

## Nematik Sıvı Kristal (E)-4-((4-Etoksibenzilidenamino)Benzonitril'in Spektroskopik ve Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerinin Araştırılması

Arzu ÖZEK YILDIRIM<sup>1\*</sup>, Esengül EJDER<sup>2</sup>, Muhammet Hakkı YILDIRIM<sup>3</sup>

**ÖZET:** Nematojenik bir bileşik olan (E)-4-((4-etoksibenzilidenamino)benzonitril, deneysel <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemlerle karakterize edildi. Tek kristal X-ışını kırınımından elde edilen moleküler yapı, NMR spektrumundan elde edilen kimyasal kaymalar ve FT-IR spektrumundan elde edilen titreşim bantları hakkında daha fazla bilgi edinmek için, hesaplamalı DFT/B3LYP yöntemi 6-311++G(d,p) baz seti ile birlikte kullanıldı. Nematik sıvı kristaller, benzersiz fiziksel ve optik özellikleri nedeniyle doğrusal olmayan optikte önemli bir yer tutmaktadır. Başlıktaki bileşiğin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri, benzen, kloroform, etanol, metanol, DMSO ve su gibi farklı çözücü ortamlarda PCM modeli ile araştırıldı. Dahası, bileşik için sınır moleküler orbitalleri (FMO), moleküler elektrostatik potansiyel haritası (MEP) ve potansiyel enerji yüzeyi taraması aynı yöntem kullanılarak elde edildi.

**Anahtar Kelimeler:** DFT, spektroskopi, NLO, Nematik sıvı kristal

### Investigation of Spectroscopic and Nonlinear Optical Properties of Nematic Liquid Crystal (E)-4-(4-Ethoxybenzylideneamino)Benzonitrile

**ABSTRACT:** (E)-4-(4-ethoxybenzylideneamino)benzonitrile, which is a nematogenic compound, was characterized by using experimental <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C NMR and FT-IR spectroscopic methods. Computational DFT/B3LYP method with 6-311++G(d,p) basis set was used to get more insight into the molecular structure from single crystal X-ray diffraction, chemical shifts from NMR spectra and vibration bands from FT-IR spectrum. Nematic liquid crystals occupy an important place in nonlinear optics due to their unique physical and optical properties. The Nonlinear optical (NLO) properties of the title compound were investigated in different solvent media as benzene, chloroform, ethanol, methanol, DMSO and water by the PCM model. Further, frontier molecular orbitals (FMO), molecular electrostatic potential map (MEP) and potential energy surface scanning for the compound were obtained by using the same method.

**Keywords:** DFT, Spectroscopy, NLO, Nematic liquid crystal

<sup>1</sup>Arzu ÖZEK YILDIRIM (Orcid ID: 0000-0002-2185-7009), Giresun Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Giresun, Türkiye

<sup>2</sup>Esengül EJDER (Orcid ID: 0000-0001-5997-1192), Gümüşhane Üniversitesi, Torul Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Gümüşhane, Türkiye

<sup>3</sup>Muhammet Hakkı YILDIRIM (Orcid ID: 0000-0001-6576-0252), Giresun Üniversitesi, Dereli Meslek Yüksekokulu, Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Giresun, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Arzu ÖZEK YILDIRIM, e-mail: arzu.ozek.yildirim@giresun.edu.tr

## GİRİŞ

Sıvı kristaller, katı ve sıvı faz arasında bir ara faz sergileyen maddelerdir (Mueller ve ark., 2005). Bu tür maddeler günümüz teknolojisinde LCD ekranlarda, bilgi görüntüleme cihazlarında ve tıpta dijital görüntüleme gibi birçok alanda kullanılır (Tripathi ve ark., 2013). Sıvı kristaller, nematik, simetik ve kolesterik olarak üç ara faza ayrılır (Mueller ve ark., 2005). Bunlar içinde elektro-optik özellikler ve doğrusal olmayan optik davranışlar (NLO) göstermesi nedeniyle en çok tercih edilen ve incelenen nematik sıvı kristallerdir (Liu ve ark., 2016; Dehghani ve ark., 2017). Nematik faz, iplik veya çubuk benzeri moleküler yapıda olmaları ve anizotropik moleküllerin uzun menzilli bir yönelim düzeni bulunan en temel fazdır (Ebrahimi ve ark., 2013). Ayrıca sıvı kristal ekranlar, ışık modülatörleri, optik ve biyolojik sensörler gibi modern teknolojide popüler olarak kullanılır (Praseetha ve ark., 2019). Nematik, doğrusal olmayan optik özellikler (NLO) sergilemesi onu daha dikkat çekici hale getirir. Çünkü sıvı kristallerde NLO özelliği önemli rol oynamaktadır. NLO malzemeler, lazerler, lazer-malzeme etkileşimleri, bilgi teknolojisi, telekomünikasyon ve optoelektronik cihazlar, optik iletişim anahtarları, sinyal işleme, optik hesaplama, dinamik görüntü işleme, entegre optik cihazlar, ultra hızlı optik iletişim, tahribatsız okuma özelliğine sahip moleküler hafıza cihazları gibi çeşitli alanlarda önemli uygulamalara sahiptirler (Jeevandarana ve Silva, 2004; Garmire, 2013; Saed ve Sabzyan, 2019). Organik ve organometalik moleküllerin doğrusal olmayan optik özellikleri, sahip oldukları delokalize  $\pi$  elektronlarıyla ilişkilidir. Molekülün konjugasyonunun artması, elektron verici (electron-donating) ve elektron alıcı (electron-withdrawing) grupların eklenmesi, molekülün NLO özelliğini artırır (Thanthiriwate ve Nalin de Silva, 2002). Bu çalışmadaki bileşik, delokalize  $\pi$  elektron sistemi, elektron verici etoksi ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ ) ve elektron alıcı siyano ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ) gruplarını içermesinden dolayı bileşiğin NLO özellikleri araştırıldı.

Bu çalışmada incelenen (E)-4-((4-etoksibenzilidenamino)benzonitril nematik sıvı kristal özelliği gösteren bileşiğin moleküler tek kristal X-ışını yapısı Bryan ve ark. (Bryan ve Forcier, 1980) tarafından yapılan çalışmadan alınmıştır. Literatürde bileşiğin teorik ya da deneysel IR veya NMR çalışması bulunmamaktadır. Bu çalışmada bileşiğin  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  NMR ve FT-IR spektroskopik analizleri hem deneysel hem de teorik hesaplamalı yöntemlerle gerçekleştirildi. Teorik hesaplama kullanarak bileşiğin moleküler yapısı, sınır moleküler orbitalleri (FMO), moleküler elektrostatik potansiyel haritası (MEP), potansiyel enerji yüzeyi taraması ve farklı çözücü ortamlarda (benzen, kloroform, etanol, metanol, DMSO ve su) doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri gibi önemli özellikleri araştırıldı.

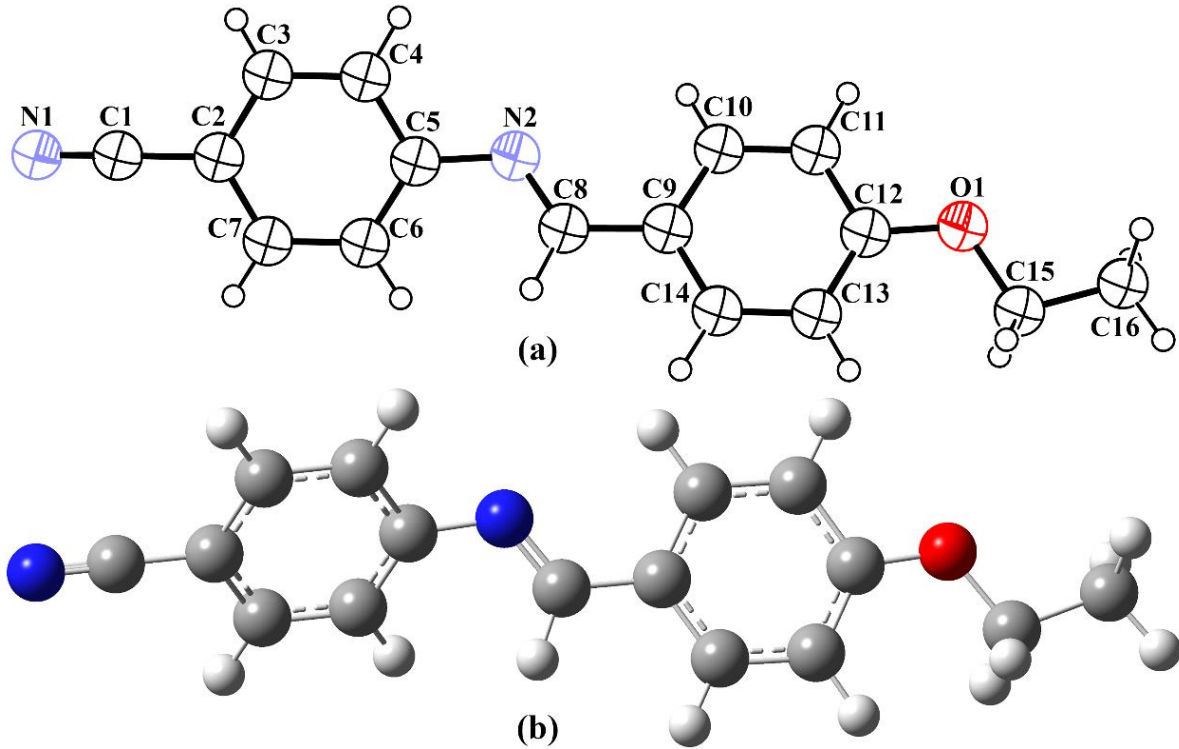
## MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada, tüm teorik hesaplamalar Gaussian 09W (Frisch ve ark., 2009) paket programı vasıtasıyla gerçekleştirildi. Vakum ortamında, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), B3LYP (Becke, 1993) karma fonksiyoneli ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak geometrik optimizasyon, moleküler elektrostatik potansiyel haritası, potansiyel enerji tarama ve sınır orbital hesaplamaları yapıldı. Aynı zamanda, kutuplanabilirlik üzerine çözücü etkilerini incelemek için, başlıktaki bileşiğin NLO özellikleri 6-311G++(d,p) baz seti kullanılarak Polarizable Continuum Model (PCM) altında Self-Consistent Reaction Field (SCRF) yöntemle hesaplandı.

Bileşiğin potasyum bromür içinde disk tekniği kullanılarak  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  bölge aralığında elde edilen FT-IR spektrumu ve  $\text{CDCl}_3$  çözücüsü içinde çekilen  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları SDBSWeb: <https://sdb.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 27.04.2020) web sitesinden elde edilmiştir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

## Moleküler Yapı Analizi



Şekil 1. Bileşiğin a) X-ışını kırınım yönteminden elde edilen moleküler geometrisinin ORTEP-III diyagramı b) B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti kullanılmasıyla elde edilen optimize geometrisi

Bryan ve Forcher (Bryan ve Forcier, 1980) tarafından çalışılan (E)-4-((4-etoksibenzilidenamino)benzonitril bileşiğinin deneysel tek kristal X-ışını kırınımı sonuçlarından Monoklinik ve P21/c uzay grubunda kristallendiği belirlendi. Birim hücre parametreleri  $a = 7.817(2)$  Å,  $b = 16.208(5)$  Å,  $c = 11.490(4)$  Å ve  $Z = 4$ 'tür. Optimize edilen moleküler geometrisi ve yapı parametreleri DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) baz seti ile teorik olarak hesaplandı. Deneysel ve optimize edilen (teorik) moleküler geometrik parametreler Çizelge 1'de karşılaştırıldı. Ayrıca deneysel yapı ve optimizasyon sonucunda elde edilen moleküler yapının bağ uzunlukları ve bağ açıları arasındaki uyumu görmek için kare ortalama karekök hatası (Root Mean Square Error, RMSE) değerleri hesaplandı ve Çizelge 1'de verildi. Geometrik yapının X-ışını kırınım yöntemiyle ve optimizasyon sonucunda elde edilen moleküler diyagramları sırasıyla Şekil 1.a ve Şekil 1.b'de verilmiştir.

Üçlü bağ karakteri gösteren siyano ( $-C\equiv N$ ) grubunun N1-C1 arasındaki bağ uzunluğu deneysel olarak 1.148 Å (Bryan ve Forcier, 1980) iken, teorik hesaplamada bu bağ uzunluğu 1.14835 Å dur. N2-C8 ve C5-N2 bağ uzunluklarının deneysel (Bryan ve Forcier, 1980) değerleri sırasıyla 1.269 Å ve 1.412 Å olup, teorik hesaplanan değerleri sırasıyla 1.26716 ve 1.41146 Å'dur. N2-C8 ve C5-N2 bağ uzunlukları sırasıyla çift ve tek bağ karakteri özellik göstermekte olup literatürdeki benzer çalışmalarla uyum içerisindedir (Yıldırım ve ark., 2016, 2017; Albayrak Kaştas ve ark., 2017; Kanmazalp ve ark., 2019). Çizelge 1'de verilen deneysel ve teorik geometrik hesaplama sonuçlarını karşılaştırdığımızda birbirleriyle uyum içerisinde olduğu görülmektedir. RMSE değerinin bu uyumu doğruladığı belirlendi.

A(C2-C7) ve B(C9-C14) aromatik halkalar arasındaki deneysel dihedral açı değeri  $29.03^\circ$  iken teorik hesaplamada bu değer  $46.03^\circ$ 'dir. Deneysel ve hesaplanan dihedral açının arasındaki bu fark; teorik hesaplamada moleküler arası etkileşimlerin dikkate alınmamasından kaynaklanmaktadır. Teorik

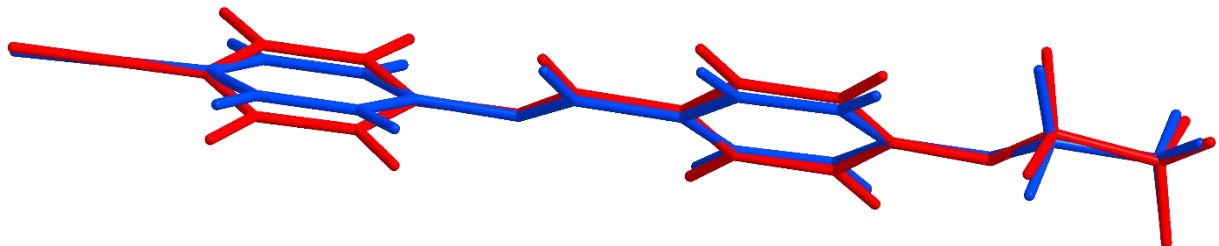
olarak hesaplanan değer izole edilmiş ortamdayken, deneysel değer moleküler arası etkileşimlerin olduğu kristal haldedir.

**Çizelge 1.** Bileşiğin deneysel bağ uzunluklarının, açıların ve torsiyonlarının hesaplananlarla karşılaştırılması

<i>d</i> (Å)	Den.*	Hes.	$\alpha$ (°)	Den.*	Hes.	$\tau$ (°)	Den.*	Hes.
N1-C1	1.148	1.156	N1-C1-C2	179.43	179.87	N1-C1-C2-C7	6.4	93.2
C1-C2	1.438	1.429	C7-C2-C3	119.78	119.41	N1-C1-C2-C3	-174.9	-87.5
C2-C3	1.380	1.405	C1-C2-C3	120.55	120.32	C1-C2-C3-C4	-177.8	-179.4
C3-C4	1.371	1.385	C1-C2-C7	119.66	120.26	C7-C2-C3-C4	0.8	-0.1
C4-C5	1.392	1.405	C4-C3-C2	119.98	120.18	C2-C3-C4-C5	-0.1	-1.5
C5-C6	1.390	1.406	C5-C4-C3	121.03	120.74	C3-C4-C5-N2	177.5	179.5
C2-C7	1.382	1.402	C6-C5-C4	118.27	118.80	C3-C4-C5-C6	-0.4	2.4
C6-C7	1.373	1.388	N2-C5-C4	117.12	118.21	N2-C5-C6-C7	-177.6	-178.6
C5-N2	1.411	1.398	N2-C5-C6	124.58	122.92	C4-C5-C6-C7	0.1	-1.7
N2-C8	1.267	1.280	C7-C6-C5	120.76	120.61	C3-C2-C7-C6	-1.0	0.8
C8-C9	1.458	1.459	C6-C7-C2	120.17	120.23	C1-C2-C7-C6	177.6	-179.9
C9-C10	1.386	1.409	C5-N2-C8	119.69	120.35	C5-C6-C7-C2	0.6	0.1
C10-C11	1.363	1.379	N2-C8-C9	122.85	123.35	C6-C5-N2-C8	-30.1	-43.9
C11-C12	1.392	1.407	C14-C9-C10	118.04	118.40	C4-C5-N2-C8	152.1	139.1
C12-C13	1.377	1.399	C8-C9-C10	122.36	121.99	C5-N2-C8-C9	179.3	176.7
C9-C14	1.382	1.399	C8-C9-C14	119.58	119.61	N2-C8-C9-C14	179.1	178.2
C13-C14	1.384	1.393	C11-C10-C9	121.20	120.70	N2-C8-C9-C10	0.9	-1.7
C12-O1	1.367	1.356	C12-C11-C10	120.19	120.35	C8-C9-C10-C11	178.0	179.9
O1-C15	1.436	1.434	C13-C12-C11	119.72	119.71	C14-C9-C10-C11	-0.2	0.0
C15-C16	1.498	1.516	O1-C12-C11	115.58	115.63	C9-C10-C11-C12	0.4	0.0
C3-H1	0.894	1.083	C3-H1-C13	124.70	124.66	C10-C11-C12-O1	180.0	-179.9
C4-H2	0.976	1.083	C14-C13-C12	119.18	119.31	C10-C11-C12-C13	0.0	0.1
C6-H3	0.957	1.084	C13-C14-C9	121.67	121.54	O1-C12-C13-C14	179.4	179.9
C7-H4	0.954	1.083	C12-O1-C15	118.41	119.46	C11-C12-C13-C14	-0.7	-0.1
C8-H5	1.012	1.099	O1-C15-C16	107.40	107.66	C8-C9-C14-C13	-178.8	-179.9
C10-H6	0.930	1.083				C10-C9-C14-C13	-0.6	0.0
C11-H7	0.979	1.083				C12-C13-C14-C9	1.0	0.0
C13-H8	0.919	1.081				C13-C12-O1-C15	2.6	-0.4
C14-H9	0.993	1.086				C11-C12-O1-C15	-177.4	179.5
C15-H10	1.012	1.096				C12-O1-C15-C16	-178.0	-179.5
C15-H11	1.026	1.096						
C16-H12	0.975	1.093						
C16-H13	1.029	1.092						
C16-H14	0.997	1.092						
<b>KOKH</b>	<b>0.07</b>	<b>KOKH</b>	<b>1.5</b>	<b>KOKH</b>	<b>15</b>			

\*: Kaynak (Bryan ve Forcier, 1980), d: bağ uzunluğu,  $\alpha$ : bağ açısı;  $\tau$ : torsiyon açısı; KOKH: Kare Ortalama Karekök Hatası; Açıl ve torsiyonlarda hidrojenleri içeren değerler çizelgede verilmemiş ancak KOKH hesaplamasına dahil edilmiştir

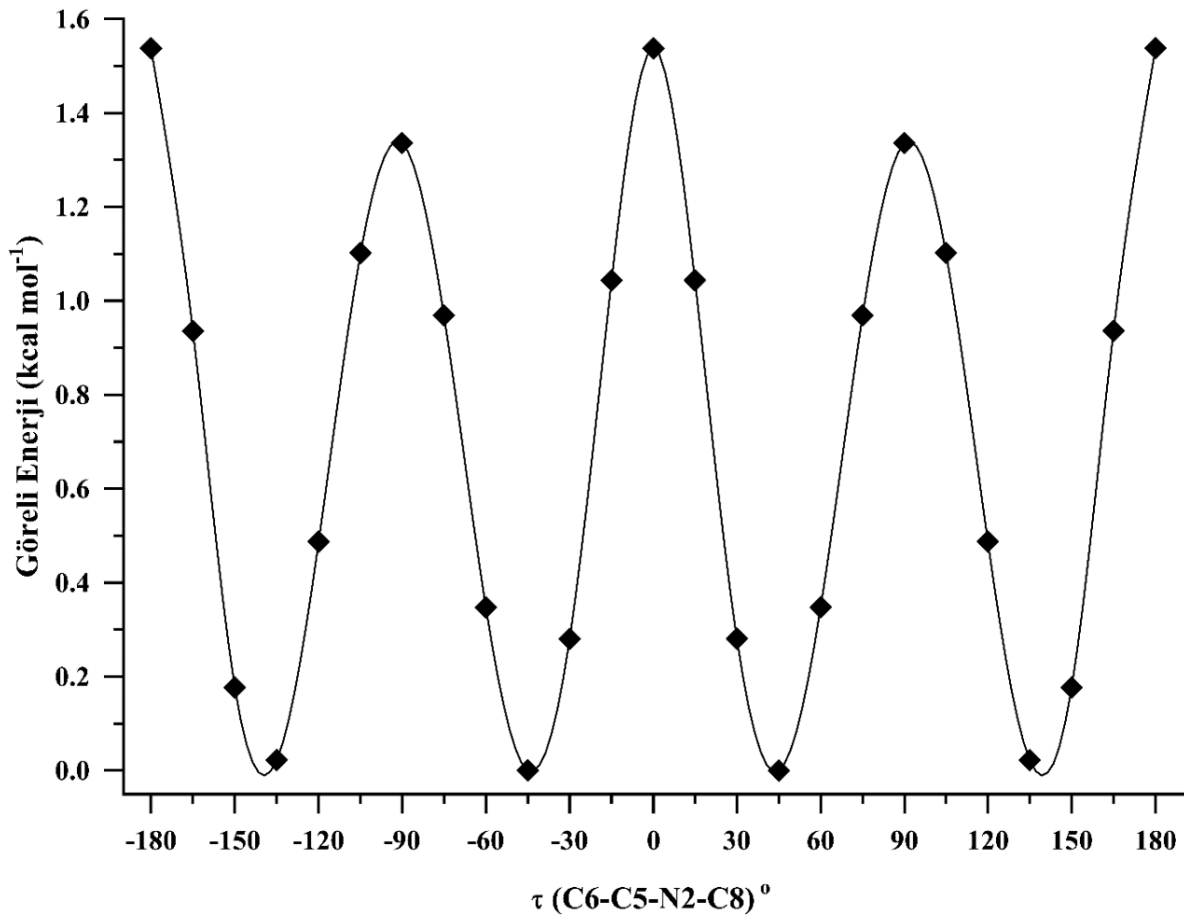
Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrileri arasındaki benzerliği belirlemek için üst üste bindirme (overlay) yöntemi kullanılarak Şekil 2'deki gibi çizildi.



**Şekil 2.** C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O bileşiğinin, X-ışını kırınımı yöntemiyle elde edilen (kırmızı), DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) ile optimize edilen (mavi) geometrilerin üst üste örtüşmesi

Şekil 2’de görüldüğü gibi atomlar arasındaki en büyük sapma siyano grubun ( $-C\equiv N$ ) bağlı olduğu aromatik halkalar (C2-C7) arasındadır. Bu küçük farklar gaz fazı için göz ardı edilen etkilerden kaynaklanmakta olup teorik hesaplamada moleküler arası etkileşimler dikkate alınmamıştır.

Başlıktaki bileşiğin minimum enerjili en kararlı şekillenimini bulmak için DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanarak potansiyel enerji yüzey taraması yapıldı. Potansiyel enerji yüzey taraması, C6-C5-N2-C8 burulma açısının  $-180^\circ$ ’den  $180^\circ$ ’ye kadar  $15^\circ$ ’lik adımlarla değiştirilerek yapıldı. Şekil 3’te iki boyutta en düşük enerji dikkate alınarak çizilen göreceli potansiyel enerji yüzey grafiği yer almaktadır. Göreceli olarak alınan bu minimum enerji, burulma açısının  $-45^\circ$  de en kararlı şekillenime karşılık gelmektedir.



Şekil 3.  $C_{16}H_{14}N_2O$  bileşiğinin potansiyel enerji taraması diyagramı

Şekil 3’te görülen potansiyel enerji yüzey grafiği, dört adet yerel minimum ve bunlara karşılık gelen global minimuma göre dört adet potansiyel engeli göstermektedir. Bu engellerin değerleri sırasıyla  $-90^\circ$  ve  $90^\circ$  de yaklaşık  $1.33 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $0^\circ$  ve  $180^\circ$  de yaklaşık  $1.54 \text{ kcal mol}^{-1}$ ’dir. Ayrıca potansiyel enerji yüzey taraması en düşük enerjili izomerin kristal halde tercih edilen formun olduğunu göstermektedir.

### Titreşim Analizi

Başlıktaki bileşiğin harmonik titreşim frekansı 6-311++G(d,p) baz setiyle DFT/B3LYP yöntemiyle hesaplandı. Detaylı titreşim frekanslarını elde etmek için VEDA 4 programı kullanılarak Potansiyel enerji dağılımı (PED) analizi yapıldı (Jamróz, 2010). Teorik hesaplamaların içerdiği sistematik hataları elimine etmek için hesaplanan titreşim frekanslarına düzeltme çarpanı kullanıldı.

Literatürde yer alan B3LYP/6-311++G(d,p) için  $1700\text{ cm}^{-1}$  den daha büyük frekanslarına 0.958 düzeltme çarpanı,  $1700\text{ cm}^{-1}$  daha küçük frekanslarına da 0.983 düzeltme çarpanı kullanılarak ölçeklendirildi (Sundaraganesan ve ark., 2005). Deneysel ve hesaplanan IR spektrumları Şekil 4'te, titreşim frekansları ve atamaları ise Çizelge 2'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

**Çizelge 2.** Bileşiğin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerden elde edilen IR titreşimlerinin potansiyel enerji dağılım yöntemi ile atanması

DeneySEL Frekans ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ölçeklendirilmiş Frekans ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atamalar (%Potansiyel Enerji Dağılımı)
3084	3074	$\nu(\text{CH})\text{ R2 (97)}$
3069	3068	$\nu(\text{CH})\text{ R2 (67)} + \nu(\text{CH})\text{ R2 (32)}$
	3066	$\nu(\text{CH})\text{ R1 (46)} + \nu(\text{CH})\text{ R1 (51)}$
	3061	$\nu(\text{CH})\text{ R1 (33)} + \nu(\text{CH})\text{ R1 (64)}$
	3053	$\nu(\text{CH})\text{ R2 (32)} + \nu(\text{CH})\text{ R2 (67)}$
	3051	$\nu(\text{CH})\text{ R1 (47)} + \nu(\text{CH})\text{ R1 (52)}$
3039	3045	$\nu(\text{CH})\text{ R1 (65)} + \nu(\text{CH})\text{ R1 (34)}$
3011	3028	$\nu(\text{CH})\text{ R2 (97)}$
2986	2984	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{metil}}\text{H}) (48) + \nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{metil}}\text{H}) (48)$
	2976	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{metil}}\text{H}) (61) + \nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{metil}}\text{H}) (19) + \nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{metil}}\text{H}) (19)$
2936	2914	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{metilen}}\text{H}) (47) + \nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{metilen}}\text{H}) (49)$
2887	2911	$\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{metil}}\text{H}) (38) + \nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{metil}}\text{H}) (31) + \nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{metil}}\text{H}) (31)$
2880	2878	$\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{metilen}}\text{H}) (50) + \nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{metilen}}\text{H}) (48)$
	2875	$\nu(\text{C}_{\text{metil}}\text{H}) (98)$
2229	2226	$\nu(\text{C}\equiv\text{N}) (89) + \nu(\text{CC})\text{ R1 (11)}$
1624	1654	$\nu(\text{C}=\text{N}) (61)$
1590	1620	$\nu(\text{CC})\text{ R2 (25)} + \nu(\text{CC})\text{ R2 (10)}$
	1600	$\nu(\text{CC})\text{ R1 (18)}$
1579	1572	$\nu(\text{CC})\text{ R2 (31)} + \nu(\text{CC})\text{ R2 (14)}$
1507	1554	$\nu(\text{CC})\text{ R1 (28)} + \nu(\text{CC})\text{ R1 (20)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (13)}$
	1517	$\delta(\text{HCC})\text{ R2 (11)} + \delta(\text{HCC})\text{ R2 (11)} + \delta(\text{HCC})\text{ R2 (10)} + \alpha(\text{HC}_{\text{metilen}}\text{H}) (10)$
1500	1501	$\delta(\text{HCC})\text{ R1 (12)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (13)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (16)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (12)}$
	1492	$\alpha(\text{HC}_{\text{metilen}}\text{H}) (63) + \alpha(\text{HC}_{\text{metil}}\text{H}) (10)$
1476	1475	$\alpha(\text{HC}_{\text{metil}}\text{H}) (53) + \tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{OC}) (10) + \tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{OC}) (10)$
1457	1460	$\delta_{\text{as}}(\text{HC}_{\text{metil}}\text{H}) (37) + \delta_{\text{as}}(\text{HC}_{\text{metil}}\text{H}) (38) + \tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{OC}) (16)$
	1430	$\nu(\text{CC})\text{ R2 (21)} + \nu(\text{CC})\text{ R2 (20)} + \delta(\text{HCC})\text{ R2 (10)}$
	1417	$\nu(\text{CC})\text{ R1 (23)} + \nu(\text{CC})\text{ R1 (21)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (10)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (12)}$
1403	1403	$\delta_{\text{s}}(\text{HC}_{\text{metil}}\text{H}) (19) + \delta_{\text{s}}(\text{HC}_{\text{metil}}\text{H}) (19) + \tau(\text{HC}_{\text{metilen}}\text{OC}) (11) + \tau(\text{HC}_{\text{metilen}}\text{OC}) (20)$
1390	1385	$\delta(\text{HC}=\text{N}) (53)$
1365	1377	$\delta_{\text{s}}(\text{HC}_{\text{metil}}\text{H}) (15) + \delta_{\text{s}}(\text{HC}_{\text{metil}}\text{H}) (15) + \delta_{\text{s}}(\text{HC}_{\text{metil}}\text{H}) (12) + \tau(\text{HC}_{\text{metilen}}\text{OC}) (13) + \tau(\text{HC}_{\text{metilen}}\text{OC}) (24)$
1310	1322	$\nu(\text{CC})\text{ R2 (22)} + \nu(\text{CC})\text{ R2 (19)}$
1303	1306	$\delta(\text{HCC})\text{ R2 (16)} + \delta(\text{HCC})\text{ R2 (14)} + \delta(\text{HCC})\text{ R2 (10)} + \delta(\text{HCC})\text{ R2 (13)}$
1294	1302	$\delta(\text{HCC})\text{ R1 (13)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (10)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (14)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (15)}$
1287	1287	$\nu(\text{CC})\text{ R1 (11)} + \nu(\text{CC})\text{ R1 (26)} + \nu(\text{CC})\text{ R1 (27)}$
1250	1283	$\delta(\text{HC}_{\text{metilen}}\text{C}_{\text{metil}}) (62) + \tau(\text{HC}_{\text{metilen}}\text{OC}) (13) + \tau(\text{HC}_{\text{metilen}}\text{OC}) (11)$
	1258	$\nu(\text{CC})\text{ R2 (19)} + \nu(\text{CO}) (26)$
1191	1249	$\nu(\text{CN2})\text{ R1 (11)} + \nu(\text{CO}) (18) + \delta(\text{HCN2}) (13)$
	1203	$\nu(\text{CC}) (16) + \nu(\text{CN2})\text{ R1 (10)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (10)}$
1173	1201	$\nu(\text{CC})\text{ R1 (14)} + \nu(\text{CC})\text{ R1 (15)} + \nu(\text{CC}) (16)$
1165	1170	$\delta(\text{HCC})\text{ R2 (11)} + \delta(\text{HCC})\text{ R2 (10)}$
	1163	$\delta(\text{HCC})\text{ R2 (10)} + \delta(\text{HCC})\text{ R2 (18)}$
1156	1156	$\delta(\text{HC}_{\text{metilen}}\text{C}_{\text{metil}}) (22) + \tau(\text{HC}_{\text{metilen}}\text{OC}) (24)$
1119	1119	$\tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{OC}_{\text{metilen}}) (14) + \tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{OC}_{\text{metilen}}) (13)$
1116	1113	$\nu(\text{CC})\text{ R1 (13)} + \nu(\text{CC})\text{ R1 (11)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (18)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (22)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (16)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (11)}$
1047	1111	$\delta(\text{HCC})\text{ R2 (17)} + \delta(\text{HCC})\text{ R2 (10)}$

**Çizelge 2 Devamı.** Bileşiğin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerden elde edilen IR titreşimlerinin potansiyel enerji dağılım yöntemi ile atanması

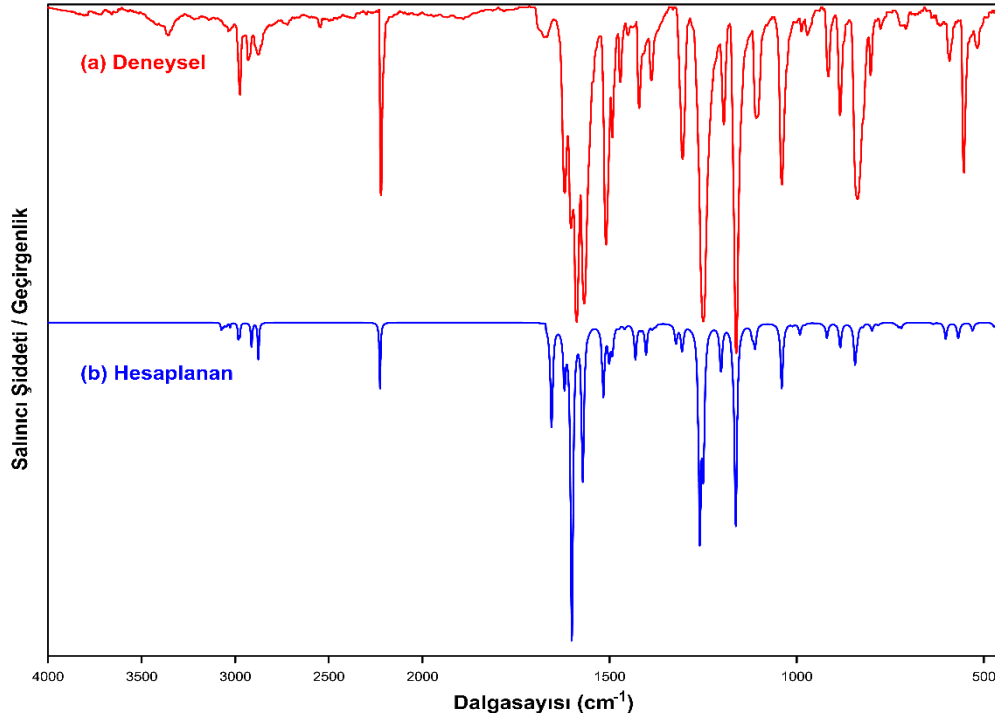
Deneysel Frekans (cm <sup>-1</sup> )	Ölçeklendirilmiş Frekans (cm <sup>-1</sup> )	Atamalar (%Potansiyel Enerji Dağılımı)
948	1040	$\nu(\text{C}_{\text{metilen}}\text{C}_{\text{metil}})$ (41) + $\nu(\text{C}_{\text{metilen}}\text{O})$ (43)
	1012	$\delta(\text{CCC})$ R1 (38) + $\delta(\text{CCC})$ R1 (26) + $\delta(\text{CCC})$ R1 (17)
	1004	$\delta(\text{CCC})$ R2 (40) + $\delta(\text{HCC})$ R2 (13) + $\delta(\text{CCC})$ R2 (25) + $\delta(\text{CCC})$ R2 (13)
925	992	$\tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{NC})$ (68)
	977	$\tau(\text{HCCC})$ R2 (43) + $\tau(\text{HCCC})$ R2 (30) + $\tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{NC})$ (11)
	968	$\tau(\text{HCCC})$ R1 (41) + $\tau(\text{HCCC})$ R1 (30) + $\tau(\text{HCCC})$ R1 (13)
	953	$\tau(\text{HCCC})$ R1 (25) + $\tau(\text{HCCC})$ R1 (40)
	930	$\tau(\text{HCCC})$ R2 (47) + $\tau(\text{HCCC})$ R2 (22) + $\tau(\text{CCCC})$ R2 (17)
	919	$\nu(\text{C}_{\text{metilen}}\text{C}_{\text{metil}})$ (26) + $\nu(\text{C}_{\text{metilen}}\text{O})$ (18) + $\tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{OC}_{\text{metilen}})$ (11) + $\tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{OC}_{\text{metilen}})$ (10)
884	884	$\delta(\text{CCC})$ R2 (11) + $\delta(\text{CC}_{\text{metil}}\text{N})$ (12)
845	844	$\tau(\text{HCCC})$ R1 (10) + $\tau(\text{HCCC})$ R2 (13) + $\tau(\text{HCCC})$ R2 (17)
835	839	$\delta(\text{CCC})$ R1 (11) + $\delta(\text{CCC})$ R2 (11)
	838	$\tau(\text{HCCC})$ R1 (12) + $\tau(\text{HCCC})$ R2 (12) + $\tau(\text{HCCC})$ R2 (13)
828	825	$\tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{OC})$ (13) + $\tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{OC})$ (12) + $\tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{C}_{\text{metilen}}\text{O})$ (24)
796	823	$\tau(\text{HCCC})$ R1 (13) + $\tau(\text{HCCC})$ R1 (13) + $\tau(\text{HCCC})$ R1 (38) + $\tau(\text{HCCC})$ R1 (25)
785	799	$\tau(\text{HCCC})$ R2 (43) + $\tau(\text{HCCC})$ R2 (22)
	782	$\nu(\text{CO})$ (13) + $\delta(\text{CCC})$ R2 (13)
732	734	$\tau(\text{CCCC})$ R2 (11) + $\tau(\text{CCCC})$ R1 (21)
	727	$\delta(\text{CCC})$ R1 (10) + $\tau(\text{CCCC})$ R2 (10) + $\tau(\text{CCCC})$ R2 (16)
	721	$\tau(\text{CCCC})$ R2 (12) + $\tau(\text{CCCC})$ R1 (15)
648	652	$\nu(\text{CC})$ R1 (11) + $\delta(\text{CCC})$ R1 (22) + $\delta(\text{CCC})$ R1 (15)
637	635	$\delta(\text{CCC})$ R2 (15) + $\delta(\text{CCC})$ R2 (18) + $\delta(\text{CCC})$ R2 (27)
594	602	$\delta(\text{CCC})$ R2 (12)
567	568	$\delta(\text{C}\equiv\text{NC})$ (27) + $\gamma(\text{CCCC})$ R1 (21) + $\gamma(\text{NCCC})$ R1 (13)
561	561	$\delta(\text{CCC})$ R1 (10) + $\delta(\text{C}_{\text{siyano}}\text{CC})$ R1 (26) + $\tau(\text{C}\equiv\text{NCC})$ R1 (39)
537	530	$\tau(\text{HCCC})$ R2 (11) + $\tau(\text{CCCC})$ R2 (10) + $\tau(\text{CCCC})$ R2 (13) + $\gamma(\text{CCCO})$ R2 (27)

v: Gerilme,  $\delta$ : Düzlem içi bükülme,  $\gamma$ : Düzlem dışı bükülme,  $\tau$ : Burulma,  $\alpha$ : Makaslama, s: Simetrik, as: Asimetrik, R1: C2-C7 halkası, R2: C9-C14 halkası

Genelde, aromatik bileşiklerin CH gerilme titreşimleri 3000-3100 cm<sup>-1</sup> bölge aralığında gözlenmektedir (Silverstein ve ark., 1991; Stuart, 2004). Başlıktaki bileşiğin deneysel aromatik CH gerilme titreşim modları 3084, 3069, 3039, 3011 cm<sup>-1</sup> değerlerinde gözlemlendi. Bu modlar için hesaplanan değerler sırasıyla 3074, 3068, 3045, 3028 cm<sup>-1</sup>'dir. Bileşiğin metilen grubu için antisimetrik ve simetrik gerilme modları deneysel olarak 2936 ve 2880 cm<sup>-1</sup> de iken, teorik olarak 2914 ve 2878 cm<sup>-1</sup> de bulundu. Benzer olarak metil grubu için antisimetrik gerilme modları deneysel olarak 2986 cm<sup>-1</sup> da iken, teorik olarak 2984 cm<sup>-1</sup> ve 2976 cm<sup>-1</sup> de elde edildi. Bu grubun simetrik gerilme titreşiminin deneysel ve hesaplanan değerleri sırasıyla 2887 cm<sup>-1</sup> ve 2911 cm<sup>-1</sup>'dir. Metil grubu için makaslama, antisimetrik ve simetrik bükülme (şemsiye) titreşimlerinin deneysel değeri 1476, 1457 ve 1403/1365 cm<sup>-1</sup> iken, teorik değerleri sırasıyla 1475, 1460 ve 1403/1377 cm<sup>-1</sup> de bulundu.

Azometin (C=N) bağ gerilme titreşimi teorik olarak 1654 cm<sup>-1</sup> de, deneysel olarak 1624 cm<sup>-1</sup> de gözlemlendi. Başlıktaki bileşiğin deneysel ve hesaplanan (C=N) bağ gerilme titreşim modları, literatürdeki benzer moleküler yapılarla uyum içerisindedir (Yıldırım ve ark., 2016, 2017; Tarı ve ark., 2018). Aromatik bileşiklerin CC gerilme titreşimleri genellikle 1200-1650 cm<sup>-1</sup> aralığında görülmektedir (Varsányi, 2012). Bu bağlamda, bileşiğin hesaplanan ve deneysel CC gerilme titreşimleri sırasıyla 1201-1620 cm<sup>-1</sup> ve 1173-1590 cm<sup>-1</sup> bölge aralıklarında gözlemlendi. Aromatik nitrillerdeki siyano grupları, üçlü bağ karakterinden dolayı (C≡N) gerilme titreşimleri 2220-2240 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenmektedir (Stuart, 2004). Bizim çalışmamızda, bu mod teorik olarak 2226 cm<sup>-1</sup> de, deneysel olarak 2229 cm<sup>-1</sup> de gözlemlendi. Karbonitril grubun (-C-C≡N) düzlem içi  $\delta(\text{C}\equiv\text{NC})$  ve düzlem dışı  $\tau(\text{C}\equiv\text{NCC})$  titreşimleri

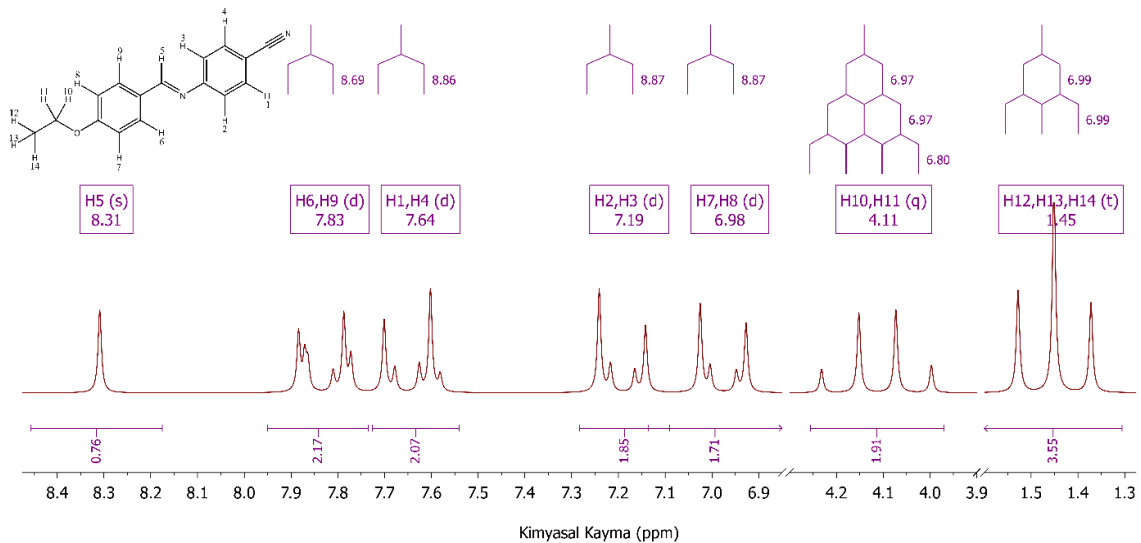
1000-600  $\text{cm}^{-1}$  bölge aralığında görülmektedir (Bahgat ve ark., 2009). Başlıktaki bileşiğin pek çok karakteristik titreşim modları, literatürle uyum içerisindedir.



Şekil 4. Bileşiğin (a) deneysel, (b) hesaplanan IR spektrumu

### NMR Analizi

NMR spektroskopisi ile eşleşmemiş protonların elektron çevreleri ve komşuları hakkında bilgi sahibi olunabilir. Eşleşmemiş proton manyetik alan ile etkileşirken atomun sahip olduğu elektronlar tarafından perdelenir ve böylece spektrumda kimyasal kaymalar meydana gelir. Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu AIST veri tabanından elde edilen pik verileri kullanılarak Şekil 5'teki gibi çizdirildi, spin-spin yarılmaları ve pik atamaları gerçekleştirildi.



Şekil 5. Bileşiğin  $\text{CDCl}_3$  içinde çekilmiş  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ve spin-spin çiftlenimleri



Spektrumda imin ve siyano gruplarının elektron çekici özellikleri nedeni ile H5, H6, H9, H1 ve H4 düşük alana doğru kaymışlardır. H7 ve H8 ise etoksi grubunun elektron bağışlayıcı özelliği nedeni ile yüksek alana kaydığı söylenebilir. Aromatik halkalardaki spin-spin çiftlenim sabitlerinin 8.8 Hz mertebesinde olduğu görülmüştür.

**Çizelge 3.** Bileşiğin deneysel  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR piklerinin ataması ve hesaplanan karşılıkları

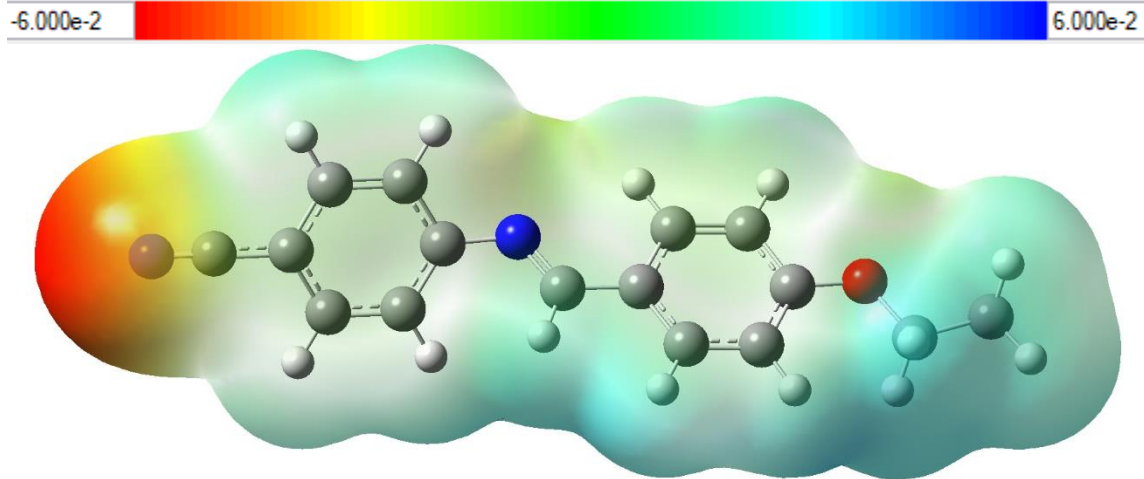
Atom	Deneysel (ppm)	Hesaplanan (ppm)	Atom	Deneysel (ppm)	Hesaplanan (ppm)
C1	119.1	125.9	H1	7.64	7.88
C2	108.5	110.7	H2	7.19	7.52
C3	133.2	139.1	H3	7.19	7.15
C4	121.6	130.0	H4	7.64	7.91
C5	156.4	164.5	H5	8.31	8.41
C6	121.6	121.5	H6	7.83	8.54
C7	133.2	140.5	H7	6.98	7.26
C8	161.5	166.8	H8	6.98	6.94
C9	128.4	134.0	H9	7.83	7.74
C10	131.0	133.5	H10	4.11	4.00
C11	114.8	123.1	H11	4.11	4.00
C12	162.4	170.5	H12	1.45	1.46
C13	114.8	113.1	H13	1.45	1.46
C14	131.0	141.2	H14	1.45	1.46
C15	63.8	66.6			
C16	14.7	15.4			

Bu takıların benzer etkileri  $^{13}\text{C}$  spektrumunda da gözlenmiş olup tüm karbon ve hidrojen atomlarının pik atamaları Çizelge 3'te hesaplanan karşılıkları ile verilmiştir. NMR hesaplamasında yöntem kısmında belirtilen teori seviyesi ve kloroform çözücü modellemesi için “*The Polarizable Continuum Model*” (PCM) kullanılmıştır. NMR parametreleri “*Gauge-Independent Atomic Orbital*” (GIAO) modeli kullanılarak hesaplanmış ve TMS için elde edilen referanstan çıkartılarak kimyasal kaymalar çizelgedeki gibi bulunmuştur. Elde edilen sonuçların deneysel sonuçlarla çoğunlukla uyum içinde olduğu ve hesaplamalı olarak elde edilen elektron yoğunluklarının deneysel verilerle uyumlu olduğu söylenebilir.

### MEP Haritası Analizi

Başlıktaki bileşiğin elektron yoğunluğuna bağlı moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile hesaplandı ve görselleştirilerek Şekil 6'da verildi. MEP haritası, pozitif bir deneme yükünün incelenecek moleküler sistemin etrafında gezdirilmesiyle deneme yüküne etki eden itme ve çekme kuvvetlerinin farklı renkler ile kodlanması ve renklere göre haritalandırılmasıdır. MEP haritasında kırmızı renk ile gösterilen yerler en negatif bölgeleri yani en güçlü iticiliği temsil ederken mavi renk ile gösterilen yerler en pozitif bölgeleri yani en güçlü çekiciliği temsil etmektedir (Senthil Raj ve ark., 2015).

Şekil 6'yı incelediğimizde, pozitif potansiyele sahip bölgeler (mavi renk) karbon atomlarına bağlı hidrojen atomları üzerindeyken, negatif potansiyele sahip bölgeler (kırmızı renk) siyano grubu üzerindeki elektronegatif azot atomu üzerindedir. Dolayısıyla, başlıktaki bileşiğin en reaktif kısmının siyano grubundaki azot atomu olduğunu ve en güçlü iticiliği gösterdiği sonucuna varabiliriz.

Şekil 6. C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O bileşiğine ait MEP haritası

### Sınır Moleküler Orbitaler Analizi

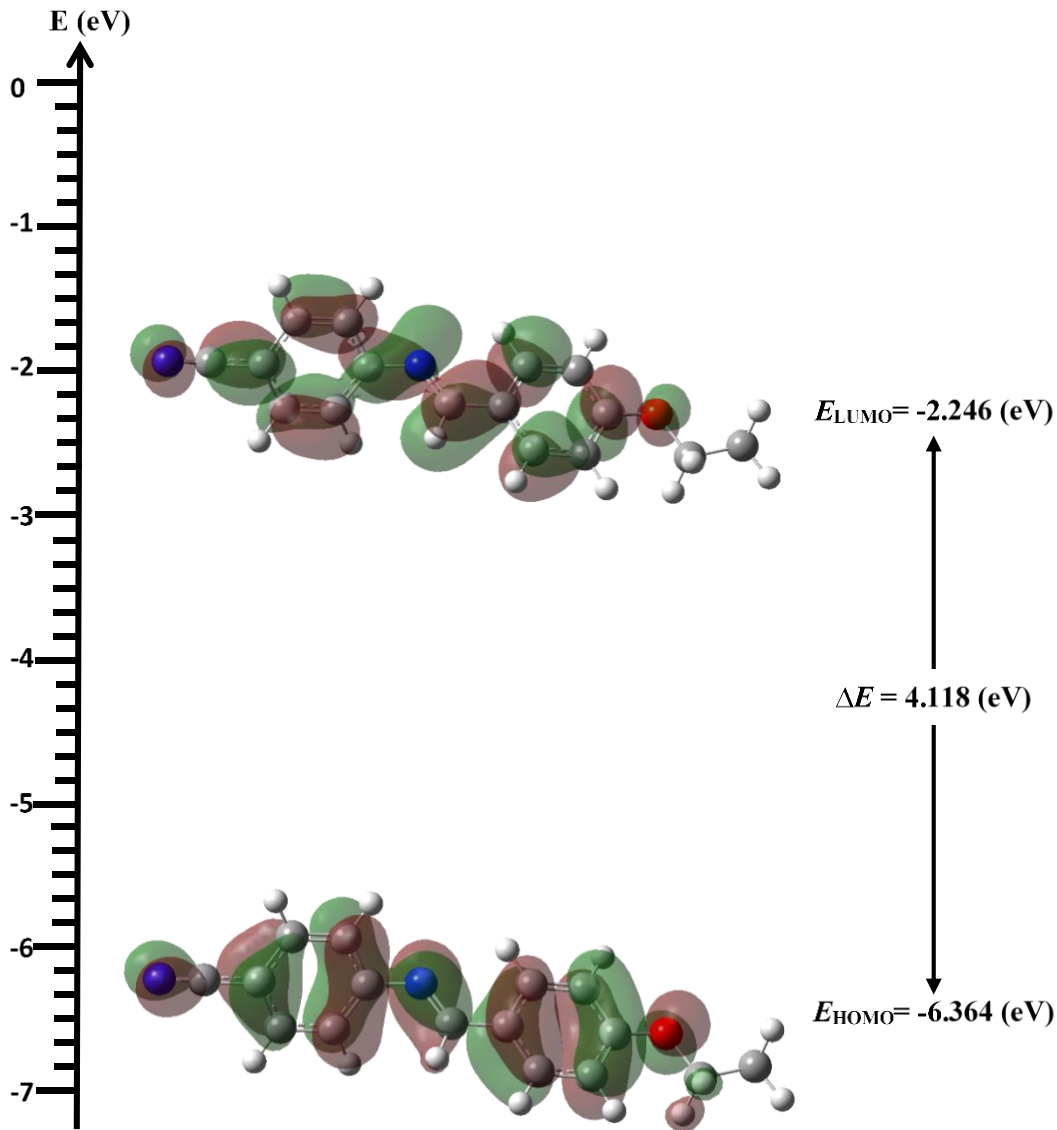
C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O bileşiğin DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) baz seti ile elde edilen sınır orbitalleri incelendiğinde, HOMO (dolu olan en yüksek enerjili orbital) ve LUMO (boş olan en düşük enerjili orbital) düzenlenimleri Şekil 7'deki gibi olup bunlar arasındaki enerji farkı  $\Delta E = + 4.118$  eV olarak bulunmuştur. Bu aradaki enerji aralığı bileşiğin kararlı yapıda olduğunu göstermektedir. Bileşiğin LUMO orbitali siyano, benzen ve imin gruplarında lokalize olurken, HOMO orbitalinin bu gruplara ek olarak metilen grubu üzerine de lokalize olduğu görülmektedir.

### Doğrusal Olmayan Optik Analizi

Sıvı kristaller, sahip oldukları benzersiz fiziksel ve optik özelliklerinden dolayı doğrusal olmayan optikte önemli bir yer tutar (Khuo, 2009). Doğrusal Olmayan Optik (Non-Linear Optic, NLO) malzemeler, optik endüstride veri depolama, haberleşme, optik anahtarlama, dinamik görüntü işlemleri, modülasyon, hologram ve telekomünikasyon gibi çeşitli alanlarda önemli uygulamalara sahiptirler (Tanak ve Toy, 2013). Bu nedenle günümüzde araştırmacılar tarafından popüler olarak çalışılmaktadır. NLO'yu, yüksek şiddetteki ışığın etkisiyle malzemelerin optik özelliklerinin değişmesi olarak kısaca tanımlayabiliriz. Organik ve organometalik moleküllerin doğrusal olmayan optik özellikleri, sahip oldukları delokalize  $\pi$  elektronlarıyla ilişkilidir. Molekülün konjugasyonunun artması, elektron verici (electron-donating) ve elektron alıcı (electron-withdrawing) grupların eklenmesi, molekülün NLO özelliğini artırmaktadır (Thanthiriwatte ve Nalin de Silva, 2002).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O bileşiği, delokalize  $\pi$  elektron sistemi, elektron verici etoksi (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O-) ve elektron alıcı siyano (-C≡N) grupları içermektedir. Bu nedenle bileşiğin NLO özelliklerini araştırmak için DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311G++ (d,p) baz seti kullanılarak hesaplama yapıldı. Başlıktaki bileşik, delokalize  $\pi$  elektron sistemi, elektron verici etoksi (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O-) ve elektron alıcı siyano (-C≡N) grupları içermesinden dolayı NLO özelliklerini artırmaktadır.

Farklı polaritelere sahip çözücülerde (benzen, kloroform, etanol, metanol, DMSO ve su) hesaplanan dipol moment ( $\mu$ ), ortalama kutuplanabilirlik ( $\alpha$ ), toplam yüksek mertebe kutuplanabilirliğin ( $\beta_{top}$ ) ve HOMO-LUMO enerji değerleri Çizelge 4'te karşılaştırılmıştır.

Şekil 7.  $C_{16}H_{14}N_2O$  bileşiğinin HOMO ve LUMO orbitallerinin şekillenimleriÇizelge 4. Bileşiğin farklı ortamlarda hesaplanan dipol moment ( $\mu$ ), moleküler kutuplanabilirlik ( $\alpha$ ), hiper kutuplanabilirlik ( $\beta$ ) ve HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı ( $\Delta E$ ) değerleri

	Vakum ( $\epsilon=1$ )	Benzen ( $\epsilon=2.3$ )	Kloroform ( $\epsilon=4.81$ )	Etanol ( $\epsilon=24.3$ )	Metanol ( $\epsilon=32.7$ )	DMSO ( $\epsilon=46.7$ )	Su ( $\epsilon=78.4$ )
$\mu$ (Debye)	8.99	10.06	10.63	11.14	11.17	11.21	11.24
$\alpha$ ( $\text{\AA}^3$ )	36.67	41.73	45.01	48.48	48.71	48.94	49.16
$\beta(10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1})$	37.00	63.66	82.61	102.50	103.81	105.08	106.27
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	4.12	4.09	4.07	4.05	4.04	4.04	4.04

Çizelgeden görüldüğü gibi artan çözücü polaritesi ile dipol moment, kutuplanabilirlik ve yüksek mertebe kutuplanabilirlik artarken, HOMO-LUMO enerji aralığı azalmaktadır. Vakum ortamında, elektrik dipol moment ( $\mu$ ), ortalama kutuplanabilirlik ( $\alpha$ ) ve toplam yüksek mertebe kutuplanabilirliğin ( $\beta_{\text{top}}$ ) hesaplanan değerleri sırasıyla 8.993 Debye, 36.6702  $\text{\AA}^3$  ve  $3.7 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ 'dir. Üre ile karşılaştırıldığında (1.3732 Debye, 3.8312  $\text{\AA}^3$ ,  $0.37 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ ) bu sonuçların daha yüksek olduğu görülmektedir (Sun ve ark., 2009). Bu sonuçlardan başlıktaki bileşiğin iyi bir doğrusal olmayan optik malzeme olarak kullanılabilirliği söylenebilir.

## SONUÇ

(E)-4-((4-etoksibenzilidenamino)benzonitril nematik sıvı kristal özelliği gösteren Schiff bazı bileşiğinin karakterizasyonu için yapısal, spektroskopik, elektronik ve doğrusal olmayan optik özellikleri teorik hesaplama yöntemiyle çalışıldı. Teorik hesaplama sonuçları (titreşim frekans analizi,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR analizi ve moleküler geometrisi gibi) daha önce elde edilen deneysel analiz sonuçlarıyla oldukça uyumludur. Bileşiğin deneysel ve teorik hesaplanan geometrik parametre sonuçları arasındaki uyumu gösteren RMSE değerlerini incelediğimizde, uygulanan teorik model molekülün geometrisini tanımlamada oldukça başarılıdır. MEP sonucuna göre, başlıktaki bileşiğin en reaktif kısmının siyano grubundaki azot atomu olduğu ve aynı zamanda en güçlü iticiliğe de sahip olduğu belirlenmiştir. Nematik sıvı kristaller, benzersiz fiziksel ve optik özellikleri nedeniyle doğrusal olmayan optikte önemli bir yer tutmaktadır. Başlıktaki bileşiğin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri, benzen, kloroform, etanol, metanol, DMSO ve su gibi farklı çözücü ortamlarda DFT ile araştırıldı. Hesaplama sonuçlarına göre, çözücü polaritesi artarken yüksek mertebe kutuplanabilirlik ( $\beta_{\text{top}}$ ) değeri de artmaktadır. Vakum ortamında, NLO özelliklerini temsil eden yüksek mertebe kutuplanabilirlik değeri, üre ile karşılaştırıldığında üreden yaklaşık 99 kat daha fazla elde edilmiştir. Bu sonuca göre, başlıktaki bileşik gelecekteki çalışmalarda doğrusal olmayan optik malzeme olarak kullanılabilir potansiyeline sahiptir.

## KAYNAKLAR

- Bahgat K, Jasem NAD, El-Emary T, 2009. Theoretical and experimental investigations on the structure and vibrational spectra of 6-AMino-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridine-5-carboxylic acid and 6,7-dihydro-3-methyl-6-oxo-1-phenyl-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridine-5-carbonitrile. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 74(5): 555–571.
- Becke AD, 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7): 5648.
- Bryan RF, Forcier PG, 1980. Contrasting Solid-State Structures for Two Nematogenic Benzylideneanilines. Crystal Structures of p [(p'-Ethoxybenzylidene)amino] -benzonitrile and p - [(p'-Methoxybenzylidene)amino] -phenyl Acetate. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 60(1–2): 133–152.
- Dehghani Z, Dalir N, Nadafan M, Ara MHM, Iranizad ES, 2017. Investigation of electrical and nonlinear optical properties of colloidal composite nematic liquid crystal. *Journal of Molecular Liquids*, 225: 502–509.
- Ebrahimi A, Yaghmaee P, Withayachumnankul W, Fumeaux C, Al-Sarawi S, Abbott D, 2013. Interlayer tuning of X-band frequency-selective surface using liquid crystal. *Asia-Pacific Microwave Conference Proceedings (APMC)*, Seoul, November 05-08, 2013, pp: 1118-1120.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery J A Jr, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas Ö, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ, 2009. *Gaussian 09*, Gaussian Inc. Wallingford CT.
- Garmire E, 2013. Nonlinear Optics In Daily Life. *Optics Express*, 21(25): 30532-30544.
- Jamróz MH, 2010. *Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4*, Warsaw.
- Jeewandara AK, Silva KMND, 2004. Are donor – acceptor self organised aromatic systems NLO ( non-linear optical ) active ?. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 686(1-3): 131-136.
- Kanmazalp SD, Macit M, Dege N, 2019. Hirshfeld surface, crystal structure and spectroscopic characterization of (E)-4-(diethylamino)-2-((4-phenoxyphenylimino)methyl)phenol with DFT studies. *Journal of Molecular Structure*, 1179: 181–191.

- Kaşaş ÇA, Kaşaş G, Güder A, Gür M, Muğlu H, Büyükgüngör O, 2017. Investigation of two o-hydroxy Schiff bases in terms of prototropy and radical scavenging activity. *Journal of Molecular Structure*, 1130: 623–632.
- Khoo IC, 2009. Nonlinear optics of liquid crystalline materials. *Physics Reports*, 471(5–6): 221–267.
- Liu Y, Jiang D, Cao W, Yang T, Xia L, Xu R. 2016. Optik Microwave tunable split ring resonator bandpass filter using nematic liquid crystal materials. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 127(21): 10216–10222.
- Mueller S, Member S, Penirschke A, Damm C, Member S, Scheele P, Member S, Wittek M, Weil C, Jakoby R. 2005. Broad-Band Microwave Characterization of Liquid Crystals Using a Temperature-Controlled Coaxial Transmission Line. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 53(6): 1937–1945.
- Praseetha KP, Divyasree MC, Nimmy JV, Chandrasekharan K, Varghese S, 2019. Enhanced optical nonlinearity in nematic liquid crystal on doping with CdSe quantum dot. *Journal of Molecular Liquids*, 273: 497–503.
- Saed B, Sabzyan H, 2019. Quantum computational study of non-linear optical properties of some phenanthrene derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 222: 117133.
- Senthil RP, Shoba D, Ramalingam S, Periandy S, 2015. Spectroscopic (FT-IR/FT-Raman) and computational (HF/DFT) investigation and HOMO/LUMO/MEP analysis on 1,1-difluoro-2-vinyl-cyclopropane. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 147(November): 293–302.
- Silverstein RM, Webster FX, Kiemle D, Bryce DL, 1991. *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley & Sons Inc., s. 82-108, Amerika Birleşik Devletleri.
- Stuart BH, 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Inc., s. 71-93, Amerika Birleşik Devletleri.
- Sun YX, Hao QL, Wei WX, Yu ZX, Lu LD, Wang X, Wang YS, 2009. Experimental and density functional studies on 4-(3,4-dihydroxybenzylideneamino)antipyrine and 4-(2,3,4-trihydroxybenzylideneamino)antipyrine. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 904(1-3): 74-82.
- Sundaraganesan N, Ilakiamani S, Saleem H, Wojciechowski PM, Michalska D, 2005. FT-Raman and FT-IR spectra, vibrational assignments and density functional studies of 5-bromo-2-nitropyridine. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(13–14): 2995–3001.
- Tanak H, Toy M, 2013. Molecular structure, vibrational spectra, NLO and MEP analysis of bis[2-hydroxy-κO-N-(2-pyridyl)-1-naphthaldiminato-κN]zinc(II). *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 115: 145–153.
- Tarı GÖ, Ceylan Ü, Uzun S, Açar E, Büyükgüngör O, 2018. Synthesis, spectroscopic (FT-IR, UV-Vis), experimental (X-Ray) and theoretical (HF/DFT) study of: (E)-2-Chloro-N-((4-nitrocyclopenta-1,3-dienyl)methylene)benzenamine. *Journal of Molecular Structure*, 1174: 18–24.
- Thanthiriwatte KS, De Silva KN, 2002. Non-linear optical properties of novel fluorenyl derivatives—ab initio quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 617(1–3): 169–175.
- Tripathi PK, Misra AK, Manohar S, Gupta SK, Manohar R, 2013. Improved dielectric and electro-optical parameters of ZnO nano-particle (8% Cu<sup>2+</sup>) doped nematic liquid crystal. *Journal Of Molecular Structure*, 1035: 371–377.
- Varsányi G, 1969. *Vibrational spectra of benzene derivatives*. Academic Press, s141-212, New York ve Londra.
- Yıldırım AÖ, Yıldırım MH, Kaşaş ÇA, 2016. Studies on the synthesis, spectroscopic analysis and DFT calculations on (E)-4,6-dichloro-2-[(2-chlorophenylimino)methyl]-3-methoxyphenol as a novel Schiff's base. *Journal of Molecular Structure*, 1113: 1–8.
- Yıldırım AÖ, Yıldırım MH, Kaşaş ÇA, 2017. Keto-enol tautomerism of (E)-2-[(3,4-dimethylphenylimino)methyl]-4-nitrophenol: Synthesis, X-ray, FT-IR, UV-Vis, NMR and quantum chemical characterizations. *Journal of Molecular Structure*, 1127: 275–282.