

Donör-Akseptör Gruplar İçeren Bazı Heterosiklik Bileşiklerin Çizgisel Olmayan Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi

Zeynep TURHAN İRAK^{1*}, Selçuk GÜMÜŞ²

¹Iğdır Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 76100, Iğdır

²Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 65080, Van

(İlk Gönderim / Received: 02.09.2017, Kabul / Accepted: 14.09.2017, Online Yayın / Published Online: 23.10.2017)

Anahtar Kelimeler

Çizgisel olmayan optik özellikler, donör, akseptör, HOMO-LUMO, YFT.

Özet: Bu çalışmada heterosiklik mono ve polisiklik halka sistemleri içeren moleküllere farklı donör ve akseptör gruplar eklenerek, çizgisel olmayan optik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi kapsamında Becke'nin üç parametrelili enerji fonksiyoneli B3LYP hibrit yaklaşımı kullanılarak hesaplandı. Bilgisayarlı hesaplamalarda 6-311+G(2d,p) temel seti kullanıldı. Moleküllerin geometri optimizasyonları yapılarak elektronik enerjileri, dipol momentleri, moleküler orbital enerji farkları ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) ve statik polarizebilite ve hiperpolarizebiliteleri hesaplanmıştır. Seri olarak çalışılarak yapılan hesapların sonuçları incelenmiş moleküllerin tam çizgisel olmayan özelliğe sahip olup olmadığı ve bu özelliklerin farklı konumlara bağlanan donör ve akseptör gruplarına göre nasıl değişiklik gösterdiği incelenmiştir.

Theoretical Investigation of Nonlinear Properties of Some Heterocyclic Compounds Having Donor-Acceptor Groups

Keywords:

Nonlinear properties, donor, acceptor, HOMO-LUMO, DFT

Abstract: In this study, nonlinear optical properties of molecules containing heterocyclic mono and polycyclic ring systems were calculated by using Becke's three-parameter energy function B3LYP hybrid approach in density function theory, with the addition of different donor and acceptor groups. 6-311+G (2d,p) basis set was used for computations. By making geometry optimizations of the molecules, electronic energies, dipole moments, molecular orbital energy differences ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) and static polarizability and hyperpolarizability were calculated. The change of the nonlinear

optical properties of molecules, donor and acceptor groups, which are bonded at different positions to the different series-ring aromatic compounds have been investigated.

1. GİRİŞ

Çizgisel olmayan optik (NLO) özellik gösteren moleküllerin tasarımı ve uygulamaları, iletişim teknolojisinde ve optik veri depolama alanlarında güncel bir araştırma konusudur (Aggarwal et al, 2003; Zyss, 1994).

NLO malzemeleri yarı iletken tabanlı yapılardır. Bu nedenle, inorganik, organik ve organometalik moleküler sistemlerin birçok çeşidi günümüzde NLO aktivitesi için incelenmektedir.

Elektronların elektrik alana gösterdikleri tepki olarak ifade edilen maddenin optik özellikleridir. Madde üzerine gönderilen ışığın elektrik alan vektörü o maddeyi kutuplar ve bir atom veya molekülün polarizebilitesi ise çekirdek ve elektronların denge durumlarından ne kadar kolayca yer değiştirebildiğinin bir ölçüsüdür. Bu maddenin elektriksel bir karakteristiğidir. İzole edilmiş bir molekülün uygulanan bir dış elektrik alana karşı verdiği tepki molekülün dipol momentinin yeniden şekillenmesine sebep olur (Uzun ve ark., 2016).

Uygulanan elektrik alan zayıf olduğunda moleküler polarizebilite dikkate alınırken, elektrik alan şiddetli olduğunda çizgisel olmayan etkiler önemli bir hal alır ve

birinci dereceden hiperpolarizebilite, çizgisel olmayan optik özellikleri temsil eder (Leszczynski, 2006).

NLO özelliklerini hesapsal olarak öngörmek için toplam statik dipol moment (μ), ortalama lineer polarizebilite (α) ve hiperpolarizebilite (β) değerlerinden faydalanılır.

Çizgisel olmayan optik özellikler hesaplanırken;

Ortalama lineer polarizebilite için,

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

ve toplam statik hiperpolarizebilite için,

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

ifadeleri kullanılmıştır.

Bir molekülün çizgisel olmayan optik özelliklerini değiştirmek yani arttırmak mümkündür. Molekülün çizgisel olmayan optik özelliklerini artırmanın bir yolu konjuge n bağları ile molekülün uzunluğunu arttırmaktır. Molekülde konjugasyonun artması çizgisel olmayan optik özelliklerde bir artışa yol açar. Çizgisel olmayan optik özelliklerini artırmanın diğer bir yolu ise molekül uçlarına donör-

akseptör grubu bağlamaktır. Böylece molekül üzerindeki π -elektron bulutunun delokalizasyonu artarsa, moleküllerin polarizebilite değeri artar (Kariper, 2016).

2. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada pirazol, imidazol, pirazin molekülleri ve ayrıca 1H-indazol, benzimidazol ve kinoksalin moleküllerinin farklı konumlarındaki elektron çeken flor ve elektron veren metil ile oluşturdukları türevlerinin çizgisel olmayan optik özellikleri hesaplanmıştır. Moleküllerin gaz fazında ve taban durumunda üç boyutta yaklaşık geometrisi GaussView5.0 moleküler görüntüleme programında (Dennington et al., 2009) çizilerek, çizgisel olmayan optik özellikleri yoğunluk fonksiyonu teorisi içerisinde Becke'nin üç parametrelili enerji fonksiyoneli B3LYP hibrit yaklaşımı kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar Gaussian09W paket programı ile yapılmış, 6-311+G(2d,p) temel seti kullanılmıştır (Frisch et al., 2009; Foresman and Frisch, 1996).

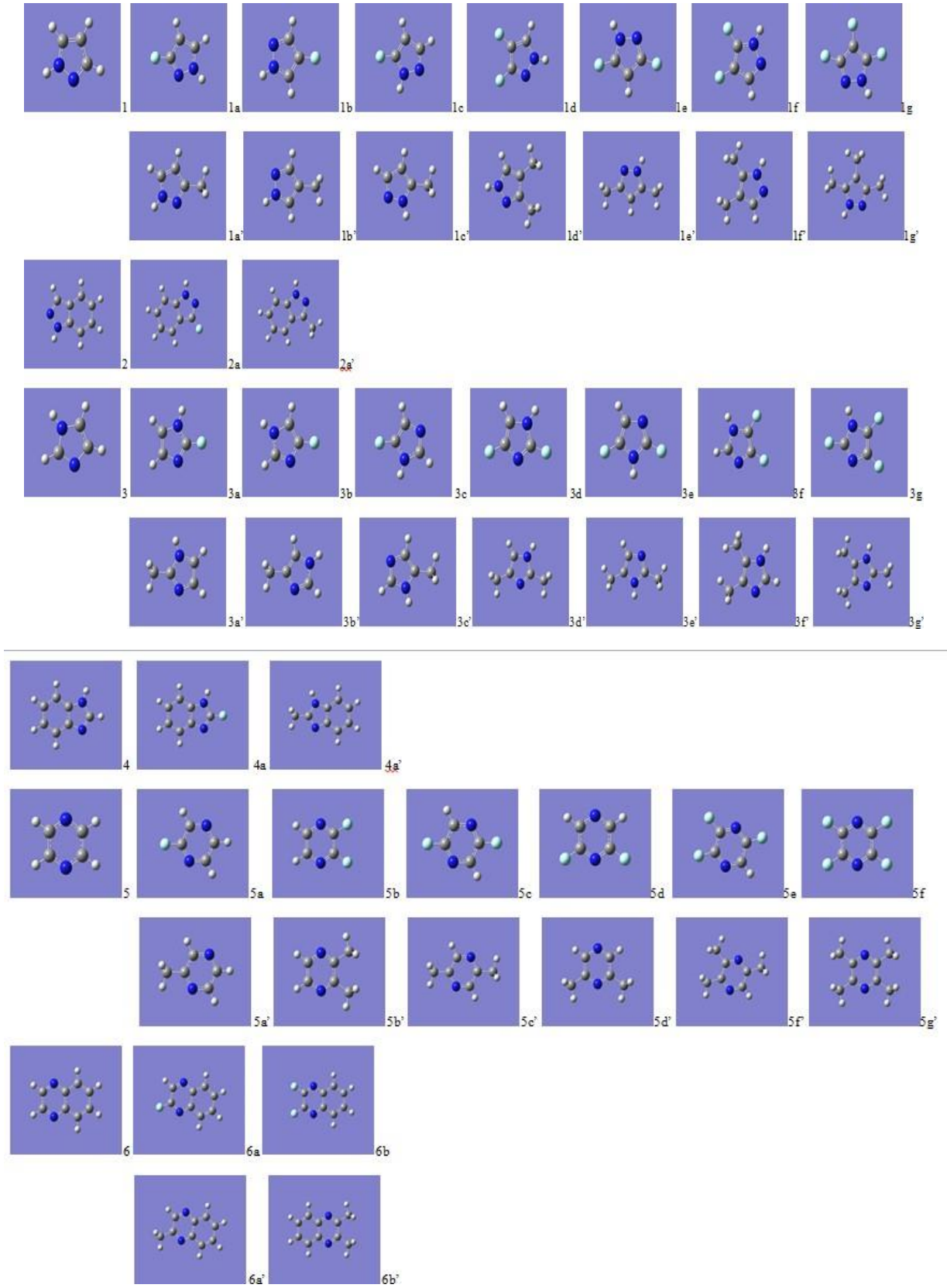
Geometri optimizasyonu yapılan tüm yapıların öncelikle elektronik enerjileri, dipol momentleri, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) ve ΔE enerjileri değerleri bulunduğundan sonra çizgisel olmayan optik özellikleri; tek nokta enerji hesabında polar

hesapları yapılarak polarizebilite, hiperpolarizebilite değerleri hesaplanmıştır.

3. BULGULAR

Tüm yapıların gaz fazı geometri optimizasyonları öncelikle MM2 yöntemi ve onu takip eden yarı ampirik PM3 kendi içinde tutarlı moleküler orbital (SCFMO) metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra daha ileri geometri optimizasyonları RHF ve B3LYP/6-311+g(2d,p) düzeyleri kullanılarak elde edildi. B3LYP hibrit fonksiyoneli Hartree–Fock ve yerel spin yoğunluğu (LSD) değişim fonksiyonlarının, Becke eğimiyle LSD değişimlerinin korelasyonundan oluşur. B3LYP korelasyon terimi, Vosko, Wilk, Nusair yerel korelasyon fonksiyonları ve Lee, Yang, Parr korelasyon düzeltme fonksiyonlarından oluşur. Her bir yapı için normal mod analizleri her üç hesaplama metodunda da hiç bir negatif frekansla sonuçlanmamıştır (Turhan and Gümüş, 2017).

Moleküllerin 6-311+g(2d,p) temel seti kullanılarak elde edilen geometri optimize yapıları Şekil 1'de ve hesaplama sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Gaz fazında moleküllerin DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-311+g(2d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiş yapıları

Tablo 1. Gaz fazında moleküllerin DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-311+g(2d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan toplam elektronik enerjileri, dipol momentleri, moleküler orbital enerji fark (ΔE) ve statik polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri

Molekül adı	Toplam E (a.u)	ΔE (eV)	μ (D)	α ($\times 10^{-24}$ esu)	β ($\times 10^{-24}$ esu)
1 (pirazol)	-226,270894	6,97	2,336	7,011	12,065
1a	-325,538809	7,07	3,866	6,9872	22,893
1b	-325,530511	6,73	2,437	6,9778	14,5543
1c	-325,532996	7,04	0,919	6,9736	25,4761
1d	-424,794108	6,8	3,951	7,0008	27,2225
1e	-424,801239	7,23	2,446	6,9965	5,2611
1f	-424,787935	6,81	1,487	7,0069	30,9215
1g	-524,051963	7,05	2,819	7,0672	23,9182
1a'	-265,602215	6,84	1,951	8,9147	14,2827
1b'	-265,599469	6,68	2,387	8,8466	2,6345
1c'	-265,602425	6,52	2,881	8,8943	9,8045
1d'	-304,931524	6,89	2,049	10,7054	7,1576
1e'	-304,933629	6,39	2,506	10,8413	3,6224
1f'	-304,930294	6,17	2,939	10,7051	6,1168
1g'	-344,262338	6,18	2,511	12,6137	2,0171
2 (1H-indazol)	-379,953649	5,17	1,788	13,9081	25,6125
2a	-479,221258	5,06	3,437	13,879	41,9841
2a'	-419,286382	5,07	1,304	15,8977	29,6864
3 (imidazol)	-226,287721	6,31	3,778	7,0235	7,759
3a	-325,555567	6,36	3,953	6,9641	33,1512
3b	-325,5557	6,23	4,907	7,0153	25,0161
3c	-325,548053	6,34	3,079	6,9682	29,1264
3d	-424,822195	6,29	4,592	6,9791	23,3922
3e	-424,815016	6,38	2,815	6,9283	19,4873
3f	-424,811226	6,25	4,506	7,0191	41,5285
3g	-524,076419	6,26	3,824	6,9839	10,5512
3a'	-265,621379	6	3,641	8,9603	16,6393
3b'	-265,618464	6,04	3,435	8,9128	12,5491
3c'	-265,618981	5,96	4,04	8,9145	9,7035
3d'	-304,951835	5,75	3,292	10,8717	13,2221
3e'	-304,952524	5,69	3,816	10,8924	1,5225
3f'	-304,950047	5,75	3,689	10,8034	15,9574
3g'	-344,281359	5,41	3,537	7,0197	12,7611
4 (Benzimidazol)	-379,976973	5,58	3,51	13,8967	10,9499
4a	-479,247704	5,78	3,517	13,7822	63,1473
4a'	-419,312083	5,57	3,594	16,1202	28,1251
5 (Pirazin)	-264,3948039	5,32	0	8,5249	0,0005
5a	-363,6714999	5,63	1,596	8,5962	25,0787
5b	-462,9436272	5,71	2,658	8,7272	40,01
5c	-462,9451351	5,46	0	8,669	0
5d	-462,9465789	5,67	1,508	11,4306	41,8464
5e	-562,2158521	5,45	1,467	8,8297	21,4712
5f	-661,4888392	5,31	0	8,9835	0
5a'	-303,7272857	5,37	0,66	10,53	15,6342

5b'	-343,0593934	5,26	0,949	12,4948	18,7446
5c'	-343,0592482	5,4	0	12,5932	0,0003
5d'	-343,0594849	5,44	0,727	12,5471	2,0342
5e'	-382,3911126	5,48	0,534	14,5778	1,0178
5f'	-421,7226744	5,52	0	16,6219	0,0005
6 (Kinoksalin)	-418,081427	4,7	0,564	16,0252	30,1316
6a	-517,3595884	4,72	2,246	16,0597	19,0207
6b	-616,6330222	4,82	3,423	16,1628	43,4052
6a'	-457,4145225	4,76	0,37	18,2904	4,7325
6b'	-496,4766486	4,8	0,772	20,4788	2,4653

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, pirazol, imidazol, pirazin, 1H-indazol, benzimidazol ve kinoksalin molekülleri ile elektron çekici flor atomu ve elektron verici metil grubu içeren tüm olası türevlerinin çizgisel olmayan optik özellikleri teorik olarak hesaplanmıştır.

Pirazol halkasında süstitüent konumlandırma durumuna göre kuvvetli bir elektron çekici olan -F'lu türevleri pirazol halkasına göre genellikle daha yüksek hiperpolarizebiliteye sahiptir. Elektron verici -CH₃ grubu içeren türevlerinin hepsi daha yüksek polarizebiliteye sahiptir. İndazol ve türevlerinde de aynı durum söz konusudur.

İmidazol halkasında süstitüent konumlandırma durumuna göre -F'lu türevleri pirazol halkasına göre genellikle daha yüksek hiperpolarizebiliteye sahiptir. Öte yandan elektron verici -CH₃'li (3g hariç) türevler ise daha yüksek polarizebiliteye sahiptir.

Benzimidazol halkasında elektron çekici -F'lu türevinde hiperpolarizebilite artmışken elektron verici -CH₃'li türevinde

hem polarizebilitesi hem de hiperpolarizebilitesi artmıştır.

Piridin halkasının ve bazı türevlerinin dipol değerleri sıfır olduğundan değerlendirmeye alınmazken hesaplanan özellikleri diğer grup moleküllerle benzerlik göstermektedir.

Kinoksalin ve türevlerinde dikkate değer bir durum söz konusudur. Çünkü sadece 6b yapısında dipol artışıyla hiperpolarizebilite artışı görülmüştür. Bu davranışın molekülün simetrik yapısından kaynaklanan yük dağılımındaki net ayırmadan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Yapılan çalışma bize bazı moleküllerin tam çizgisel olmayan özelliğe sahip olduğunu öte yandan bazılarının ise sadece hiperpolarizebilite veya polarizebilite değerlerinin değiştiğini göstermiştir. Lineer olmayan optik özellik gösteren bileşiklerde üre referans olarak kullanılmaktadır. Ürenin hiperpolarizabilite değeri $0.77 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ olarak bilinmektedir. Tablo 1'de görüldüğü üzere, tasarlanan yapıların büyük bir bölümü

üreden daha yüksek hiperpolarizabilite değerine sahiptir.

Bu makalede incelenen yapılar ve elde edilen verilen ışığında şu sonuca varılabilir; moleküle donör veya akseptör grup eklenmesiyle konumlama farklarına bağlı olarak da çizgisel optik özellik göstermeyebilir. Bir molekülün NLO özelliğini öngörebilmek için hesaplanan parametrelerin değerleri baz alınarak, merkezi atom ve merkezi atoma bağlı ligandların sayısı artırılabilir ya da azaltabilir.

KAYNAKLAR

- Aggarwal M.D., Stephens J., Batra A.K., Lal R.B., (2003). Bulk Growth and Characterization of semiorganic nonlinear optical materials. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5(3), 555-562.
- Denningto R., Keith T., Millam J., (2009). GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission KS.
- Erkan Kariper S., (2016). “Alkin Birimli PiridilLigantları İçeren Bazı Dinükleer MetalKarbonillerin Kuantum Kimyasal Hesaplama Yöntemleriyle Yapısal, Spektroskopik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi”, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp. 103.
- Foresman J.B., Frisch, Æ., (1996). *Exploring Chemistry with electronic structure methods* (2nd ed.), Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 266, 278–283.
- 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., Vreven T.Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin 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.J., Ochterski W., Martin L.R., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. (2009). Gaussian Inc., (Wallingford, CT).
- Leszczynski J., (2006). *Non-Linear Optical Properties of Matter*. Springer, Dordrecht, The Netherlands, 676 s.

- Turhan Irak Z., Gümüş S., (2017).
Heterotricyclic Compounds via Click
Reaction: A Computational Study. Noble
International Journal of Scientific
Research. Vol. 01, No. 07, pp: 80-89,
ISSN(e): 2521-0246.
- Zhang R., Du B., Sun G., Sun Y. (2010).
Experimental and theoretical studies on o-,
m- and p-chlorobenzylideneamino-
antipyrines. Spectrochimica Acta Part A:
Molecular and Biomolecular
Spectroscopy, 75(3), 1115-1124.
- Zyss J., (1994). Molecular Non linear Optics:
materials, physics and devices, Academic
Press, Boston.