

## **N,N'-[etan-1,2-dilbis(oksi)]bis(4-metilbenzen-sülfonamid) Molekülünün Elektronik ve Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerinin Kuramsal Yöntemlerle Belirlenmesi**

Gonca ÖZDEMİR TARI<sup>1\*</sup>

### **Öz**

X-ışınları kırınımı yöntemi ile yapısı daha önceden Meral ve ark. tarafından incelenmiş olan N,N'-[etan-1,2-dilbis(oksi)]bis(4-metilbenzen-sülfonamid molekülünün elektronik ve kimyasal yapısı kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri kullanılarak incelenerek sonuçları karşılaştırıldı. Bu hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı (YFK), B3LYP Modeli ve 6-311G(d,p), 6-311G+(d,p) ve 6-311++(d,p) temel baz setleri ile yapılmıştır. Geometrik parametreler, moleküler enerji, yük dağılımları, dipol momentleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, sınır orbitalleri (HOMO-LUMO) ve kimyasal sertlik değerleri teorik hesaplamalardan elde edilmiştir. Böylece x-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen sonuçlara hem yeni bilgiler eklenmiş hem de teorik çalışma ile deneysel sonuçlar desteklenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Sülfonamid, Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı, Doğrusal Olmayan Optik Özellikler.

## **Electronic and Nonlinear Optical Properties Determination of N,N'-[ethane-1,2-diylbis(oxy)]bis(4-metilbenzen-sulfonamid) Molecule by theoretical Methods**

### **Abstract**

N,N'-[ethane-1,2-diylbis(oxy)]bis(4-metilbenzen-sulfonamid molecule of by X-ray diffraction analysis is was previously determined by Meral et al. The electronic and chemical structure of the N,N'-[ethane-1,2-diylbis(oxy)]bis(4-methylbenzene-sulfonamide molecule, which was investigated of B3LYP model and 6-311G(d,p), 6-311G+(d,p) and 6-311++(d,p) fundamental basis sets. The geometrical parameters, molecular energies, charge distributions, dipole moments, molecular electrostatic potentials maps, frontier orbitals (HOMO-LUMO) and chemical hardness were obtained from theoretical calculations. Thus, both new information is added to the results which are handled with from x-ray diffraction method and theoretical knowledge supported on with experimental results, additive information about molecules were achieved.

**Keywords:** Sulfonamid, Density Functional Theory, Nonlinear Optical Properties.

<sup>1</sup>Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Vezirköprü Meslek Yüksekokulu, Samsun, Türkiye, gozdemir@omu.edu.tr

<sup>1</sup><https://orcid.org/0000-0001-5919-1778>

## 1. Giriş

Anilin boyalarından köken alan sülfonamidler para-amino benzen-sülfanilamid kimyasal yapısında, sentetik olarak hazırlanan antimikrobial maddelerdir. Bakteriostatik etkiye sahip olup bu etkiyi aktif kısmı olan aminobenzen halkası sağlar (URL-1). Sentetik olarak sülfanilik asitten hazırlanırlar. Sülfonamidlerin etki spektrumlarının genişliği ve hastalıkların tedavi protokollerinde sıklıkla yer alması özellikle yanık ve yara tedavilerinde kullanılması araştırmalarda tercih edilmelerine yol açmaktadır. Kristal yapısı daha önce x-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmış olan N,N'-[etan-1,2-dilbis(oksi)]bis(4-metilbenzen-sülfonamid bileşiği, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, (Meral ve ark., 2019) kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleriyle de çözümlenerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Böylelikle hem sonuçlar desteklenmiş hem de farklı yöntemlerle bileşiğin yeni fiziksel ve kimyasal özelliklerine de ulaşılmıştır. Bu hesaplamalar B3LYP Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK) 6-311G(d,p), 6-311G+(d,p) ve 6-311++(d,p) temel baz setleri kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmanın amacı farklı baz setleri ve yöntemlerden elde edilen moleküle ait fiziksel, kimyasal ve elektronik sonuçların X-ışını verileriyle uyumunu karşılaştırmak ve sonuçları tartışmaktır. Son yıllarda kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle moleküllerin toplam enerjileri, dipol momentleri sahip olduğu elektriksel net yükler, sınır orbitalleri ve elektrostatik potansiyel haritaları gibi birçok özellik belirlenebilmektedir. Moleküler modelleme çalışmaları ile hem deneysel çalışmalar desteklenmiş hem de deneysel yöntemlerle ulaşılamayan fiziksel ve kimyasal özelliklere ait yeni sonuçlara ulaşılmıştır (Eşme ve ark., 2014; Ermiş, 2018; Eryılmaz ve ark., 2016; Uzun ve ark., 2020).

## 2. Materyal-Metot

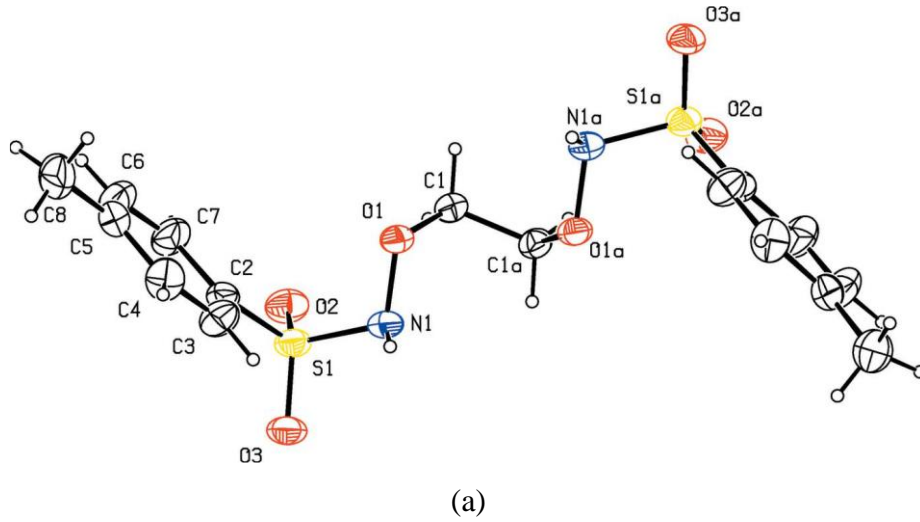
Kuantum mekaniği nesnelerin konum ve momentum bilgilerini kullanarak, çeşitli kuvvet alanları altında nasıl hareket etmeleri gerektiğini bulmaya çalışır. Gelişimi ile birlikte bilim insanları sayesinde çok çeşitli bakış açıları geliştirilmiş ve birçok alanda başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Kuantum fikirleri üzerine geliştirilen yapı analizleri bir molekülün sahip olduğu tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri bize sunmakla birlikte malzeme biliminden elektroniğe, antropolojiden astrofizığe, moleküler biyolojiden modern tıbbı, uzay araştırmalarından metalurjiye kadar bütün alanlarda önemli buluşlara imza atmıştır ve atmaya devam edecektir (Özdemir Tarı, 2013). Tüm hesaplamalar Gaussian 03W (Frisch ve ark., 2004) programı kullanılarak yapılmış ve sonuçlar GaussView moleküler görselleştirme (Dennigton, 2007) programı kullanılarak görselleştirilmiştir. Hesaplamalar, YFK'nın, Lee-Yang-Par, korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma modeli olan B3LYP yöntemi ve 6-311G(d,p), 6-311G+(d,p) ve 6-311++(d,p) temel baz setleri kullanılarak

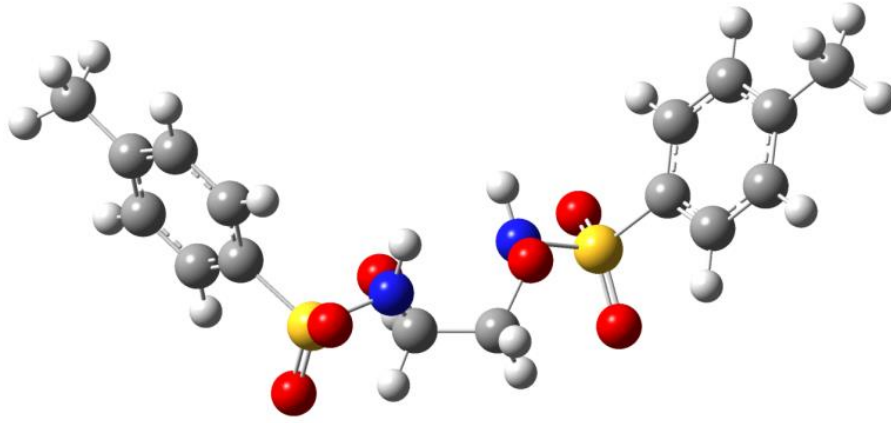
yapılmıştır. Bu hesaplamaları yapabilmek için kristalografi yapı çözüm programındaki son çıkış dosyası teorik hesaplamalarda kullanılacak olan giriş dosyasına çevrilmiştir. Çalışmalara molekülün en kararlı halini belirlemek için geometri optimizasyonu yapılarak başlanmış olup, diğer tüm hesaplamalar belirlenen kararlı yapının üzerinden ilerlemiştir. En kararlı yapı enerjinin -1979.1102 Hartree değeriyle 6-311G++(d,p) baz setinde görülmüş olup moleküle ait karşılaştırması yapılan şekiller (HOMO-LUMO, MEP) bu baz setine aittir. Molekülün sınır orbitalleri, HOMO ve LUMO ile kimyasal sertlik dereceleri, Mulliken ve doğal yük analizleri (NPA), Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) haritaları belirlenmiştir. İlave olarak tüm baz setleri için moleküle ait doğrusal olmayan (NLO) optik özellikler ve termodinamik fonksiyonlar belirlenmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Kristalografik Veriler ve Optimize Yapı

Kristal yapının çözülmesiyle (Meral ve ark., 2019) elde edilen yapının Ortep şekli atomik koordinatlar ve atomik yer değiştirme parametreleri kullanılarak oluşturulmuş ve Şekil 1(a)' da gösterilmiştir.





(b)

**Şekil 1. a)** N,N'-[etan-1,2-dilbis(oksi)]bis(4-metilbenzen-sülfoamid bileşiğine ait x-ışını kırınımından ve **b)** Optimize yapıdan elde edilen şekilleri.

Gaussian 03W programı kullanılarak dört ayrı temel baz seti ile hesaplamalar yapılmış ve sonuçlar Tablo 1’de rapor edilmiştir. Optimizasyonda kullanılan yöntemlerin ve seçilen baz setlerinin güvenilirliğini belirlemek için KOK (atomik parametreler arasındaki farkların karelerinin ortalamasının karekökü) hesaplamaları yapılmış ve Tablo 1’de verilmiştir.

**Tablo 1.** N,N'-[etan-1,2-dilbis(oksi)]bis(4-metilbenzen-sülfoamid bileşiğine ait bazı deneysel ve kuantum mekaniksel hesaplamalara ait geometrik parametreler.

	<i>X-ışını</i> ( <i>Meral ve ark.</i> )	<i>B3LYP</i>		
<i>Bağ uzunluğu</i>		<i>6-311G(d,p)</i>	<i>6-311G+(d,p)</i>	<i>6-311G++(d,p)</i>
S1-O2	1.416(19)	1.46358	1.45712	1.45710
S1-O3	1.437(17)	1.45936	1.45949	1.45959
S1-N1	1.647(3)	1.72101	1.73621	1.73583
S1-C2	1.747(3)	1.78691	1.79271	1.79273
O1-N1	1.426(2)	1.46358	1.41552	1.41535
O1-C1	1.429(3)	1.45505	1.44235	1.44250
C1-H1A	0.970	1.09094	1.09360	1.09370
N1-H1	0.830(2)	1.02258	1.01986	1.01983
C2-C3	1.361(4)	1.39511	1.39350	1.39369
C2-C7	1.381(4)	1.38939	1.39356	1.39324
C4-C5	1.368(5)	1.34030	1.40000	1.40028
<i>Maks. Fark</i>		<i>0.19258</i>	<i>0.18986</i>	<i>0.18983</i>
<i>KOK</i>		<i>0.013</i>	<i>0.077</i>	<i>0.076</i>
<i>Bağ açısı</i>				
O2-S1-O3	119.02(12)	121.12643	122.82604	122.85721

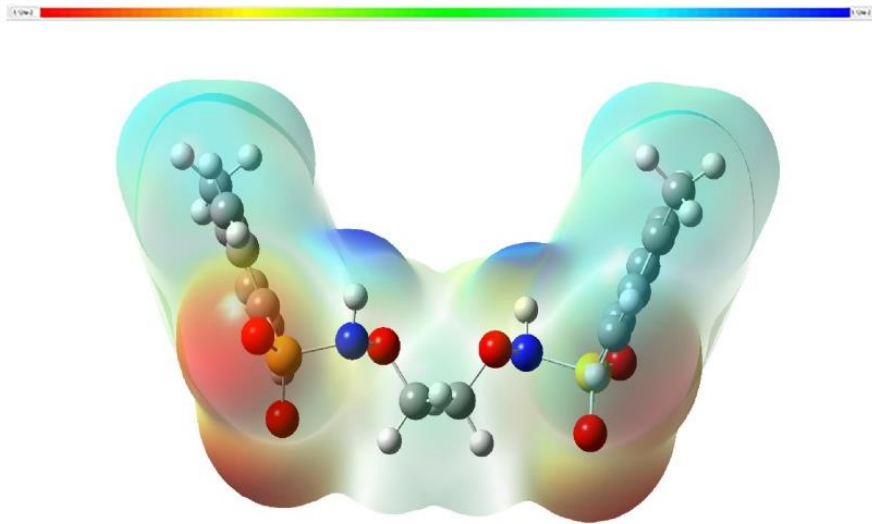
O2-S1-N1	107.29(15)	111.51484	105.37993	105.41035
O3-S1-N1	102.83(12)	102.46324	103.00704	102.90558
O2-S1-C2	109.02(13)	108.06418	108.39235	108.35512
N1-O1-C1	108.99(19)	116.95453	110.43074	110.43224
O1-N1-H1	106(2)	110.99074	106.25047	106.27503
S1-N1-H1	108(2)	109.87467	108.26958	108.29599
C3-C2-C7	119.7(3)	121.38389	121.19956	121.18733
C3-C2-S1	120.6(2)	119.11257	119.10817	119.11028
C8-C5-C4	117.9(3)	120.29178	120.91646	120.84856
<b>Maks. Fark</b>		<b>7.96453</b>	<b>3.80604</b>	<b>3.83721</b>
<b>KOK</b>		<b>3.549</b>	<b>1.853</b>	<b>1.845</b>
<b>Burulma açısı</b>				
C1-O1-N1-S1	-108.3(2)	73.78923	-106.88840	-107.02240
O2-S1-N1-O1	65.1(2)	-38.03175	61.35009	61.34803
O3-S1-N1-O1	-168.64(18)	-169.04115	-168.81559	-168.82111
C2-S1-N1-O1	-52.2(2)	76.90058	-53.98003	-54.01672
O2-S1-C2-C3	-176.8(3)	-172.77579	156.17729	179.45961
O3-S1-C2-C3	50.9(3)	-38.34919	20.29665	21.20167
N1-S1-C2-C3	-60.6(3)	69.76765	-90.51641	-89.54463
O2-S1-C2-C7	3.3(3)	5.98699	-23.85645	-179.48035
C8-C5-C4-C3	-178.7(3)	179.98452	-178.84679	-178.77312

Ayrıca geometrik parametrelerin deneysel parametrelerle uyumunu göstermek için kullanılan bir başka yöntem ise optimize ve deneysel yapıları üst üste bindirerek hata paylarını belirlemektir. Bağ uzunluğu ve bağ açılarında bulunan deneysel değer ile teorik değer farkının maksimum olduğu değer maksimum farktır, RMSE değerleri ise molekülün tamamının hata değerleridir. Elde edilen hata değerleri sırasıyla; 6-311G(d,p) için 2.536, 6-311G+(d,p) için 0.366 ve 6-311G++(d,p) için ise 0.359 olarak bulunmuştur. Hata değerleri incelendiğinde deneysel parametrelerle en iyi uyumu sağlayan optimize yapının 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplatılan yapı olduğu ve sistemin moleküler ve elektriksel özellikleri hesaplanırken temel setlere ilave edilen difüze ve polarize fonksiyonların doğruluğu ve verimi artırdığı gözlenmektedir. Bu değerlerde üst üste bindirme sonucunda elde edilen şekilleri ve Tablo 1’de verilen hata değerlerini destekler niteliktedir.

### 3.2 Moleküler Elektrostatik Potansiyel

Bu yük dağılım haritaları bir moleküler sistemde ki atomik konumları ve bu konumlara ait elektron yoğunluklarını bulmayı hedeflemekte olup bu haritalamayı ise hayali bir birim pozitif yük yardımıyla molekül üzerinde oluşan itme ve çekme kuvvetlerini belirleyerek yapmaktadır. MEP

haritalarında kırmızı ile belirtilen bölgeler elektron yoğunluğu negatif olan bölgeyi temsil ederken, mavi ve beyaz ile belirtilen bölgeler ise elektron yoğunluğu bakımından pozitif yüklerin bulunduğu bölgeleri gösterecek şekilde renk kodları ile temsil edilir. Bu haritaların yorumlanması molekülde gerçekleşecek tepkimelerin aktif olan bölgelerinin yerini belirlemede oldukça önemlidir. Genel olarak söylenecek olursa tüm yöntemler için en negatif bölgeler O ve N atomları üzerinde, en pozitif bölgeler ise hidrojen atomları üzerinde konumlanmıştır. Moleküle ait MEP haritası en kararlı yapıya ait olan 6-311G++(d,p) optimize geometri kullanılarak Şekil 3'te verilmiştir. MEP haritası incelendiğinde en negatif bölgeler O1, O2, O3 ve O4 atomları üzerine konumlanmış olup MEP değerleri sırasıyla -0.0497, -0.0487, -0.0459, -0.0363 a.b'dir. En pozitif bölgeler ise hidrojenler üzerinde olup en yüksek değer +0.0490 a.b değeriyle N1 atomuna bağlı hidrojen atomuna aittir.



**Şekil 3.** N,N'-[etan-1,2-dilbis(oksi)]bis(4-metilbenzen-sülfonamid bileşiğine ait MEP haritası.

Atomların sahip olduğu yük değerlerine bakıldığında sonuçlar tüm yöntemler için N-H...O bağıni destekler niteliktedir. Böylelikle molekül için nükleofilik ve elektrofilik bölgeler belirlenmiştir. Bu durumda, sentezi yapılacak yeni moleküllerde tepkimenin nereden yürütülmesi gerektiğini önceden görmemize olanak sağlayacaktır.

### 3.3. Yük Analiz Bulguları

Yük analiz metotları moleküler sisteme ait elektron yoğunluğunun atomlar arasında paylaşımını ve her bir atom üzerindeki yük miktarlarını bulmayı amaçlamaktadır. Mulliken yük analizinde (Mulliken, 1955), molekül üzerindeki toplam yük atomlar üzerine dağıtılmaktadır. Moleküle ait net

yükler Mulliken ve Doğal yük analizi ile tüm baz setleriyle de hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 2’de karşılaştırılmıştır.

**Tablo 2.** Moleküle ait Mulliken ve Doğal popülasyon yük miktarları.

<i>NPA</i>	<i>6-311G(d,p)</i>	<i>6-311G+(d,p)</i>	<i>6-311++(d,p)</i>	<i>Mulliken</i>	<i>6-311G(d,p)</i>	<i>6-311G+(d,p)</i>	<i>6-311++(d,p)</i>
C1	-0.083	-0.228	-0.307	C1	-0.021	-0.227	-0.308
C2	-0.319	-0.437	0.132	C2	-0.341	-0.436	0.123
C3	0.016	0.202	-0.298	C3	0.050	0.201	-0.288
C4	-0.071	-0.611	-0.509	C4	-0.038	-0.610	-0.483
C5	-0.096	0.764	0.638	C5	-0.157	0.763	0.644
C6	-0.059	-0.710	-0.463	C6	-0.021	-0.709	-0.486
C7	-0.019	-0.103	-0.261	C7	-0.016	0.011	-0.273
C8	-0.256	-0.393	-0.425	C8	-0.356	-0.177	-0.422
O1	-0.297	0.048	0.109	O1	-0.319	-0.286	0.110
O2	-0.506	-0.247	-0.223	O2	-0.594	-0.499	-0.222
O3	-0.486	-0.080	-0.087	O3	-0.618	-0.486	-0.089
N1	-0.355	-0.464	-0.448	N1	-0.474	-0.335	-0.448
H1	0.283	0.312	0.365	H1	0.369	0.264	0.366
S1	1.105	0.524	0.104	S1	1.262	1.107	0.102

Elde edilen sonuçlar MEP haritasından elde ettiğimiz sonuçları desteklemektedir. MEP analizine benzer şekilde en negatif bölgeler O ve N gibi elektronegatifliği yüksek olan atomlar üzerinde, en pozitif bölgeler ise H atomları üzerinde gözlenmektedir. Moleküllerin Mulliken ve Doğal Yük dağılımlarına bakıldığında her iki yöntemde elde edilen net yük miktarlarının birbirleri ile uyum içinde olduğu gibi birbirlerinden farklı dağılım gösterdikleri bölgelerinde bulunduğu görülmektedir. Bu durum hem kullanılan baz setine hem de atomların sahip olduğu elektronegatifliklere göre açıklanabilir. Buradan en negatif yüke sahip olan atomların, molekülleri bir arada tutan hidrojen bağı oluşturulan verici atomlar üzerinde yoğunlaştığı ve molekülde gerçekleşen tepkimelerinde bu atom veya atom gruplarının davranışlarıyla açıklanabileceği sonucu çıkarılabilir. Mulliken yüklerine göre en negatif yükler O2>O3>N1>O1>C8>C2>C5>C3>C4>C1>C6>C7 şeklinde sıralanırken; doğal yük analizinde bu sıralama O2>O3>N1>O1>C8>C2>C5>C1>C6>C4>C7>C3 şeklindedir. En negatif yüklerin özellikle bağ yapan O2 ve O3 atomlarında görülmesi MEP haritasındaki verileri de destekler niteliktedir.

Diğer taraftan aynı baz setleri ile moleküle ait Fukui fonksiyon analizleri yapılmış ve Tablo 3’te verilmiştir. Yük analizi sonucunda moleküle ait nükleofilik ve elektrofilik bölgeler belirlenmiştir. Bu bölgeler belirlenirken molekülün nötr, anyonik ve katyonik durumlarına ait doğal yük analizleri yapılmaktadır. Eşitliklerdeki;  $f_k^+(r)$  nükleofilik atağa yatkınlığı,  $f_k^-(r)$  ise elektrofilik atağa

yatkınlığı göstermektedir. Eşitliklerde kullanılan  $q_k(r)$  atomik yükleri temsil ederken N (nötr), N+1 (anyonik) ve N-1 ise (katyonik) kimyasal bölgelerdeki yükleri göstermektedir. Eğer  $\Delta f(r) > 0$  ise molekülde nükleofilik yatkınlık,  $\Delta f(r) < 0$  ise elektrofilik yatkınlık gözlenmektedir. Tablo 3 incelendiğinde molekülde genel olarak nükleofilik yatkınlığın baskın olduğu, elektrofilik bölgenin sadece S atomları üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir.

**Tablo 3.** NPA yüklerinden elde edilmiş Fukui Fonksiyon Analizi.

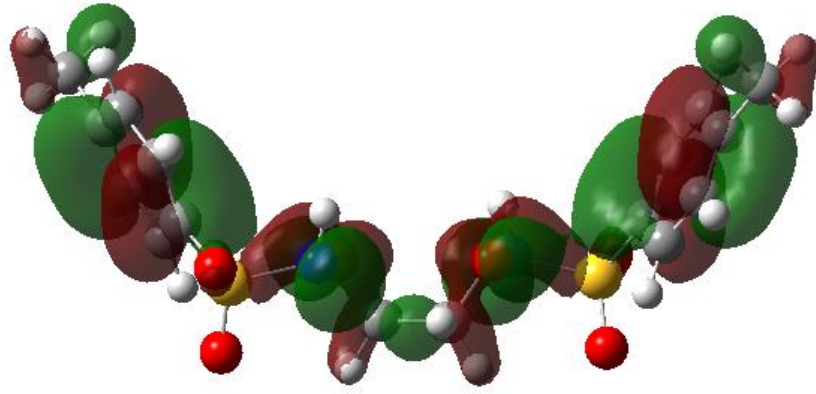
	$q^0$	$q^+$	$q^-$	$f_j^+$	$f_j^-$	$\Delta f(r)$
C1	-0.06175	-0.02685	-0.02937	0.03490	-0.03238	0.06728
C2	-0.29319	-0.05271	-0.12042	0.24040	-0.17277	0.41317
C3	-0.18167	-0.06928	-0.02937	0.11239	-0.15230	0.26469
C4	-0.19832	-0.09077	-0.11808	0.10755	-0.08024	0.18779
C5	-0.00015	0.10269	0.04193	0.10254	-0.04208	0.14462
C6	-0.19602	-0.04217	-0.10930	0.15385	-0.08672	0.24057
C7	-0.16638	-0.09771	-0.07357	0.06867	-0.09281	0.16148
C8	-0.59327	-0.30256	-0.29493	0.29071	-0.29834	0.58905
O1	-0.44293	-0.18003	-0.22204	0.26290	-0.22089	0.48379
O2	-0.90293	-0.43867	-0.46234	0.46426	-0.44059	0.90485
O3	-0.90447	-0.43464	-0.46401	0.46983	-0.44046	0.91029
N1	-0.53973	-0.19264	-0.26781	0.34709	-0.27192	0.61901
S1	2.16920	1.07269	1.09573	-1.09651	1.07347	-2.16998

$$f_k^+(r) = q_k(r)(N + 1) - q_k(r)(N); f_k^-(r) = q_k(r)(N) - q_k(r)(N - 1)$$

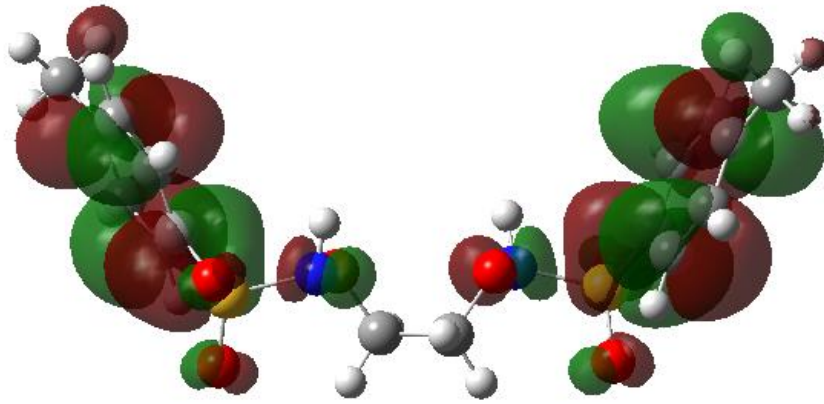
### 3.4. Sınır Orbitaleri ve bunlardan türetilen kuantum kimyasal değişkenler

Moleküler orbitallerde boş olan en düşük enerjili moleküler orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), dolu olan en yüksek enerjili orbitalede HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) denilmektedir. Bir molekül elektron alıyorsa önce LUMO orbitalini doldururken, tepkimelerde de daha çok en yüksek enerjili elektronlar yani HOMO elektronları kullanılır. Bu orbitaller sınır orbitalerini oluşturmaktadır ve meydana gelen tepkimeler bu orbitallerde oluşmaktadır. Tepkimeler HOMO-LUMO orbitaleri arasında olduğu için bir atomdan elektron eksiltmek yada elektron eklemek için gereken enerjiyi belirlemede çok önemlidirler. Şekil 4'te 6-311G++(d,p) baz seti hesabından elde edilen sınır orbitaleri gösterilmektedir.





(HOMO -7.4725 eV)



(LUMO -1.5899 eV)

Şekil 4. Moleküle ait HOMO-LUMO şekillenimi.

Tablo 4'te ise molekülün sahip olduğu sınır orbitalleri ve bunlardan türetilmiş kuantum kimyasal nicelikler hesaplanmıştır.

**Table 4.** Moleküle ait farklı baz setleri kullanılarak hesaplanmış kuantum kimyasal parametreler.

	<b>6-311G</b>	<b>6-311G+(d,p)</b>	<b>6-311G++(d,p)</b>
İyonizasyon enerjisi, I	7.2467	7.4712	7.4725
Elektron ilgisi, A	1.4000	1.5883	1.5899
<b>B3LYP</b> Enerji aralığı, $\Delta E$	8.6467	9.0595	9.0624
Elektronegatiflik, $\chi$	4.3233	4.5297	4.5312
Kimyasal sertlik, $\eta$	2.9233	2.9414	2.9413
Kimyasal yumuşaklık, S	0.3420	0.3399	0.3399
Elektrofilik indeks, $\omega$	-6.3719	-6.9756	-6.9805

$$I = -E_{HOMO}, A = -E_{LUMO}, \Delta E = |E_{HOMO} - E_{LUMO}|, \chi = \frac{I + A}{2}, \eta = \frac{I - A}{2}, S = \frac{1}{2\eta}, \omega = -\frac{\chi^2}{2\eta}$$

Tabloya göre HOMO-LUMO enerji düzeyleri arasındaki fark azaldıkça kimyasal sertlik azalmaktadır. Kimyasal olarak sert atomlar yüksek iyonlaşma enerjisine sahip olup elektron ilgileri oldukça düşüktür. Atomun sert ya da yumuşak oluşu, onun komşu atom ve elektronlarından kaynaklanan etkileşimlerini belirler. Yani enerji aralığı ne kadar küçükse birbirleri ile etkileşimleri o kadar kolay olacaktır. Kimyasal sertlik yük yoğunluğunun fazla olması, yumuşaklık ise az olmasıdır. Molekülün oldukça yüksek enerji aralığına sahip olmasından kaynaklı olarak yüksek kimyasal sertlik değerine sahip olduğu söylenebilir. Bunlara ek olarak elde edilen diğer kuantum kimyasal nicelikler ise Tablo 4’de verilmiştir.

### 3.5. Doğrusal olmayan optik özellikler (NLO)

Son yıllarda doğrusal olmayan optik özellikler taşıyan materyaller bilgi teknolojilerinde, optik sinyal işleme ve veri kaydetme, laser ve hologramlarda ve endüstriyel uygulamalarda oldukça yaygın kullanılmaktadır. Bu ilginin büyük kısmı yüksek mertebeli kutuplanabilirliğe sahip organik moleküller üzerinde yoğunlaşmıştır. Organik moleküller için yüksek mertebeden kutuplanabilirliği moleküller arası etkileşiminden kaynaklanır. Bu moleküller birbirleri arasındaki yük transferlerinden dolayı da yüksek mertebeden optik özellik göstermeye meyillidirler (Nalwa ve Miyata, 1997).

Bir malzemeye dış elektrik alan uygulandığında, alan yeterince büyükse bu alana karşı molekülün yük dağılımı bozulur ve dipol momenti yeniden şekillenir. Bu durumda molekülün kutuplanabilirliği doğrusal olmayan durumlarda içerecektir. Moleküle ait dipol moment ( $\mu$ ), doğrusal kutuplanabilirlik ( $\alpha$ ), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ( $\Delta\alpha$ ) ve birinci mertebeden kutuplanabilirlik ( $\beta$ ) değerleri hesaplanmış ve Tablo 5’de verilmiştir. Elde edilen  $\beta$  değerlerine bakıldığında molekülün optik materyal olmaya aday olduğu sonucu çıkarılabilir.

**Tablo 5.** Moleküle ait optik özellik hesaplamaları.

<i>B3LYP</i>	Dipol Moment (Debye)		Doğrusal kutuplanabilirlik, Yönelime bağlı kutuplanabilirlik (esu)		1. mertebeden kutuplanabilirlik (esu)	
<i>6-311G(d,p)</i>	$\mu_x$	-0.0057155	$\alpha_{xx}$	314.1171342	$\beta_{xxx}$	2.5948892
	$\mu_y$	0.0270215	$\alpha_{xy}$	53.4194581	$\beta_{xyy}$	-3.5062167
	$\mu_z$	0.76882	$\alpha_{xz}$	197.8792483	$\beta_{xyy}$	-6.775762

	$\mu$	<b>0.7693</b>	$\alpha_{yy}$	-1.3406729	$\beta_{yyy}$	-6.1013803
			$\alpha_{yz}$	0.9800909	$\beta_{xxx}$	-139.0623044
			$\alpha_{zz}$	231.1803379	$\beta_{xyz}$	-94.1580335
			$\alpha$	<b>36.6722</b>	$\beta_{yyz}$	-56.7438479
			$\Delta\alpha$	<b>121.4211</b>	$\beta_{xzz}$	9.9762673
					$\beta_{yzz}$	7.5712635
					$\beta_{zzz}$	48.8991925
					$\beta$	<b>12.704x10<sup>-31</sup></b>
<b>6-311G+(d,p)</b>	$\mu_x$	0.021458	$\alpha_{xx}$	281.653954	$\beta_{xxx}$	-0.8918751
	$\mu_y$	2.9649794	$\alpha_{xy}$	-1.2946737	$\beta_{xxy}$	27.3800796
	$\mu_z$	0.1170635	$\alpha_{xz}$	261.6745295	$\beta_{xyy}$	7.0185205
	$\mu$	<b>2.9673</b>	$\alpha_{yy}$	31.3743611	$\beta_{yyy}$	61.7543357
			$\alpha_{yz}$	-0.664054	$\beta_{xxz}$	-1.7087563
			$\alpha_{zz}$	264.1917209	$\beta_{xyz}$	-102.7887645
			$\alpha$	<b>39.8473</b>	$\beta_{yyz}$	7.7305141
			$\Delta\alpha$	<b>22.3020</b>	$\beta_{xzz}$	-6.8881225
					$\beta_{yzz}$	-49.2071717
					$\beta_{zzz}$	-4.6297782
					$\beta$	<b>3.452x10<sup>-31</sup></b>
<b>6-311G++(d,p)</b>	$\mu_x$	-0.0173456	$\alpha_{xx}$	282.1392133	$\beta_{xxx}$	0.8538025
	$\mu_y$	2.9557102	$\alpha_{xy}$	1.0946042	$\beta_{xxy}$	27.9829647
	$\mu_z$	-0.0968688	$\alpha_{xz}$	262.5328784	$\beta_{xyy}$	-6.2339119
	$\mu$	<b>2.9573</b>	$\alpha_{yy}$	31.9154795	$\beta_{yyy}$	67.6025107
			$\alpha_{yz}$	0.5270737	$\beta_{xxz}$	1.5102574
			$\alpha_{zz}$	264.7135082	$\beta_{xyz}$	-109.4328111
			$\alpha$	<b>39.9393</b>	$\beta_{yyz}$	6.4079983
			$\Delta\alpha$	<b>22.3744</b>	$\beta_{xzz}$	6.1779725
					$\beta_{yzz}$	-43.1042634
					$\beta_{zzz}$	3.0826518
					$\beta$	<b>4.633x10<sup>-31</sup></b>

### 3.6. Termodinamik özellikler

Termodinamik fonksiyonlar entalpi, entropi ve ısı kapasitesi gibi değişkenler olup termodinamiğin çoğu uygulamasında bir ya da daha çok değişken sabit tutulurken diğer değişkenlerin bunlara göre nasıl değiştiği incelenir. Bir moleküler sistemin toplam enerjisi öteleme, elektronik, dönme ve titreşim enerjilerinin toplamıdır. Molekülün toplam enerjisini elde etmek için bu enerji değerlerinin katkısı termodinamik fonksiyonlardan elde edilmiştir. Moleküle ait bu fonksiyonlar 298.15 K sıcaklıkta, 1 atm basınç ve gaz fazında aynı baz setleri için belirlendi. Entalpi, ısı kapasitesi ve entropi gibi standart termodinamik fonksiyonlar ve bu fonksiyonların bileşenleri hesaplanarak karşılaştırıldı ve Tablo 6'de verildi.

**Tablo 6.** Moleküle ait hesaplanan termodinamik değişkenler ve bileşenleri.

<b>B3LYP</b>	<b>6-311G(d,p)</b>	<b>6-311G+(d,p)</b>	<b>6-311G++(d,p)</b>
<i>Termal, E (cal/mol K)</i>			
<i>Elektronik</i>	0.000	0.000	0.000
<i>Öteleme</i>	0.889	0.889	0.889
<i>Dönme</i>	0.889	0.889	0.889
<i>Titreşim</i>	185.888	185.597	185.602
<i>Toplam</i>	187.665	187.375	187.379
<i>Isı kapasitesi, Cv (cal/mol K)</i>			
<i>Elektronik</i>	0.000	0.000	0.000
<i>Öteleme</i>	2.981	2.981	2.981
<i>Dönme</i>	2.981	2.981	2.981
<i>Titreşim</i>	60.382	60.838	60.813
<i>Toplam</i>	66.344	66.799	66.774
<i>Entropi, S (cal/mol K)</i>			
<i>Elektronik</i>	0.000	0.000	0.000
<i>Öteleme</i>	42.317	42.317	42.317
<i>Dönme</i>	33.193	33.216	33.215
<i>Titreşim</i>	60.679	61.730	61.418
<i>Toplam</i>	136.189	137.262	136.949
<i>Dönme Sıcaklıkları (Kelvin)</i>			
<i>A</i>	0.03873	0.03852	0.03852
<i>B</i>	0.01218	0.01206	0.01207
<i>C</i>	0.01100	0.01091	0.01091
<i>Dönme sabitleri (GHz)</i>			
<i>A</i>	0.80690	0.80271	0.80273
<i>B</i>	0.25371	0.25139	0.25150

C	0.22919	0.22737	0.22747
Sıfır-nokta titreşim enerjisi (kcal/mol)	176.59164		
Sıfır-nokta düzeltmesi*	0.281417	0.280754	0.280783
Enerjide termal düzeltme*	0.299063	0.298601	0.298608
Entalpide termal düzeltme*	0.300007	0.299545	0.299552
Gibbs serbest enerjisine termal düzeltme*	0.235300	0.234328	0.234483
Elektronik ve sıfır nokta enerjisinin toplamı *	-823.076558	-823.097583	-823.097991
Elektronik ve termal enerjilerin toplamı *	-823.058911	-823.079737	-823.080166
Elektronik ve termal entalpi toplamı *	-823.057967	-823.078793	-823.079222
Elektronik ve termal serbest enerjilerin toplamı *	-823.122674	-823.144010	-823.144290
Toplam enerji (Hartree)	-823.3579743	-823.3783377	-823.3787737

B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemiyle elde edilen değerlere bakıldığında; elektronik için 0.000, öteleme ve dönme için 0.889, titreşim için 185.602 ve toplam enerji için 187.379 olarak bulunmuştur. Termal enerjiye en büyük katkının titreşim enerjisinden geldiği açıktır. Son olarak, hesaplanan sıfır noktası titreşim enerjisi için dönme sabitleri sırasıyla 0.80273, 0.25150 ve 0.22747 olarak elde edilmiştir. Tüm yöntemler için hesaplanan değerlerin birbiri ile uyumlu olduğu da açıkça görülmektedir.

#### 4. Sonuçlar ve Öneriler

Molekülün bağ uzunlukları için hesaplanan KOK değerleri sırasıyla, 6-311G(d,p) için 0.013; 6-311G+(d,p) için 0.077; 6-311G++(d,p) için 0.076 ve bağ açıları için aynı sıralama ile 3.549, 1.853 ve 1.845 değerleri elde edilmiştir. Burada bağ uzunluğu ve bağ açıları için en iyi uyumu 6-311G++(d,p) baz seti ile hesaplanan yöntem vermiştir. Tüm molekül üzerinden elde edilen RMSE değeri 0.359 değeri ile en iyi uyumun 6-311G++(d,p) baz setinden elde edildiği görülmektedir. Geometrik parametrelerdeki bu farklılıklar teorik hesaplamaların gaz fazında ve tüm etkileşimlerden bağımsız bir ortamda olması ile açıklanabilmektedir. Moleküllerin MEP haritaları incelendiğinde, en negatif bölgeler O ve N gibi elektronegatifliği yüksek olan atomlar üzerinde, en pozitif bölgeler ise H atomları üzerinde gözlenmiştir. Moleküllerin Mulliken yük dağılımlarına ve Fukui fonksiyon analizlerine bakıldığında MEP haritaları ile oldukça uyum içinde oldukları gözlenmektedir. Değerlerdeki belirgin olmayan farklılıklar ise hem kullanılan baz setine hem de atomların elektronegatifliklerindeki farklılıklar ile açıklanabilir. Moleküllerin kimyasal sertlik değerlerine bakıldığında 2.9233-2.9413 eV değerleri arasında olup yumuşak molekül sınıfındadır ve molekülün sert ya da yumuşak oluşu, onun komşu atom ve elektronlardan kaynaklanan etkileşimlerini

belirlemektedir. Enerji aralığı ne kadar küçükse, yani atom ne kadar yumuşaksa atom ve atom gruplarının birbiri ile etkileşimleri o kadar kolay olacak ve dolayısıyla da molekülün kararlılık durumu daha kolay gerçekleşecektir. (Özdemir Tarı, 2013). Molekülün doğrusal olmayan optik özelliklerini karakterize eden  $\beta$  değerlerine bakıldığında 6-311G(d,p) için  $12.704 \times 10^{-31}$ ; 6-311G+(d,p) için  $3.452 \times 10^{-31}$  ve 6-311G++(d,p) için  $4.633 \times 10^{-31}$  esu değerine sahip olup molekül doğrusal olmayan optik materyal olarak kullanılabilir potansiyele sahiptir.

### **Teşekkür**

Bu çalışmanın yazarı olarak herhangi bir destek ve teşekkür beyanımın olmadığını bildiririm.

### **Yazarların Katkısı**

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

### **Çıkar Çatışması Beyanı**

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

### **Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı**

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

### **Kaynaklar**

- Dennigton R. II, T. Keith, J. Millam, GaussView, Version 4.1.2, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, 2007.
- Eşme A., Sağdıncı S. G., Spectrochimica Acta Part A, Molecular structures, spectroscopic (FT-IR, NMR, UV) studies, NBO analysis and NLO properties for tautomeric forms of 1,3-dimethyl-5-(phenylazo)-6-aminouracil by density functional method, 188,443-455, 2018.
- Ermiş E., Synthesis, spectroscopic characterization and DFT calculations of novel Schiff base containing thiophene ring, J. Mol. Struct. 1156, 91-104, 2018.
- Eryılmaz, S., Gül M., İnkaya E., İdil Ö., Özdemir N., 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, J. Mol. Struct. 1122, 219-233, 2016.
- Frisch M. J. et al., Gaussian 03, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- Meral S., Kansız S., Dege N., Açar A. A. and Tsapyuk Galyna G., Acta Cryst. E75, 81-85., 2019.
- Mulliken, R. S., Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. J. Chem. Phys., 23, 1833-1840, 1955.
- Nalwa H. S. and Miyata S., Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers. CRC Press, p. 896, New York, 1997.
- Özdemir Tarı, G., (2013). Schiff Bazı İçeren Bazı Organik Moleküllerin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi, Doktora Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

URL-1

<http://www.mikrobiyoloji.org/TR/Genel/BelgeKardes.aspx?F6E10F8892433CFFA79D6F5E6C1B43FD25543C3EA267660> (Eriřim Tarihi: 05/10/2021).

Uzun S., Demirciođlu Z., Tařdođan M., Ađar E., Quantum chemical and X-ray diffraction studies of (E)-3-(((3,4-dimethoxybenzyl)imino)methyl)benzene-1,2-diol, J. Mol. Struct.1206, 127749, 2020.