.186,51	1.236,20	1.205,09	1.230,54	1.161,25	904,03	974,84	934,44	926,27	736,75
$ß_{xyz}$	153,49	173,87	170,28	184,82	179,02	170,47	182,42	166,78	171,03	176,94
$ß_{yyz}$	90,38	94,21	96,33	82,68	97,83	115,18	107,02	105,88	109,33	101,67
$ß_{xzz}$	-72,27	-79,49	-99,27	-107,46	-55,21	-165,74	-180,37	-150,90	-154,10	-212,81
$ß_{yzz}$	-185,58	-183,36	-175,60	-209,84	-146,44	-120,99	-137,81	-127,38	-125,32	-123,19
$ß_{zzz}$	843,41	936,29	898,06	925,01	892,96	738,50	788,22	733,56	737,13	597,69
β_{tot} (a.u.)	4.321,55	4.873,95	4.804,80	5.041,64	4.849,29	4.163,61	4.223,23	4.164,80	4.204,34	3.666,25
β_{tot} ($^{x10-30esu}$)	37,335	42,107	41,510	116,83	41,894	35,970	36,485	35,980	36,322	31,673

α: 1 a.u = 0,1482 x 10^{-24} esu ß: 1 a.u = 8,6393 x 10^{-33} esu

Yukarıdaki çizelgeye göre 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilhidrazon molekülü için on farklı fonksiyonel kullanılarak elde edilen hiperpolarizebilite sonuçları üre'nin hiperpolarizebilitesinden yaklaşık olarak 84,94-116,83 kat daha büyük değerlere sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç da çalışılan molekülün çok yüksek çizgisel olmayan optiksel aktiviteye sahip materyal olduğunu göstermektedir.

3.6 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiğinin Mulliken Yük Analiz

Mulliken yük dağılım metodu, molekülün polarlığı, elektronik yapısı, dipol momenti, atomlar üzerindeki yük dağılımı, moleküldeki yük transferini sağlayan donör ve akseptör çiftleri ve moleküler yapıların farklı özellikleri hakkında bilgi sağlar ve çok yaygın olarak kullanılan bir metottur (Koparir,Sarac,Orek and Koparir,M 2016). DFT B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla hesaplanan Mulliken atomik yük değerleri Çizelge 3.5 de verilmiştir.

Hesaplanan Mulliken atomik yüklerine göre C3 atomu en büyük negatif yüke, C4 atomu ise en büyük pozitif yüke sahiptir. Çizelge 3.5 ten de görüldüğü gibi hidrojen atomlarının tamamı pozitif yüke sahiptir. Hidrojen atomları arasında en büyük pozitif yüke sahip olan atom ise H15 atomudur (0,286). O21, O22, N8, N13 ve N14 atomları ise negatif atomik yüklere sahiptir. Bu bize bu atomlar arasında hidrojen bağının olabileceğini gösterir.

Çizelge 3.5 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilidrazon bileşiği için hesaplanan Mulliken atomik yükleri

Atoms	**B3LYP/6-311++G(d,p)**	**Atoms**	**B3LYP/6-311++G(d,p)**
S	0,443	N8	-0,301
C1	-0,739	N13	-0,056
C2	0,890	N14	-0,146
C3	-1,084	H5	0,247
C4	0,986	H6	0,181
C11	-0,457	H12	0,116
C17	-0,648	H15	0,286
O7	-0,030	H18	0,220
O9	0,001	H19	0,278
O10	0,011	H20	0,238
O21	-0,167		
O22	-0,207		

4. SONUÇ

Bu çalışmada daha önce Ayla Balaban Gündüzalp ve arkadaşları tararafından sentezlenen 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilhidrazon molekülünün geometrik yapısı DFT B3LYP/ 6-311++G(d,p) metoduyla Gaussian 09 (Linux) paket programı kullanılarak optimize edildi ve kararlı yapısı bulundu. Deneysel ve teorik değerler arasındaki en büyük fark bağ uzunlukları için 0,086 Å, bağ açıları için ise 5,32° olarak bulundu. Çalışılan molekülün titreşim frekansları yine aynı metot ve temel set ile hesaplandı. Titreşim frekanları SQM 1.0 ve Gauss View 5.0 paket programları yardımıyla gerçekleştirildi. Sonuçlar literatürdeki benzer moleküllerle karşılaştırılarak deneysel ve teorik sonuçların birbiriyle uyumlu oldukları görüldü. Çalışılan molekülün HOMO-LUMO moleküler orbital enerjileri hesaplandı ve enerji band aralığı 3,74 eV olarak saptandı. 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilhidrazon molekülünün Çizgisel olmayan optik özellikleri 6-311++G(d,p) temel seti ve farklı DFT fonksiyonelleriyle hesaplandı. Hesaplamalar sonunda DFT metoduyla CAM B3LYP fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan hiperpolarizebilite değerinin 43556,24 x 10^{-33} esu olarak en yüksek hiperpolarizebilite değeri elde edildi. Bu değer üre'nin hiperpolarizebilitesinden (0,3728x10^{-30} esu) yaklaşık olarak 116,83 kat daha büyük bir değerdir. Bu nedenle 5-nitro-2-furaldehitmetansülfonilhidrazon molekülünün, çizgisel olmayan optiksel özellik gösteren materyallerin teknolojik uygulamaları için aday bir molekül olduğu belirlendi.

KAYNAKLAR

Alyar.H.,Ünal.A.,Özbek.N.,Alyar,S.2012.Conformational analysis, vibrational and NMR spectroscopik study of the methanesulfonamide –N,N'-1,2-ethanediylbis.Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

Aggarwal et al, Zyss.1994. Bulk Growth and Characterization of semiorganic nonlineer optical materials . Journal of Optoelectronics and Advanced Materials ,5(3),555-562.

Balaban Gündüzalp, Parlakgümüs¸ Uzun ,Özmen ,Özbek ,Sarı , Tunç 2016. "Carbonic anhydrase inhibitors: Synthesis, characterization and inhibition activities of furan sulfonylhydrazones against carbonic anhydrase I (hCA I). Journal of Molecular Structure

Banwell,C.N and Mc Cash, E, M., 1996. Funda mental of molecular spectroscopy. Tata MC Graw-Hill Publish Company Limited, 308 p., New Delhi.

Barlazus,S.2013. rf-mikrodalga frekans aralığındaki elektromanyetik dalgaların biyolojik dokular üzerine etkisinin fdtd simülasyonu.Doktora tezi.Malatya.

Bransden,B.H.,Joachoun,C.J.1999.Atom Molekül Fiziği (çeviri: Prof.Dr.F.Köksal.,Prof.Dr.H.Gümüş).Bilim yayıncılık.syf320.Ankara.

Bülbül,B.A.2015. pridoksin ve trimethoprim moleküllerinin ab-ınıtıo hf ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (dft) ile konformasyon analizi ve titreşim frekans ve kiplerinin incelenmesi.Doktora tezi.İstanbul.

Çelik, İ., Akkurt, M., İde, S., Tutar, A., Çakmak, O.,2003. "C7H8Br4 molecule conformation analysis and optimization of quantum mechanical methods, the resulting x-ray structure analysis of electronic and structural parameters in comparison with the results", Gazi University Journal of Science, 16 (1): 27-35.Ankara.

Erkan,M.2012. 1,7-diaminoheptan molekülünün titreşim spektrumlarının teorik olarak incelenmesi.Yüksek lisans tezi.Ankara.

Gözdaş,Ö.2013. Acacetin molekülünün geometrik yapısı ve titreşim frekanslarının deneysel ve teorik incelenmesi.Yüksek lisans tezi.Kırşehir.

Kahraman,D.2014. 4,4´metilendianilin molekülünün geometrik yapısı ve titreşim frekanslarının teorik ve deneysel olarak incelenmesi.Yüksek lisans tezi.Kırşehir.

Krishnakumar,V., John Xavier,R.2005. vibrational analysis of 1,4-diaminoanthraquinone and 1,5-dichloroantraquinone A jointFTIR, FT-Raman and scaled quantum mechanical study , spectrochim Acta Part A,61,1799.

Koopmans,T.1933.Physica1,104s.

Koparir,P., Sarac,K.,Orek,C.,Koparir,M.2016. Molecular structure , spectroscopic properties and quantum chemical calculations of 8-t-buthyl-4-methyl-2H-chromen-2-one. J Mol Struc. 1123: 407-415.

K.Schöne, Dissertation, fakultat für chemie und pharmazie, Albert-Ludwigs Univesitat Freiburg im Breisgau.1967.Germany

Leszczynski.2006. Non-Linear Optical Properties of Matter. Springer ,Dordrecht, The Netherlands,676s.

Levine,I.N.2000. Many- Electron Aoms. Qantum chemistry. Prentice –hall İnc.739,New jersey.

M.Viscontini., C.Ebnöther.,P.Karrer. 1951. Helv Chim Acta.

Oliveira,I.M.M.,Santos,H.S.,Cruz,B.G.,2015.Vibrational spectra and DFT calculations of sonderianin diterpene.Journal of Molecular Structure.

Özçelik,F.2016. 5-bromo-2-metilbenzoksazol ve 2,6-dibromonaftalin moleküllerinin spektroskopik yöntemlerle incelenmesi. Yüksek lisans tezi. Kırşehir.

Özgür,İ.2004. Karboksilik Asitlerden Ester Sentezi ve sentezlenen maddelerin infrared , ulltraviyole ve nmr spektroskopileri yardımı ile özelliklerinin deneysel ve teorik olarak incelenmesi.Yüksek lisans tezi.Afyon.

Parr,R.G., Pearson,R.G., Chem,J.1983.Soc.105,7512.

Pearson,R.G., Chem,J.2005.Sci.117,369.

Pir Gümüş,H.,Atalay Y 2017. 3-hidroksi-4-hidroksimiinometil-1,2dimetilpirinidyumiyodid molekülünün geometrik yapısının incelenmesi. Sakarya üniversitesi fen bilimleri enstitüsü dergisi.

Roeges,N.P.G.1994. A Guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures, Wiley,New York.

Roy,R.K., Choco,K., De Proff,F., Geerlings,P.1999. J.Phys.Org.Chem.12,503.

Sakarya,H.2015. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi yardımı ile 2,2'-ethylenedıanılıne molekülünün ft-ır , ft-raman ve nmr hesaplamalarının deneysel ve teorik çalışmaları. Yüksek lisans tezi Kırşehir.

Sarıkaya,Y.2011.Fiziko Kimya.Gazi Kitabevi,1121,Ankara.

Sathyanarayana,D.N.2004. vibrational spectroscopy –theory and applications,second ed,New Age International (P) Limited publishers,New delhi.

Silverstein,R.M., Webster,F.X.2003. Spectrometric Identification of organic compounds,6th ed., wiley,Asia.

Skoog,D.A and West,D.M.1981. Principles of Instrumental Analysis.

SQM version1.0.2013.Scaled Quantum Mechanical (Green Acres Road,Fayetteville).Arkansas(72703).

Uzun,S.,Koşar,B.,Esen,Z.,Koç,E.2016. Kinolin türevi biyolojik aktif bir molekülün farklı çevrelerde çizgisel olmayan optik davranışının yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak incelenmesi. Essentials of computational chemistry .John Wiley and Sons,London,596s (Cramer 2004)

Varsanyi,G “Assignments of Vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives”,

Wiley, New York, 1974.

Woodward,L.A.1972. “Introduction to the theory and molecular vibration spectroscopy”, Longman, Oxford, 21-77.

Yalçın,Y.2015. 4-(metinsülfanil) fenilboronik asit molekülünün titreşim spektrumlarının deneysel ve teorik yöntemlerle incelenmesi.Yüksek lisans tezi.Nevşehir.

Yaman,T.2011. Biyolojide önemli bazı donör moleküllerin yapı ve titreşim parametrelerinin DFT metodu ile belirlenmesi.Yüksek lisans tezi.Ankara.

Yılmaz,İ.2003. aba (mg) molekülünün titreşim frekanslarının teorik olarak hesaplanması.Yüksek lisans tezi.Sakarya.

EKLER

PP3

NLO, HOMO-LUMO, MEP Analyze and Reactivity Descriptors of 5-Nitro-2-Furaldehydemethanesulfonylhydrazone

Engin Kayalı ,Hamit Alyar

Çankırı karatekin üniversitesi
enginkayali71@gmail.com (corresponding author)

Abstract:
Sulfonamides are the oldest and remain among the most widely used antibacterial agents in veterinary medicine, chiefly because of low cost and their relative efficacy in some common bacterial diseases[1,2]. In this study, nonlinear optical properties such as dipole moment (μ), mean polarizability (<α>), anisotropy of polarizability(Δα) and molecular first static hyperpolarizability (βtot), HOMO, LUMO molecular orbital energies, molecular electrostatic potential surface (MEPs) and reactivity descriptors of 5-nitro-2-furaldehydemethanesulfonylhydrazone have been studied. All calculations performed with at DFT/B3LYP with 6-311++G(d,p) level of theory using Gaussian 09 and Gauss View 5.0 package.

References

1. N. Anand, Burger's medicinal chemistry and drug discovery, in: M.E. Wolff (Ed.), Therapeutic Agents, 5th ed., J. Wiley & Sons, New York, 1996.
2. A. Mastrolorenzo, A. Scozzafava, C.T. Supuran, Eur. J. Pharm. Sci. 11 (2000) 99.

Molecular Structure and Vibrational Spectra of 5-Nitro-2-Furaldehydemethanesulfonylhydrazone

Engin Kayalı , Hamit Alyar

Çankırı Karatekin Üniversitesi
enginkayali71@gmail.com (corresponding author)

Abstract:
The sulfonamides and sulfa drugs are used widely as antibacterial agents and used as chemotherapeutic agents with large spectrum of activity and they are widely used for various bacterial and fungual infections[1,2]. In this study, vibrational band assignment and structural properties of 5-nitro-2-furaldehydemethanesulfonylhydrazone have been reported. The vibrational band assignments were performed at B3LYP/6- 311++G(d,p) theory level combined with scaled quantum mechanics force field (SQMFF) methodology. All calculations performed with Gaussian 09 and Gauss View 5.0 package. The theoretical values were found to be in good agreement with the experimental X-RD and IR frequencies.

References

1. N. Anand, Burger's medicinal chemistry and drug discovery, in: M.E. Wolff (Ed.), Therapeutic Agents, 5th ed., J. Wiley & Sons, New York, 1996.
2. A. Mastrolorenzo, A. Scozzafava, C.T. Supuran, Eur. J. Pharm. Sci. 11 (2000) 99.

Moloecular Structure and Vibrational spectra of 5-nitro-2furaldehydemethanesulfonylhydrazone

*Engin KAYALI and **Hamit ALYAR

*Cankiri Karatekin University, Institute Of Science Department Of Physics, 18100 Çankırı

** Cankiri Karatekin University, Faculty Of Science Department Of Physics, 18100 Cankiri

ABSTRACT

The sulfonamides and sulfa drugs are used widely as antibacterial agents and used as chemotherapeutic agents with large spectrum of activity and they are widely used for various bacterial and fungual infections[1,2]. In this study, vibrational band assignment and structural properties of 5-nitro-2-furaldehydemethanesulfonylhydrazone have been reported. The vibrational band assignments were performed at B3LYP/6- 311++G(d,p) theory level combined with scaled quantum mechanics force field (SQMFF) methodology. All calculations performed with Gaussian 09 and Gauss View 5.0 package. The theoretical values were found to be in good agreement with the experimental X-RD and IR frequencies.

INTRODUCTION

The geometry of 5-nitro-2-furaldehydemethanesulfonylhydrazone were fully optimized without any constraint with the help of standard gradient procedure implemented within Gaussian 09 program. All the 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 values in the wave numbers calculations. The vibrational band assignments were calculated with B3LYP/6-311G(d,p) level of theory and then scaled by using the scaling factors for primitive coordinates proposed by our previous study [3]. The each vibrational modes of the studied compound were characterized by their potential energy distributions (PED) which were calculated by using SQM-FF program [4]. Nonlinear optical properties of studied compound calculated with the DFT method and 6-311++G(d,p) basis set.

RESULTS

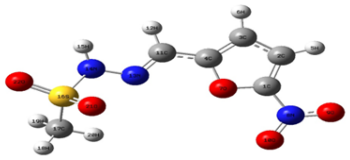


Figure 1. Molecular structure of 5-nitro-2-furaldehydemethanesulfonylhydrazone

Table 1. The experimental bond lenghts and bond angles together within the calculated data for 5-nitro-2-furaldehydemethanesulfonylhydrazone

Bond lengths (Å)	Experimental	B3LYP/6-311G(d,p)
C1-C2	1,336	1,365
C1-O7	1,351	1,349
C1-N8	1,418	1,433
C2-C3	1,412	1,417
C3-C4	1,355	1,378
C3-H6	1,079	1,078
C4-O7	1,369	1,359
C4-C11	1,443	1.442
N8-O9	1,23(3)	1.23034
N8-O10	1,22	1.22353
C11-N13	1,28	1.28091
N13-N14	1,354(1)	1.35411
N14-H15	1,024	1.02392
N14-S16	1,73	1.73294
S16-C17	1,794(3)	1.79428
S16-O21	1,46	1.45505
S16-O22	1,46	1.45846
C17-H18	1,90	1.08957
C17-H19	1,88	1.08779
C17-H20	1,89	1.08887

Bond angles(°)	Experimental	B3LYP/6-311G(d,p)
C2-C1-O7	112,115	112.11471
C2-C2-N8	130,38	130.37901
O7-C1-N8	117,504(1)	117.50413
C1-C2-C3	105,007(1)	105.00705
C1-C2-H5	126,065(1)	126.06508
C3-C2-H5	128,928	128.92778
C2-C3-C4	106,633(2)	106.63318
C2-C3-H6	127,262	127.26150
C4-C3-H6	126,105	126.10497
C3-C4-O7	110,062(2)	110.06217
C3-C4-C11	130,594(1)	130.59404
C4-C11-O7	119,344	119.34374
C1-O7-C4	106,183	106.18252
C1-N8-O9	115,777	115.77692
C1-N8-O10	118,233	118.23245
N8-O9-O10	125,991	125.99050
C4-C11-H12	115,742(2)	115.74218
C4-C11-N13	121,587(3)	121.58727
C11-N13-H12	122,67	122.66971
C11-N13-N14	118,532	118.53157
N13-N14-H15	119,273	119.27245
N13-N14-S16	115,921(4)	115.92142
N14-H15-S16	110,221	110.22086
N14-S16-C17	100,368(2)	100.36819
N14-S16-O21	110,961	110.96078
N14-S16-O22	102,514	102.51352
C17-S16-O21	108,756	108.75550

The optimized geometric parameters (bond lengths, bond angles) calculated at B3LYP/6-311G(d,p) are listed with experimental findings form XRD results in Table 1. In general calculated geometric parameters seem to an agreement with experimental findings.

Table 2. The vibrational assignments of the 5-nitro-2-furaldehydemethanesulfonylhydrazone molecule by normal mode analysis based on SQM force field calculations.

Mode	Experimental IR	B3LYP/6-311++G(d,p) Unscaled freq.	Scaled freq.	Potential Energy Distributions (P.E.D.) Description (%)
60	3410	3612	3129	ν(N-H)(100)
59	3154	3579	3128	ν_s(CH$_{Ring}$)(99)
58		3521	3112	ν_{as}(CH$_{Ring}$)(99)
57	3019	3181	3044	ν_s(CH$_2$)(100)
56		3168	3032	ν_{as}(CH$_2$)(100)
55	2937	3067	2936	ν_s(CH$_3$)(70)+ν(C11-H)(30)
54		3067	2936	ν(C11-H)(70)+ν(CH$_3$)(30)
53	1654	1867	1858	ν(N13-C11)(67)+ν(C11-C4)(12)+ν(C4-C3)(6)+β(C4-C11-H)(8)+β(N-C-H)(4)
52	1612	1863	1591	ν(C-O$_{Ald}$)(8)+ν(O10-N8)(14)+ν(O9-N8)(13)+ν(N13-C11)(6)+β(C-H$_{Ring}$)(8)+β(O7-C1-N8)(3)
51	1584	1577	1572	ν(O10-N8)(17)+ν(O9-N8)(38)+ν(C-O$_{Ald}$)(6)+ν(N13-C11)(5)
50		1527	1515	ν(C-O$_{Ald}$)(8)+ν(C11-C4)(13)+ν(N13-C11)(5)+ν(N8-C1)(6)+ν(O10-N8)(5)+β(C1-O7-C4)(4)
49	1474	1458	1441	δ(CH$_3$)(85)
48		1451	1434	δ(CH$_2$)(87)+δ(N-H)(8)
47		1433	1405	ν(C4-C3)(5)+ν(C1-C2)(5)+δ(N-N-H)(27)+δ(N-N-H)(21)+δ(N13-C-H)(8)+δ(C-C-H)(25)+δ(N-N-C)(3)
46		1421	1404	ν(O7-C4)(12)+ν(O7-C1)(12)+ν(C4-C3)(10)+ν(C4-C3)(9)+ν(C11-C4)(13)+δ(C-C-H$_{Ring}$)(15)+β(C-C-O$_{Ald}$)(8)+δ(C1-C-N8)(4)
45	1374	1372	1364	ν(O8-N8)(28)+ν(O10-N8)(21)+ν(C1-C2)(13)+ν(N8-C1)(11)+δ(NO$_2$)(8)+δ(N-N-H)(3)
44	1359	1333	1340	ν(CH$_2$-S)(82)
43		1345	1335	ν(CH$_2$-S)(21)+δ(C11-H)(23)+δ(N14-H)(20)
42	1312	1314	1311	ω_{tw}(SO$_2$)(4)+ν(N13-C11)(5)+δ(N-C-H)(24)+β(C-C-H)(21)(11)+δ(N-N-H)(10)+δ(N-N-H)(10)
41	1285	1285	1278	ν(C3-C2)(34)+ν(NO$_2$)(8)+ν(C1-C4)(12)+ν(O7-C4)(8)+ν(O7-C1)(4)+β(C-C-H)(2)(7)+δ(N-C-H)(4)
40		1258	1245	ν(O7-C1)(15)+ν(O7-C4)(13)+ν(N8-C1)(8)+ν(C4-C3)(8)+ν(C11-C4)(3)+β(C-C-H$_{Ring}$)(8)+δ(C4-C1-O7)(6)
39		1196	1178	ν(N8-C1)(9)+ν(C11-C4)(9)+ν(N-N)(9)+β(C-C-H$_{Ring}$)(56)+δ(N-C-H)(4)
38	1147	1124	1116	τ_s(SO$_2$)(47)+ν(S-N)(4)
37	1081	1112	1109	ν(S-N)(8)+τ_{as}(SO$_2$)(11)
36		1039	1023	ν(C3-C2)(21)+ν(O7-C1)(5)+β(C-C-H$_{Ring}$)(5)
35	987	1004	995	ν(O7-C4)(4)+ν(C11-C4)(8)+ν(O7-C1)(5)+ν(C4-C3)(4)+β(C-C-H$_{Ring}$)(12)+β(C-C-O$_{Ald}$)(11)+δ(N-N-C)(8)
34		984	974	γ(CH$_2$-S)(78)
33		888	870	ν(C-O$_{Ald}$)(5)+γ(CH$_2$-S)(17)+β(C-O-C)(18)
32	912	886	864	ν(C-O$_{Ald}$)(21)+γ(CH$_2$-S)(15)+β(C-O-C)(11)
31		841	820	γ(C11-H)(55)
30	880	808	808	γ(C-H$_{Ring}$)(87)
29		888	877	ν(S-N)(12)+ν(S-N)(3)+ν(C17-S)(6)+δ(N-N-C)(16)+δ(S-N-H)(7)+δ(C4-C3-H)(8)+δ(O7-C4-C3)(6)+δ(S-N-N)(3)
28	827	831	814	ν(O8-N8)(8)+ν(O10-N8)(5)+δNO$_2$)(16)+δ(O10-N8-C1)(10)+δ(O8-N8-C1)(9)+δ(C1-C2-O7)(9)+δ(C1-C2-C1)(8)
27	780	816	799	γ(C-C-H$_{Ring}$)(91)
26	798	783	773	ν(C-S)(17)+ν(S-N)(7)+ν(C11-C4)(6)+δ(N-C-O)(9)+δ(C1-C4- O7)(8)+δ(O7-C4-C11)(8)+δ(C4-C3-C2)(8)+δ(EL-C11-C4)(6)
25		738	736	τ(O8-N8-C1-C2)(39)+τ(O10-N8-C1-O7)(37)+τ(O8-N8-C1-O7)(8)+τ(O10-N8-C1-C2)(6)+τ(EL-C2-C1-O7)(4)
24	695	682	695	ν(C17-S)(38)+ν(S-N)(11)+δ(S-N-H)(6)
23		689	681	τ(O7-C4-C3-C2)(9)+τ(O7-O7-C4-C3)(8)+τ(O7-C4-C3-H6)(15)+τ(N13-C11-C4-O7)(9)+τ(EL-C11-C4-C3)(11)+τ(O4-C-H12)(8)
22	625	594	592	τ(C3-C2-O7-C1)(7)+τ(C4-C3-C2-C1)(17)+τ(C4-O7-C1-C2)(12)+τ(O10-N8-C1-C2)(15)+τ(O8-N8-C1-O7)(15)+τ(EL-C2-C1-O7)(11)
21		577	570	ω(S-N)(28)+ν(C11-C4)(5)+δ(S-N-H)(7)+δ(N13-N14-H15)(14)+β(NO$_2$)(5)+τ(N-C-H)(18)+τ(022-S1N14-H15)(14)

ν: bond stretching, δ: in-plane angle bending, γ: out-of-plane angle bending, τ: torsion,as: antisymmetric and s: symmetric.

Vibrational frequencies

Vibrational frequencies and corresponding vibrational assignments of 5-nitro-2-furaldehydemethanesulfonylhydrazone have been investigated experimentally and theoretically. DFT/B3LYP is provides reasonable acceptable vibrational wave numbers for organic molecules. Vibrational frequencies of *5-nitro-2-furaldehydemethanesulfonylhydrazone* were calculated at the DFT levels with B3LYP (Becke-Lee-Yang-Parr three parameters) hybrid functional [5]. The vibrational band assignments were performed at B3LYP/6-311++G(d,p) theory level combined with scaled quantum mechanics force field (SQMFF) methodology to compare the experimental and calculated vibrational frequencies of the title compounds. The vibrational modes were assigned on the basis of PED analysis using SQM program [6]. The visual check for the vibrational band assignments were also performed by using Gauss-View program. In order to enable assignment of the observed peaks, we have analyzed the all vibrational frequencies and compared our calculated results of the investigated compound with their experimental ones. The experimental frequencies are listed together with calculated frequencies in Tables 2. In this study, the scale parameters were taken from our previous work [7]. The calculated values of vibrations show good agreement with the experimental results as seen in Table 2. As can be seen from Table 2, the calculated frequencies are generally higher than the experimental values due to the anharmonicity and the general trends of the quantum chemical methods. The other reason of higher frequencies of computational values is the calculations have been made for free molecule in gases phase.

REFERENCES

[1]. N. Anand, Burger's medicinal chemistry and drug discovery, in: M.E. Wolff (Ed.), Therapeutic Agents, 5th ed., J. Wiley & Sons, New York, 1996.

[2]. A. Mastrolorenzo, A. Scozzafava, C.T. Supuran, Eur. J. Pharm. Sci. 11 (2000) 99.

[3] H. Alyar, A. Ünal, N. Özbek, S. Alyar, N. Karacan, Spectrochemica Acta Part A 91 (2012) 39–47.

[4] SQM version1.0, Scaled Quantum Mechanical, 2013 GreenAcres Road, Fayetteville, Arkansas 72703.

[5] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr Phys. Rev B. 37 (1988) 785-789.

[6] SQM version1.0, Scaled Quantum Mechanical, 2013 GreenAcres Road, Fayetteville, Arkansas 72703.

[7] H. Alyar, A. Ünal, N. Özbek, S. Alyar, N. Karacan, Spectrochemica Acta Part A 91 (2012) 39–47.

Nlo, homo-lumo, mep analyze and reactıvıty descrıptors of 5-nıtro-2-furaldehydemethanesulfonylhydrazone

*Engin KAYALI and **Hamit ALYAR

*Cankiri Karatekin University, Institute Of Science Department Of Physics, 18100 Çankırı

** Cankiri Karatekin University, Faculty Of Science Department Of Physics, 18100 Cankiri

ABSTRACT

Sulfonamides are the oldest and remain among the most widely used antibacterial agents in veterinary medicine, chiefly because of low cost and their relative efficacy in some common bacterial diseases[1,2]. In this study, nonlinear optical properties such as dipole moment (μ), mean polarizability (<α>), anisotropy of polarizability(Δα) and molecular first static hyperpolarizability (βtot), HOMO, LUMO molecular orbital energies, molecular electrostatic potential surface (MEPs) and reactivity descriptors of 5-nitro-2-furaldehydemethanesulfonylhydrazone have been studied. All calculations performed with at DFT/B3LYP with 6-311++G(d,p) level of theory using Gaussian 09 and Gauss View 5.0 package.

COMPUTATIONAL DETAILS

The geometry of 5-nitro-2-furaldehydemethanesulfonylhydrazone were fully optimized without any constraint with the help of standard gradient procedure implemented within Gaussian 09 program. All the 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 values in the wave numbers calculations. All calculations performed with 6-311++G(d,p) basis set and different DFT functional for nonlinear optical properties. In calculations used Gaussian 09 and Gauss View 5.0 package.

RESULTS

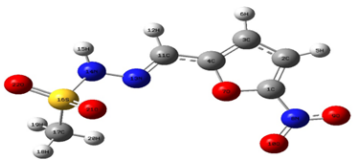


Figure 1. Molecular structure of 5-nitro-2-furaldehydemethanesulfonylhydrazone

Table 1. The electric dipol moment μ(D), the mean polarizability <α> (x 10^{-24} esu) and the first hyperpolarizability β_{tot}(x 10^{-33} esu) of 5-nitro-2-furaldehydemethanesulfonylhydrazone

Parameter	lsdaxlc	pbepbe	bp86	hcthhlo	tpsstpss	mpwlyp4l1	b3lypmlb	B3pw91	hsehfpbe	camb3lyp	yeni
μ_x	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
μ_y	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
μ_z	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
M	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
α_{xx}	42,93	42,97	42,86	42,55	42,35	39,81	40,52	40,24	40,00	39,61	39,61
α_{xy}	-1,08	-1,03	-1,02	-1,03	-0,94	-0,66	-0,73	-0,72	-0,69	-0,46	-0,46
α_{yy}	24,10	24,27	24,15	24,14	23,94	23,07	23,44	23,18	23,18	22,91	22,91
α_{xz}	-0,39	-0,39	-0,39	-0,40	-0,39	-0,40	-0,40	-0,40	-0,40	-0,41	-0,41
α_{yz}	0,43	0,43	0,43	0,44	0,42	0,39	0,41	0,40	0,40	0,38	0,38
α_{zz}	15,68	15,76	15,69	15,61	15,48	15,07	15,35	15,10	15,16	15,10	15,10
<α>	27,59	27,67	27,57	27,43	27,26	25,98	26,43	26,17	26,14	25,54	25,54
β_{xxx}	-3.464,99	-3.937,55	-3.898,88	-4.047,58	-4.039,58	-3.272,57	-3.327,44	-3.326,51	-3.340,29	-2.696,63	-2.696,63
β_{xxy}	231,65	287,38	225,61	101,56	180,63	-255,48	-13,37	-155,63	-164,28	-620,77	-620,77
β_{xyy}	63,17	-12,74	-25,87	-24,52	-35,56	-41,77	-25,68	-21,10	-28,72	9,44	9,44
β_{yyy}	-1.498,95	-1.566,22	-1.483,73	-1.606,28	-1.385,13	-1.084,75	-1.210,03	-1.116,57	-1.122,34	-975,74	-975,74
β_{xxz}	1.186,51	1.236,20	1.205,09	1.230,54	1.161,25	904,03	974,84	934,44	926,27	736,75	736,75
β_{xyz}	153,49	173,87	170,28	184,82	179,02	170,47	182,42	166,78	171,03	176,94	176,94
β_{yyz}	96,38	94,21	96,33	82,60	97,83	115,18	107,02	105,88	109,33	101,67	101,67
β_{xzz}	-72,27	-79,49	-69,27	-107,46	-55,21	-165,74	-160,37	-150,96	-154,10	-212,91	-212,91
β_{yzz}	-185,58	-183,36	-175,60	-209,84	-146,44	-120,99	-137,91	-127,36	-125,32	-123,19	-123,19
β_{zzz}	843,41	936,29	898,96	925,91	892,96	736,50	786,22	733,56	737,13	597,69	597,69
β_{tot}	4.321,55	4.873,95	4.604,80	5.041,64	4.649,29	4.163,61	4.223,23	4.164,80	4.204,34	3.666,25	3.666,25

λ_{max}=0,462*10^{-6} m

λ_{max}=1,629*10^{-6} m

The total static dipole momen, μ is defined as; $\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}$. The static polarizability (α_{tot}) and first static hyperpolarizability (β_{tot}) calculated as follows:

$<\alpha> = 1/3\ (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$

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

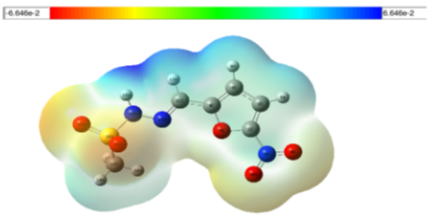


Figure 2. Molecular electrostatic potential (MEPs) 3D map for 5-nitro-2-furaldehydemethanesulfonylhydrazone by DFT B3LYP/6-311++G(d,p) .

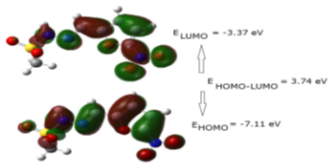


Figure 3. Molecular orbital surfaces and energy band gap between HOMO and LUMO orbitals ($E_{HOMO-LUMO}$) for 5-nitro-2-furaldehydemethanesulfonylhydrazone.

Table 2. Calculated values for frontier orbital energies, energy band gap(ΔE), ionization energy (I), electron affinity(A), electro negativity(χ), chemical hardnesses (η) and chemical softness (S), chemical potential (μ) and global electrophilicity index (ω) of 5-nitro-2-furaldehydemethanesulfonylhydrazone

Physical properties	B3LYP/6-311++G(d,p)
E_{HOMO} (eV)	-7.11
E_{LUMO} (eV)	-3.37
$\Delta E=E_{HOMO-LUMO}$ (eV)	3.74
I (eV)	7.11
A (eV)	3.37
χ (eV)	5.24
η(eV)	1.87
S (eV^{-1})	0.27
μ(eV)	-5.24
ω(eV)	7.34

Table 3. Mulliken atomic charges of 5-nitro-2-furaldehydemethanesulfonylhydrazone by using B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory.

Atoms	Atomic charges	Atoms	Atomic charges
S	0,443	N8	-0,301
C1	-0,739	N13	-0,056
C2	0,890	N14	-0,146
C3	-1,084	H5	0,247
C4	0,986	H6	0,181
C11	-0,457	H12	0,116
C17	-0,648	H15	0,286
O7	-0,030	H18	0,220
O9	0,001	H19	0,278
O10	0,011	H20	0,238
O21	-0,167		
O22	-0,207		

REFERENCES

[1]. N. Anand, Burger's medicinal chemistry and drug discovery, in: M.E. Wolff (Ed.), Therapeutic Agents, 5th ed., J. Wiley & Sons, New York, 1996.

[2]. A. Mastrolorenzo, A. Scozzafava, C.T. Supuran, Eur. J. Pharm. Sci. 11 (2000) 99.

ÖZ GEÇMİŞ

Adı Soyadı: Engin KAYALI

Doğum Yeri : KIRIKKALE

Doğum Tarihi : 30/06/1977

Medeni Hali: EVLİ

Yabancı Dili : İNGİLİZCE

Adres : A.H.R MAH NERGİS SOKAK. İKİZLER SİTESİ

C BLOK DAİRE 7 ÇANKIRI

Tel : 05057467810

E-posta: enginkayali71@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve yıl)

Lise : MEHMET AKİF ERSOY LİSESİ (1995)

Lisans : İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ (1999)

Yüksek Lisans :

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

MİLLİ EĞİTİM BAKANLIĞI (2000-2018)

Yayınları(SCI ve Diğer)

1-

2-

3-