SAÜ Fen Bil Der 20. Cilt, 3. Sayı, s. 565-571, 2016

Cis-2,6-bis(2-klorofenil)-3,3-dimetilpiperidin-4-one bileşiği üzerine yapısal, spektroskopik, elektronik ve doğrusal olmayan optiksel araştırmalar

Ömer Tamer[1]

09.06.2016 Geliş/Received, 05.08.2016 Kabul/Accepted

doi: 10.16984/saufenbilder.18819

ÖZ

Piperidin, heterosiklik moleküller arasında en iyi bilinen yapılardan biridir. Güncel çalışmalar bu tür bileşiklerin yapı-doğrusal olmayan optiksel performans ilişkisine odaklanmaktadır. Doğrusal olmayan optik malzemelerin fiber optik iletişim ve optik sinyal işlemlerinde hayati öneme sahip oldukları bilinmektedir. Bu çalışmada, bir piperidin türevi olan cis-2,6-bis(2-klorofenil)-3,3-dimetilpiperidin-4-one (2C3DMPO) bileşiğinin yapısal, spektroskopik, elektronik ve doğrusal olmayan optik özellikleri analiz edilmiştir. 2C3DMPO için elde edilen teorik sonuçlar deneysel değerler ile iyi bir uyum içindedirler. NMR spektrumunda, elektronegatif O atomundan dolayı, C4 atomu aşağı alanda sinyal vermiştir. HOMO ve LUMO arasındaki küçük enerji aralığı, bağ ve antibağ yörüngeleri arasındaki yoğun etkileşmeler yüksek doğrusal olmayan optik özelliklerin göstergesidir.

Anahtar Kelimeler: cis-2,6-bis(2-klorofenil)-3,3-dimetilpiperidin-4-one; DFT; Doğrusal Olmayan Optik; IR ve NMR

Structural, spectroscopic, electronic and nonlinear optical investigations on cis-2,6-bis(2-chlorophenyl)-3,3-dimethylpiperidin-4-one

ABSTRACT

Piperidine is one of the most recognizable structural entities among heterocyclic molecules. The current studies have been focused on structure–nonlinear optical performance relationship of such compounds. It is well known that the nonlinear optical materials play a vital role in the field of fiber optic communications and optical signal process. In this study, cis-2,6-bis(2-chlorophenyl)-3,3-dimethylpiperidin-4-one (2C3DMPO) compound which is a piperidine derivate has been analyzed in terms of structural, spectroscopic, electronic and nonlinear optical properties. Obtained theoretical results for 2C3DMPO are in good agreement with previously reported experimental data. In NMR calculations C4 atom gives signal at downfield region due to bonding electronegative O atom. The small energy gap between HOMO and LUMO energies, and the intensive interactions between the bonding and antibonding orbitals are indicators of high nonlinear optical properties.

Keywords: cis-2,6-bis(2-chlorophenyl)-3,3-dimethylpiperidin-4-one; DFT; Nonlinear Optic; IR and NMR

[1] Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi / Fizik Bölümü – omertamer@sakarya.edu.tr

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Organik doğrusal olmayan optik (NLO) malzemeler, inorganik eşlenikleri ile karşılaştırıldıklarında sahip oldukları yüksek doğrusal olmayan doğaları ve elektrik alana karşı hızlı cevapları sayesinde daha yoğun araştırmalara konu olmuşlardır [1, 2]. Organik NLO malzemelerinin doğrusal olmayan doğalarının asıl kaynağını anlayabilmek için teorik ve deneysel oldukça fazla çalışma yapılmaktadır. Bu araştırmalardan elde edilen sonuçlar, elektron sağlayıcı ve çekici grupların moleküler sistemin uç noktalarına koordine olmalarıyla hem doğrusal hem de doğrusal olmayan optik özelliklerde önemli bir artış olduğunu göstermiştir [3-5]. Ayrıca, π konjugeli sistemin her iki ucunun uygun birer elektron sağlayıcı ve çekici grup ile koordine edilmesi kararlı hal ve uyarılmış durumlarda asimetrik yük dağılımını arttırılabilir bu da doğrusal olmayan optik özelliklerinin artmasına neden olur. Moleküler kutuplanabilirlik ve yüksek mertebe kutuplanabilirlik katsayılarının büyüklükleri, elektron sağlayıcı ve elektron çekici gruplar arasındaki konjuge uzunlukla doğrusal bir şekilde artmaktadır. Yani, elektron sağlayıcı ve çekici grupların etkinliği ve sisteme koordine oldukları konumlar doğrusal olmayan tepkinin büyüklüğünde önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca, yük aktarımına izin veren, konjuge konumlarda bir yada daha fazla aromatik sistem içeren moleküler organik bileşikler muhtemel NLO uygulamaları nedeniyle son zamanlarda oldukça fazla ilgi görmektedir [6-8]. Bu çalışmada, Ponnuswamy ve ark. [9] tarafından sentezlenen cis-2,6-bis(2-klorofenil)-3,3-dimetilpiperidin-4-one (2C3DMPO) bileşiği, hibrit yoğunluk fonksiyonel teori metodu olarak bilinen B3LYP ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak yapısal ve spektroskopik olarak karakterize edilmiştir. Daha sonra, bileşiğin yapısal, spektroskopik, elektronik ve doğrusal olmayan optik özellikleri arasında ilişki araştırılmıştır.

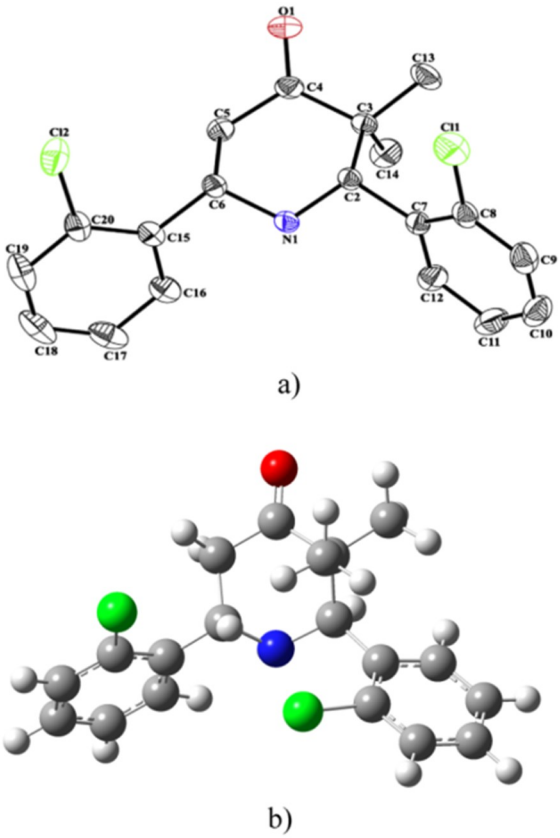
2. HESAPLAMA DETAYLARI (COMPUTATIONAL DETAILS)

Bütün hesaplamalar Gaussian 09 Revisions D.01 programı [10] kullanılarak yapıldı ve elde edilen sonuçlar GaussView 5 [11] programı yardımıyla görselleştirildi. 2C3DMPO bileşiği için kararlı hal moleküler yapısı ve titreşim spektrumu B3LYP yöntemi [12, 13] ve 6-311++G(d,p) temel seti [14] kullanılarak elde edildi. UV-Vis spektrumu ve HOMO-LUMO enerjileri zamana bağlı B3LYP (TD-B3LYP) yöntemi kullanılarak hesaplandı. İncelenen bileşiğin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ise Gaussian programı içerisinde tanımlı olan ve kimyasal kayma değerlerinin hesaplanmasında en yaygın kullanılan GIAO metodu kullanılarak elde edilmiştir. Ek olarak, bileşiğin doğrusal olmayan optik özelliklerini incelemek için dipol moment (μ), kutuplanabilirlik (α), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα) ve birinci mertebe statik yüksek mertebe kutuplanabilirlik (β) parametreleri B3LYP yöntemi ile hesaplanmıştır.

3. SONUÇ VE TARTIŞMA (RESULT AND DISCUSSION)

3.1. Geometri Optimizasyonu (Geometry Optimization)

2C3DMPO bileşiğinin taban durumu moleküler geometrisi B3LYP seviyesi ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen bağ uzunlukları ve bağ açıları, Ponnuswamy ve ark. [9] tarafından sunulan deneysel sonuçlar ile karşılaştırmalı olarak Tablo 1'de verilmiştir. Benzer şekilde X-Işını kırınımı ile elde edilen geometrik yapı [9] ile optimize edilmiş geometrik yapı sırasıyla Şekil 1a ve 1b'de sunulmaktadırlar.



Şekil 1. **a)** 2C3DMPO bileşiğinin a) X-Işını kristal yapısı [9], **b)** B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesi kullanılarak elde edilen optimize geometri (a) X-Ray crystal structure [9], b) optimized geometry obtained at B3LYP/6-311++G(d,p) level for 2C3DMPO)

C=O fonksiyonel grup bağ uzunluğu 1.211 Å olarak hesaplanmış olup, elde edilen değer karbonil grubunun

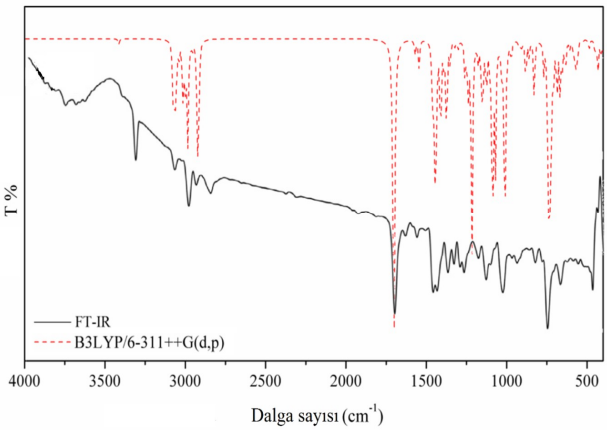
çift bağ karakterine sahip olduğunu göstermektedir. Sırasıyla, 1.746(3) ve 1.730(3) Å olarak gözlenmiş olan C8-C11 ve C20-C12 bağ uzunlukları [9] deneysel değerler ile uyumlu olarak 1.763 ve 1.769 Å olarak hesaplanmıştır. Deneysel değerler [9] ile B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilen sonuçlar arasındaki uyumu görmek için ortalama karesel hata (R^2) değerleri hesaplanmıştır. 2C3DMPO bileşiğinin bağ uzunlukları için R^2 değeri 0.993 olarak bulunmuştur. Elde edilen R^2 değerlerine göre, 2C3DMPO bileşiği için B3LYP yöntemi ile elde edilen geometrik parametreler deneysel karşılıkları [9] ile iyi bir uyum içindedir.

Tablo 1. 2C3DMPO bileşiği için elde edilen deneysel [9] ve teorik bağ uzunlukları ve bağ açıları (The experimental [9] and theoretical bond lengts and bond angles for 2C3DMPO)

Bağ	X-Ray [9]	B3LYP
Bağ uzunlukları (Å)		
C2-N1	1.468(2)	1.480
C2-C7	1.518(3)	1.536
C2-C3	1.567(2)	1.583
C3-C4	1.520(3)	1.543
C3-C13	1.521(3)	1.538
C3-C14	1.532(3)	1.550
C4-O1	1.210(2)	1.211
C4-C5	1.500(3)	1.524
C5-C6	1.544(3)	1.541
C6-N1	1.460(2)	1.462
C6-C15	1.511(3)	1.521
C7-C8	1.389(3)	1.402
C7-C12	1.393(3)	1.405
C8-C9	1.388(3)	1.389
C8-Cl1	1.746(3)	1.763
C9-C10	1.361(4)	1.389
C10-C11	1.379(4)	1.391
C11-C12	1.380(3)	1.389
C15-C16	1.385(3)	1.400
C15-C20	1.390(3)	1.401
C16-C17	1.388(3)	1.392
C17-C18	1.356(4)	1.391
C18-C19	1.371(4)	1.391
C19-C20	1.380(3)	1.391
C20-Cl2	1.730(3)	1.769
Bağ açıları (°)		
N1-C2-C7	108.08(15)	112.541
N1-C2-C3	109.82(15)	116.09
C13-C3-C14	109.72(18)	107.593
O1-C4-C5	121.44(19)	120.167
C5-C4-C3	116.38(16)	113.115
C11-C12-C7	122.1(2)	121.898
N1-C6-C15	109.55(16)	112.270
C15-C6-C5	111.57(15)	111.587
C8-C7-C12	116.68(19)	115.955
C12-C7-C2	120.03(18)	127.316
C9-C8-Cl1	117.00(19)	115.340
C16-C15-C20	116.87(19)	116.433

3.2. Titreşim Frekansları (Vibration Frequencies)

2C3DMPO bileşiği için B3LYP yöntemi ile hesaplanan titreşim spektrumu Şekil 2'de sunulmuştur. Hesaplanan titreşim frekansları arasından seçilen bazı titreşimler deneysel karşılıkları ile birlikte Tablo 2' de verilmiştir. DFT modellerinin titreşim frekanslarını deneysel değerlerinden bir miktar yüksek hesapladığı bilinmektedir. Bu yüzden, elde edilen teorik sonuçlar deneysel değerlerine yaklaştırmak için 0.9614 ile yeniden ölçeklendirilmiştir [16].



Şekil 2. 2C3DMPO bileşiği için FT-IR [9] ve B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesi ile hesaplanan IR spektrumlarının karşılaştırılması (The comparison of FT-IR [9] and theoretical IR calculated by B3LYP/6-311++G(d,p) level for 2C3DMPO)

Deneysel olarak 3306 cm^{-1}'de gözlenen NH gerilme titreşimi B3LYP yöntemi ile 3412 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Karbonil (C=O) yapısal birimi gerilme titreşimi olarak tanımlanan mükemmel bir grup frekansına sahiptir ve bu sayede IR spektroskopisi ile en yoğun olarak incelenen grup olmuştur [17]. Karbonil grup titreşimlerinin 1850–1600 cm^{-1} aralığında gözlendiği bildirilmiştir [18]. 2C3DMPO bileşiği için 1703 cm^{-1}'de gözlenen [9] karbonil grup gerilme titreşimi B3LYP yöntemi ile 1701 cm^{-1}'de hesaplanmıştır. Aromatik bileşiklerde, CH gerilme titreşimler 3100-3000 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir [19]. Ponnuswamy ve ark. [9] CH gerilme titreşimlerini

3064 cm^{-1}'de gözlerken, bu çalışmada 3079 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Aromatik bileşiklerin IR spektrumlarında halka gerilme titreşimler önemli yer tutmaktadır. 1637 ve 1566 cm^{-1}'de gözlenen halka gerilme titreşimleri [9] B3LYP yöntemi ile sırasıyla 1570 ve 1547 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

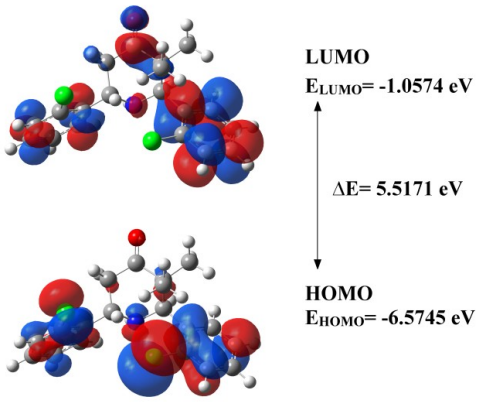
Tablo 2. 2C3DMPO bileşiği için seçilmiş titreşim frekansları (cm^{-1}) (The selected vibration frequencies (cm^{-1}) for 2C3DMPO)

İşaretleme	FT-IR [9]	B3LYP/6-311++G(d,p)
ν (N-H)	3306	3412
ν $(C-H)_{Ar}$	3064	3079
ν $(C-H)_{Al}$	2977 ve 2931	2984 ve 2926
νC=O	1703	1701
νC=C	1637 ve 1566	1570 ve 1547
β (C-H)	1465 ve 1441	1463 ve 1438

ν: gerilme, β: düzlemiçi eğilme, Ar: Aromatik, Al: Alifatik

3.3. Elektronik Özellikler (Electronic Properties)

Elektronik soğurma spektrumuna ek olarak HOMO ve LUMO enerjileri de TD-B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. 2C3DMPO bileşiğinde 262.4 ve 233.6 nm'de yüksek enerjili π→π* ve n→π* geçişlerinden kaynaklanan iki soğurma bandı olduğu rapor edilmiştir [9]. B3LYP yöntemi kullanılarak bu soğurma bantları sırasıyla 251 ve 231 nm olarak hesaplanmıştır. En yüksek enerjili işgal edilmiş moleküler yörünge (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler yörünge (LUMO) sınır moleküler yörüngeleri olarak bilinirler ve moleküler sistemlerdeki en önemli yörüngelerdir. HOMO ve LUMO, kuantum kimyasına ek olarak sistemin elektronik, elektrik ve doğrusal olmayan optik özelliklerinde önemli rol oynarlar. 2C3DMPO bileşiği için HOMO ve LUMO enerjileri sırasıyla -6.5745 ve -1.0574 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO ve LUMO şekillerine ek olarak HOMO-LUMO enerji aralığı da Şekil 3'de sunulmuştur. HOMO-LUMO enerji aralığı 5.5171 eV olarak elde edilmiştir. Nispeten büyük olarak elde edilen HOMO-LUMO enerji aralığı, 2C3DMPO bileşiğinin kimyasal olarak sert bir molekül olduğunun göstergesidir.



Şekil 3. 2C3DMPO bileşiğinin B3LYP yöntemi ile elde edilen sınır moleküler yörüngeler ve enerjileri (The frontier molecular orbitals and their energies for 2C3DMPO obtained by B3LYP level)

3.4. ^{1}H ve ^{13}C NMR çalışmaları (^{1}H and ^{13}C NMR Studies)

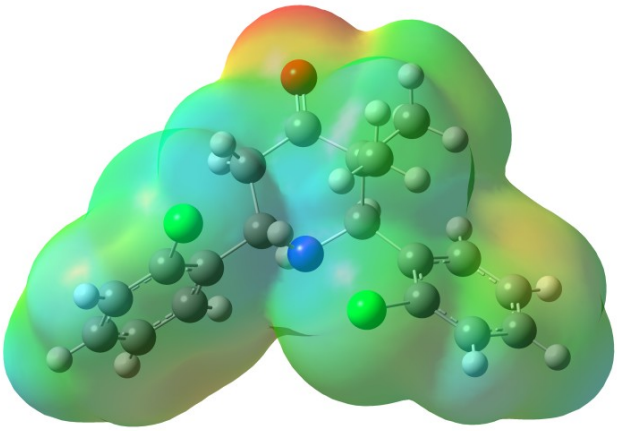
İsotropik kimyasal kayma hesaplamaları, büyük moleküler sistemlerin yapılarını tahmin etmek ve yorumlamak için sıkça kullanılmaktadır. Buna ek olarak, NMR ve hesaplamalı yöntemlerin birlikte kullanımı daha doğru sonuçlar elde edilmesinde fayda sağlamaktadır [20]. 2C3DMPO bileşiği için ^{1}H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. 2C3DMPO bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda 7.20 ve 7.88 ppm [9] aralığında gözlenen multiplet 7.44-7.00 ppm aralığında hesaplanarak, bu piklerin aromatik protonlarından kaynaklandığı belirlenmiştir. 5.60 ve 4.14 ppm değerlerinde hesaplanan sinyallerin benzilik protonlarından kaynaklandığı ve deneysel sonuçlar [9] ile uyumlu oldukları belirlenmiştir. C5 atomuna bağlı olan iki proton 3.47 ve 1.79 ppm değerlerinde sinyal vermişlerdir. NH protonundan kaynaklanan sinyal 1.78 ppm aralığında gözlenmiş [9] ve 1.44 ppm değerinde hesaplanmıştır. Metil protonlarına ait NMR sinyalleri ise 2.10-0.69 ppm aralığında hesaplanmıştır.

^{13}C NMR spektrumunda, karbonil grubu karbon atomundan kaynaklanan sinyal 220.53 ppm değerinde hesaplanmıştır. Ponnuswamy ve ark. [9], bu sinyalin 211.7 ppm'de ortaya çıktığını rapor etmişlerdir. 126.3-140.2 ppm aralığında gözlenen NMR sinyalleri [9] 149.71-129.27 ppm aralığında hesaplanmış ve aromatik karbon atomlarından kaynaklandığı belirlenmiştir. Benzilik karbon atomlarının (C2 ve C6) 73.15 ve 53.45 ppm değerlerinde sinyal verdiği görülmüştür. Metil karbon atomlarının 20.0 ve 20.5 ppm değerlerinde NMR sinyali verdikleri rapor edilmiş [9]. Bu sinyaller B3LYP yöntemi kullanılarak 25.82 ve 23.99 ppm değerlerinde hesaplanmıştır. C5 ve C3 atomlarının deneysel olarak

44.7 ve 20 ppm'de NMR sinyali verdikleri bildirilmiştir [9]. B3LYP yöntemi kullanılarak bu atomların sırasıyla 49.56 ve 55.06 ppm değerlerinde NMR sinyali verdikleri saptanmıştır.

3.4. MEP Yüzeyi (MEP Surface)

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyi, pozitif bir deneme yükünün incelenecek moleküler sistemin etrafında gezdirilmesiyle deneme yüküne etki eden itme ve çekme kuvvetlerinin farklı renkler ile haritalanması şeklinde oluşturulur. MEP analizi, moleküler sistemlerin kimyasal reaktivitelerini, hidrojen bağı etkileşimlerin, elektrofilik ve nükleofilik bölgeleri görsel olarak sunmada sıklıkla kullanılan güvenilir bir yöntemdir. MEP yüzeyinde, elektrostatik potansiyelin farklı değerleri farklı renkler ile temsil edilir. Kırmızı renk negatif elektrostatik potansiyeli temsil ederken, mavi renk pozitif elektrostatik potansiyeli, yeşil ise nispeten daha düşük pozitif elektrostatik potansiyeli temsil etmektedir [21, 22]. 2C3DMPO bileşiği için MEP yüzeyi B3LYP yöntemi ile hesaplanmış ve Şekil 4'de sunulmuştur. Elde edilen MEP yüzeyine göre, en yüksek negatif potansiyel karbonil oksijen atomu etrafında bulunurken en yüksek pozitif potansiyelin ise NH grubu etrafında olduğu saptanmıştır. Şekil 4'e göre hidrojen atomlarının nispeten küçük bir pozitif potansiyele sahip oldukları görülmektedir. MEP yüzeyi incelendiğinde 2C3DMPO bileşiğinin en reaktif kısmının karbonil O atomu olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 2C3DMPO bileşiği için B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile elde edilen MEP yüzeyi (The MEP surface for 2C3DMPO obtained by B3LYP/6-311++G(d,p) level)

3.6. Doğrusal Olmayan Optik (Nonlinear Optics)

Hesaplamalı yöntemler, moleküler sistemlerin doğrusal olmayan optik özelliklerini bileşikleri sentezlemeden, ucuz ve daha pratik bir şekilde hesaplama şansı sunmaktadır. Yüksek mertebe kutuplanabilirlik değerinin teorik olarak elde edilmesi moleküler yapı ile doğrusal olmayan optik özellikler arasındaki ilişkinin anlaşılmasında oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Konjuge π elektronlarına sahip olan moleküllerin yüksek kutuplanabilirliklere sahip oldukları bilinmektedir [23, 24]. Elektron yoğunluğu fazla olan bölgeden daha az olan bölgeye doğru konjuge gruplar üzerinden gerçekleşen molekül içi yük transferleri hem dipol momentte hemde kutuplanabilirlikte büyük artışlara sebep olabilmektedirler. Yüksek mertebe kutuplanabilirlik (β) değerleri moleküler sistemlerin doğrusal olmayan optik özelliklerinin önemli bir ölçütüdür. Herhangi bir moleküler sistemin β parametresinin yüksek olması, konjuge π sistemi boyunca elektronların hareketinden kaynaklanan molekül içi yük transferi ile bağdaştırılır.

2C3DMPO bileşiği için dipol moment (μ), kutuplanabilirlik (α), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα) ve statik yüksek mertebe kutuplanabilirlik (β) parametreleri B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. μ parametresi 3.2132 Debye olarak hesaplanmış ve toplam dipol momente maksimumum katkının y doğrultusundan geldiği belirlenmiştir. 2C3DMPO bileşiği için α, Δα ve β parametreleri ise aşağıdaki eşitlikler kullanılarak elde edilmiştir.

$$a = \frac{1}{3}(a_{xx} + a_{yy} + a_{zz}) \quad (1)$$

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

$$\beta = \left(\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2\right)^{1/2} \quad (3)$$

α ve β bileşenleri Gaussian sonuç dosyasında atomik birimlerde verilmektedir. Dolayısıyla, elde edilen sonuçlar elektrostatik birime çevrilmektedir (α: 1 a.u.=0.1482×10^{-24} esu. ve β: 1 a.u.=8.6393×10^{-33} esu.). 2C3DMPO bileiği için yapılan hesaplamalardan, yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα=11.662×10^{-24} esu.), kutuplanabilirlik (α=37.346×10^{-24} esu.) ve statik yüksek mertebe kutuplanabilirlik (β=3.158×10^{-30} esu.) parametreleri saptanmıştır. 2C3DMPO bileşiği için elde edilen veriler deneysel olarak yüksek mertebe kutuplanabilirlik değeri daha önce rapor edilen üre [25] ile karşılaştırıldığında, bileşiğin doğrusal olmayan optik malzemeler için iyi bir aday olduğu görülmektedir.

4. SONUÇ (CONCLUSION)

2C3DMPO bileşiği için taban durumu geometrisi, titreşim frekansları, elektronik soğurma dalgaboyları, ^{1}H ve ^{13}C NMR kimyasal değerleri B3LYP seviyesi ve 6-

311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen teorik sonuçlar ulaşılabilir kaynaklardaki deneysel sonuçlar ile oldukça uyumludur. 2C3DMPO bileşiğinde, yüksek enerjili π→π ve n→π* geçişleri gözlenmiştir. C4 atomundan kaynaklanan NMR sinyali ise 220.53 ppm olarak hesaplanmış ve elektronegatif O atomunun etkisiyle aşağı NMR bölgesine kaydığı belirlenmiştir. Elde edilen MEP yüzeyine göre, 2C3DMPO bileşiğinin en reaktif bölgesi, en yüksek negatif potansiyeli taşıyan karbonil O atomu olduğu görülmüştür. Bileşiğin yüksek mertebe kutuplanabilirlik değeri 3.158×10^{-30} esu olarak hesaplanmıştır. Buradan, 2C3DMPO bileşiğinin iyi bir doğrusal olamayan optik malzeme adayı olduğu görülmüştür.

KAYNAKÇA (REFERENCES)

[1] [1] S. Balaprabhakaran, J. Chandrasekaran, B. Babu, R. Thirumurugan and K. Anitha, "Synthesis, crystal growth and physiochemical characterization of organic NLO crystal: L-ornithinium dipicrate (LODP)." Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, vol. 136, pp 700–706, 2015.

[2] R.N. Rai, Shiva Kant, R.S.B. Reddi, S. Ganesamoorthy and P.K. Gupta, "Solid state synthesis, crystal growth and optical properties of urea and p-chloronitrobenzene solid solution." Journal of Solid State Chemistry, vol. 233, pp 244–251, 2016.

[3] Ö. Tamer, N. Dege, D. Avcı, Y. Atalaya, İ.Ö. İlhan and Mehmet Çadır, "Synthesis, structural and spectroscopic evaluations and nonlinear optical properties of 3, 5-bis (4-methoxyphenyl)-4, 5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioic O-acid." Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, vol. 137, 1387–1396, 2015.

[4] Ö. Tamer, N. Dege, G. Demirtaş, D. Avcı, Y. Atalay, M. Macit and S.Şahin, "Crystal structure and spectroscopic characterization of (E)-2-(((4-bromo-2-(trifluoromethoxy) phenyl) imino) methyl)-4-nitrophenol: A combined experimental and computational study." Journal of Molecular Structure, vol. 1063, pp 295–306, 2014.

[5] K. Parasuraman, K. Sakthi Murugesan, R. Uthrakumar, S. Jerome Das and B. Milton Boaz, "Growth, optical, mechanical and dielectric studies on NLO active pure and metal ion doped single crystals of bis-thiourea zinc chloride." Physica B, vol. 406, pp 3856–3860, 2011.

[6] Ö. Tamer, D. Avcı and Y. Atalay, "Synthesis, crystal structure, spectroscopic characterization and nonlinear optical properties of Co (II)-picolinate complex." Materials Chemistry and Physics, vol. 168, pp 138-146, 2015.

[7] Ö.Tamer, D. Avcı and Y.Atalay, "Synthesis, X-ray structure, spectroscopic characterization and nonlinear optical properties of Nickel (II) complex with picolinate: A combined experimental and theoretical study." Journal of Molecular Structure, vol. 1098, pp 12-20, 2015.

[8] S. Altürk, Ö. Tamer, D. Avcı and Y. Atalay, "Synthesis, spectroscopic characterization, second and third-order nonlinear optical properties, and DFT calculations of a novel Mn (II) complex." Journal of Organometallic Chemistry, vol. 797, pp 110-119, 2015.

[9] S. Ponnuswamy, V. Mohanraj, S.S. Ilango, M. Thenmozhi and M.N. Ponnuswamy, "Growth, thermal, mechanical, structural and optical properties of organic NLO crystals of novel cis-2, 6-bis (2-chlorophenyl)-3, 3-dimethylpiperidin-4-one." Journal of Molecular Structure, vol. 1081, pp 449–456, 2015.

[10] Gaussian 09, Revision D.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J.Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski and D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

[11] GaussView, Version 5, R. Dennington, T. Keith and J. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2009.

[12] A.D. Becke, “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact

exchange." The Journal of chemical physics, vol. 98, pp 5648-5652, 1993.

[13] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density." Physical review B, vol. 37, pp 785, 1988

[14] M.J. Frisch, J.A. Pople and J.S. Binkley, "Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets." The Journal of chemical physics, vol. 80, pp 3265-3269, 1984.

[15] G. Scalmani, M. J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi and V. Barone, "Geometries and properties of excited states in the gas phase and in solution: Theory and application of a time-dependent density functional theory polarizable continuum model." The Journal of chemical physics, vol. 124, pp 1-15, 2006.

[16] J.B. Foresman, in: E. Frisch (Ed.), Exploring Chemistry with Electronic Structure methods: A Guide to Using Gaussian, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, 1996.

[17] Ö. Tamer, D. Avcı and Y. Atalay, "Quantum chemical characterization of N-(2-hydroxybenzylidene) acetohydrazide (HBAH): A detailed vibrational and NLO analysis." Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, vol. 117, pp 78–86, 2014.

[18] G. Varsanyi, Vibrational Spectra of Benzene Derivatives, Academic Press, New York, 1969.

[19] G. Varsanyi, Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives. Academic Kiaclo, Budapest, 1973.

[20] T. Schlick, Molecular Modeling Simulation: An Interdisciplinary Guide, second ed., Springer, New York, 2010.

[21] J. Tomasi, P. Politzer and D.G. Truhlar, Chemical applications of atomic and molecular electrostatic potentials. Plenum, New York, 1981.

[22] M. Perutz, "Electrostatic effects in proteins" Science, vol. 201, pp 1187-1191, 1978.

[23] M. Del Zoppo, C. Castiglioni, P. Zuliani, A. Razelli, G. Zerbi and M. Blanchard-Desce, "Use of vibrational spectra for the determination of first-order molecular hyperpolarizabilities of push–pull polyenes as function of structural parameters." Journal of applied polymer science, vol.70, pp 1311-1320, 1998.

[24] M. Del Zoppo, C. Castiglioni and G. Zerbi, Non-linear Optics, vol.9, pp 73, 1995.

[25] C. Adant, M. Dupuis and J.L. Bredas, "Ab initio study of the nonlinear optical properties of urea: Electron correlation and dispersion effects." International Journal of Quantum Chemistry, vol.56, pp 497-507, 1995.