


2-triflorometil-4-nitroanilinın Spektroskopik ve Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle Karakterizasyonu

Muhammet Hakkı YILDIRIM* 

Giresun Üniversitesi, Dereli Meslek Yüksekokulu, Giresun, Türkiye

Geliş / Received: 22/02/2019, Kabul / Accepted: 11/07/2019

Öz

Bu çalışmada, 2-triflorometil-4-nitroanilin bileşiğinin yapısal, titreşimsel ve elektronik özellikleri deneysel ve hesaplamalı yöntemler kullanılarak elde edilmiştir. Tek kristal X-ışını kırınım çalışmalarından elde edilen moleküler yapı ile optimize edilen moleküler yapı karşılaştırıldı ve bağ uzunlukları için RMS değeri 0.07 Å olarak hesaplandı. NH₂ ve CF₃ grupları arasındaki etkileşimi incelemek için üç-boyutlu serbest potansiyel enerji yüzeyi taraması yapıldı. DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile yapılan teorik hesaplamaların yardımıyla deneysel FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR, UV spektrumları analiz edildi. Doğrusal olmayan optik özellikleri ve sınır moleküler orbitalleri sonraki çalışmalar için verildi.

Anahtar Kelimeler: 4-nitro-2-(triflorometil)anilin, FT-IR, NMR, UV, DFT

Characterization of 2-trifluoromethyl-4-nitroaniline by Spectroscopic and Quantum Mechanical Methods

Abstract

In this study, structural, vibrational and electronic properties of 2-trifluoromethyl-4-nitroaniline compound have been determined by using experimental and computational methods. The molecular structure obtained from single crystal X-ray diffraction was compared with the optimized molecular structure and RMS value has been found as 0.07 Å for bond lengths. In order to investigate the interaction between NH₂ and CF₃ groups, a three-dimensional relaxed potential energy surface scan was performed. Experimental FT-IR, ¹H and ¹³C NMR and UV spectra were analyzed to obtain structural properties of the compound with the help of theoretical calculations which were performed with DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) method. Frontier molecular orbitals and non-linear optical properties were given for subsequent studies.

Keywords: 4-nitro-2-(trifluoromethyl)aniline, FT-IR, NMR, UV, DFT

1. Giriş

Alkil, alkol ve amino grubu gibi elektron verici (electron-donating) ve halojen, nitril, karbonil ve nitro grubu gibi elektron çekici (electron-withdrawing) takılara sahip organik kristallerin Doğrusal Olmayan Optik (Non-Linear Optic, NLO) özellik gösterdiği bilinmektedir. NLO özelliği kısaca ışığın etkisiyle malzemenin optik özelliklerinin değişmesi, onunda ışığın özelliğini değiştirmesidir. NLO kavramı uygulanan ışığın elektrik alanına malzemenin tepkisinin doğrusal olmamasından kaynaklanır. Doğrusal olmayan bu tepki sonucu optik anahtarlama, hologram, lazer fiziği ve optik

iletişimde önemli uygulamalara sahiptir. π delokalize elektronlara sahip organik kristallerin gelişmiş ikinci mertebeli NLO özellikleri vardır. Uygulamada yaygın olarak kullanılan inorganik katıların aksine organik maddeler ışığa karşı çok hızlı tepki verir, daha düşük dielektrik sabitleri vardır (Zhang vd., 2010). Her ne kadar uygulamada NLO özellikli maddeler katı halde olsalar da kabul edilebilir doğrulukta hesaplar ancak vakum ortamındaki yapılabilmektedir. Bu yüzden ilgilenilen bir grup materyalin deneysel ve vakum ortamındaki hesaplanan özellikleri karşılaştırılarak uygun bir ölçeklendirme çarpanı belirlenebilmektedir (Young, 2001).

2-metil-4-nitroanilin bileşiğinin ikinci mertebe duyarlılık tensörünün, o dönemin en meşhur opto-elektronik bileşiği olan lityum niyobatından (LiNbO₃) 2000 kat büyük olması opto-elektronik alanında yeni ufuklar açmış, organik optik bileşikler için bir milat olmuştur (Luong vd., 1987). Bu çalışmada incelenen bileşiğin izomerleri olan 2-nitro-4-(triflorometil)anilin ve 4-nitro-3-(triflorometil)anilin bileşiklerinin moleküler yapıları ve spektroskopik özellikleri hem deneysel hem de hesaplamalı olarak sırasıyla Hernandez-Paredes vd. (2015) ve Saravanan vd. (2014) tarafından incelenmiştir. IUPAC isimlendirmesi 4-nitro-2-(triflorometil)anilin olan 2-triflorometil-4-nitroanilin (kısaca CF₃na) bileşiği kimyasal sentezde, biyokimyada ve opto-elektronikte kullanılan önemli bir başlangıç maddesidir. Luong vd. (1987) CF₃na bileşiğinin doğrusal olmayan optik materyal olarak kullanılabilmesini önererek polimer matrisini hesaplamışlardır. Abreu vd. (2002) elektrokimyanın biyomedikal kimyada kullanımına ilişkin makalelerinde örnek olarak CF₃na bileşiğini kullanmışlardır. Matsui vd. (2003) ise çözünebilir ikinci mertebe doğrusal olmayan optik özellikli azo kromoforlarının sentezinde başlangıç maddesi olarak CF₃na kullanıldığında en yüksek verimin elde edildiğini göstermiştir. Glidewell ve arkadaşları tarafından CF₃na bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınımı yardımı ile molekül şekli ve kristal paketlenme desenleri açığa çıkarılmıştır (Glidewell vd., 2002).

Yukarıda bahsedilen özelliklerine rağmen, bildiğimiz kadarıyla, CF₃na bileşiğinin detaylı deneysel veya teorik, spektroskopik karakterizasyonu yapılmamıştır. Bu çalışmada bileşiğin spektroskopik çalışmalarının yanı sıra hesaplamalı yöntemlerle elde edilen yapısal ve elektronik özellikleri sunulmuştur.

2. Materyal ve Metot

Bileşiğin 4000-550 cm⁻¹ aralığında toplanmış gaz faz FT-IR spektrumu ve metanol içinde çekilmiş olan UV spektrumu verileri, Bio Rad laboratuvarlarının web sitesinden (Bio-Rad Laboratories, 2018) alınmıştır. CDCl₃ çözücüsü içinde toplanan ¹H ve ¹³C NMR verileri ise Japonya Ulusal Gelişmiş Endüstriyel Bilim ve Teknoloji Enstitüsü (AIST) web sitesinden (AIST, 2018) alınmıştır.

Hesaplamalı yöntemlerdeki tüm çalışmalar Gaussian 09W paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Frisch vd., 2009). NMR hariç tüm hesaplamalar yoğunluk fonksiyonel teorisinde (DFT), karma B3LYP fonksiyoneli ile 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Becke, 1993). Optimizasyon, IR, potansiyel enerji tarama, serbest üç-boyutlu potansiyel enerji yüzeyi tarama, sınır orbital ve NLO hesaplamaları vakum ortamında yapılmıştır. Hesaplanan UV ve NMR spektrumlarında, çözücü modellemesi için IEFPCM (The Polarizable Continuum Model using the integral equation formalism variant) yöntemi kullanılarak yapılmıştır (Cossi vd., 2003; Tomasi vd., 2005). NMR hesaplamalarında DFT/B3LYP yöntemi ile 6-311++G(2d,p) baz seti kullanılmıştır.

3. Bulgular

3.1. Moleküler Yapı Analizi

Bileşiğin Glidewell ve arkadaşları tarafından yapılan tek kristal X-ışını çalışmasında elde edilen moleküler yapısı (deneysel yapı) Şekil 1'de verilmiştir (Glidewell vd., 2002). Bileşiğin moleküler yapısını tanımlayan önemli geometrik parametreleri ise Tablo 1'de özetlenmiştir. Tabloda verilen hesaplanan parametreler, başlangıç geometrisi olarak deneysel yapı kullanılarak elde edilmiştir.

Optimizasyon sonucunda elde edilen moleküler yapı (hesaplanan yapı) ve deneysel yapının bağ uzunlukları

Tablo 1. 2-triflorometil-4-nitroanilin deneysel ve hesaplanan geometrik parametrelerinin özeti

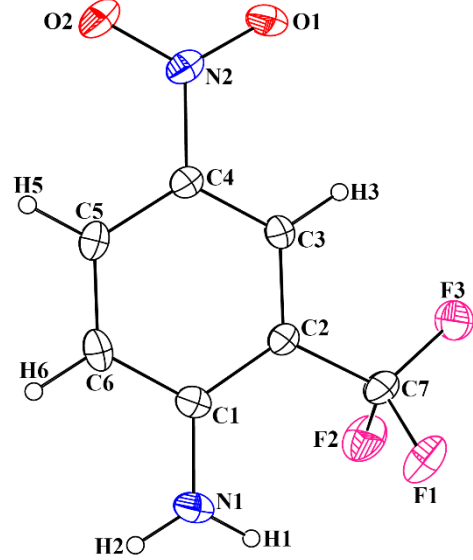
Parametre	Deneysel	Hesaplanan
C1-N1	1.351 (3)	1.366
N1-H1	0.8800	1.007
N1-H2	0.8800	1.007
C4-N2	1.448 (3)	1.464
N2-O1	1.229 (2)	1.227
N2-O2	1.240 (2)	1.228
C7-F1	1.3511 (17)	1.358
C7-F2	1.3511 (17)	1.368
C7-F3	1.324 (2)	1.342
C3-H3	0.9500	1.081
C5-H5	0.9500	1.081
C6-H6	0.9500	1.084
H1...F1	2.463	2.212
H1...F2	2.463	2.712
RMSE*		0.07
F2-C7-F1	104.72 (17)	105.5
F3-C7-F1	106.67 (12)	107.1
F2-C7-F3	106.67 (12)	106.8
O2-N2-O1	122.57 (16)	124.5
C2-C7-F3	113.10 (17)	112.9
RMSE*		1.0
C6-C1-N1-H1	180	165
C2-C1-N1-H1	0	4
C1-C2-C7-F1	59	66
C3-C4-N2-O2	180	180
RMSE*		5

*Tüm parametreler üzerinden hesaplanmıştır.

karşılaştırıldığında en büyük sapmaların hidrojen bağ uzunluklarında (C-H ve N-H) 0.1 Å mertebesinde olduğu görülmüştür.

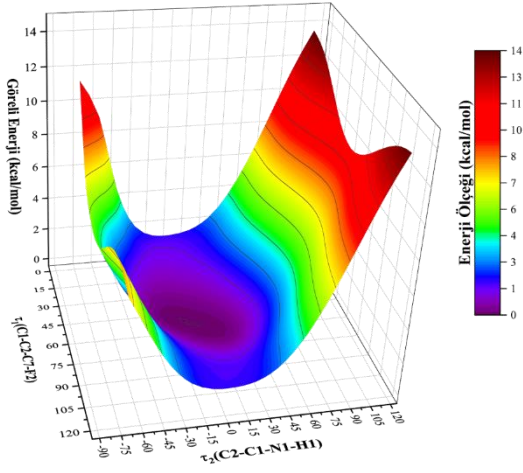
Diğer bağ uzunluğu sapmaları ise ortalama 0.01 Å mertebesinde. Bağ açıları içinde en büyük sapma nitro grubunun makas açısında

1.9° ile meydana gelmiştir. NH₂ ve CF₃ gruplarının aromatik halka ile yaptığı burulma açıları ise anlamlı bir fark meydana gelmiştir. Bu farkın moleküller arası etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 1. 2-triflorometil-4-nitroanilin'in %50 termal elipsoitlerle gösterilen ORTEP-3 moleküler şekli

Bahsi geçen grupların halkaya göre torsiyon açısının toplam enerjideki değişimini incelemek için hem NH₂ hem de CF₃ gruplarının burulma açıları üzerinde eş zamanlı serbest üç-boyutlu potansiyel enerji yüzeyi tarama hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. DFT/B3LYP/6-311++G (d,p) yöntemi ile gaz fazında, her adımda 15 derece burulma açıları artırılarak oluşturulan yeni konformer optimize edilmiş ve toplam enerjisi elde edilmiştir. Her bir konformerin enerjisi en düşük olan konformerinkinden çıkarılarak göreceli enerjiler hesaplanmış ve üç-boyutlu potansiyel enerji tarama grafiği Şekil 2'de olduğu gibi elde edilmiştir.



Şekil 2. $\tau(C2-C1-N1-H1)$ ve $\tau(C1-C2-C7-F1)$ burulma açılarının değişimine göre toplam enerjideki değişim (Görel enerji: Konformerin enerjisi ile minimum enerji arasındaki fark)

3-boyutlu potansiyel enerji tarama grafiğinde yerel minimum, deneysel yapıdaki torsiyon açılarının olduğu bölgede çıkmıştır.

Triflorometil grubunun dönmesi esnasındaki enerji farkı 4-5 kcal/mol mertebesinde iken amin grubunun dönmesinde fark 12 kcal/mol'e kadar çıkmaktadır.

3.2. IR Spektrum Analizi

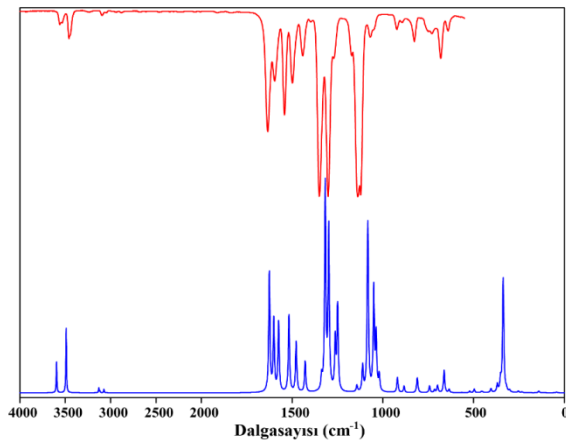
Bir numunedeki fonksiyonel grupların tayininde ve bağ karakteristiklerinin belirlenmesinde en yaygın ve güvenli yöntemdir. Bununla birlikte titreşim bantları, komşu takılar, molekül içi hidrojen bağı ve konjügasyon gibi sebeplerden etkilendiği için bunlar hakkında da bilgi vermektedir (Öztürk ve Gökçe, 2017). Titreşim spektrumu hesaplamalarındaki sistematik hataları elemek için ölçeklendirme çarpanı kullanılması gerekmektedir. Bu çalışmada Andersson ve Uvdal tarafından önerilen 0.9679 katsayısı kullanılarak hesaplanan frekans verileri ölçeklendirilmiştir (Andersson ve Uvdal, 2005)

Tablo 2. 2-triflorometil-4-nitroanilin bileşiğinin IR spektrum titreşim bantlarının ataması ve potansiyel enerji dağılımları

$f_{den.}$	$f_{hes.}$	Titreşim Bandı Ataması (Yüzelik Potansiyel Enerji Dağılımı)
3559	3596	$\nu(N1-H2)(\%49)+\nu(N1-H1)(\%51)$
3459	3490	$\nu(N1-H2)(\%51)+\nu(N1-H1)(\%49)$
3239	3130	$\nu(C3-H3)(\%100)$
3094	3118	$\nu(C5-H5)(\%98)$
2881	3073	$\nu(C6-H6)(\%98)$
1634	1625	$\beta(H1-N1-H2)(\%78)$
1596	1601	$\nu(C6-C5)(\%-13)+\nu(C2-C3)(\%-19)+\nu(C3-C4)(\%13)+\nu(C1-C6)(\%17)$
1541	1574	$\nu(C4-C5)(\%30)+\beta(C1-C6-C5)(\%10)$
1498	1517	$\nu(O2-N2)(\%-34)+\nu(O1-N2)(\%36)$
1441	1477	$\nu(N1-C1)(\%-16)+\beta(H3-C3-C2)(\%-14)+\beta(H6-C6-C5)(\%23)+\beta(H5-C5-C6)(\%-11)+\beta(C3-C4-C5)(\%11)$
1397	1428	$\nu(C6-C5)(\%-24)+\nu(C2-C3)(\%22)+\nu(C3-C4)(\%10)$
	1337	$\nu(C6-C5)(\%17)+\nu(C3-C4)(\%28)+\nu(C1-C6)(\%-16)$
1350	1317	$\nu(O2-N2)(\%34)+\nu(O1-N2)(\%31)+\beta(O2-N2-O1)(\%-10)$
1301	1298	$\nu(N1-C1)(\%33)+\beta(H6-C6-C5)(\%14)+\beta(H5-C5-C6)(\%-18)$
	1262	$\nu(C7-C2)(\%-17)+\beta(H2-N1-C1)(\%12)+\beta(H3-C3-C2)(\%-19)$
1172	1249	$\nu(C7-C2)(\%-19)+\beta(H3-C3-C2)(\%27)$
	1143	$\nu(C6-C5)(\%15)+\beta(H6-C6-C5)(\%32)+\beta(H5-C5-C6)(\%30)$
1138	1111	$\nu(F3-C7)(\%30)$
1122	1083	$\nu(F1-C7)(\%21)+\nu(N2-C4)(\%14)+\beta(H5-C5-C6)(\%12)$
1069	1050	$\nu(F1-C7)(\%-12)+\nu(F2-C7)(\%37)+\beta(H2-N1-C1)(\%-13)+\delta(F2-C2-F3-C7)(\%-10)$
923	1036	$\nu(F3-C7)(\%-12)+\nu(F1-C7)(\%-19)+\beta(H2-N1-C1)(\%22)$
	1020	$\nu(C1-C6)(\%-15)+\beta(C2-C3-C4)(\%-12)+\beta(H2-N1-C1)(\%21)+\beta(C1-C6-C5)(\%10)$
	954	$\tau(H6-C6-C5-C4)(\%19)+\tau(H5-C5-C6-C1)(\%58)+\tau(C1-C6-C5-C4)(\%-12)$
	919	$\tau(H3-C3-C2-C7)(\%-73)$
893	883	$\nu(N2-C4)(\%-11)+\beta(O2-N2-O1)(\%-16)+\beta(C3-C4-C5)(\%-10)$
826	812	$\beta(O2-N2-O1)(\%-22)+\beta(C3-C4-C5)(\%17)+\tau(H6-C6-C5-C4)(\%10)$
	809	$\tau(H6-C6-C5-C4)(\%44)+\tau(H5-C5-C6-C1)(\%-18)+\delta(N1-C6-C2-C1)(\%-10)$
729	743	$\nu(F1-C7)(\%-13)+\nu(F2-C7)(\%-14)+\beta(C6-C5-C4)(\%-14)$
	715	$\tau(H6-C6-C5-C4)(\%14)+\delta(N1-C6-C2-C1)(\%22)+\delta(C7-C1-C3-C2)(\%-16)$
	698	$\delta(O2-C4-O1-N2)(\%79)$
681	662	$\nu(F3-C7)(\%11)+\beta(O2-N2-O1)(\%-10)+\beta(F3-C7-F1)(\%10)+\beta(F2-C7-F3)(\%14)$
640	634	$\nu(C4-C5)(\%10)+\nu(N2-C4)(\%11)+\beta(O2-N2-O1)(\%-13)+\beta(C6-C5-C4)(\%15)+\beta(C1-C6-C5)(\%-14)$
	575	$\tau(C3-C4-C5-C6)(\%-10)+\tau(C1-C6-C5-C4)(\%19)+\delta(F2-C2-F3-C7)(\%-23)$
	565	$\beta(O1-N2-C4)(\%12)+\beta(F1-C7-F2)(\%15)+\delta(F1-C2-F2-C7)(\%15)$
	522	$\beta(O1-N2-C4)(\%-38)+\beta(F1-C7-F2)(\%18)+\delta(F1-C2-F2-C7)(\%13)$
	496	$\beta(F3-C7-F1)(\%10)+\beta(F2-C7-F3)(\%-15)+\tau(C2-C3-C4-C5)(\%-18)+\tau(C1-C6-C5-C4)(\%-11)+\delta(N1-C6-C2-C1)(\%1)$
	457	$\beta(N1-C1-C6)(\%-13)+\beta(F3-C7-F1)(\%26)+\tau(C2-C3-C4-C5)(\%10)$
	451	$\beta(N1-C1-C6)(\%-21)+\beta(F2-C7-F3)(\%26)$
	404	$\tau(H2-N1-C1-C6)(\%35)+\tau(H1-N1-C1-C6)(\%48)$
	369	$\nu(N2-C4)(\%16)+\beta(C6-C5-C4)(\%10)+\beta(C1-C6-C5)(\%16)$
	351	$\beta(F2-C7-F3)(\%10)+\tau(C2-C3-C4-C5)(\%14)+\tau(C1-C6-C5-C4)(\%-13)+\delta(F2-C2-F3-C7)(\%-11)$
	337	$\tau(H2-N1-C1-C6)(\%-47)+\tau(H1-N1-C1-C6)(\%30)$
	319	$\nu(N2-C4)(\%-14)+\beta(C3-C4-C5)(\%15)+\beta(N1-C1-C6)(\%-18)$
	301	$\nu(C7-C2)(\%25)+\beta(C2-C3-C4)(\%15)+\beta(O1-N2-C4)(\%-12)$
	253	$\tau(C3-C4-C5-C6)(\%10)+\delta(F2-C2-F3-C7)(\%-13)+\delta(N2-C3-C5-C4)(\%36)$
	233	$\beta(N1-C1-C6)(\%10)+\beta(C7-C2-C3)(\%13)+\beta(N2-C4-C5)(\%27)+\delta(F1-C2-F2-C7)(\%-15)$
	141	$\beta(C7-C2-C3)(\%-38)+\beta(N2-C4-C5)(\%29)$
	126	$\tau(F3-C7-C2-C1)(\%-13)+\delta(N2-C3-C5-C4)(\%16)+\delta(C7-C1-C3-C2)(\%33)$
	104	$\tau(C2-C3-C4-C5)(\%-18)+\tau(C3-C4-C5-C6)(\%44)+\tau(C1-C6-C5-C4)(\%10)+\delta(N2-C3-C5-C4)(\%-14)$
	51	$\tau(O1-N2-C4-C3)(\%-81)$
	44	$\tau(F3-C7-C2-C1)(\%76)+\delta(C7-C1-C3-C2)(\%16)$

Çizgisel olmayan bir molekülün 3N-6 adet normal titreşim modu bulunmaktadır. 19 atomlu CF₃na bileşiğinin 51 normal moduna ait titreşimlerin bant atamaları ve enerji dağılımları Tablo 2'de deneysel karşılıkları ile beraber verilmiştir. Bileşiğin titreşim spektrum bantlarını açıklamak için VEDA (Vibrational Energy Distribution Analysis) programı kullanılarak PED (potansiyel enerji dağılım) analizleri yapılmıştır (Jamróz, 2010).

Optimize edilmiş moleküler yapı üzerinde yapılan frekans hesaplamasında negatif frekans çıkmaması molekülün kararlı halde olduğunu göstermiştir. Bileşiğin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle elde edilen ölçeklendirilmiş IR spektrumları Şekil 3'de verilmiştir.

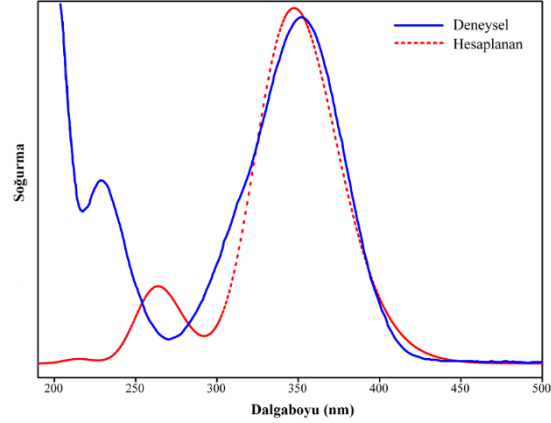


Şekil 3. 2-triflorometil-4-nitroanilin'in gaz fazı deneysel (üst) ve gaz fazı hesaplamalı (alt) IR spektrumları. Hesaplamaların deneyle ve literatürdeki benzer yapılarla (Gardner ve Wright, 2011) uyumlu olduğu görülmüş olup, bileşiğin sonraki çalışmalarında hızlı analiz için bu tablo bir rehber olacak niteliktedir.

3.3. Elektronik Geçiş Analizi

Bileşiğin moleküler yapısındaki elektronik geçişleri açıklamak ve sınır moleküler orbitaller ile arasındaki bağı anlamak için

UV spektrum hesaplamaları yapılır (Eryılmaz vd., 2016). Bileşiğin deneysel ve hesaplamalı UV-Vis. spektrumları Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. 2-triflorometil-4-nitroanilin'in deneysel ve hesaplamalı UV spektrumları.

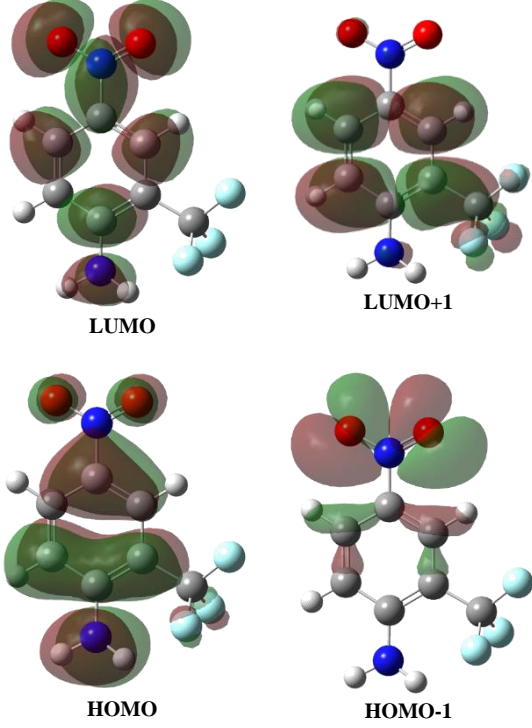
Spektrumdaki geçişlerin hangi moleküler orbital geçişlerine karşılık geldiğini bulmak için Gausssum programı ile katkı analizi yapıldı ve sonuçlar Tablo 3'de verildi (O'Boyle vd., 2008).

Tablo 3. Elektronik geçişler ve hesaplanan karşılıkları

Dalga boyu (nm)		Salmıcı Gücü	En büyük katkılar	Geçiş Türü
Deneysel	Hesap			
350	347	0.4284	H->L (99%)	S ₀ →S ₁
	285	0.0021	H-1->L (65%), H->L+1 (33%)	S ₀ →S ₃
226	263	0.0921	H-1->L (33%), H->L+1 (63%)	S ₀ →S ₅
	215	0.0055	H->L+2 (30%), H->L+3 (65%)	S ₀ →S ₆

Bileşiğin sınır moleküler orbitalleri gaz fazında hesaplanan optimize yapıdan alınarak Şekil 5'de verilmiştir. Şekil 5'den görüleceği üzere HOMO ve LUMO orbitalleri arasında, halkadan nitro grubunun azotuna geçen yük transferi dışında belirgin bir fark yoktur. 347 nm'deki geçiş, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi yanında, N ve O atomlarından dolayı $n \rightarrow \pi^*$ geçişini de içermektedir. 263 nm'deki H→L+1 geçişi

ise NH₂ ve NO₂ gruplarından halkaya yük transferi şeklinde olup n- π^* karakteri ve halka üzerindeki elektron yoğunluğunun korunması nedeniyle π - π^* karakteri taşır.

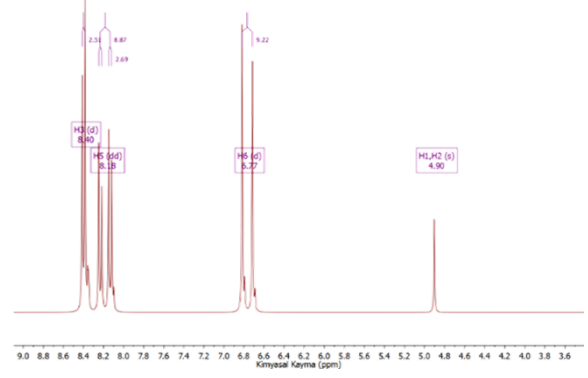


Şekil 5. 2-triflorometil-4-nitroanilinın sınır moleküler orbitalleri

3.4. NMR Spektrum Analizi

Organik bileşiklerin yapısal konformasyon analizinde en önemli tekniklerden biri de NMR spektroskopisidir. Bileşiğin deneysel ¹H NMR spektrumu dublet analizleri ile beraber Şekil 6'da verilmiştir. Proton perdelemesinin bir göstergesi olan kimyasal kaymalar, deneysel veriler ile karşılaştırılarak hem proton hem de karbon NMR pik atamaları Tablo 4'de verildi.

¹³C NMR spektrumunda azot atomlarına bağlı olan karbonların perdelemesinin maksimum olduğu görülmektedir. Elektron verici amin grubu perdeleme etkisini



Şekil 6. 2-triflorometil-4-nitroanilinın deneysel ¹H NMR spektrumu

arttırarak C1'in kimyasal kayması 150 ppm'de, elektron çekici nitro grubunun etkisiyle C4'ün kimyasal kayması 138 ppm'de gözlenmiştir. Aromatik halkadaki karbonlara bakıldığında, triflorometil grubunun elektron çekici özelliği yüzünden C2 atomunun çekirdek perdelemesi azalmış ve 112 ppm'de gözlenmesine sebep olmuştur.

Tablo 4. 2-triflorometil-4-nitroanilinın deneysel ve hesaplanan NMR kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel (ppm)	Hesaplanan (ppm)
H2	4.90	4.71
H1	4.90	4.96
H6	6.77	6.96
H5	8.18	8.62
H3	8.40	8.93
C2	112.3	117.2
C6	116.4	119.2
C3	124.2	130.3
C5	128.7	134.6
C7	123.6	136.5
C4	137.9	146.3
C1	149.9	157.0

Proton NMR spektrumunda, takı gruplarının etkilerinin karbon NMR spektrumundakinin tam tersi olduğu gözlenmiştir. Elektronegatifliği azalan C3 ve C5 atomlarına bağlı hidrojen protonlarının kimyasal kayması en yüksekte

çıkarken amin grubunun protonları en düşük perdelemeye sahiptir.

3.5. NLO Özellikleri

Aromatik bileşiklerde delocalize pi elektronlarının molekül içindeki hareketleri nedeniyle NLO özellikleri meydana gelmektedir. NLO özelliklerini arttırmanın yolu ise elektron verici ve çekici grupların eklenmesidir (Thanthiriwate ve Nalin de Silva, 2002). CF₃na bileşiğinde hem verici amin grubu hem de çekici nitro ve triflorometil grupları bulunmaktadır. Triflorometil takısının, nitroanilin bileşiğinin NLO özelliklerine etkisini araştırmak için DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak, literatürde detayları belirtildiği şekilde hesaplama yapıldı (Thanthiriwate ve Nalin de Silva, 2002). Elektrik dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik (α) ve toplam birinci mertbe hiperkutuplanabilirlik (β_{top}) değerleri sırasıyla 6.5 Debye, 8.6 Å³ ve 13.24x10⁻³⁰ cm⁵/esu'dur. Karna ve arkadaşları yapmış olduğu çalışmada nitroanilin'in ortalama kutuplanabilirlik değerini 14.0 Å³ ve toplam birinci mertbe hiperkutuplanabilirlik değerini 4.37x10⁻³⁰ cm⁵/esu olarak hesaplamışlardır (Karna vd., 1991). Kıyaslama yapıldığında triflorometil grubunun ortalama kutuplanabilirlik değerini azalttığı fakat toplam birinci mertbe hiperkutuplanabilirlik değerini yaklaşık 3 kat arttırdığı görülmektedir. Sonuç olarak triflorometilnitroanilin bileşiğinin yüksek bir birinci mertbe hiperkutuplanabilirlik NLO özellik gösterebileceği söylenebilir.

4. Sonuç ve Tartışma

Hesaplanan yapı ile deneysel yapının geometrik parametre değerlerinin uyumu kare ortalama karekök sapmaları (RMSE) incelendiğinde görülmektedir. Bu da kullanılan teorik yöntemin molekülün geometrisini belirlemede oldukça başarılı olduğunu göstermiştir. Bileşiğin titreşim

analizi ile deneysel spektrumundaki tüm bantların atamaları ve potansiyel enerji dağılım analizleri gerçekleştirilmiş ve uyum içinde oldukları gözlenmiştir. Deneysel UV spektrumunda 350 nm'de gözlenen şiddetli geçişlerin %99 oranında molekülün HOMO ve LUMO orbitalleri arasında gerçekleşen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık geldiği belirlenmiştir. ¹³C NMR spektrumunda amin grubuna bağlı C1 karbonunun perdelemesinin maksimum olduğu ve 150 ppm'e, ¹H NMR spektrumunda ise nitro grubuna komşu karbonlara bağlı H3 ve H5 protonlarının en yüksek perdelemeye sahip olarak sırasıyla 8.40/8.93 ppm (deneysel/hesaplanan) ve 8.18/8.62 ppm'e kaydığı görülmüştür. Hesaplamalı yöntemlerle gerçekleştirilen NLO çalışmalarında bileşiğin iyi bir NLO materyal olarak kullanılabileceği bulunmuştur.

5. Referanslar

- Abreu, F. C. de, Ferraz, P. A. de L., Goulart, M. O. F. (2002). "Some Applications of Electrochemistry in Biomedical Chemistry. Emphasis on the Correlation of Electrochemical and Bioactive Properties", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 13(1), 19–35.
- AIST (2018). "SDBS-3261", <https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/landingpage?sdbno=3261>, Son erişim tarihi: 06.06.2018
- Andersson, M. P., ve Uvdal, P. (2005). "New scale factors for harmonic vibrational frequencies using the B3LYP density functional method with the triple- ζ basis Set 6-311+G(d,p)", *The Journal of Physical Chemistry. A*, 109(12), 2937–2941.
- Becke, A. D. (1993). "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648-5652.
- Bio-Rad Laboratories (2018). "2-Amino-5-nitrobenzotrifluoride - Vapor Phase IR Spectrum - SpectraBase", <https://spectrabase.com/spectrum/9tHvkPQaQY6>,

Son erişim tarihi: 06.06.2018

Cossi, M., Rega, N., Scalmani, G., Barone, V. (2003). "Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model", *Journal of Computational Chemistry*, 24(6), 669–681.

Eryılmaz, S., Gül, M., İnkaya, E., İdil, Ö., Özdemir, N. (2016). "Synthesis, crystal structure analysis, spectral characterization, quantum chemical calculations, antioxidant and antimicrobial activity of 3-(4-chlorophenyl)-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanobenzo[d]isoxazole", *Journal of Molecular Structure*, 1122, 219–233.

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

Gardner, A. M. ve Wright, T. G. (2011). "Consistent assignment of the vibrations of monosubstituted benzenes", *The Journal of Chemical Physics*, 135(11), 114305(1-17).

Glidewell, C., Low, J. N., McWilliam, S.

A., Skakle, J. M. S., Wardell, J. L. (2002). "Hydrogen bonding in C-substituted nitroanilines: molecular ladders in 2-trifluoromethyl-4-nitroaniline and sheets of R $\sqrt[4]{12}$ and R $\sqrt[4]{32}$ rings in 3-trifluoromethyl-4-nitroaniline", *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 58(2), 097–099.

Hernández-Paredes, J., Hernández-Negrete, O., Carrillo-Torres, R. C., Sánchez-Zeferino, R., Duarte-Moller, A., Alvarez-Ramos, M. E. (2015). "Experimental and theoretical investigation on the molecular structure, spectroscopic and electric properties of 2,4-dinitrodiphenylamine, 2-nitro-4-(trifluoromethyl)aniline and 4-bromo-2-nitroaniline", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 149, 240–253.

Jamróz, M. H. (2010). "Vibrational Energy Distribution Analysis (VEDA) 4", Warsaw.

Karna, S. P., Prasad, P. N., Dupuis, M. (1991). "Nonlinear optical properties of p-nitroaniline: An ab initio time-dependent coupled perturbed Hartree–Fock study", *The Journal of Chemical Physics*, 94(2), 1171–1181.

Luong, J. C., Borrelli, N. F., Olszeuski, A. R. (1987). "Quadratic Electro-Optical Characterization of Molecular Nonlinear optical Materials", *MRS Proceedings*, 109, 251-260.

Matsui, M., Suzuki, M., Hayashi, M., Funabiki, K., Ishigure, Y., Doke, Y., Shiozaki, H. (2003). "Survey of Enhanced, Thermally Stable, and Soluble Second-Order Nonlinear Optical Azo Chromophores", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 76(3), 607–612.

O'boyle, N. M., Tenderholt, A. L., Langner, K. M. (2008). "cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms", *Journal of Computational Chemistry*, 29(5), 839-844.

Öztürk, N., ve Gökçe, H. (2017). "Structural and Spectroscopic (FT-IR and

NMR) Analyses on (E)-pent-2-enoic Acid”, *Bilge International Journal of Science and Technology Research*, 1(1), 9–15.

Saravanan, S., Balachandran, V., Viswanathan, K. (2014). “Spectroscopic investigation of 4-nitro-3-(trifluoromethyl)aniline, NBO analysis with 4-nitro-3-(trichloromethyl)aniline and 4-nitro-3-(tribromomethyl)aniline”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121, 685–697.

Thanthiriwatte, K. S., ve Nalin de Silva, K. (2002). “Non-linear optical properties of novel fluorenyl derivatives—ab initio quantum chemical calculations”, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 617(1–

3), 169–175.

Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R. (2005). “Quantum mechanical continuum solvation models”, *Chemical Reviews*, 105(8), 2999–3094.

Young, D. C. (2001). “Computational Chemistry”, *John Wiley & Sons*, New York, 256-260.

Zhang, R., Du, B., Sun, G., Sun, Y. (2010). “Experimental and theoretical studies on o-, m- and p-chlorobenzylideneaminoantipyridines”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75(3), 1115–1124.