

**BAZI İSOİNDOLİN BİLEŞİKLERİN FİZİKSEL VE KİMYASAL  
ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE KURAMSAL YÖNTEMLER İLE  
İNCELENMESİ**

**Gülcan DURU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**AMASYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Eylül 2017**

**AMASYA**

YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY SAYFASI

Amasya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Buçalışma, jürimiz tarafından Fizik AnabilimDalında YüksekLisans tezi olarak kabul edilmiştir..../.../2017

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. MeryemEVECEN.....

Üye : .....

Üye : .....

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onayları.

Doç. Dr. Mehmet KARA

Enstitü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Teziçindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Gülcan DURU



**BAZI İSOİNDOLİN BİLEŞİKLERİN FİZİKSEL VE KİMYASAL  
ÖZELLİKLERİNİN DENEYSSEL VE KURAMSAL YÖNTEMLER İLE  
İNCELENMESİ  
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Gülcan DURU**

**AMASYA  
ÜNİVERSİTESİ  
FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Eylül 2017**

**ÖZET**

Bu çalışmada sentezlenen isoindolin moleküllerinin (2- (4-etoksifenil) isoindolin-1,3-dion ve 2- (3-kloro-4- (4-klorofenoksi) fenil) isoindolin-1,3-dion) yapılarının aydınlatılmasında hizmet alımı ile XRD yansıma verileri toplanmış, Wingx programı ile yapı analizi yapılmış ve IR spektroskopik yöntemleri kullanılmıştır. Moleküllere ait kuramsal hesaplamalarda Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır. Kuramsal çalışmalarda, Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı kullanılmıştır. Kuramsal hesaplamalarda 6-311++G(d,p) baz seti kullanılmıştır. Moleküllerin enerjileri, yük dağılımları, dipol momentleri, elektronik emme spektrumu, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları lineer olmayan optik analizi ve sınır orbitalleri hesaplama yoluyla elde edilmiştir. Deneysel ve kuramsal olarak elde edilen bazı veriler korelasyon grafikleri ile karşılaştırılmıştır.

**BilimKodu** :  
**AnahtarKelimeler** : İsoindolin, X-ışınları, FT-IR, HF, YFK  
**SayfaAdedi** : 91  
**TezYöneticisi** : Yrd. Doç. Dr. Meryem EVECEN

**INVESTIGATION OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF  
SOME ISOINDOLINE COMPOUNDS BY EXPERIMENTAL AND  
THEORETICAL METHODS**

**(M.Sc.Thesis)**

**Gülcan DURU**

**AMASYA  
UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**September 2017**

**ABSTRACT**

**In this study, (2-(4-ethoxyphenyl)isoindoline-1,3-dione ve 2-(3-chloro-4-(4-chlorophenoxy)phenyl)isoindoline-1,3-dione), isoindoline molecules have been synthesized, their crystal structures have been characterized by X-ray diffraction and FT-IR methods. In the theoretical studies of the molecular structures, Gaussian 09W software package was used. The theoretical calculations of the crystals were performed using the Hartree-Fock and Density Functional Theory methods. The 6-311++G(d,p) was chosen as basis set for the theoretical calculations. The energies of molecules, charges, dipole moments, electronic absorption spectrum, molecular electrostatic potentials nonlinear optical analysis and the frontier orbitals were obtained theoretically. The experimental and theoretical data are compared with correlation plots.**

**ScienceCode :  
Key Words : Isoindoline, X-ray, FT-IR, HF, DFT.  
Page Number : 91  
Adviser : Assis. Prof. Meryem EVECEN**

## TEŐEKKÖR

Tez alıŐmaları sırasında karŐılaŐtıĐım tÖm zorlukların özÖmÖnde bilgi, gÖrÖŐ ve Önerilerini esirgemeyen ve akademik alanda olduğu kadar Özel durumlarda da fikirlerini paylaŐarak bilgisi ve tecrÖbesi ile yardımını esirgemeyen değerli hocam ve danıŐmanım Yrd. Doç. Dr. Meryem EVECEN'e en içten duygularım ile teŐekkÖr eder ve saygılarımı sunarım.



## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERLİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. X-Işınları ve Elde Edilmesi.....	4
2.2. X-Işınlınının Madde ile Etkileşmesi ve Bragg Yasası.....	6
2.3. Kırmızı-altı (IR) Spektroskopisi .....	8
2.4. Harmonik Osilatör modeli.....	8
2.5. Kırmızı-Altı ışınların soğurulması ve geçiş kuralı.....	10
2.6. Moleküler titreşim türleri.....	11
2.6.1. Gerilme Titreşimi .....	12
2.6.2. Bükülme Titreşimi.....	12
2.6.2.1 Makaslama .....	12
2.6.2.2 Kıvrırma .....	13
2.6.2.3 Sallanma .....	13
2.6.2.4Dalgalanma .....	13
2.7. Moleküler Enerji Hesaplama Yöntemleri.....	13
2.7.1. Moleküler Mekanik Metotlar .....	14
2.7.2. Kuantum Mekanik Metotlar.....	14
2.7.2. 1. Yarı-Deneysel ( Semi-Emprik) Yöntemler .....	15
2.7.2. 2. <i>Ab-initio</i> Methodu .....	15
2.7.2. 3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.....	17
2.8. Gaussian 09 Programı.....	17
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	20

	<b>Sayfa</b>
3.1. Kristal Sentezi.....	20
3.2. Ölçüm Sistemleri.....	20
3.2.1. X-Işını kırınım sistemi ve yapı çözümleme yöntemi.....	20
3.2.2. IR ölçümleri.....	20
3.3. Kuramsal Hesaplamalar.....	21
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	22
4.1. EPID molekülünün Deneysel ve Kuramsal İncelenmesi.....	22
4.1.1. C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> Kristalinin elde edilişi .....	22
4.1.2. Optimize Edilmiş Geometri Optimizasyonu.....	26
4.1.3. FT-IR çalışmaları .....	30
4.1.4. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey Analizi .....	34
4.1.5. Atomik Yük Dağılımı.....	37
4.1.6. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP).....	39
4.1.7. Lineer olmayan optik (NLO).....	40
4.1.8. Termodinamik Özellikler .....	41
4.2. CCPID molekülünün Deneysel ve Kuramsal İncelenmesi.....	43
4.2.1. C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> Kristalinin elde edilişi .....	43
4.2.2. Optimize Edilmiş Geometri Optimizasyonu .....	47
4.2.3. FT-IR çalışmaları .....	49
4.2.4. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey Analizi .....	53
4.2.5. Atomik Yük Dağılımları.....	55
4.2.6. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP).....	57
4.2.7. Lineer olmayan optik (NLO).....	58
4.2.8. Termodinamik Özellikler .....	61
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	63
5.1. Sonuçlar.....	63
5.1.1.X-Işını kırınımı ve kuramsal geometri.....	63



	<b>Sayfa</b>
5.1.2. IR çalışmaları.....	65
5.1.3. Elektronik özellikler.....	66
5.2. Öneriler.....	67
6. KAYNAKLAR.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	76



## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Kırmızı-altı Işınlarnın Türleri.....	8
Çizelge 4.1 EPID kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri.....	25
Çizelge 4.2. Bileşğin hidrojen bağı geometrisine ait ayrıntıları (Å).....	25
Çizelge 4.3. EPID molekülüne ait bazı yapı parametreleri.....	26
Çizelge 4.4. Deneysel ve hesaplanan titreşim frekanslarının karşılaştırılması ( $\text{cm}^{-1}$ ).....	32
Çizelge 4.5. Bileşğin gaz fazında ve çözelti fazında atomik yükleri.....	38
Çizelge 4.6. Bileşğin farklı sıcaklıklardaki termodinamik özellikleri .....	42
Çizelge 4.7. CCPID kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri....	45
Çizelge 4.8. Hidrojen bağ geometrisi (Å).....	46
Çizelge 4.9. CCPID molekülüne ait bazı yapı parametreleri.....	47
Çizelge 4.10. Deneysel ve hesaplanmış titreşim frekanslarının karşılaştırılması ( $\text{cm}^{-1}$ ).....	52
Çizelge 4.11. CCPID molekülünün gaz fazı ve çözelti fazındaki Mulliken kısmi Yükleri.....	56
Çizelge 4.12. CCPID bileşiği için hesaplanan dipol momentleri (Debye), statik polarizite bileşenleri (a.u.) ve ilk hiperpolarize edilebilirlik bileşenleri (a.u.).....	60
Çizelge 4.13. Farklı sıcaklıklarda, B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesindeki termodinamik özellikler.....	62
Çizelge 5.1. EPID ve CCPID moleküllerinin sahip olduğu bazı yapı parametreleri (Å).....	64
Çizelge 5.2. EPID ve CCPID moleküllerinin bazı fonksiyonel gruplarının deneysel titreşim frekansları.....	65
Çizelge 5.3. EPID ve CCPID moleküllerinin karşılaştırmalı FMO değerleri.....	67

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. ‘2-(4-ethoxyphenyl)isoindoline-1,3-dione’ molekülünün kimyasal .... diyagramı.....	2
Şekil 1.2. ‘2-(3-chloro-4-(4-chlorophenoxy)phenyl)isoindoline-1,3-dione’ ..... molekülünün kimyasal diyagramı.....	2
Şekil 2.1. X-Işını tüpü.....	4
Şekil 2.2. Sürekli X-Işınları .....	5
Şekil 2.3. Karakteristik X-Işınları .....	6
Şekil 2.4 Bir X-Işını demetinin madde içerisinden geçmesi.....	6
Şekil 2.5. Bragg Yasası gösterimi .....	7
Şekil 2.6. İki atomlu molekülde titreşim hareketi .....	9
Şekil 2.7. Titreşim türleri.....	11
Şekil 2.8. Bükülme titreşimleri.....	12
Şekil 4.1. C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> molekülünün kimyasal diyagramı.....	22
Şekil 4.2. a) Bileşiğin molekül yapısı ve b) Bileşiğin teorik geometrik yapısı (B3LYP/6-311++G(d,p)).....	23
Şekil 4.3. Bileşiğin paket diyagramı.....	24
Şekil 4.4. EPID molekülünün deneysel (siyah) ve hesaplanan geometrilerinin üst üste örtüşmesi.....	29
Şekil 4.5. EPID molekülünün burulma açısını gösteren kimyasal diyagramı	29
Şekil 4.6 EPID molekülünün konformasyonel analizi .....	30
Şekil 4.7. Bileşiğin 3500-500 cm <sup>-1</sup> IR spektrumu: a) Deneysel FT-IR spektrumu, b) B3LYP/6-311G(d,p) yöntemiyle hesaplanan IR spektrumu.....	33
Şekil 4.8. EPID molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafiği. ....	34
Şekil 4.9. Gaz fazı ve etanol çözeltilisinde hesaplanan UV-Vis spektra ile deneysel spektranın karşılaştırılması. ....	36

	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.10. Bileşiğin sınır orbitalleri ve orbital enerji diyagramı.....	37
Şekil 4.11. EPID molekülünün Mulliken kısmi yükleri grafiği.....	39
Şekil 4.12. EPID molekülün moleküler elektrostatik potansiyel haritası .....	40
Şekil 4.13. Dipol moment vektörü ile birlikte verilen optimize moleküler yapı....	41
Şekil 4.14. Termodinamik özelliklerin ve sıcaklıkların korelasyon grafikleri ....	43
Şekil 4.15. $C_{20}H_{11}Cl_2NO_3$ molekülünün kimyasal diyagramı.....	44
Şekil 4.16.a) $C_{20}H_{11}Cl_2NO_3$ (CCPID) molekülünün elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-3 diyagramı ve b) CCPID bileşiğinin teorik geometrik yapısı.).....	44
Şekil 4.17 CCPID molekülünün paket diyagramı. Hidrojen bağları kesikli çizgi ile gösterilmiştir .....	46
Şekil 4.18. CCPID molekülünün deneysel (siyah) ve hesaplanan geometrilerinin üst üste örtüşmesi.....	48
Şekil 4.19. CCPID molekülünün burulma açısını gösteren kimyasal diyagramı	49
Şekil 4.20. CCPID molekülünün konformasyonel analizi.....	49
Şekil 4.21. CCPID molekülünün deneysel IR spektrumu.....	51
Şekil 4.22. Bileşiğin hesaplanmış ve deneysel frekanslar korelasyon grafikleri	53
Şekil 4.23. Gaz fazı ve etanol çözeltisinde hesaplanan UV-Vis spektra ile deneysel spektranın karşılaştırılması.....	54
Şekil 4.24. CCPID molekülünün sınır orbitalleri ve orbital enerji diyagramı.	55
Şekil 4.25. CCPID molekülünün Mulliken kısmi yükleri grafiği.....	56
Şekil 4.26. CCPID molekülünün elektrostatik potansiyel yüzeyi ile eşlenen, toplam elektron yoğunluğu.....	58
Şekil 4.27. Dipol moment vektörleri ile birlikte verilen optimize moleküler yapı.....	60
Şekil 4.28. Termodinamik özelliklerin ve sıcaklıkların korelasyon grafikleri.....	62

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$V_s$	Simetrik gerilme
$V_{as}$	Asimetrik gerilme
$\gamma$	Sallanma
$\omega$	Dalgalanma
$\beta$	Bükülme(düzlem içi)
$\tau$	Burulma (düzlem dışı)
$\alpha$	Makaslama
$\delta$	Kıvrırma
<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>CCPID</b>	2-(3-chloro-4-(4-chlorophenoxy)phenyl)isoindoline-1,3-dione
<b>EPID</b>	2-(4-ethoxyphenyl)isoindoline-1,3-dione
<b>FT-IR</b>	Infrared spektrumu
<b>MM</b>	Moleküler Mekanik
<b>KM</b>	Kuantum Mekanik
<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>HOMO</b>	Elektronlar tarafından doldurulmuş en üst orbital
<b>LUMO</b>	Elektronlar tarafından doldurulmamış en alt orbital
<b>IR</b>	Kırmızı-altı

<b>YFK</b>	Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı
<b>KOK</b>	Kare Ortalamaları Karekök
<b>STO</b>	Slater Tip Orbitaller
<b>GTO</b>	Gaussian Tip Orbitaller
<b>MEP</b>	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
<b>B3LYP</b>	LYP kolerasyon enerjili üç parametrelili Becke karma model

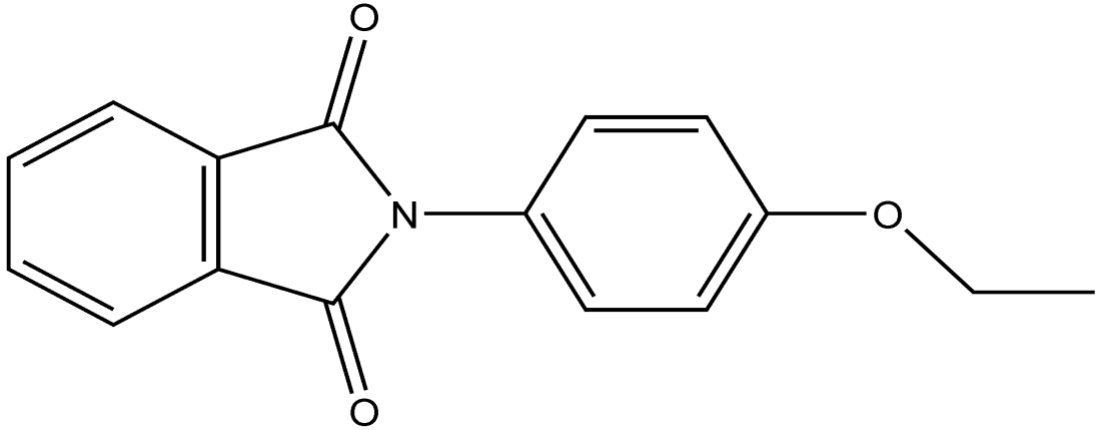


## 1. GİRİŞ

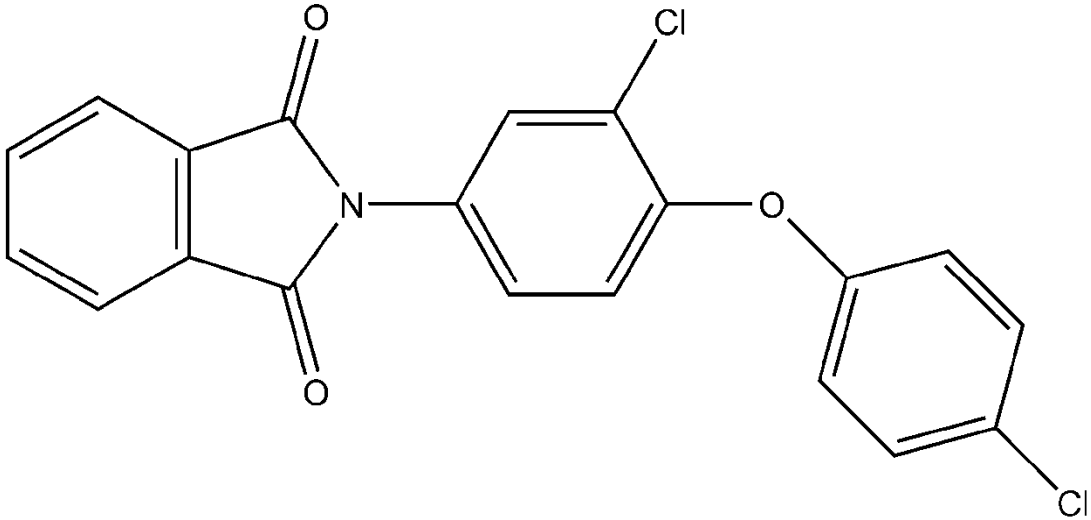
İsoindolin molekülü ve türevleri onlarca yıldır bilim insanlarının dikkatini çekmiştir. Bu moleküller doğal olarak ya da farmasötiklerin bileşiminde bulunur [1,2]. Özellikle, fitalimit olarak bilinen isoindol-1, 3-dion, önemli bir kimyasal ara maddedir. Ftalimidlerin yapısal özelliklerinden dolayı farmasötikte ve biyolojik aktivitelerde kullanımı artmaktadır [3-5]. Bilinen farmakofor olarak, antikonvülsan [6], anksiyojenik [7], antitümör [8,9], antihiperlipidemik ve anti inflamatuvar aktiviteler [10-14] gibi geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Biyolojik aktivite çeşitliliğinden dolayı da antibakteriyel [15], antimikrobiyal [16], analjezik [17], asetilkolinesteraz inhibitörleri [18] ve insan nöronal nitrik oksit inhibitörü sentezi [19, 20] gibi kullanımlara sahiptir. Ayrıca biyolojik aktifliğinden dolayı birçok bileşik ve ilaç yapısında parçacık olarak da kullanılmıştır [21-25]. Hatta, 1950'lerde, gebe kadınların mide bulantısını azaltmak için kullanılan fitalimid içeren bir ilaç maalesef binlerce düşük ve sayısız ciddi doğum kusuruna neden olmuştur [26]. Bazı fitalimitler böcek ilacı, boya maddeleri ve fotokopi kimyasallarının üretilmesi için de kullanılmaktadır [27]. Bu bileşikler aynı zamanda ağartma deterjanları, ısıya dayanıklı polimerler ve tıp alanında da antidepresanlar gibi endüstriyel önem taşıyan kullanım alanlarına sahiptir. Buna ek olarak, kimyasal sentezlerde ve plastiklerde de kullanılırlar [28]. Ayrıca tüm bunlara ilaveten fitalimit kopolimerleri aktif ilaç bağlama materyali olarak kullanılmaktadır [29, 30].

Bu çalışmada yukarıda belirtilen çok çeşitli kullanım alanlarına sahip fitalimid bileşiklerinden biyolojik aktiviteli yeni heterosiklik bileşikleri incelemek için, isoindolin türevinin yeni bir serisi elde edildi ve sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin kristal yapılarının belirlenmesinde en etkin yöntem tek kristal X-ışınları kırınımı tekniğidir. Bu teknik birim hücredeki atomların konumlarını, bağ açılarını, bağ uzunluklarını, örgüdeki atomların ısıl titreşim değişkenlerini ve elektron yoğunluğunu belirlemede kullanılır. Burada bu bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle deneysel olarak belirlenmiştir.



Şekil 1.1. '2- (4-etoksifenil) isoindolin-1,3-dion' molekülünün kimyasal diyagramı



Şekil 1.2. '2- (3-kloro-4- (4-klorofenoksi) fenil) isoindolin-1,3-dion ' molekülünün kimyasal diyagramı

Deneysel çalışmaların yanı sıra gelişen teknoloji ile birlikte bilim insanları, moleküllerle ilgili kimyasal reaksiyonları ve ilgili işlemleri anlayabilmek, bilgisayar ortamında molekül oluşturmak ve oluşturulan molekül yapısının en kararlı durumuna karşılık gelen fiziksel büyüklükleri hesaplayabilmek için sayısal çözümleme yolunu seçmişlerdir. Son zamanlarda, moleküler modelleme çalışmaları için birçok yazılım geliştirilmiştir. Bu yazılımlar kullanılarak kimyasal ve biyolojik araştırmalar yapılmaktadır. Hatta ilaç dizaynı ve birçok fonksiyonel materyaller ile ilgili çalışmalar yapılabilmektedir. Bu amaçla kullanılan en gelişmiş ve kullanışlı program Gaussian 09 programıdır [31]. Bir molekülün geometrisini oluşturan parametreler



(bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları), enerjisi, dipol momenti, atomik yükleri, IR, UV, NMR spektrumları, moleküler orbitalleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, tepkime yolları ve mekanizmaları gibi birçok özelliği bu program yoluyla hesaplanabilen niceliklerdir [32-34].

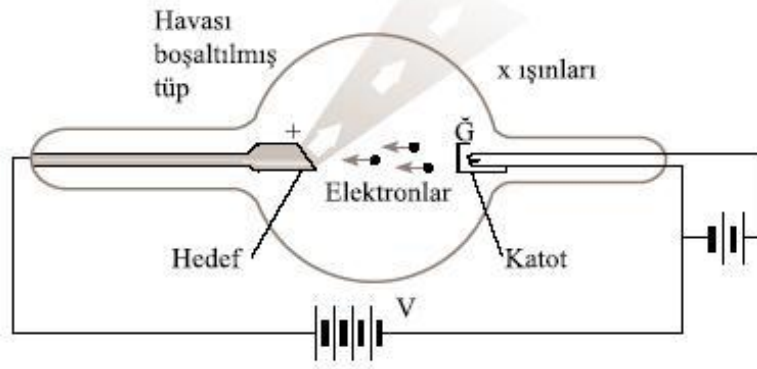
Bu tez çalışmasında da elde edilen bu bileşiklerin (Şekil 1.1. ve Şekil 1.2.) optimize edilen geometrileri, spektroskopik özellikleri, elektronik soğurma spektrumu, istatistiksel termodinamik parametreleri, moleküler elektrostatik potansiyeli (MEP) ve doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri Gaussian 09 programı kullanılarak yoğunluk fonksiyonel teori hesaplamaları araştırılmıştır.



## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. X-Işınları ve Elde Edilmesi

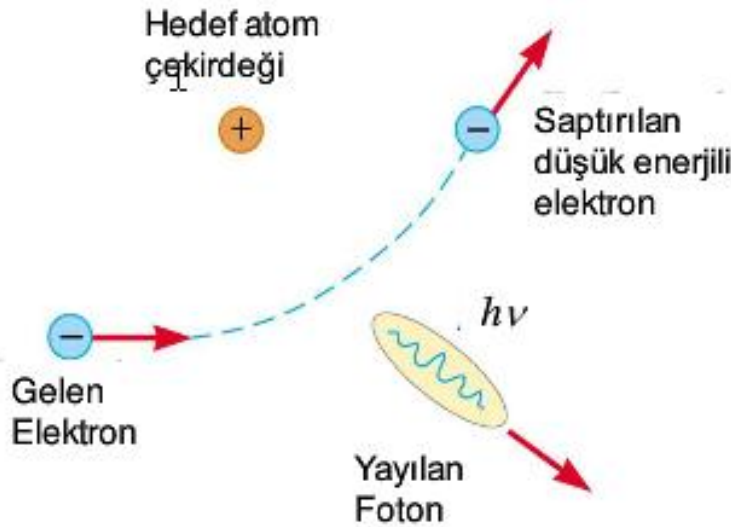
X-ışınları, Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından 1895’de keşfedilmiştir. Röntgen, hızlıolan elektronların maddenin üstüne düştüğünde, girciliğiçok olan bir radyasyonoluştüğünü gördü. Daha önce doğası bilinmeyen bu radyasyona X-ışınları dedi. Kısa zaman sonra X-ışınlarının birçok özelliği bulundu: doğru boyunca yol alır, saydam olmayan malzemedan kolaylıkla geçer, elektrik ve manyetik alanlardan etkilenmez, fotoğraf plâkalarında iz bırakırve fosfor gibi ışıldayan maddelerin ışıldamasına neden olur. Elektronlar hızıyla oluşan x-ışınlarının girci ve X-ışını demetinin şiddetinin ilişkili olmasının keşfindentten kısa zaman sonra X-ışınlarının elektromanyetik dalgalar (EM) olduğu açıkladı. Bu EM kurama göre ivmeli bir elektrik yükü tarafından EM dalgalar yayılır. Buna göre aniden durdurulan hızlı bir elektron da ivmeye sahiptir. Bu şekilde oluşturulan ışınımlara Almanca’da “frenleme” anlamına gelen “bremsstrahlung”adı verilir. Bremsstrahlungdan dolayı ağır parçacıklara göre elektronların enerji kaybı daha fazla olur. Çünkü elektronlar yolları üzerindeki çekirdeklerin yakınından geçerken daha fazla ivmelenirler. Frenleme ışınımının enerjisi elektronun enerjisi ve etkileştiği çekirdeklerin atom sayısı bağılı olarak artmaktadır. Eğer elektromanyetik ışınımların dalgaboyları 0,01 ile 10 nm civarında ise X-ışınları kategorisinde olur. Bu kategorinin sınırları elektromanyetik spektrumda keskin değildir.



Şekil 2.1. X-Işını Tüpü

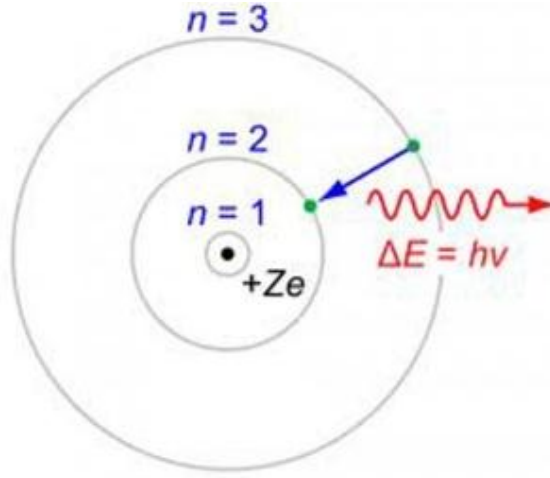
Şekil.2.1.'de bir X-ışını tüpünün şekli görülmektedir. Katot,bir tel yardımı ile içinden elektrik akımı geçirilerekısıtılır ve elektron salar. Elektron; katot ile bir metal hedef arasına uygulanan yüksek bir  $V$  voltajı sayesinde hedefe doğru hızlandırır. Hedef yüzeyinin açısından dolayı hedeften çıkan X-ışınları tüpün çerperinden dışarı çıkar. Elektronların yavaşlamadan hedefe varmalarını sağlamak için tüpün havası boşaltılmıştır. Klasik EM (elektromanyetik) kuramı elektronların ivmeli olmasından dolayı frenleme ışınımının oluşacağınısöyler, bu durum bir x-ışını tüpünde X-ışınlarının oluşma sebebidir [35]. X-ışını etkileşme şekline göre 2 türdür:

a) Sürekli X-Işınları: Elektron demeti, hedef atomun çekirdeğine yaklaştığında, çekirdeğin pozitif yükünden kaynaklanan elektrik alandan etkilenir ve ivmeli hareket yapmaya zorlanarak dışarıya fotonlar yayar. Bu fotonlar sürekli bir X-ışını spektrumuna sebep olur ve sürekli X-ışınları olarak isimlendirilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Sürekli X-Işınları

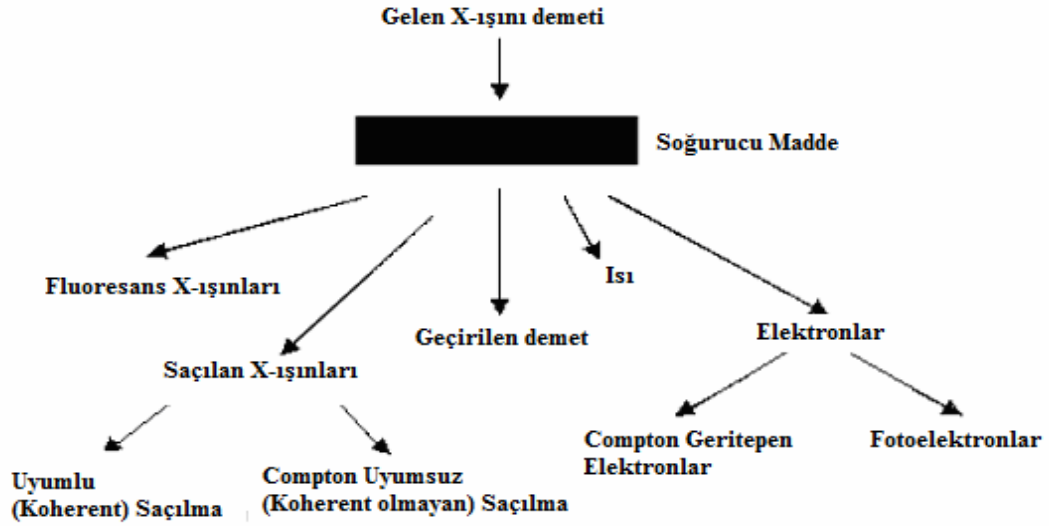
b) Karakteristik X-Işınları: Elektronlar, hedefatomüzzerine gönderilir ve hedefatomun yörüngesindeki elektronlarla etkileşir. Daha sonra elektronlar aldıkları enerjiyle üst enerjiseviyelerine çıkarlar. Kararsız olan bu enerji seviyeleri geri bozunduğunda dışarıya foton yayınlanırlar. Bu fotonlarınenerjileri, seviyeleri arasındaki farka eşittir ve karakteristik X-ışınları adını alır. Her bir elementin kendine özgü karakteristik ışımadağaboyu vardır(Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Karakteristik X-Işınları

## 2.2. X-Işınlarının Madde ile Etkileşimi ve Bragg Yasası

Madde ile X-ışını demeti etkileştiği zaman X-ışınının cinsine, enerjisine, maddenin yapısına bağlı olarak Şekil 2. 4.'deki gibi bir takım olaylar meydana gelmektedir.



Şekil 2.4. Bir X-ışını demetinin madde içerisinde geçmesi.

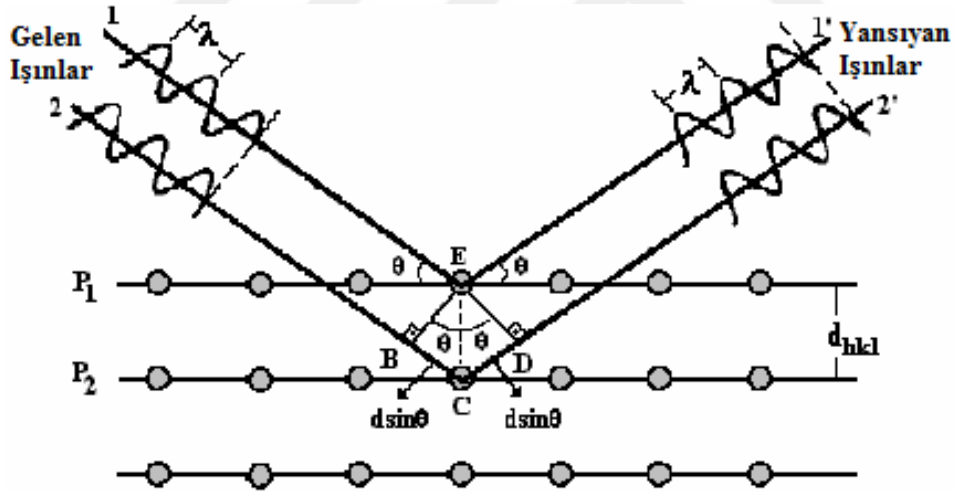
X-ışını demetinin bir kısmı madde ile etkileşirken yutulur. Bu olaya “Soğurma” denir. Bir bölümü ise yayılma yönünü değiştirerek saçılır. Buna da “Saçılma” denir. X-ışınları, maddenin herhangi bir şekli ile karşılaşıncaya kısmen geçirilir, kısmen de

soğurulur. Demetin şiddetinde bir azalma olur. Bunun nedeni ışın demetinin ortamdaki atomlar tarafından saçılması ya da soğurulmasıdır.

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (2.1)$$

bağıntısıyla şiddetteki azalma hesaplanabilir. Burada,  $\mu$  ortamın soğurma katsayısı,  $t$  madde içinde alınan yol  $I_0$  ise yüzeydeki şiddeti gösterir[36].

1913 yılında da W. L. Bragg X-ışını kırınım noktalarını matematiksel olarak ifade etmiştir. Buna göre tek monokromatik bir X-ışını demeti bir kristal yüzeyine düştüğünde o kristaldeki paralel düzlemdeki atomlar tarafından saçılırlar. Her düzlem X-ışınlarının sadece küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısı uygun değerler alındığında meydana gelir. Bu değerler ışının dalga boyuna ve kristalin örgü sabitine bağlıdır. Atomlar paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim meydana getirecek şekilde üst üste geldiklerinde ise kırınım oluşur [37].



Şekil 2.5. Bragg Yasası gösterimi

Şekil 2.5.'de gösterilen  $d$  aralıklı paralel örgü düzlemleri üzerine  $\theta$  açısıyla düşürülen dalga demeti esnek yansıma yapar. Komşu iki düzenden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı  $2d \sin \theta$  olur ve yapıcı girişim olayı için bu yol farkının dalga boyunun tam katları olması gerekir.

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (2.2)$$

Bragg yasasının gerçekleşmesi için  $\lambda \leq 2d$  olması gerekir. Bragg yasası örgünün periyodik oluşunun bir sonucudur.

### 2.3. Kırmızı-altı (IR) Spektroskopisi

Elektromanyetik ışınım, frekans veya dalgaboyuna bağlı olarak sınıflandırılır ve madde ile etkileşmesi uygun spektroskopik yöntemlerle incelenebilir. Bu spektroskopik yöntemlerden biri Kırmızı-altı (IR) spektroskopisidir. IR spektroskopisi özellikle kimyasal bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılır. Elde edilen bir maddenin yapısında bulunan gruplar hakkında bilgi edinmek, molekülün katı, sıvı ve gaz fazlarındaki yapılarını ve diğer moleküllerle etkileşimini incelemek amacıyla kullanılmaktadır. Elektromagnetik Spektrumun infrared (IR) bölgesi, dalga sayısı  $12800-10 \text{ cm}^{-1}$  veya dalga boyu  $0,77-1000 \text{ }\mu\text{m}$  aralığındaki ışını kapsar. Uygulama ve cihaz yönünden IR spektrum üç gruba bölünür(Çizelge 2.1):

Çizelge 2.1. Kırmızı-altı Işınlarnın Türleri

Bölge	Dalgaboyu Aralığı ( $\mu\text{m}$ )	Dalga Sayısı Aralığı ( $\text{cm}^{-1}$ )	Frekans Aralığı (Hz)
Yakın IR	0,78-2.5	12800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6 \times 10^{12}$
Uzak IR	50-1000	200-10	$6 \times 10^{12}$ - $3 \times 10^{11}$

Infrared spektroskopisinin en çok kullanıldığı alan organik bileşiklerin tanımlanmasıdır; bu maddelerin spektrumlarında çok sayıda maksimum ve minimumların olduğu absorpsiyon bantları bulunur ve bunlar maddelerin birbirleriyle kıyaslanmasına olanak verir. Gerçekte bir organik maddenin spektrumu onun fiziksel özelliklerinden biridir ve optik izomerler dışında, teorik olarak aynı soğurma spektrumu verebilen iki farklı madde yoktur.

### 2.4. Harmonik Osilatör modeli

Moleküllerin titreşim hareketlerinin kuantum mekaniksel davranışlarını anlayabilmek için basit harmonik osilatör (titreşim) hareketini incelemek gerekir. Moleküllerin titreşim hareketlerini kuantum mekaniksel bakış açısıyla anlayabilmek

için öncelikle harmonik titreşim hareketini klasik mekaniksel bakış açısıyla göz önünde bulundurarak kuantum mekaniksel görüşü geçmek için zemin oluşturalım. Harmonik osilatör hareketinde denge konumundan çıkarılan parçacığın denge konumuna geri çağırıcı kuvveti, denge konumu değiştirilen parçacığın yer değiştirmesi ile doğrudan orantılıdır.

$$F = -kx \quad (2.3)$$

Burada; x denge konumundan ölçülen mesafedir. 'k' ise kuvvet sabitidir. Kuvvetin (-) eksi işarete sahip olması, geri çağırıcı kuvvet olmasından kaynaklanır. Çünkü kuvvet, denge konumundan -x yönüne doğrudur. Kuvvet sıfır ise parçacık dengededir. Parçacığa etkiyen kuvvet, potansiyel enerjinin negatif gradyanı ile gösterilebilir.

$$F = -\frac{\partial V}{\partial x} = -kx \quad (2.4)$$

Harmonik osilatör modelini Kuantum mekaniğine göre incelersek; iki atomlu moleküller sanki esnek bir yayla birbirine bağlanmış gibi titreşim hareketi yaparlar (Şekil 2.6). Eğer iki atomlu molekülün basit harmonikosilatör gibi davrandığı kabul edilirse; basit harmonik harekette  $v = 0, 1, 2, 3, \dots$  titreşimenerji seviyelerini belirleyen kuantum sayısı ve h planck sabiti olmak üzere enerji,

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (2.5)$$



Şekil 2.6. İki atomlu molekülde titreşim hareketi

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.6)$$

iki atomlu molekülün indirgenmiş kütlesi olmak üzere,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.7)$$

$\nu$  (Hz) titreşim frekansıdır.

Gerçek moleküller anharmonik potansiyele sahip olduğundan enerji ifadesini yüksek mertebeden düzeltme terimlerini kullanarak düzeltmek gerekir.

## 2.5. Kırmızı-Altı ışınların soğurulması ve geçiş kuralı

IR spektroskopisi ile moleküllerin titreşim enerji geçişleri incelenir, moleküllerin titreşim frekansları saptanır. IR spektroskopisi bir soğurma spektroskopisidir. Kristal yapılar için önemli olan uzak kırmızı-altı bölgede ağır atomların titreşimleri ve çoğu kez örgü titreşimleri yer alır. Orta kırmızı-altı bölgeye ise tüm moleküllerin temel titreşim bandları düşmektedir. Bu bölgeye kırmızı-altı (IR) da denilir.

Bir molekülün bir titreşim modunun IR spektrumunda gözlemlenebilmesi için titreşim esnasında dipol moment değişiminin olması gerekir. Molekül üzerine gelen IR ışınının elektrik alan bileşeninin frekansı, moleküldeki bir titreşim hareketinin frekansına eşit olduğunda IR ışını soğurularak titreşimin genliği büyür. Böylelikle, molekülün dipol momentinin değişmesi sağlanır. Bu durumu açıklayan ifade,

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \mu \Psi_m d \neq 0 \quad (2.8)$$

ile verilir. Burada;

$\mu_{nm}$  , m'den n'ye elektriksel geçiş dipol momentini

$\Psi_n^*$  , üst titreşim enerjisine ait dalga fonksiyonu

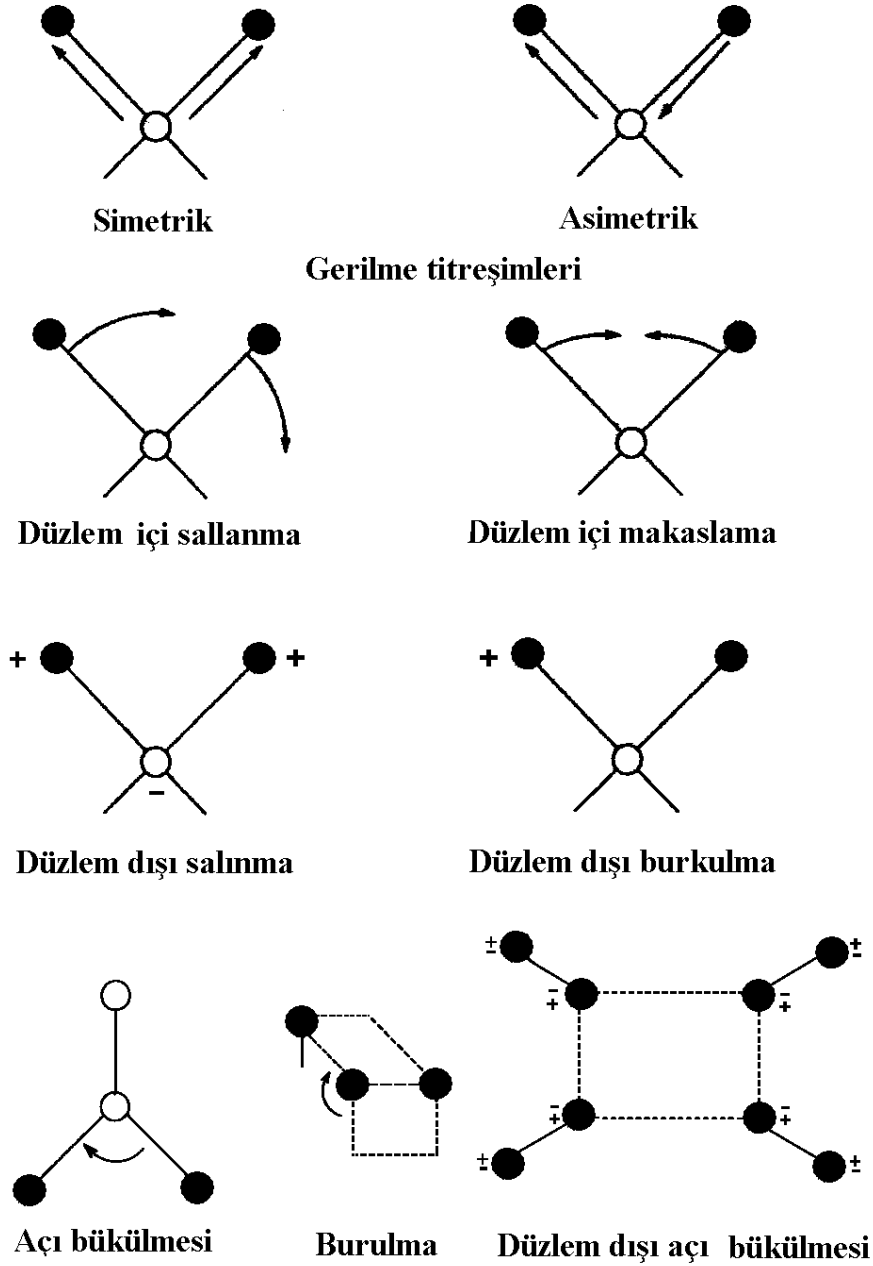
$\Psi_m$  , alt titreşim enerjisine ait dalga fonksiyonu

Geçiş olasılığı  $|\mu_{nm}|^2$  ile orantılı olduğu için;  $\mu_{nm} = 0$  ise geçiş yasaktır. Bu nedenle IR spektroskopisinde molekülün herhangi bir titreşimin gözlenebilmesi için titreşim sırasında molekülün dipol moment değişiminin sıfırdan farklı olması gerekir. Titreşim hareketi sırasında net dipol momentinde bir değişme olmayan  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$  gibi moleküller IR ışınlarını soğuramazlar. Bunlara *IR aktif olmayan moleküller* denir. IR ışınlarını soğurabilen moleküllere ise *IR aktif moleküller* denir.



## 2.6 Moleküler titreşim türleri

N atomlu bir molekül  $3N$  tane serbestlik derecesine sahip olduğundan bu molekülde  $3N-6$  tane (ötelenme ve dönmeye ait olanlar çıkarıldığında) normal titreşim vardır. Eğer molekül lineer ise  $3N-5$  tane normal titreşimi olur [38].



Şekil 2.7. Titreşim türleri

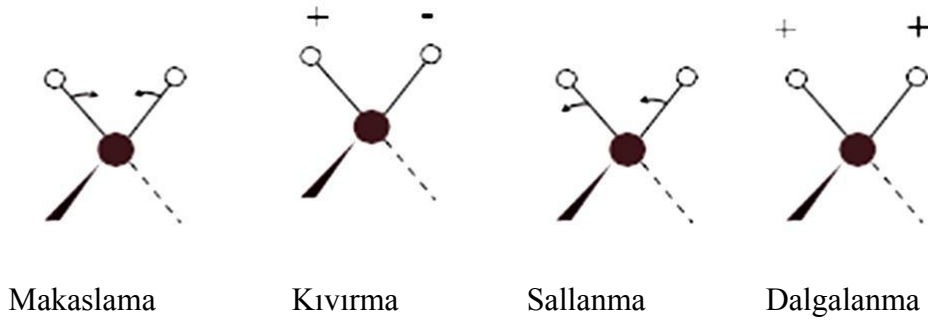
Daha önce bahsedildiği gibi  $N$  atomlu bir molekül kapalı bir halka oluşturuyorsa,  $N-1$  bağı oluşacağından  $3N-6$  titreşimden  $2N-5$  tanesi açılı bükülme titreşimi geri kalan  $N-1$  tanesi de bağ gerilme titreşimidir.  $3N-5$  titreşime sahip olan moleküllerde ise  $2N-4$  tanesi açılı bükülme geri kalan  $N-1$  tanesi de bağ gerilme titreşimidir. Çok atomlu moleküllerin titreşimi üçe ayrılır(Şekil 2.7).

### 2.6.1. Gerilme Titreşimi

İki atom arasında kimyasal bir bağ varsa titreşim hareketinden bahsedebiliriz. Bağ eksenine doğrultusundaki periyodik uzama ve kısalma hareketine gerilme titreşimi denilir. Gerilme titreşimleri  $v$  ile gösterilir [39].

### 2.6.2 Bükülme Titreşimi

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişerek deformasyona uğrama hareketidir (Şekil 2.8)[39].



Şekil 2.8. Bükülme titreşimleri

Titreşimin frekansları büyükten küçüğe doğru gerilme titreşimi, düzlem içi bükülme titreşimi, düzlem dışı bükülme titreşimi ve burulma (kıvrılma) titreşimi şeklinde sıralanır. Daha büyük moleküllerde gözlenen özel tip titreşimler bu dört temel tipten türetilir. Mesela bükülme titreşimlerinin alt sınıfları olan makaslama  $\alpha$ , kıvrılma  $\delta$ , sallanma  $\gamma$  ve dalgalanma  $\omega$  ile gösterilir [39].

#### 2.6.2.1 Makaslama

İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda aynı noktaya doğrudur.

### 2.6.2.2 Kıvrırma

Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Yer değıştire vektörü bağ doğrultusuna diktir.

### 2.6.2.3 Sallanma

Yer değıştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değıştirmesidir. Bağ uzunluğu ve açının değeri değışmez kalır.

### 2.6.2.4 Dalgalanma

Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değışim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomun bir düzleme dik hareket etmesidir [39].

Bükülme, aynı düzlem içinde bir bağ veya açının periyodik olarak değışerek deformasyona uğrama hareketidir.  $\beta$  ile gösterilir. Burulma (torsiyon), iki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek periyodik olarak değışim hareketidir.  $\tau$  ile gösterilir.

## 2.7. Moleküler Enerji Hesaplama Yöntemleri

Moleküler enerji hesaplamalarında iki ana yöntem vardır:

- 1) Moleküler Mekanik Metotlar
- 2) Kuantum Mekanik Metotlar

Farklı yöntemler kullanılmasına rağmen hesaplamalardaki basamaklar benzerdir. İlk basamak en düşük enerjili moleküler yapıya karşılık gelen geometrinin belirlendiğı optimizasyon adımıdır. Bu adımda optimizasyon işlemi atomların konumlarıyla ilgili olarak enerjinin birinci türeviyle bulunur. İkinci basamakta ise optimize yapıdan yola çıkarak hesaplanmak istenen özellikler bulunur.

### 2.7.1. Moleküler Mekanik Metotlar

Moleküler mekanik (MM) bir molekülün enerjisini ve yapısını belirlemek için kullanılan hesaplama metodudur. Bu yöntemde, atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlarlar. Molekül mekaniği (MM) hesaplamalarında elektronlar dikkate alınmazlar. Sistemdeki çekirdek etkileşimleri esas alınır. Bir molekül yaylarla birbirine bağlanmış ağırlıklardan oluşan bir sisteme benzer tarzda harmonik kuvvetlerle birbirleriyle etkileşen kütleler topluluğu olarak ele alınır. Burada kütleler, elektronların etrafında küresel olarak dağıldığı atom çekirdeklerini, yaylar ise atomlar arası kimyasal bağları temsil eder. Moleküler mekanik, genelde proteinler ya da polimerler gibi çok büyük ve simetrik olmayan kimyasal sistemleri modellemek için kullanılır. Moleküler mekanik paket programlarından bazıları AMBER, CHARM ve HYPERCHEM'dir.

### 2.7.2. Kuantum Mekanik Metotlar

Kuantum mekaniği elektronların özelliklerini tanımlamak için, Schrödinger denklemini kullanır. Hidrojenden başka moleküllerin Schrödinger denklemi tam olarak çözülememiştir. Schrödinger denkleminin çözülmesinde bazı matematiksel yaklaşımlar yapılmaktadır. Bu yaklaşımlar pertürbasyon ve varyasyon yaklaşımlarıdır [40]. Toplam enerji, Schrödinger denkleminin zamana bağlı yaklaşık çözümleridir ve genellikle relativistik koşullar içermeyen belirlenir. Elektronik ve nükleer hareketleri ayırmasını sağlar. Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak yapılır [41]. Böylece Schrödinger denkleminin basitleştirilmesi yapılır.

Schrödinger Denklemi;

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi + V(x)\psi = E\psi \quad (2.9)$$

Burada  $m$  parçacığın kütlesi,  $V$  potansiyel enerjisi  $E$  taneciğin kuantlaşmış veya izin verilmiş enerjisi ve  $\Psi$  dalga fonksiyonu (hal fonksiyonu)dur. Burada,  $m$  ve  $V$  bilinmektedir.  $E$  ve  $\Psi$  denklemin çözümünden elde edilir. Bu hal fonksiyonu kütlesi  $m$ , potansiyel enerjisi  $V$  ve toplam enerjisi  $E$  olan bir tanecik içindir. Moleküler

kuantum mekanik daha sistematik bir yolda ilerlemek için, Schrödinger denklemini kullanır ve Schrödinger denkleminden türetilen;

$$H\psi = E\psi \quad (2.10)$$

ifadesinde  $H$ , moleküler hamilton operatörü,  $\Psi$  dalga fonksiyonu ve  $E$  enerjidir.  $E$  ve  $\Psi$  denklemin çözümünden elde edilir.  $\Psi$  tek başına herhangi bir anlam ifade etmemekle beraber  $(\Psi)^2$  elektronun orbitaldeki durumunu ifade eder.  $(\Psi)^2$ ,  $H$  gibi tek elektronlu sistemlere rahatlıkla uygulanabildiği halde daha fazla elektronlu atomlara ancak bazı yaklaşımlar kullanarak uygulanabilir. Kuantum mekanik metodlar, yarı deneysel yöntemler ve *ab-initio* olarak iki gruba ayrılır.

#### 2.7.2.1. Yarı-Deneysel (Semi-Empririk) Yöntemler

Yarı deneysel yöntemler kuantum mekaniğini kullanılır. *Ab initio* yöntemlerinden daha kısa sürmektedir. Bu yöntemde Schrödinger dalga denklemindeki elektron-elektron etkileşmesine ait olan iki elektron integrali çözüm sırasında hesaplanmaz. Bu integral ifadeleri için, inceleme yapılan moleküle benzer elektronik yapıya sahip moleküllerin deneysel olarak elde edilen bilgilerinden oluşturulmuş parametreler kullanılır. Bununla birlikte kuantum fiziğini de kullanarak birçok yaklaşıklık yapılır.

#### 2.7.2.2. *Ab-initio* Methodu

*Ab-initio* metodunu, ‘temeli kuantum fiziğine dayanır, çok matematiksel, ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler dışında deneysel parametreler yoktur ve kapsamlı yaklaşımlar kullanır’ şeklinde kısaca özetleyebiliriz. *Ab-initio* terimi, temel prensiplerden türetilmiş ve parametreler kullanılmadan yapılan hesaplama uygulamaları demektir. Ancak bu tanım tamamen doğru değildir. *Ab-initio* teoride bir çok basitleştirici yaklaşım ve ön kabuller vardır. *Ab-initio* yöntemi; GAUSSIAN, GAMESS HYPERCHEM, CACHE gibi paket programların da kullanılmaktadır. Mekanik yöntemlere göre bu yöntemle yapılan hesaplamaların, kimyasal doğruluk değeri daha fazla olmasına karşın, hesaplama süresi çok uzun sürmekte ve bilgisayarlarda çok fazla alan kapladığından ancak küçük moleküller çalışılabilmektedir. Burada kullanılan molekül küçüldükçe doğruluk oranı artar. *Ab-initio* hesaplamalarında; Hartree-Fock Self Consistent Field

(HF-SCF=Öz Uyumlu Alan) ve DFT (Density Functional Theory –Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi) matematiksel yaklaşımları kullanılmaktadır. DFT yaklaşımında, elektron olasılık yoğunluğu hesaplanır. HF yaklaşımında ise molekül frekanslarının hesaplanmasında ve molekülün geometrisinin incelenmesinde yararlanır.

#### *Hartree-Fock Self Consistent Field Metodu (SCF)*

Bu teori çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra moleküle uygulanmıştır. Bu yöntemde molekül içindeki her bir elektronun kendisinin dışında kalan diğer elektronlar ve çekirdeklerin oluşturacağı ortalama bir potansiyel alan içerisinde hareket edeceği kabul edilir.

Molekülün dalga fonksiyonu baz fonksiyonlarından yararlanılarak oluşturulur. Schrödinger dalga denklemi çözülür ve enerji özdeğeri bulunur. Varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilir. En uygun enerji özdeğerleri ve frekansları hesaplanır. Schrödinger denklemi atom içindeki bir elektron için çözülür ve ortak potansiyel enerji bulunur. Bu işlem atomdaki elektronlar için tekrarlanır ve geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının bir setine sahip olunur. Bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları da ortalama potansiyel hesabı için kullanılır ve hesaplamalar tekrar tekrar yapılır. Bu döngü, minimum enerji verene kadar devam eder.

Çok elektronlu atomlar için açıklanırsa;

Tek elektronların birbiri ile etkileşmediği kabul edilip bunların hal fonksiyonlarından çok elektronlu atomların dalga fonksiyonları oluşturulur. Oluşturulan bu fonksiyonların yardımı ile her elektrona etkiyen potansiyel hesaplanır. Bulunan bu potansiyel bilinen sayılıp, her elektron için Schrödinger denklemi ve buna karşılık gelen dalga fonksiyonu bulunur. Bulunan bu dalga fonksiyonlarının yardımıyla düzeltilmiş yeni potansiyel bulunur. Bu potansiyel bilinen kabul edilip, her elektron için Schrödinger denklemi çözülür ve bunlara karşılık gelen yeni dalga fonksiyonları bulunur. Bu işlemler ard arda devam ettirilir. Durum fonksiyonları arasındaki fark giderek azalır. Durum fonksiyonları arasındaki fark ihmal edilebilecek kadar küçük olana kadar devam ettirilir. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile

ortalama potansiyel enerjisi birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulur. Döngü içinde molekülün temel seviye elektronik enerjisinin alacağı değer Hartree-Fock limit değerine ulaştığında döngü sonlandırılır. Döngünün her basamağında ortalama potansiyel alan ve dalga fonksiyonları birbirini düzenlediği için “öz uyumlu sözcüğü” de buradan gelmektedir.

Bu yöntemin en önemli dezavantajı anlık elektron-elektron etkileşmesini göz ardı etmesidir. Bu sebeple Hartree-Fock SCF teorisi anlık elektron-elektron etkileşmelerinin çok önemli olduğu durumlarda yetersiz kalmaktadır. Bu eksiklik çeşitli *Ab-Initio* metotlarda “Elektron Korelasyon Etkisi” biçiminde, anlık elektron-elektron etkileşmelerinin SCF hesaplarına dahil edilmesi ile çözülmeye çalışılmıştır.

### 2.7.2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

DFT yöntemi (Density Functional Theory –Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi) sonuçları deneysel sonuçlara göre, HF sonuçlarından daha yakın çıkmaktadır. Bu yüzden HF metoduna göre DFT metodu daha çok kullanılmaktadır. DFT metotlarının dayandığı temel fikir, bir elektron sisteminin enerjisinin ve dalga fonksiyonunun elektron olasılık yoğunluğu terimleri içinde yazılabileceği kabulüdür. DFT yöntemleri elektron-korelasyon etkileşimi, hesaplama işlemine değiş-tokuş ve korelasyon potansiyel enerji terimleri biçiminde dahil ederler. Yani DFT yöntemleri, bir korelasyon fonksiyonu ve bir değiş-tokuş fonksiyonlarının birleşmesiyle oluşmaktadır. Değiş-tokuş ve korelasyon potansiyel enerji terimini tanımlama biçimleriyle ilişkili olarak DFT metotları çeşitlenir. DFT metotları çeşitleri, BLYP, B3LYP, B3PW91, SVWN5’dir.

## 2.8. Gaussian 09 Programı

Gaussian 09 paket programı bir molekül ile ilgili olan moleküler geometri, kuvvet alanları, titreşimsel spektrumları, IR ve Raman şiddetleri gibi değerleri hesaplamaya yarayan bir paket programıdır. Programda, *Ab-initio* metotlar, deneysel ve yarı deneysel metotlar vardır. Bu metotlar kullanılarak hesaplamalar yapılmaktadır. Gaussian 09 programı ile Gaussian View programını da kullanırız. Bu program bize incelenen molekülü 3 boyutlu olarak görmemizi sağlar. Gaussian View Programı,

Gaussian programında çalışılmış molekül için hesaplanmış olan sonuçları görselleştirir. Bu değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesini ve giriş dataları oluşturarak hesaplamaların başlatılmasına imkan verir. Ayrıca hesaplama sonucu elde edilen dalga sayıları ve kiplerin görselleşmesinde de yararlarıdır. Program kullanılırken öncelikle bir teori düzeyi belirlemek gerekmektedir. Gaussian 09 programında pek çok teori düzeyi bulunmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanları;

HF (Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi), B3LYP (Becke tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi), MP2 (2. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi), MP4 (4.derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi), QCISD(T) (2.derece Konfigürasyon Etkileşmesi)'dir.

#### Baz Setleri

1951 yılında Roothan Hartree Fock orbitallerinin, bilinen bazı fonksiyon setlerinin lineer kombinasyonları şeklinde yazılabileceğini ortaya koydu. Bunun üzerine, şu ana kadar iki önemli temel set geliştirilmiştir.

1) Slater tipi orbital (STO)

2) Gaussian tipi orbital (GTO)

GTO ile integraller daha hızlı hesaplanabildiği için, bu tip fonksiyonlar günümüzde daha popüler olarak kullanılmaktadır. Bunlarla ilgili, 4 seviye temel set geliştirilmiştir ve aşağıda kısaca belirtilmiştir.

a) Minimal Baz Setleri; STO ve GTO fonksiyonlarının karışımı ile elde edilmiştir. (STO-nG) : STO-3G, STO-4G gibi. Burada n kullanılan GTO sayısını gösteren bir tamsayıdır. STO-3G'de, STO ifadesi, slater tipi orbital fonksiyonunu temsil eder. 3G olarak belirtilen terim ise, üç tane Gaussian fonksiyonunun kullanıldığını temsil eder.

b) Bölünmüş değerlik baz setleri (*Split-Valence Basis Set*); iç kabuk ve değerlik elektronları için farklı GTO'ların lineer birleşimini kullanır. En yaygın olanı 6-31G'dir. Burada 6, iç kabuk elektronlarının 6 tane GTO'nun lineer birleşiminden oluştuğunu, 3 ve 1 ise değerlik elektronlarının 3GTO ve 1GTO'nun lineer



birleşimden meydana geldiğini ifade eder. Split valans temel setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirir ama şeklini değiştirmez.

c) *Kutuplanmış baz setleri(Polarization Basis Set)*; atomların sahip olduğu elektronlar diğer elektronlardan etkilenecek kutuplanmalara neden olabilir. Bu baz setleri, kutuplanma etkilerini hesaba katarak daha doğru sonuçlar elde etmeye olanak sağlar. Bu baz setleri, bölünmüş değerlik baz setlerine açıl momentum kuantum sayısı çok büyük olan GTO fonksiyonlarını ekler. Temel sete p, d f gibi harfler eklenirse polarize fonksiyonları içerir olur. Genel gösterimi, 6-31-G(d) ve 6-31-G(d,p) veya 6-31G\*\* şeklindedir [42].

d) *Yaygın baz setleri*; eşlenmemiş elektrona sahip sistemlerde ve elektronu çekirdekten uzak olan sistemleri tanımlamada oldukça başarılıdır. Yaygın olarak kullanılanları 6-31+G ve 6-31++G'dir. Burada, baz setinde bir adet (+) var ise bütün ağır atomlara, iki adet (++) var ise hafif atomlar olan Hidrojen ve Helyuma da bu fonksiyonun eklendiği anlaşılır. Özellikle anyonlar ve hidrojen bağları gibi özelliklerin incelendiği dipol moment ve polarizabilitenin hesaplandığı durumlarda önemlidir [42].

### 3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

#### 3.1. Kristal Sentezi

Bu çalışmada incelenen 2-(4-ethoxyphenyl)isoindoline-1,3-dione (EPID) ile 2-(3-chloro-4-(4-chlorophenoxy)phenyl)isoindoline-1,3-dione (CCPID)isoindolin kristalleri Prof. Dr. Ayşen ALAMAN AĞAR tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü laboratuvarında sentezlenmiştir.

#### 3.2. Ölçüm Sistemleri

##### 3.2.1. X-Işını kırınım sistemi ve yapı çözümü yöntemi

Bu çalışmada incelenen kristallerin X-ışını kırınım verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fizik Bölümü X-ışınları laboratuvarında bulunan STOE IPDS-II difraktometresi ile  $MoK_{\alpha}$  ışını kullanılarak toplanmıştır. Kristallerin yapı çözümü *SHELLXS-97*[43] programıyla direk yöntemler kullanılarak elde edildi. Çözüm aşamasında hidrojen dışındaki atomların konumlarını tayin etmek için tam matris en küçük kareler yöntemini kullanan *SHELLXS-97* [43] program ile arıtım işlemi eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda hidrojen dışındaki eksik atomların olmadığı görülmüş ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım bundan sonraki aşamasında hidrojen atomları belirlenmiştir. Hidrojen atomlarının konumları birim hücredeki elektron yoğunluğunun Fark-Fourier haritasından veya bindirme yöntemine göre geometrik olarak elde edildi. Yapı çözümü ve arıtım işlemi bittikten sonra moleküler çizimler için *ORTEP-3* [44] programı, hesaplamalar için ise *PLATON* [45] ve *WinGX* [46] programları kullanılmıştır.

##### 3.2.2. IR ölçümleri

Kristallerin IR ölçümleri Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan Bruker Vertex 80V FT-IR spektrometresi ile alınmıştır. Sentezlenen katı formdaki kristaller KBr ile disk haline getirilerek  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında IR spektrumları kaydedildi.

### 3.3. Kuramsal Hesaplamalar

Çalışmanın kuramsal hesaplamaları *Gaussian 09W* paket programı kullanılarak elde edilmiştir [31]. *Gaussian 09W* programı, moleküler sistemlerin yapı ve özelliklerini kuramsal hesap yoluyla elde edebilen geniş kapsamlı bir moleküler modelleme programıdır.

Bu çalışmada *Gaussian 09W* paket programında yapılacak hesaplamalar için giriş dosyalarını hazırlamak ve hesaplamalardan elde edilen sonuçları görselleştirmek için *GaussView 5.0* [47] grafik ara yüz program kullanılmıştır.

Bu çalışmada incelenen moleküllerin kuramsal hesaplamaları, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan YFK hesaplamalarında Becke'nin üç-parametreliliği değiş-tokuş fonksiyoneli ve Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyonelinin birleşimi olan ve yaygın olarak kullanılan B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmıştır. Hesaplamalarda 6-311++G(d,p) baz seti kullanılmıştır. Kuramsal hesaplamalarda başlangıç geometrisi olarak X-ışını kırınım verilerinden elde edilen atomik koordinatlar kullanılmıştır. Moleküllere ait geometri optimizasyonları, IR spektrumları, Mulliken yükleri ve dipole momentler HF ve YFK yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. Moleküler elektrostatik potansiyel haritaları ve sınır orbitalleri YFK yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Kuramsal yöntemler kullanılarak hesaplanan titreşim frekansları çoğu kez bir skala değeri ile çarpılır ve böylelikle kuramsal değerin deneysel değere daha fazla yaklaştırılması sağlanır. Bu tez çalışmasında hesaplanan titreşim frekansları için kullanılan skala değerleri HF yöntemi için 0,89 ve YFK/B3LYP yöntemi için 0,96 olarak alınmıştır [48].

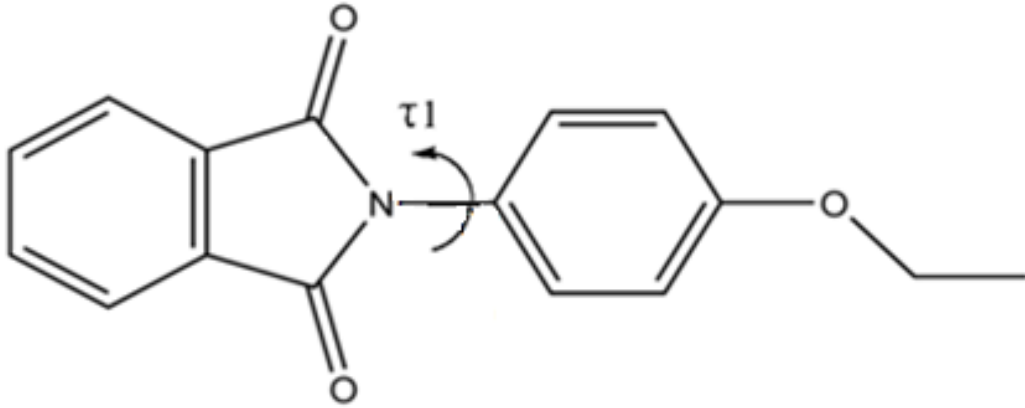
#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Bu bölümünde 2-(4-etoksifenil) isoindolin-1,3-dion (EPID) molekülü ile 2-(3-kloro-4-(4-klorofenoksi) fenil) isoindolin-1,3-dion (CCPID) molekülünün deneysel ve teorik incelemesi ve sonuçlar analiz edildi.

##### 4.1. EPID molekülünün Deneysel ve Kuramsal İncelenmesi

###### 4.1. 1. C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> Kristalinin elde edilişi

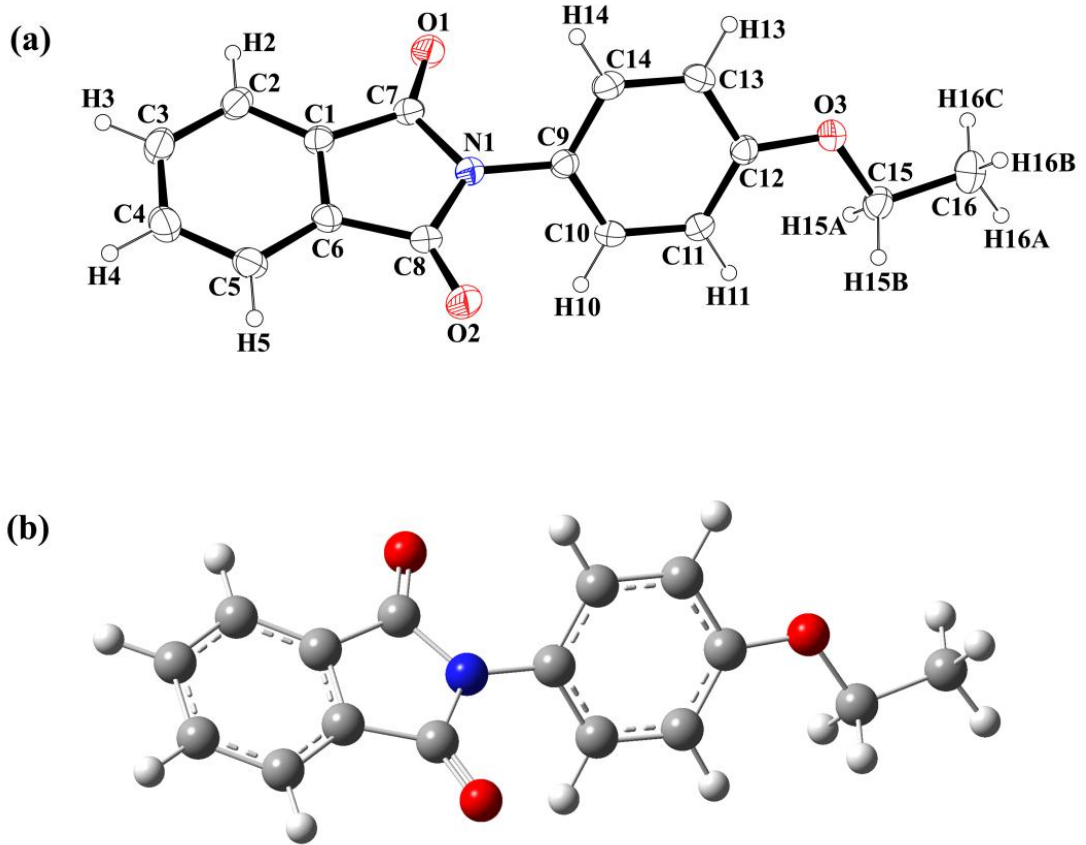
0,163 g (1 mmol) 2- hidroksiisoindolin-1,3-dione 20 ml dioksanda çözülerek üzerine 20 ml dioksanda çözülmüş 0,143 g (1 mmol) 4- etoksianilin ilave edildi ve geri soğutucu altında 5 (beş) saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğumaya bırakıldı ve çöken kısım alındı. X-ışınları için uygun tek kristaller dioxane çözeltisinin yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi. (Verim = %62, Erime Noktası (EN) = 398 K). (II) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 4.1.'de verilmiştir.



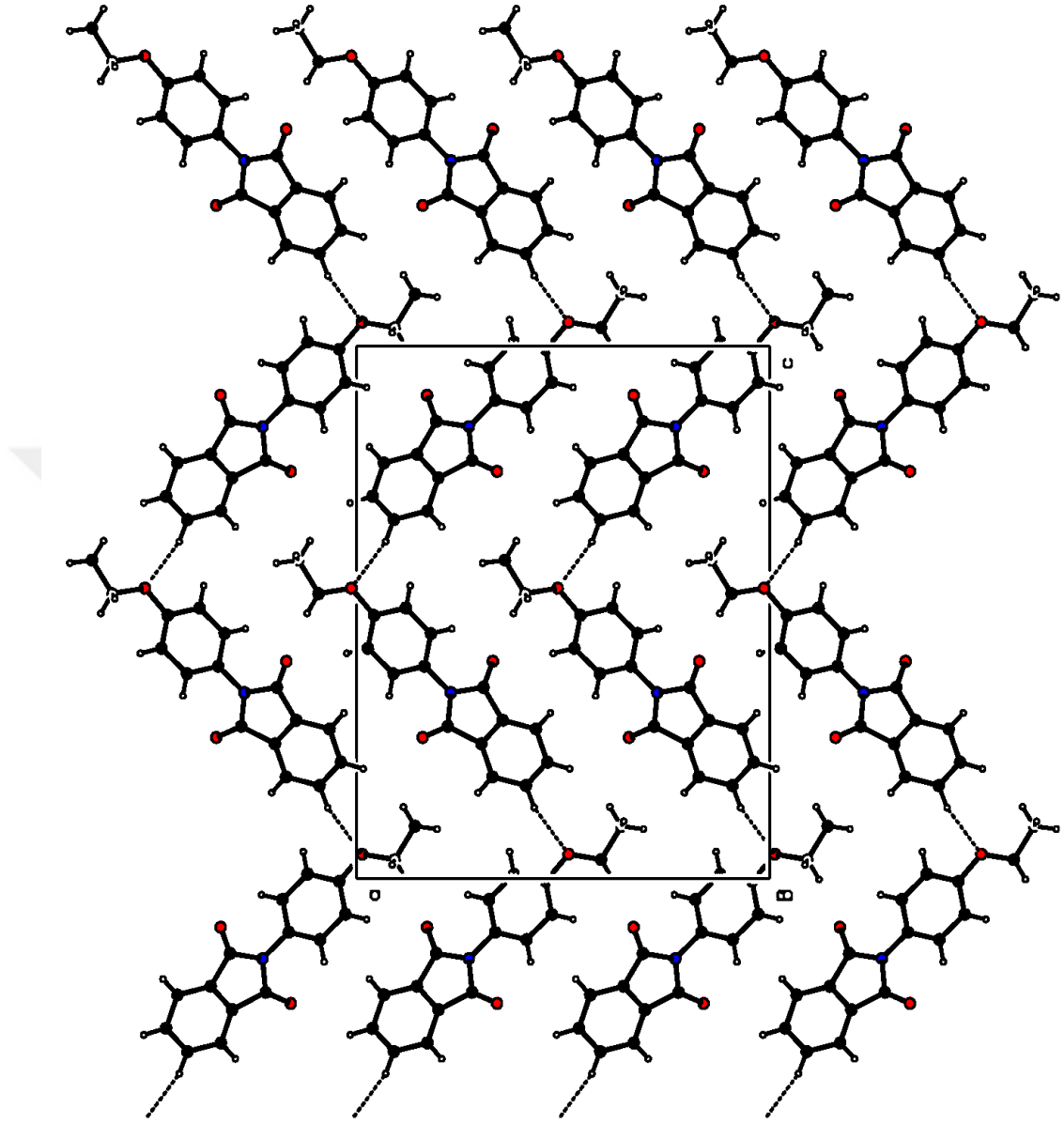
Şekil 4.1. C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> molekülünün kimyasal diyagramı

Şekil 4.1'de 2-(4-etoksifenil) isoindolin-1,3-dion (EPID) bileşiğinin moleküler yapısı verilmektedir. Bu bileşik birim hücrede 4 molekülü bulunan ortorombik uzay grubu *Pna21* olarak kristallenir ve molekül asimetrik birimdedir. Halka sistemleri düzlemsel ancak bütün molekül düzlemsel değildir. *SHELLXS-97* yapı çözümüleme programı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Yapı çözümüleme programı ile hidrojen atomları dışındaki tüm atomların konumları belirlenmiştir. İsoindoline ve

fenil halkalar arasındaki burulma açısı  $55,69(7)^\circ$  dir. 4-etoksifenil grubunun etoksi kısmı fenil halkası ile birlikte oldukça düzlemseldir ve burulma açıları  $C15-O3-C12-C13 = -177,42(15)^\circ$  ve  $C12-O3-C15-C16 = -179,93(15)^\circ$  dir. Bazı seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları Çizelge 4.1.'de verilmiştir. İsoindolin-1,3-dion, C7-N1 ve C8-N1 bağ uzunlukları sırasıyla  $1,4021(19) \text{ \AA}$  ve  $1,4054(19) \text{ \AA}$  dir. İsoindolin-1,3-dion molekülünün C7=O1 ve C8=O2 bağ uzunlukları sırasıyla  $1,2074(19) \text{ \AA}$  ve  $1,2029(19) \text{ \AA}$  dir. Bu molekülün, bağ uzunlukları ve açıları normal sınırlar içindedir ve benzer yapılar ile karşılaştırılabilir [49,50].



Şekil 4.2. a)  $C_{16}H_{13}NO_3$  (EPID) molekülünün elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-3 diyagramı ve b) EPID bileşiğinin teorik geometrik yapısı (B3LYP/6-311++G(d,p))



Şekil. 4.3. Bileşiğin paket diyagramı.

Molekülün birim hücre içinde meydana gelen bağlanma şekillerini ifade eden paketlenme çizimi Şekil 4.3.'de verilmiştir. Kristal yapıda, hidrojen bağı ile birbirine bağlı C-H $\cdots$ O molekülleri gösterilmiştir, yani C4-H4 $\cdots$ O3 (simetri kodu:  $-x+3/2, y+1/2, z-1/2$ ) bu şekilde ifade edilir. Aynı zamanda, C7-O1 $\cdots$ Cg1 ve C8-O2 $\cdots$ Cg1 şeklindeki gösterilir (Çizelge 4.2).Cg1'in ağırlık merkezi N1 / C7 / C1 / C6 / C8 halkasıdır. Hidrojen bağı parametreleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. EPID kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

Moleküler Formül	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>
Formül Ağırlığı	267,27
Sıcaklık	293 K
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	Pna21
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	16,2356 (7); 3,9671 (2); 20,1212 (9)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ (°)	90; 90; 90
<i>V</i> , (Å <sup>3</sup> )	1295,97 (10)
Yoğunluk <i>D<sub>x</sub></i> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,370
Soğurma Katsayısı ( $\mu$ ), (mm <sup>-1</sup> )	0,10
Örnek boyutu (mm)	0,15×0,18×0,20
Ölçülen Yansımalar	13227
Bağımsız Yansımalar	2512
Gözlenen Yansımalar [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	2331
$\theta_{\text{maks}}$ ; $\theta_{\text{min}}$ (°)	26,0 ; 4,1
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ , <i>wR</i> , <i>S</i>	0,029; 0,071; 1,11
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,024
Parametre Sayısı	182

Çizelge 4.2. Bileşiğin hidrojen bağı geometrisine ait ayrıntıları (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C4-H4...O3 <sup>i</sup>	0,93	2,56	3,445 (2)	159
C7-O1...Cg1 <sup>ii</sup>	1,2074 (19)	3,5330(14)	3,5630(17)	81,61(9)
C8-O2...Cg1 <sup>iii</sup>	1,2029 (19)	3,6019(16)	3,5927(17)	79,95(10)

Simetri kodları: (i) -x+3/2, y+1/2, z-1/2; (ii) x, 1+y, z; (iii) x, -1+y, z.

#### 4.1.2. Optimize Edilmiş Geometri Optimizasyonu

Bileşiğin elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-3 diyagramı Şekil 4.2.(a).’da ve bileşiğin teorik geometrik yapısı Şekil 4.2.(b).’de verilmiştir. EPID molekülünün kuramsal çalışmalarında başlangıç geometrisi olarak X-ışınlarından elde edilen kesirsel koordinatlar kullanılmıştır. Molekülün en kararlı durumuna karşılık gelen geometrisinin elde edilebilmesi için geometri optimizasyonu YFK/B3LYP yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. Bu hesaplamalarda baz seti olarak 6-311++G(d,p) fonksiyonu kullanılmıştır. Bileşiğin optimize edilmiş parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları ) deneysel sonuçlarla karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.3.’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. EPID molekülüne ait bazı yapı parametreleri

Parametreler	Deneysel	Hesaplanan
<i>Bağ uzunlukları (Å)</i>		
O3-C12	1,3666 (18)	1,362
O3-C15	1,4318 (19)	1,431
O1-C7	1,2074 (19)	1,207
N1-C7	1,4021 (19)	1,416
N1-C8	1,4054 (19)	1,416
N1-C9	1,4351 (19)	1,429
C9-C14	1,378 (2)	1,399
C9-C10	1,381 (2)	1,391
O2-C8	1,2029 (19)	1,207
C7-C1	1,482 (2)	1,491
C12-C11	1,380 (2)	1,398
C12-C13	1,394 (2)	1,401
C11-C10	1,385 (2)	1,395
C1-C2	1384 (2)	1,392
C1-C6	1,378 (2)	1,386
C14-C13	1,380 (2)	1,385
C15-C16	1,504 (3)	1,517
C5-C6	1,388 (2)	1,399

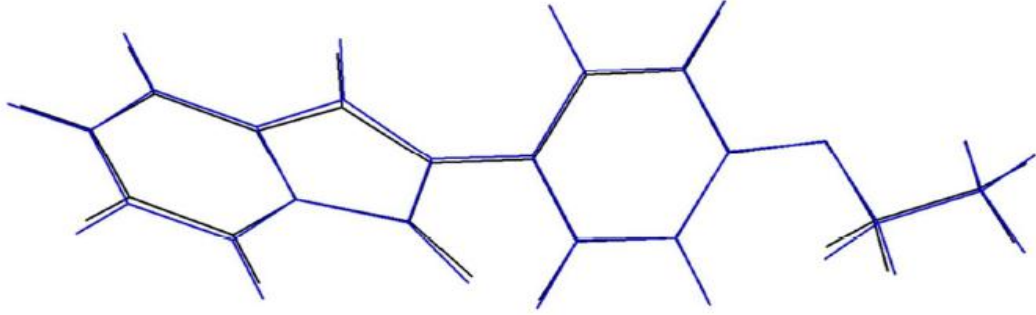


C5-C4	1,382 (2)	1,386
C8-C6	1,488 (2)	1,491
C4-C3	1,376 (3)	1,399
C3-C2	1,390 (3)	1,399
Max.Fark <sup>a</sup>		0,0228
<i>Bağ açıları (°)</i>		
C12-O3-C15	117,75 (12)	119,120
C7-N1-C8	123,75 (12)	124,228
C7-N1-C9	124,79 (12)	124,317
C8-N1-C9	111,43 (12)	111,454
C14-C9-C10	119,65 (13)	119,600
C14-C9-N1	120,10 (13)	120,127
C10-C9-N1	120,24 (13)	120,273
O1-C7-N1	125,45 (14)	125,837
O1-C7-C1	128,47 (14)	128,416
N1-C7-C1	106,07 (12)	105,746
O3-C12-C11	125,21 (14)	124,659
O3-C12-C13	115,10 (13)	115,854
C11-C12-C13	119,69 (14)	119,486
C12-C11-C10	119,77 (14)	119,840
C2-C1-C6	108,41 (13)	108,525
C2-C1-C7	130,35 (15)	129,912
C6-C1-C7	121,24 (15)	121,562
C9-C14-C13	119,72 (14)	120,137
O3-C15-C16	107,51 (15)	107,682
C6-C5-C4	117,22 (16)	117,378
C9-C10-C11	120,26 (14)	120,520
O2-C8-N1	125,13 (15)	125,869
O2-C8-C6	105,74 (12)	105,738
N1-C8-C6	129,13 (15)	128,393
C14-C13-C12	120,30 (14)	120,411

C3-C4-C5	121,65 (16)	121,061
C5-C6-C1	121,34 (15)	121,560
C5-C6-C8	130,32 (15)	129,904
C1-C6-C8	108,31 (13)	108,535
C4-C3-C2	120,83 (16)	121,062
C1-C2-C3	117,72 (16)	117,376
Max. Fark <sup>a</sup>		1,3704
Burulma açıları (°)		
C7-N1-C9-C14	55,9 (2)	49,462
C8-N1-C9-C14	-121,94 (16)	-130,281
C7-N1-C9-C10	-124,53 (16)	-130,741
C8-N1-C9-C10	57,7 (2)	49,516
C8-N1-C7-O1	-178,25 (16)	-179,934
C9-N1-C7-O1	3,7 (3)	0,295
C15-O3-C12-C11	2,4 (2)	-0,107
C15-O3-C12-C13	-177,42 (15)	179,871
C12-O3-C15-C16	-179,93 (15)	179,622
C7-N1-C8-O2	-179,10 (16)	179,820
C9-N1-C8-O2	-1,1 (2)	-0,409

<sup>a</sup> X-ışını kırınımı ve teorik metodlar kullanılarak hesaplanan bağ uzunluğu ve açıları arasındaki maksimum farklar.

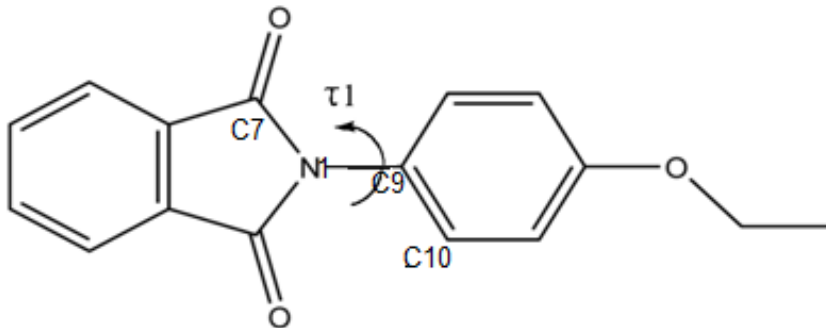
Çizelge 4.3.'de görüldüğü gibi, optimize edilmiş bağ uzunluklarının büyük çoğunluğu deneysel değerlerden biraz daha uzun ve bağ açıları deneysel olanlardan biraz farklıdır. Molekül için hesaplanan deneysel bağ uzunluklarını karşılaştırdığımızda büyük fark C4-C3 bağında meydana gelmiş ve fark değeri 0,0228 Å olarak bulunmuştur. Bağ açıları için, büyük farklılıklar C12-O3-C15 bağ açılarında ortaya çıkmıştır (fark değeri 1,3704°). Bu farklılıkları nedeni, kuramsal olarak elde edilen sonuçlar gaz fazında iken deneysel sonuçların katı fazında oluşudur. Katı fazında bulunan moleküller birbirlerine hidrojen bağı ile bağlı olduğundan, etkileşmeler moleküler parametrelerin değerlerini etkilemektedir [51].



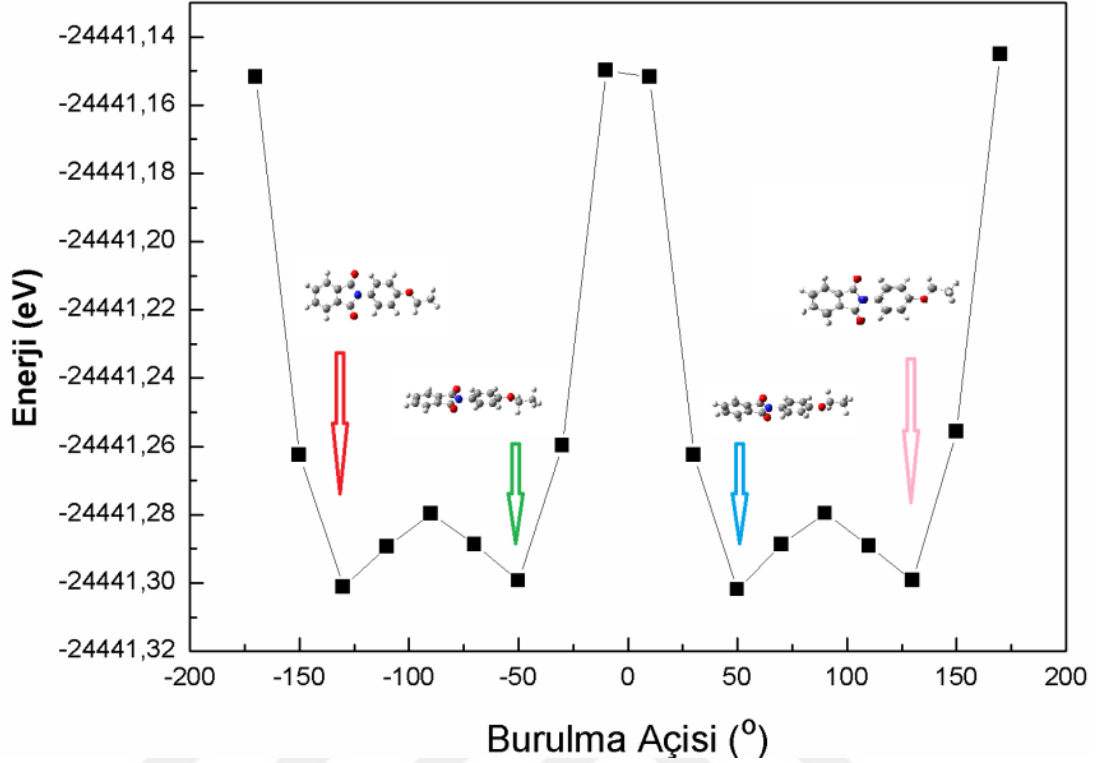
Şekil 4.4. EPID molekülünün deneysel (siyah) ve hesaplanan geometrilerinin üst üste örtüşmesi

Kuramsal hesaplamaların deneysel sonuç ile karşılaştırmasında kuramsal geometri ile deneysel geometriler üst üste örtüştürülür. X-ışını geometrisi ile hesaplanan geometrilerin örtüşmeleri Şekil 4.4'de verilmiştir. En dikkat çekici farklılıklar isoindolinin ve C9-C14 fenil halkalarının yönelimlerinde var. Bu halkaların yönü X-ışını için burulma açıları C7-N1-C9-C14 [55,9 (2)°], C7-N1-C9-C10 [-124,53 (16)°] ve C8-N1-C9-C10 [57,7 (2)°] ile tanımlanmaktadır. Bu burulma açıları B3LYP için sırasıyla, 49,462 ° -130,741 ° 49,516 ° şeklinde hesaplanmıştır.

EPID molekülünün konformasyonel analizi ile en kararlı yapısını elde etmek için; molekülde  $\tau_1$  (C7-N1-C9-C10) [-133,01°], ile tanımlanmıştır (Şekil 4.5). Bu burulma açısı etrafında seçilen 10 ° 'lik adımlarla -180° ila + 180° arasında değişen seçilmiş bir torsiyon açısına göre hesaplanmıştır. Molekülün optimize yapısı (~ -133°) ile birlikte -50°, 50° ve 130° en kararlı yapı olarak elde edilmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.5. EPID molekülünün burulma açısını gösteren kimyasal diyagramı



Şekil 4.6. EPID molekülünün konformasyonel analizi

#### 4.1.3. FT-IR çalışmaları

Titreşim analizinde temel amaç moleküler yapının taban durumu geometrisine bağlı olarak molekülün titreşim modlarını bulmaktır. Gauss-View görüntüleme programı kullanılarak, titreşim bandlarının değerlendirilmesi yapılmıştır. EPID molekülüne ait olan deneysel FT-IR spektrumu ile teorik elde edilen spektrum Şekil 4.7.'de verilmiştir. Deneysel spektrumda gözlenen titreşim band sayısı teorik olarak hesaplanan sayıdan azdır. Bunun nedeni teorik olarak hesaplanan spektrumda izole molekül gaz fazında, deneyselde ise katı fazdadır. Deneysel ve hesaplanan bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 4.4.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. IR spektrumları, C-H, C=O, C-O, C=C, C-C, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> ve C-N gerilme titreşimlerinin bazı karakteristik bantlarını içermektedir (Şekil 4.7). Aromatik yapıda C-H gerilme titreşimleri 2900-3150 cm<sup>-1</sup> bölgesindedir. Bu karakteristik bölge C-H gerilme titreşimleri için belirleyicidir. Bileşiğin aromatik C-H gerilme titreşimlerinin FT-IR spektrumunda 3062 ve 3095 cm<sup>-1</sup> de deneysel olarak tespit edilmiştir. Bu bantlar B3LYP için 3063 ve 3072 cm<sup>-1</sup> 'de hesaplanmıştır. C-H düzlem içi ve C-H düzlem dışı titreşimleri sırasıyla 1000-1500 cm<sup>-1</sup> ve 600-1000 cm<sup>-1</sup> frekans aralığında

görünür [52]. C-H düzlemde bükülme titreşimleri deneysel olarak 1094-1517  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralıkta gözlenmişken B3LYP için 1090-1482  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Bileşiğe ilişkin C-H düzlem-dışı bükme titreşimi IR spektrumunda 715, 791, 818 ve 883  $\text{cm}^{-1}$  bandında gözlenmiştir.  $\text{CH}_3$  simetrik ve asimetrik gerilmesi sırasıyla 2932 ve 2983  $\text{cm}^{-1}$  bantlarına karşılık gelmektedir. Bu bantlar B3LYP için sırasıyla 2916 ve 2988  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.  $\text{CH}_2$  simetrik gerilme modu 2870  $\text{cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir.

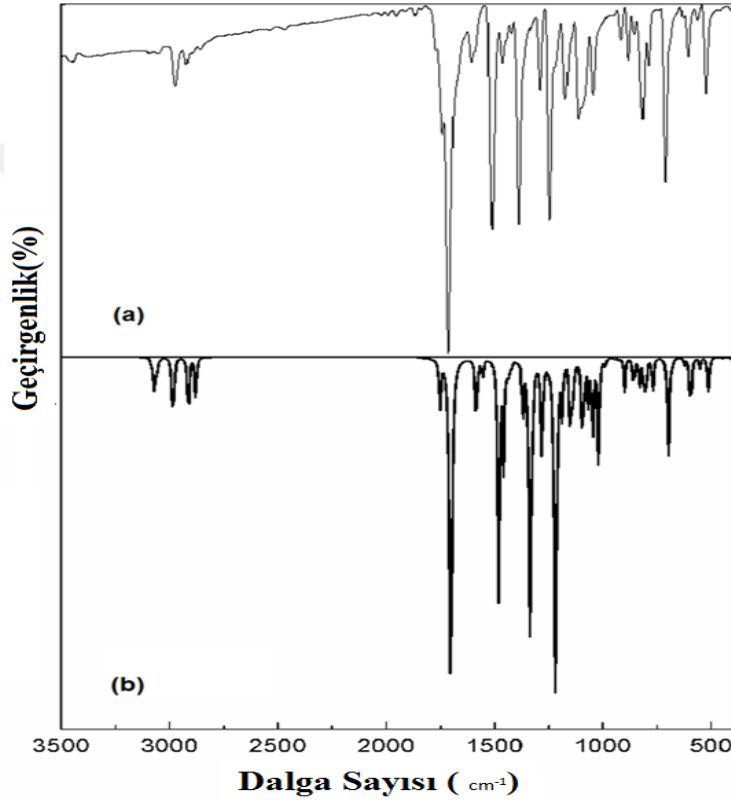
C=O gerilmesi, bağlı olduğu halkanın boyutuna ve hidrojen bağına bağlıdır [27]. 2-Kloro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion molekülünün [27], C=O gerilme modları deneysel olarak 1726 ve 1787  $\text{cm}^{-1}$  ve B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesi için ise 748 ve 1790  $\text{cm}^{-1}$  değerinde gözlenmiştir. 2-(3-kloro-4-(4-klorofenoksi)fenil)isoindolin-1,3-dion molekülünde aynı titreşimleri 1718 ve 1777  $\text{cm}^{-1}$  olarak tahmin etmiştik[49]. Bu çalışmada, C=O gerilme titreşimine karşılık gelen ve deneysel olarak 1715 ve 1745  $\text{cm}^{-1}$  gözlenen bantlar, B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesi için 1702 ve 1753  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. C-O gerilme frekansı çok güçlü şekilde deneysel olarak 1046 ve 1249  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenirken B3LYP yöntemi için 1020 ve 1220  $\text{cm}^{-1}$  hesap edilmiştir. 2-(3-kloro-4-(4-klorofenoksi)fenil)isoindolin-1,3-dion molekülünde aromatik C=C ve C-C gerilme titreşimleri 1224-1598  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenmiştir [49]. Bu çalışmada, C=C ve C-C gerilme titreşimleri 1224-1609  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralıklarda gözlenmiştir. Bu bölgede birkaç grup karışabileceğinden C-N titreşimlerinin tanımlamak oldukça zordur. Silverstein ve Webster [53].C-N gerilmesini aromatik aminler için 1382-1266  $\text{cm}^{-1}$  olarak saptamışlardır. 2-(3-kloro-4-(4-klorofenoksi)fenil)isoindolin-1,3-dion molekülü içinde 1224 ve 1390  $\text{cm}^{-1}$  olarak aynı titreşimleri bulduk [49]. Bu çalışmada FT-IR spektrumunda 1224 ve 1392  $\text{cm}^{-1}$  olarak gözlenen bantlar C-N gerilme titreşimleri olarak belirlenmiştir. Diğer hesaplanan titreşim frekansları Çizelge 4.4 'te görülebilir.

Çizelge 4.4. Deneysel ve hesaplanan titreşim frekanslarının karşılaştırılması ( $\text{cm}^{-1}$ )

İşaretlemeler <sup>a</sup>	Deneysel IR(KBr)	Hesaplanan
$\nu$ (C-H) s R1	3095	3072
$\nu$ (C-H) as R3	3062	3063
$\nu$ (C-H <sub>3</sub> ) as	2983	2988
$\nu$ (C-H <sub>3</sub> ) s	2932	2916
$\nu$ (C-H <sub>2</sub> ) s	2870	2878
$\nu$ (C=O) s	1745	1753
$\nu$ (C=O) as	1715	1702
$\nu$ (C=C) R1, R3	1609	1587
$\nu$ (C=C) R1	1585	1579
$\nu$ (C=C) R3	-	1554
$\gamma$ (C-H) R3	1517	1482
$\gamma$ (C-H) R3 + $\alpha$ (C-H <sub>2</sub> ) + $\alpha$ (C-H <sub>3</sub> )	1471	1459
$\gamma$ (C-H) R1	1430	1435
$\nu$ (C-N) R2 + $\nu$ (C-C) R1	1392	1334
$\nu$ (C-O)	1249	1220
$\nu$ (C-N) + $\nu$ (C-C) R2	1224	1189
$\gamma$ (C-H) R3	1179	1149
$\gamma$ (C-H) R3 + $\omega$ (C-H <sub>3</sub> )	1114	1098
$\gamma$ (C-H) R3 + $\omega$ (C-H <sub>3</sub> )	1094	1090
$\nu$ (C-O)	1046	1020
$\omega$ (C-H <sub>3</sub> )	916	899
$\beta$ (CCC) R1 + $\beta$ (NCO) R2 + $\omega$ (C-H) R3	883	857
$\theta$ (ring) R1, R3	854	831
$\omega$ (C-H) R3 + $\delta$ (C-H <sub>2</sub> ) + $\delta$ (C-H <sub>3</sub> )	818	810
$\omega$ (C-H) R1 + $\tau$ (OCNC)	791	769
$\omega$ (C-H) R1 + $\tau$ (OCNC)	715	699
$\beta$ (CCC)R3	632	623
$\beta$ (CCC) R3 + $\beta$ (CNC)R2	612	595
$\beta$ (CCC) R1, R3 + $\beta$ (COC)	567	553

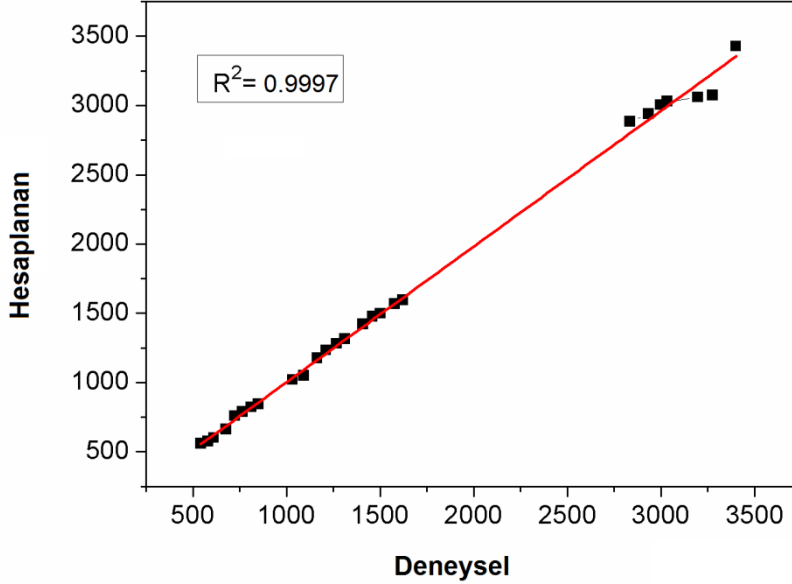
$\tau$ (CCCH) R3	528	511
$\tau$ (CCCH) R1	463	446
$\tau$ (CCCN) R1, R2	409	405

<sup>a</sup>  $\nu$ , gerilme;  $\alpha$ , makaslama;  $\gamma$ , sallanma;  $\omega$ , dalgalanma;  $\delta$ , kıvrıma;  $\beta$ , bükülme (düzlem içi);  $\tau$ , burulma (düzlem dışı); s, simetrik; as, asimetric.  
İşaretlemler: R1, C1-C6 halka; R2, C1/C6/C7/N1/C8 halka; R3, C9-C14 halka.



Şekil 4.7. Bileşiğin 3500-500  $\text{cm}^{-1}$  IR spektrumu:a) Deneysel FT-IR spektrumu, b) B3LYP/6-311G(d,p) yöntemiyle hesaplanan IR spektrumu

Deneysel ve kuramsal sonuçları karşılaştırmak için korelasyon grafikleri oluşturulmuş ve Şekil 4.8’de verilmiştir. Korelasyon grafiği hesaplamalarında çizgisel korelasyon uyum değeri ( $R^2$ ), 1 değerine ne kadar yaklaşırsa grafikte karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbirleriyle uyum içerisinde olduğu söylenir [54]. Bu korelasyon grafiği incelendiğinde, hesaplanan korelasyon uyum değeri 0,99971 olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak, hesaplanan titreşimler deneysel sonuçlarla uyumaktadır.



Şekil 4.8. EPID molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafiği.

#### 4.1.4. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey Analizi

Bileşiğin elektronik emme spektrumu 200-500 nm aralığında çözücü etanol kullanılarak kaydedildi ve örnek spektrumlar Şekil 4.9.'de verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi, elektronik emme spektrumları 212,3 nm'de bir bant göstermektedir. Daha önceki çalışmamızda 2-(3-kloro-4-(4-klorofenoksi)fenil) isoindolin-1,3-dion molekülünün maksimum dalgaboyu [49] neredeyse başlıktaki bileşiğin 207,3 nm değeri ile örtüşmektedir. Bu değer, ilgili isoindolin bileşiklerinde bulunan değerlere benzerdir [20]. Bileşiğin elektronik tayfı etanol çözücü ve gaz fazında TD- DFT yöntemi ile hesaplanmıştır. Çözücü etkisi IEF - PCM yöntemi kullanılarak hesaplandı. TD- DFT hesaplamaları için, teorik emme bandı osilatör gücü 0,426 olmak üzere 211,72 nm'de tahmin edilmiştir, kolayca 212,3 nm'de deneysel emme uygun görülebilir. Gaz fazında hesaplamalara ek olarak, bileşiğin TD- DFT hesaplamaları etanol bir çözücü içinde, TD- DFT yöntemi gaz fazlı hesaplamalar ile karşılaştırarak osilatör gücü 0,423 olmak üzere 215,18 nm'de bulundu.



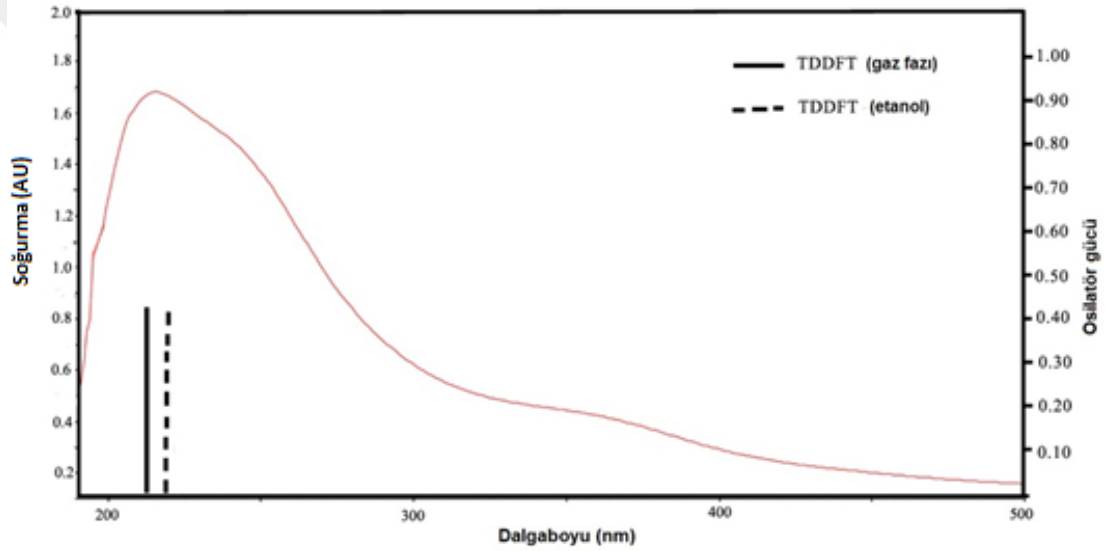
Bir molekülde, elektronlar moleküler orbitallere taban enerji düzeyinden başlayarak yerleştiğinde, elektronlar tarafından işgal edilmiş en yüksek enerjili moleküler orbitale HOMO ve işgal edilmemiş (boş) en düşük enerjili moleküler orbitale LUMO denir. HOMO ve LUMO orbitallerine sınır orbitalleri denir.

Bu bileşiğin sınır orbitallerine göre enerji seviyelerini araştırırsak; HOMO-2 ve LUMO+1 orbitalleri arasında olan elektronik transferlere karşılık gelen değerleri bulabiliriz. Sınır molekül orbitalleri çoğunlukla p-atom orbitallerinden oluşmaktadır; bu nedenle, yukarıda belirtilen elektronik geçiş ağırlıklı  $\pi \rightarrow \pi^*$  bantların katkısı elde edilir.

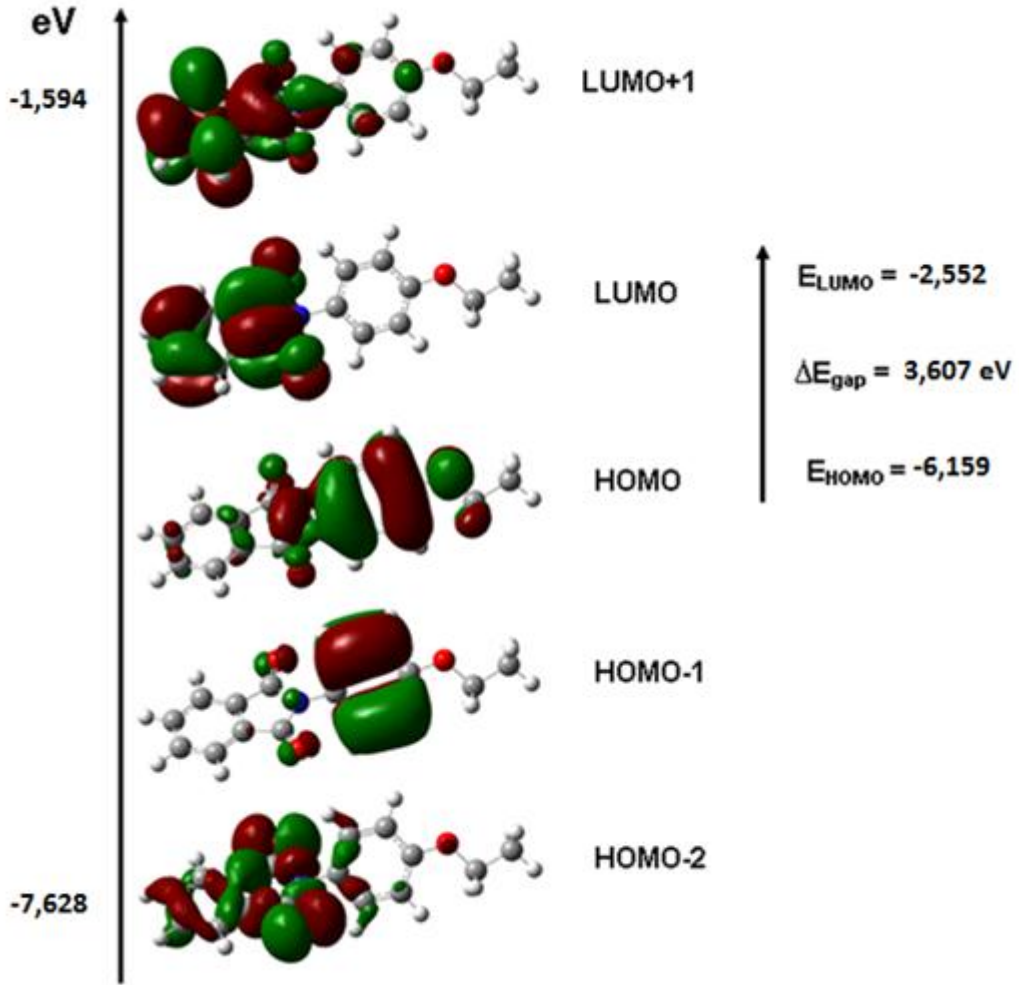
Ayrıca sınır orbitalleri, reaktivlik, kimyasal sertlik ve yumuşaklık, kimyasal reaksiyonların anlaşılması, uyarılmış durumların yorumlanması gibi olaylarda büyük önem taşırlar [55]. HOMO – LUMO enerji değerleri kullanılarak iyanizasyon potansiyeli, elektron ilgisi, elektronegatiflik, kimyasal sertlik ve yumuşaklık kavramlarını tanımlamak mümkündür. Bunlar;

- a) İyonizasyon potansiyeli ( $I = -E_{HOMO}$ ): Gaz fazında bulunan bir molekülden bir elektronu koparmak için gerekli minimum enerjiye iyonizasyon potansiyeli denir.
- b) Elektron ilgisi ( $A = -E_{LUMO}$ ): Gaz fazında bulunan bir moleküle dışarıdan bir elektron yüklendiği zaman molekülün enerjisinde meydana gelen artış miktarına elektron ilgisi denir.
- c) Elektronegatiflik ( $\chi = \frac{I+A}{2}$ ) : Bir molekül üzerinde bulunan atomun elektronları çekme gücünü ifade eder.
- d) Kimyasal sertlik ( $\eta = \frac{I-A}{2}$ ) : Molekül içerisinde gerçekleşen yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsü olarak ifade edilir. Kimyasal sertlik değeri yüksek olan bir molekülün, molekül içerisinde gerçekleşen yük transferi azdır ya da hiç gerçekleşmemektedir. Bir başka ifadeyle kimyasal sertlik göz önüne alındığında, küçük HOMO-LUMO ( $\Delta E_{H-L}$ ) molekülünün daha reaktif ve daha az kararlı olduğu anlamına gelir.
- e) Kimyasal yumuşaklık ( $S = \frac{1}{2\eta}$ )

şeklinde ifade edilir [55-58]. EPID molekülü için hesaplanan  $E_{LUMO}$ ,  $E_{HOMO}$ ,  $\Delta E_{H-L}$ ,  $\eta$  ve  $S$  değerleri sırasıyla -2,552 eV, -6,159 eV, 3,607 eV, 1,804 eV and  $0,277 \text{ eV}^{-1}$ 'dir.  $\eta$  değeri literatürdeki benzer 2-(3-kloro-4-(4-klorofenoksi) fenil) isoindolin-1,3-dion molekülü ile karşılaştırıldığında daha küçük olduğu görülmüştür(  $\eta = 1,839 \text{ eV}$ )[49]. Bu bileşiğin 2-(3-kloro-4-(4-klorofenoksi) fenil) isoindolin-1,3-dion molekülünden daha az kararlı ve daha reaktif olduğu sonucuna varılmıştır. Molekülün FMO analizi sonucu elde edilen Orbital diyagramında da görüldüğü gibi yüklerin delokalizasyonu LUMO için isoindolin üzerinde meydana gelirken HOMO için fenil (C9-C14) halkası üzerinde oluşmaktadır (Şekil 4.10.).



Şekil 4.9. Gaz fazı ve etanol çözeltilisinde hesaplanan UV-Vis spektra ile deneysel spektranın karşılaştırılması.



Şekil 4.10. Bileşiğin sınır orbitalleri ve orbital enerji diyagramı

#### 4.1.5. Atomik Yük Dağılımı

Mulliken yük analizi, bir molekülde her bir atom üzerindeki yük dağılımlarını belirlemede kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Bu yöntemde bir atomun elektron sayısı, o atoma yerleşmiş atomik orbitallerin katkılarının toplamıyla elde edilir. Mulliken yük analizinde orbitallerden gelen katkılar iki atom arasında eşit olarak paylaşılır [59]. EPID molekülüne ait Mulliken yük dağılımları YFK/B3LYP yöntemi ile 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak elde edilmiş ve Çizelge 4.5.'de verilmiştir.

Çizelge 4.5.'de verilen yük dağılımları incelendiğinde negatif yüklerin, kükürt, flor ve nitro gurubu oksijen ve azot atomları üzerinde olduğu görülmektedir. En fazla negatif yük C1 atomu üzerinde görülmüştür. Bunun nedeni nitro grubunun elektronegatif özelliğinden kaynaklanır. Mulliken yük dağılımını ifade eden bir grafik Şekil 4.11.'da verilmiştir.

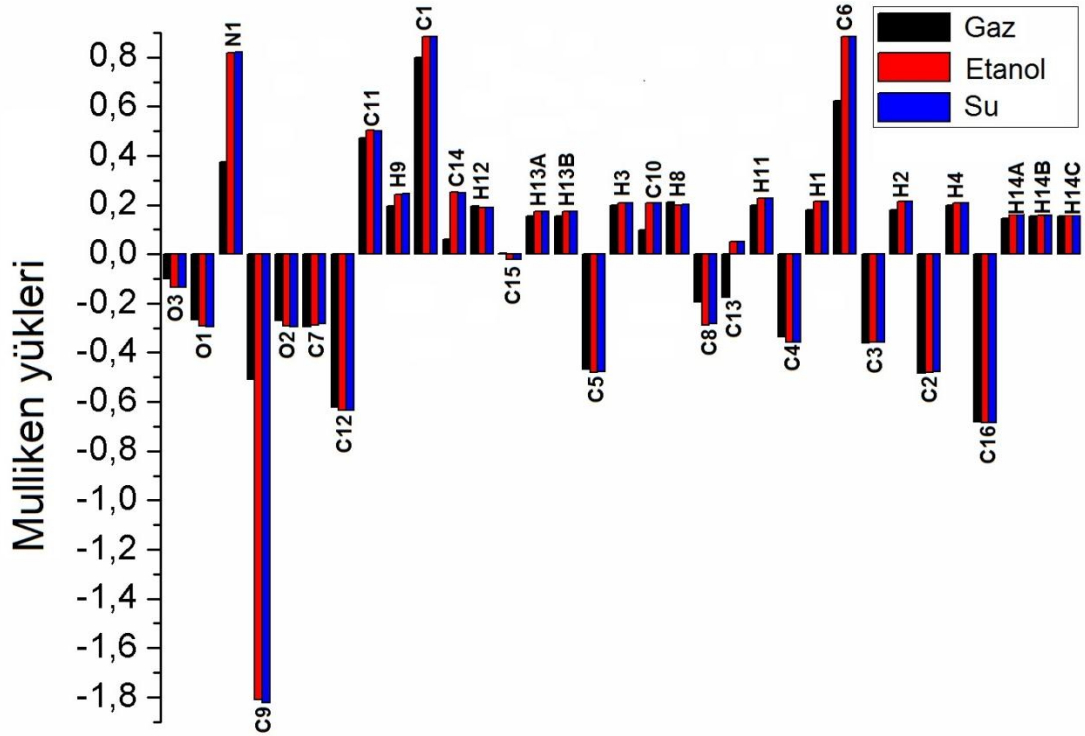
Ayrıca bileşiğin atomik yük dağılımlarına çözücü etkisini araştırmak için, B3LYP/6-311++G(d,p) modeline ve IEF - PCM yöntemine dayalı, iki çözücü (Etanol ve su) seçilmiş ve hesaplanan değerler Çizelge 4.5.'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Bileşiğin gaz fazında ve çözelti fazında atomik yükleri

Atom	Gaz fazı ( $\epsilon=1$ )	Etanol ( $\epsilon=24,55$ )	Su ( $\epsilon=78,36$ )	Atom	Gaz fazı ( $\epsilon=1$ )	Etanol ( $\epsilon=24,55$ )	Su ( $\epsilon=78,36$ )
N1	0,376031	0,817441	0,821883	C14	0,061128	0,250742	0,250002
O1	-0,267007	-0,292229	-0,296224	C15	0,004291	-0,022196	-0,022051
O2	-0,268226	-0,292186	-0,296210	C16	-0,682375	-0,683681	-0,683294
O3	-0,099461	-0,133890	-0,135964	H2	0,198799	0,207593	0,207915
C1	0,799667	0,885224	0,884862	H3	0,179567	0,213075	0,214552
C2	-0,484144	-0,479168	-0,478062	H4	0,180082	0,213075	0,214550
C3	-0,360652	-0,357093	-0,359246	H5	0,197954	0,207594	0,207918
C4	-0,335230	-0,357150	-0,359272	H10	0,210927	0,198388	0,200618
C5	-0,466266	-0,479223	-0,478075	H11	0,196973	0,242857	0,245163
C6	0,622483	0,884900	0,884798	H13	0,198077	0,226084	0,227186
C7	-0,293932	-0,288868	-0,283083	H14	0,196815	0,188406	0,190366
C8	-0,193295	-0,288846	-0,283163	H15A	0,153288	0,172616	0,173496
C9	-0,507803	-1,808933	-1,821709	H15B	0,153725	0,172626	0,173506
C10	0,096593	0,208279	0,206717	H16A	0,146093	0,160866	0,161703
C11	0,470811	0,502376	0,501046	H16B	0,155621	0,157528	0,157478
C12	-0,621897	-0,635336	-0,634408	H16C	0,155826	0,157518	0,157479
C13	-0,174464	0,051607	0,049522				

Bileşiğin yük dağılımına göre, isoindolinin negatif kısmı C=O bağları ve hidrojen atomu ile bağlı karbon atomlarıdır. Buna karşılık isoindolin halkasının N1 atomu ile birlikte C1 ve C6 atomları pozitif yüklüdür. O1 ve O2 atomları ise gaz fazında büyük negatif değere sahiptir. Bu durum, C7=O1 ve C8=O2 çift bağ karakterinin sonucu

olarak açıklanabilir. Diğer yandan, çözelti etkisi incelenirse, atomun yük değerleri çözücünün polarite artışı ile artmış ve O1, O2, O3 ve N1 atomlarının atomik yük değerleri gaz fazında daha büyüktür olmuştur. Mulliken yük dağılımını ifade eden bir grafik Şekil 4.11.'de verilmiştir.



Şekil 4.11. EPID molekülünün Mulliken kısmi yükleri grafiği.

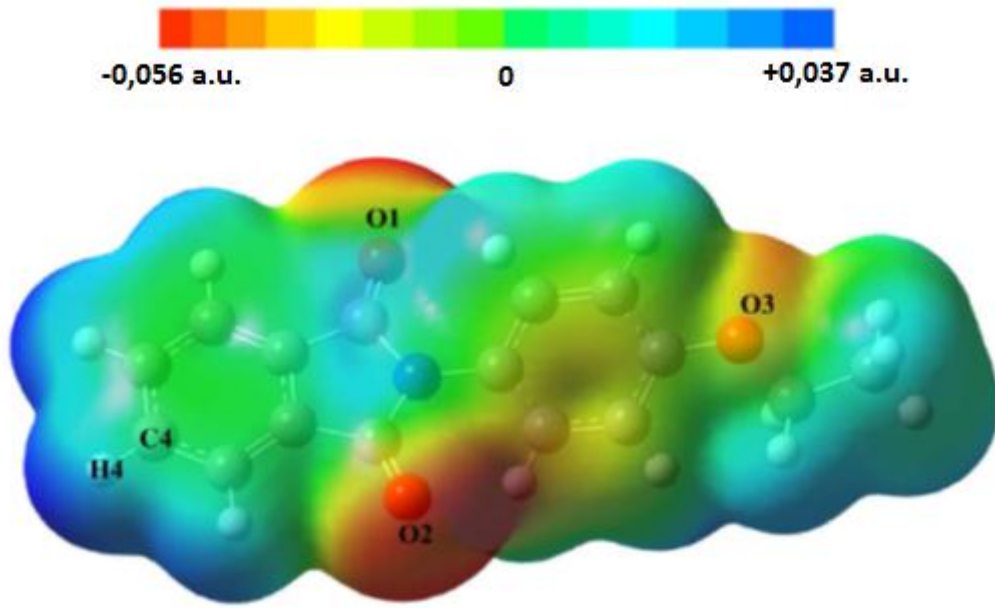
#### 4.1.6. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP)

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP),  $V(\vec{r})$ , molekül üzerindeki yük dağılımlarını tanımlar. Bir molekülün MEP'i çekirdek ve elektronların katkılarını içerecek şekilde;

$$\sum_{I=1}^K \frac{Z_I}{|\vec{r}-\vec{R}_I|} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (4.1)$$

ile ifade edilir [60]. MEP haritası, molekül üzerindeki hidrojen bağlarını tahmin etmenin yanında, bir molekülün reaksiyona hangi atom üzerinden girebileceğini ve

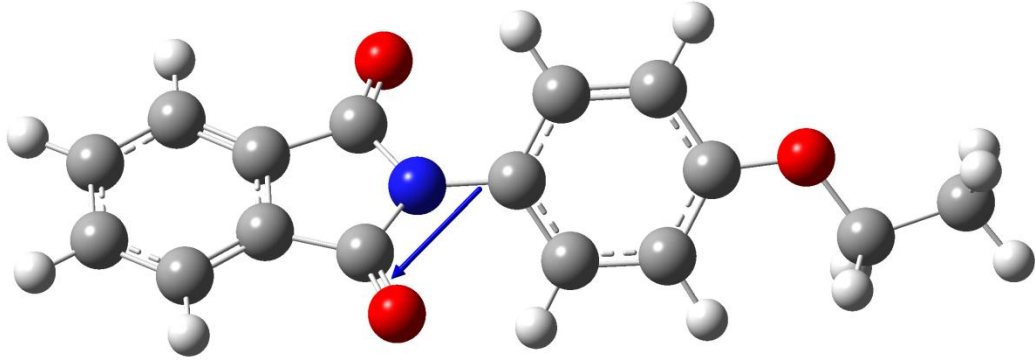
moleküller arası etkileşim mekanizmasının nasıl olacağını açıklamada önemlidir [59,60]. Şekil 4.12. üzerinde kırmızı bölgeler elektron yoğunluğunun fazla olduğu (kısmi negatif) bölgeleri gösterirken mavi bölgeler elektron yoğunluğunun az olduğu (kısmi pozitif) bölgeleri ifade eder.  $V(r)$  negatif değerleri O1 atomu için -0,056 a.b. O2 atomu için 0,053 a.b. ve O3 atomu için 0,036 a.b. olarak bulunmuştur. Böylece, molekülün O1, O2 ve O3 pozisyonlarını tercih etmesi en negatif bölgeleri tahmin etmemizi sağlamaktadır. Diğer yandan maksimum pozitif bölge olarak C4-H4 bağı (+0,037 a.b.) üzeri olarak görülmektedir. Bu bölge ise nükleofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgedir. Bu noktalar metalik bağların ve moleküller arası etkileşmelerin olabileceği yerlerle ilgili bilgi vermektedir.



Şekil 4.12. EPID molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel haritası

#### 4.1.7. Lineer olmayan optik (NLO)

NLO malzemelerinin telekomünikasyon uygulamaları, optik bağlantıları vesiyal işleme gibi geniş bir yelpazesi vardır. Ve doğrusal olmayan optik özellikler, doğrusal olmayan moleküler kutuplaşma ile ilişkilidir [61].



Şekil. 4.13. Dipol moment vektörü ile birlikte verilen optimize moleküler yapı.

Kutuplanabilirlik ( $\alpha$ ) ve ilk hiperpolarizebilite ( $\beta$ ) hesaplamaları Gaussian çıkış dosyasından detaylı bir şekilde daha önceden açıklanmıştır [62], ve DFT, organik NLO malzemelerini araştırmak için etkili bir yöntem olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [63]. Burada bileşiğin kutuplanabilirlik ( $\alpha$ ) ve ilk hiperpolarizebilite ( $\beta$ ) değerleri B3LYP/6-311++G(d,p) düzeyinde Gaussian 09 paket programı kullanılarak hesaplanmıştır. Bileşik için  $\alpha$  ve  $\beta$  değerleri  $31,458 \text{ \AA}^3$  ve  $12,266 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$  olarak hesaplanmıştır ki bu değer üreden daha büyüktür (ürenin B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile  $\alpha$  ve  $\beta$   $5,042 \text{ \AA}^3$  ve  $0,78 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ ). Teorik olarak, bileşiğin toplam dipol moment ve birinci dereceden hiperpolarizebilite değeri ürenin 6,24 ve 15,72 katı büyüklüğüne sahiptir (Şekil 4.13).

#### 4.1.8. Termodinamik Özellikleri

Bileşiğin termodinamik özelliklerini tarif etmek için, standart termodinamik fonksiyonları olan entropi ( $S_m^0$ ), ısı kapasitesi ( $C_{p,m}^0$ ) ve entalpi ( $H_m^0$ ) değerleri 200,00 – 700,00 K sıcaklıkları arasında B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.6.'da gösterilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi sıcaklık artışı sonucu molekülerin titreşim şiddetlerinin artması ile  $S_m^0$ ,  $C_{p,m}^0$  ve  $H_m^0$  değerleri 200,00-700,00 K arasında artış göstermektedir. T sıcaklıkları ve termodinamik özellikleri arasındaki ilişkiler Şekil 4.14.'de gösterilmektedir. Korelasyon denklemleri ise aşağıdaki gibidir:

$$C_{p,m}^0 = -7,19694 + 0,29167T - 1,4184 \times 10^{-4}T^2; (R^2 = 0,99984) \quad (4.2)$$

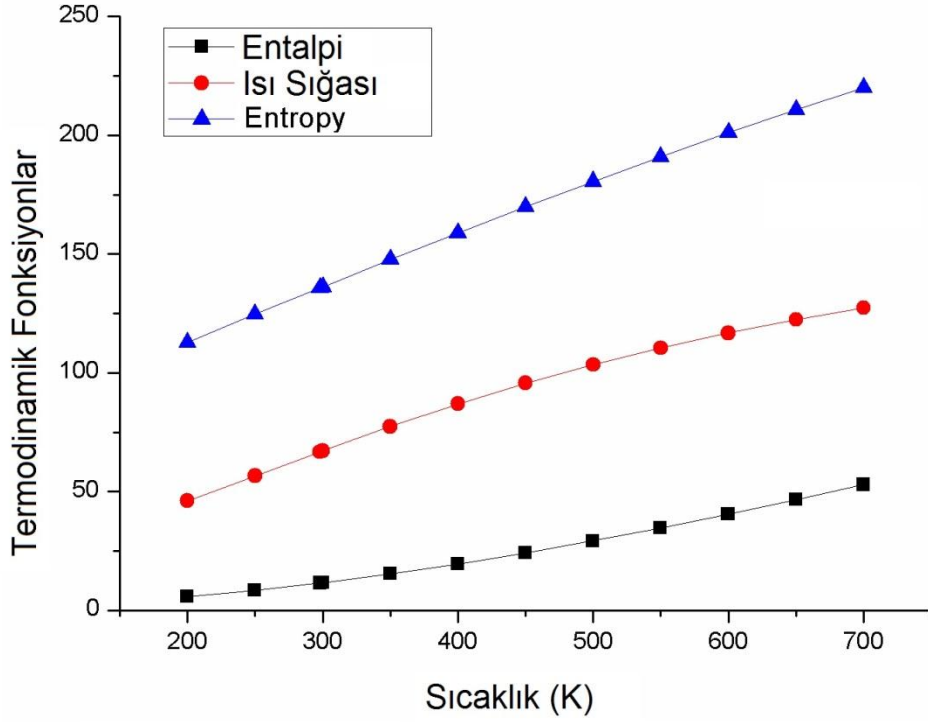
$$S_m^0 = 61,9624 + 0,26435T - 5,44976 \times 10^{-5}T^2; (R^2 = 0,99999) \quad (4.3)$$

$$H_m^0 = -2,09756 + 0,02119T - 8,23704 \times 10^{-5}T^2; (R^2 = 0,099988) \quad (4.4)$$

Çizelge 4.6. Bileşiğin farklı sıcaklıklardaki termodinamik özellikleri (B3LYP/6-311++G(d,p)).

T (K)	$H_m^0$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$C_{p,m}^0$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$S_m^0$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
200	5,678	46,113	112,807
250	8,343	56,564	124,656
298.15	11,408	66,750	135,841
300	11,536	67,138	136,267
350	15,250	77,363	147,698
400	19,459	86,908	158,925
450	24,125	95,614	169,907
500	29,204	103,448	180,603
550	34,655	110,458	190,987
600	40,437	116,723	201,045
650	46,515	122,331	210,773
700	52,859	127,367	220,173



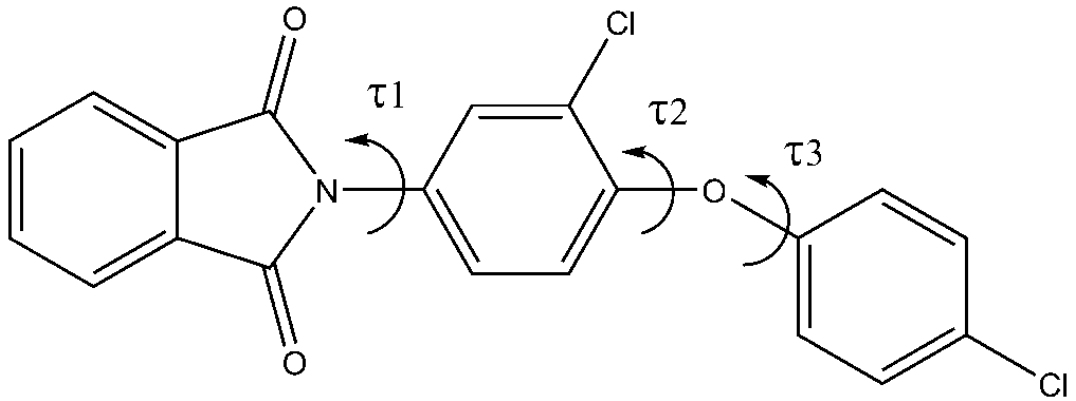


Şekil 4.14. Termodinamik özelliklerin ve sıcaklıkların korelasyon grafikleri.

## 4.2. CCPID molekülünün Deneysel ve Kuramsal İncelenmesi

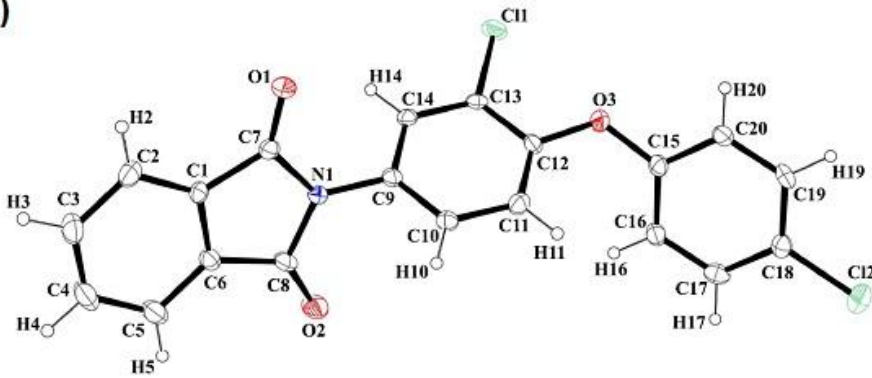
### 4.2.1. $C_{20}H_{11}Cl_2NO_3$ Kristalinin elde edilişi

0,163 g (1 mmol) 2- hidroksiisindolin-1,3-dion 20 ml dioksanda çözülerek üzerine 20 ml dioksanda çözülmüş 0,143 g (1 mmol) 3-kloro-4-(4- klorofenoksi) anilin ilave edildi ve geri soğutucu altında 5 (beş) saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğumaya bırakıldı ve çöken kısım alındı. X-ışınları için uygun tek kristaller dioxane çözeltilsinin yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi. (Verim = %62, Erime Noktası (EN) = 468-471 K). (I) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 4.15.'de verilmiştir.

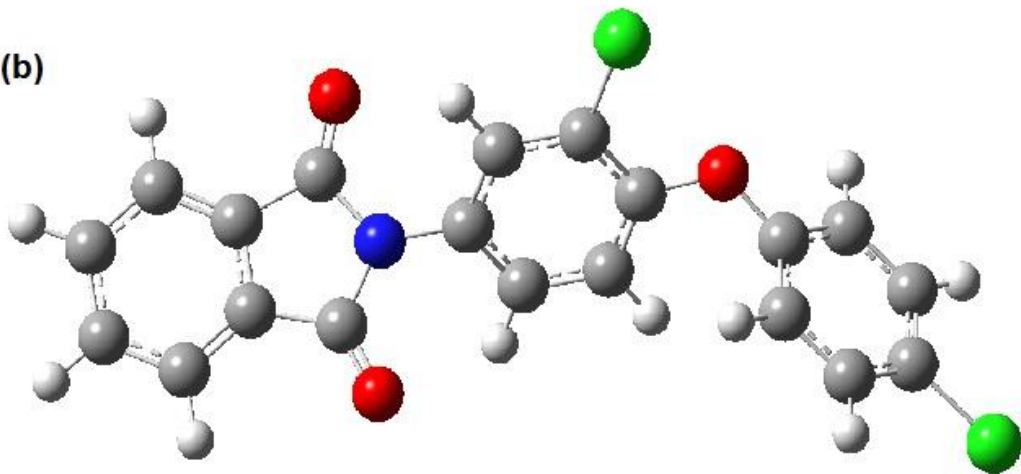


Şekil 4.15.  $C_{20}H_{11}Cl_2NO_3$  molekülünün kimyasal diyagramı

(a)



(b)



Şekil 4.16.a)  $C_{20}H_{11}Cl_2NO_3$  (CCPID) molekülünün elipsoidlerle çizilmiş ORTEP-3 diyagramı ve b) CCPID bileşiğinin teorik geometrik yapısı (B3LYP/6-311++G(d,p))

2- (3-kloro-4- (4-klorofenoksi) fenil) isoindolin-1,3-dion (CCPID) kristal yapısının Ortep-3 diyagramı Şekil 4.16a.'da gösterilmektedir. Bileşiğin kristal yapısı monoklinik, uzay grubu P21/c'dir. Asimetrik birimi yalnız bir molekül içerir. Halka sistemlerinin her ikisinde iyi bir düzlemselliğe sahiptir ancak bütün molekül düzlemsel değildir. Molekülde isoindolin halkası fenil (C9–C14) ile 59,47(15)° ve (C15–C20) halkası ile 38,87(15)° burulma açılarını yapmaktadır. Seçilmiş bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları Çizelge 4.7.'de verilmektedir. İsoindolin halkasında C7=O1 ve C8=O2 uzaklıkları 1,209 (4) ve 1,204 (4) Å değerlerini almıştır. Molekülde bağ uzunlukları ve açılar normal oranda ve benzer çalışmalarla uyumludur [64-67].

Çizelge 4.7. CCPID kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

Moleküler Formül	C <sub>20</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>
Formül Ağırlığı	384,20
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P21/c
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	20,441 (3); 4,0258 (4); 23,836 (2)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ (°)	90; 121,918 (7); 90
<i>V</i> , (Å <sup>3</sup> )	1664,9 (3)
Yoğunluk <i>D<sub>x</sub></i> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,533
Soğurma Katsayısı ( $\mu$ ), (mm <sup>-1</sup> )	0,41
Örnek boyutu (mm)	0,07 × 0,10 × 0,12
Ölçülen Yansıma	11907
Bağımsız Yansıma	3195
Gözlenen Yansıma [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	1775
$\theta_{\text{maks}}$ ; $\theta_{\text{min}}$ (°)	26; 3,4
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> , <i>S</i>	0,064; 0,112; 1,04
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,114
Parametre Sayısı	235

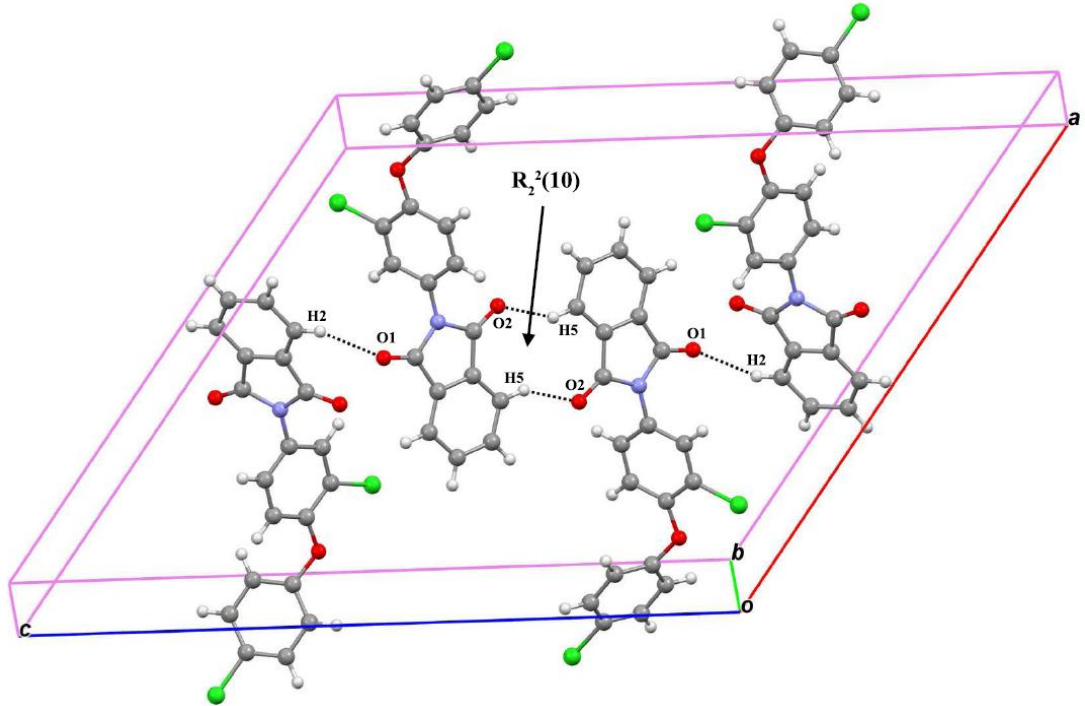
CCPID molekülünün kristal yapısında, moleküller arası C-H...O hidrojen bağı etkileşimleri gözlenmiştir (Şekil 4.17). Kristal C5-H5...O2 ve C2-H2...O1 hidrojen

bağları ile dengelenmiştir. Ayrıca C-O... $\pi$  etkileşmesine ilaveten kristal yapıda zayıf  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi gözlenmiştir: Cg1-Cg2 = 4,263(2) Å Cg2-Cg1 = 4,263(2)Å. Detaylar Çizelge 4.8.'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

D-H...A <sup>a</sup>	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C2A—H2A...O1B	0,93	2,54	3,438 (6)	162
C5A—H5A...O2A <sup>i</sup>	0,93	2,57	3,373 (6)	145
C5B—H5B...O2B <sup>ii</sup>	0,93	2,55	3,363 (6)	146
C14A—H14A...O1A <sup>iii</sup>	0,93	2,50	3,260 (6)	139
C14B—H14B...O1B <sup>iii</sup>	0,93	2,51	3,269 (6)	138
C8A—O2A...Cg1 <sup>iii</sup>	1,200 (5)	3,481(4)	3,568(5)	84,3(3)
C8B—O2B...Cg6 <sup>iii</sup>	1,211 (6)	3,486(4)	3,569(5)	84,0(3)

<sup>a</sup> Simetri kodları: (i)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (ii)  $-x, -y+1, -z$ ; (iii)  $x+1, y, z$ .



Şekil 4.17. CCPID molekülünün paket diyagramı. Hidrojen bağları kesikli çizgi ile gösterilmiştir.

R<sub>2</sub><sup>2</sup> (10) halka motifleri C—H...O etkileşimleri yoluyla oluşturulmuştur. Simetri kodları Tablo 3'te verilmiştir.

#### 4.2.2. Optimize Edilmiş Geometri Optimizasyonu

CCPID optimize parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları) B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak her iki bağımsız bileşik için hesaplanmıştır. Çizelge 4.9.'da bu sonuçlar bileşiğin deneysel verileri ile karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.9. incelendiğinde deneysel ve kuramsal sonuçlar arasında bazı farklılıklar olduğu görülebilir.

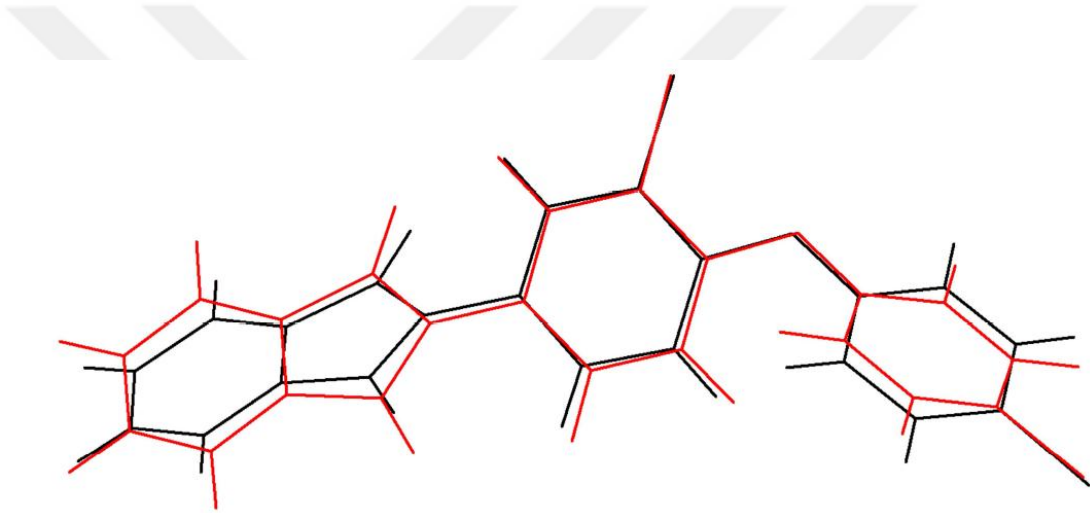
Kuramsal hesaplamaların deneysel sonuç ile karşılaştırmasında kuramsal geometri ile deneysel geometriler üst üste örtüştürülür. X-ışını geometrisi ile hesaplanan geometrilerin örtüşmeleri Şekil 4.18.'de verilmiştir. En dikkat çekici farklılıklar isoindolinin ve C15-C20 fenil halkalarının yönelimlerinde var. Bu halkaların yönü X-ışını için burulma açıları  $\tau_1$  (C7-N1-C9-C10) [116,3 (4)°],  $\tau_2$  (C15-O3-C12-C13) [-165,2 (4)°] ve  $\tau_3$  (C12-O3-C15-C20) [-139,4 (3)°] ile tanımlanmaktadır. Bu burulma açıları B3LYP için sırasıyla, -133,01°; 154,95°; 129,73° şeklinde hesaplanmıştır.

Çizelge 4.9. CCPID molekülüne ait bazı yapı parametreleri.

Parametreler	Deneysel	Hesaplanan
<i>Bağ uzunlukları(Å)</i>		
O3-C15	1,380 (6)	1,384
O3-C12	1,381 (5)	1,369
N1-C9	1,431 (6)	1,425
N1-C7	1,401 (6)	1,418
O2-C8	1,200 (5)	1,206
O1-C7	1,216 (5)	1,206
Cl1-C13	1,737 (5)	1,748
Cl2-C18	1,735 (5)	1,758
<i>Bağ açıları(°)</i>		
C12-O3-C15	121,9 (4)	120,59
C7-N1-C9	124,4 (4)	124,35
C14-C9-N1	119,5 (5)	119,77
O1-C7-C1	129,6 (5)	128,66
O3-C15-C16	123,1 (4)	121,66
O2-C8-N1	124,4 (5)	125,70
N1-C8-C6	105,3 (4)	105,66
O2-C8-C6	130,3 (4)	128,62
O3-C12-C13	116,4 (4)	117,56
O1-C7-N1	124,2 (5)	125,67
C12-C13-Cl1	119,5 (4)	119,84

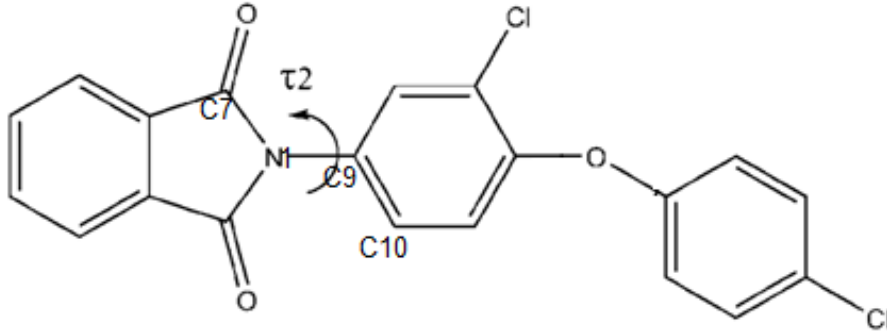
*Burulma açıları(°)*

C7-N1-C9-C10	-116,7 (5)	-133,01
C8-N1-C9-C14	-123,9 (4)	-132,72
C15-O3-C12-C13	165,2 (4)	154,95
C15-O3-C12-C11	-18,6 (6)	-28,44
C12-O3-C15-C20	139,4 (4)	129,73
C8-N1-C7-O1	-178,4 (4)	179,90
C9-N1-C7-O1	-4,7 (7)	0,07
C7-N1-C8-O2	-178,6 (5)	-179,95
C9-N1-C8-O2	7,6 (8)	-0,12

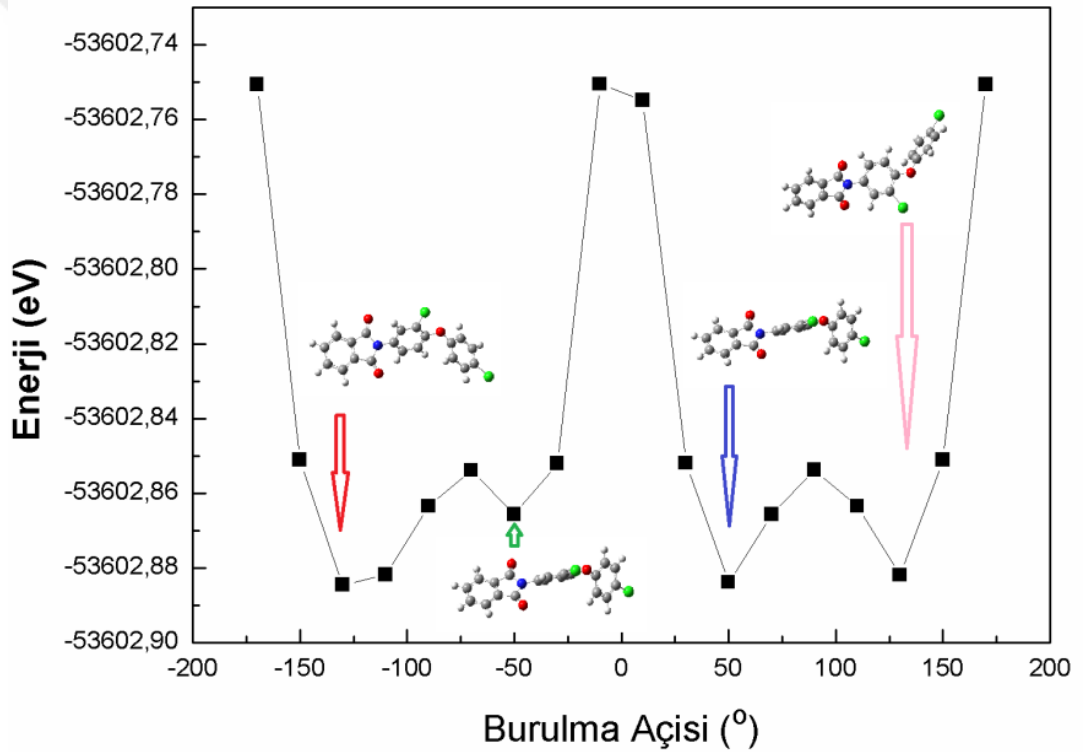


Şekil 4.18. CCPID molekülünün deneysel (siyah) ve hesaplanan geometrilerinin üst üste örtüşmesi

CCPID molekülünün konformasyonel analizi ile kararlı yapısını elde etmek için; molekülde  $\tau_2(\text{C7-N1-C9-C10})$  [-130,741], ile tanımlanmıştır(Şekil 4.19). Bu burulma açısı etrafında seçilen  $10^\circ$  'lik adımlarla  $-180^\circ$  ila  $+180^\circ$  arasında değişen seçilmiş bir torsiyon açısına göre hesaplanmıştır. Molekülün optimize yapısı ( $\sim -130^\circ$ ) ile birlikte  $50^\circ$  ve  $130^\circ$  en kararlı yapı olurken  $-50^\circ$  yarı kararlı yapı olarak elde edilmiştir (Şekil 4.20).



Şekil 4.19. CCPID molekülünün burulma açısını gösteren kimyasal diyagramı



Şekil 4.20. CCPID molekülünün konformasyonel analizi

#### 4.2.3. FT-IR çalışmaları

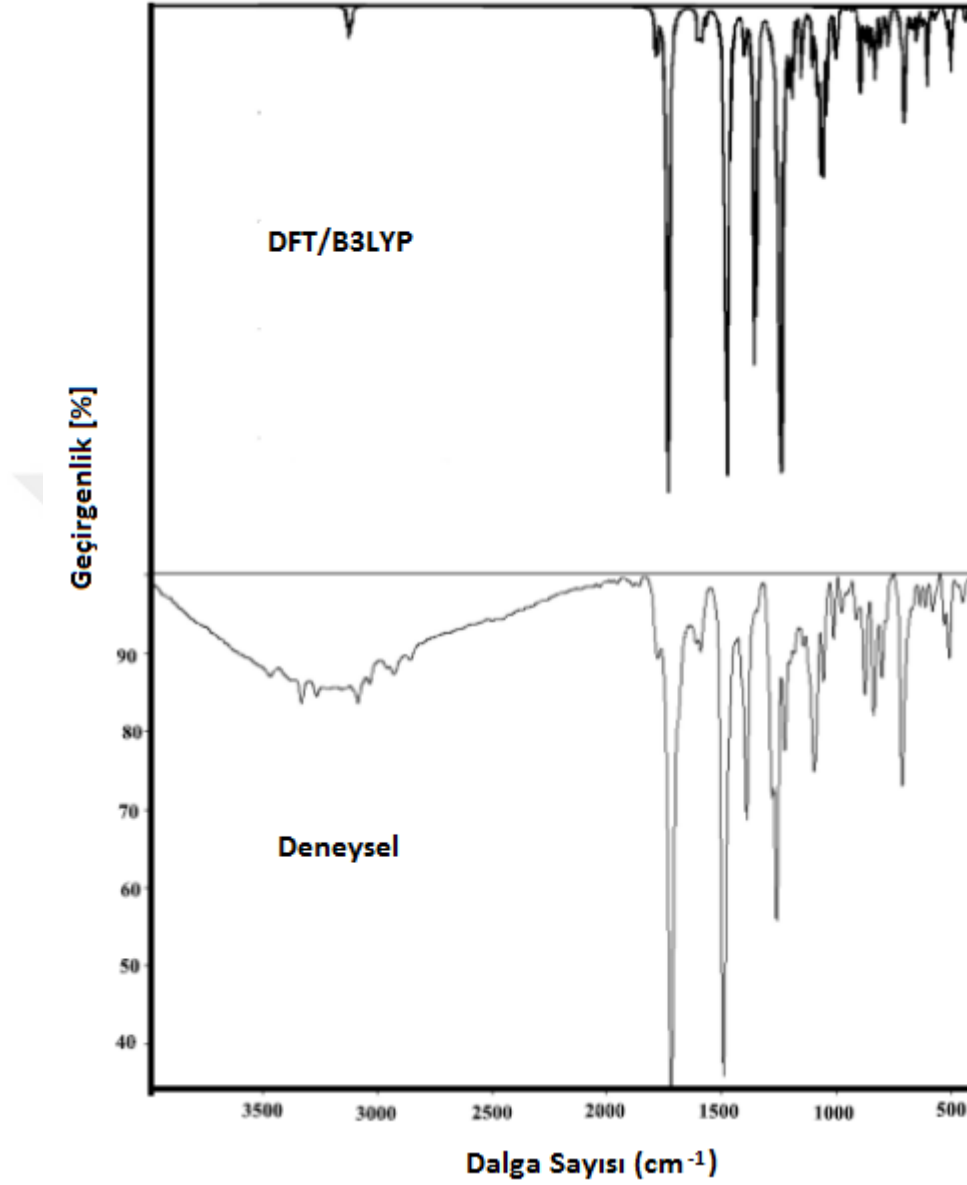
Gauss-View moleküler görüntüleme programı kullanarak, titreşim bandı belirlenmiştir. Gözlenen piklerin belirlenmesini kolaylaştırmak amacıyla titreşim frekansları araştırıldı ve deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Teorik ve deneysel sonuçlar, Çizelge 4.10.'da tablo haline getirilmiştir. Hesaplanan titreşim frekanslarında B3LYP/6-311++G(d,p) metodu için 0,96 skalası kullanılmıştır.

Deneysel FT-IR spektrumu ile teorik elde edilen spektrumu Şekil 4.21.'de gösterilmektedir. FT-IR spektrumlarında bazı karakteristik bantların gerilme titreşimlerinin C-H, C=O, C=C, C-O, C-C, C-Cl ve C-N grubu şeklindedir.

Aromatik C-H gerilim titreşimleri genellikle 3000 ve 3100  $\text{cm}^{-1}$  arasında bulunur. Bu çalışmada aromatik C-H gerilim titreşimleri teorik olarak 3047-3094  $\text{cm}^{-1}$  arasında bulunurken deneysel olarak FT-IR spektrumunda 3033 ve 3083  $\text{cm}^{-1}$  arasında gözlenmiştir. Genellikle C-H düzlem içi ve düzlem-dışı bükülme titreşimleri 800–950  $\text{cm}^{-1}$  ve 1000–1300  $\text{cm}^{-1}$  aralığında yer almaktadır [68-71]. CCPID molekülünün ise C-H düzlem içi bükülme titreşimleri 1490, 1278 ve 1259  $\text{cm}^{-1}$  ve C-H düzlem dışı bükülme titreşimleri 836, 800, ve 712  $\text{cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir.

Halkalı imidler için, iki karbonil gerilme modları 1735–1970 $\text{cm}^{-1}$  ve 1680-1750  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenmesi beklenmektedir. C=O gerilme noktası konjugasyon, hidrojen bağları ve bağlı olduğu halka boyutuna bağlıdır [27]. 2-Kloro-1 H-isoindol-1,3 (2H) -dion [27] molekülünde C=O gerilme modları deneysel 1787 ve 1726  $\text{cm}^{-1}$  ve B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesi için 1790 ve 1748  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada, C=O gerilim titreşimi deneysel olarak 1777 ve 1718  $\text{cm}^{-1}$  de, teorik olarakda 1755 ve 1705  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Aromatik gerilme titreşimlerinde C=C bağı içeren halkalar çok belirgindir. C=C ve C-C gerilim titreşimlerini Arivazhagan ve arkadaşları 1390-1620  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde, Varsanyi ve arkadaşları ise 1280-1625  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlemlemişlerdir [72]. Bu çalışmada, C=C ve C-C gerilim titreşimlerini 1224-1598  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlemledik. Bu çalışmada, C-O titreşimleri deneysel 1224 ve 1259  $\text{cm}^{-1}$  olarak gözlenmişken, B3LYP metodu için 1188 ve 1224  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. C-N gerilme titreşimleri 1266-1382  $\text{cm}^{-1}$  [73], 1120-1150  $\text{cm}^{-1}$ , [76] ve 1199-1248  $\text{cm}^{-1}$  [75] olarak gözlenmiştir. Bu çalışmada C-N gerilim modları CCPID için 1224 ve 1390  $\text{cm}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir. C-Cl gerilme titreşimleri 480–1129  $\text{cm}^{-1}$  [76] bölgesinde beklenmektedir. Tanak ve arkadaşları [76] FT-IR spektrumunda 685 ve 1049  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde belirlemişlerdir. C-Cl gerilme modları 3'-kloro-4-dimetilamino azobenzen [77] molekülü için 678, 726 ve 1063  $\text{cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir.





Şekil 4.21. CCPID molekülünün deneysel IR spektrumu

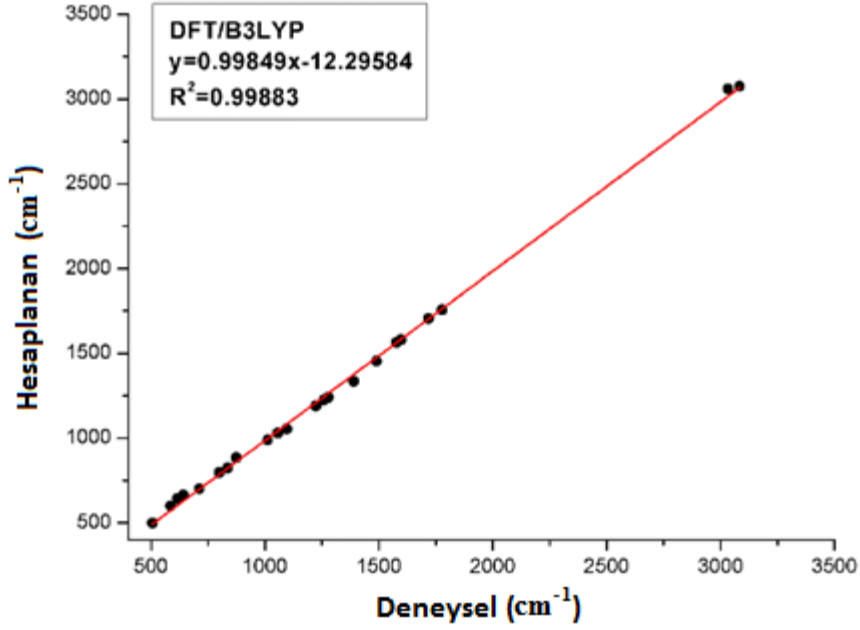
CCPID molekülünde C-Cl gerilme titreşimleri FT-IR spektrumunda 616, 641, 874, 1056 ve 1096  $\text{cm}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir. Diğer titreşim frekanslarını Çizelge 4.10.'da görebilirsiniz. Çizelge 4.10. incelendiğinde deneysel ve hesaplanan titreşim frekanslarının genel olarak uyum içinde olduğu görülür. Buna rağmen deneysel ve kuramsal sonuçları karşılaştırmak için korelasyon grafikleri oluşturulmuş ve Şekil 4.22.'de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi deneysel frekanslar teorik sonuçlar ile iyi bir uyum oluşturmuştur.

Çizelge 4.10. Deneysel ve hesaplanmış titreşim frekanslarının karşılaştırılması (cm<sup>-1</sup>)

Deneysel IR (KBr)	Hesaplanan	İşaretlemeler <sup>a</sup>
–	3094	v (C–H) s R3
3083	3073	v (C–H) s R1
–	3069	v (C–H) as R3
–	3062	v (C–H) as R4
3033	3059	v (C–H) as R1
–	3047	v (C–H) as R1
1777	1755	v (C=O) s
1718	1705	v (C=O) as
1598	1579	v (C=C) R1
1577	1563	v (C=C) R3, R4
1490	1452	v (C–C) R3, R4+ $\gamma$ (C–H) R3, R4
–	1379	v (C–C) R3+ $\gamma$ (C–H) R3, R4
1390	1334	v (C–N) R2 + v (C–C) R1, R2
1278	1240	$\gamma$ (C–H) R3
1259	1224	v (C–O) + $\gamma$ (C–H) R3
1224	1188	v (C–O) + v (C–C) R2 + v (C–N)
–	1136	$\gamma$ (C–H) R4
1096	1054	v(C–Cl) R4
1056	1028	v(C–Cl) R3
1012	987	$\beta$ (CCC) R4
874	884	v(C–Cl) R3
836	824	$\omega$ (C–H) R4
800	796	$\omega$ (C–H) R3, R4
712	701	$\omega$ (C–H) R1
641	664	v(C–Cl) R3
616	643	v(C–Cl) R4
586	599	$\beta$ (CCC) R3, R4
507	498	$\tau$ (CCCH) R4

<sup>a</sup>v, gerilme;  $\gamma$ , sallanma;  $\omega$ , dalgalanma;  $\beta$ , bükülme(düzlem içi);  $\tau$ , burulma(düzlem dışı); s, simetrik; as,asimetrik

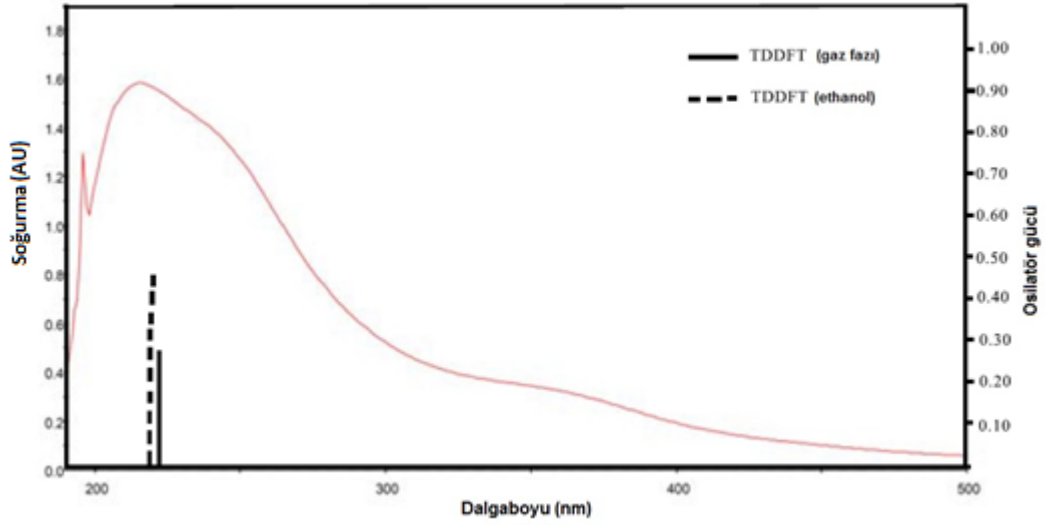
İşaretlemeler: R1, C1-C6 halka; R2, C1/C6/C7/N1/C8 halka; R3, C9-C14 halka; R4, C15-C20 halka.



Şekil 4.22. Bileşiğin hesaplanmış ve deneysel frekanslar korelasyon grafikleri .

#### 4.2.4. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey Analizi

CCPID molekülünün elektronik emme spektrumu 500-200 nm aralığında çözücü etanol kullanılarak kaydedildi ve örnek spektrum Şekil 4.23.'de verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi, bir elektronik spektrum 207,3 nm'de bir bant göstermektedir. Bu değer, literatürdeki isoindolin bileşikler ile uyumludur [20]. CCPID molekülünün elektronik spektrumu etanol çözücü ve gaz fazında TD-DFT yöntemi ile hesaplanmıştır. TD-DFT hesaplamaları için teorik bandın osilatör gücü 0,270 olmak üzere 222,82 nm'de tahmin edilmiş ve deneysel değerinin de 207,3 nm olduğu görülmüştür. Gaz fazındaki hesaplamalara ilaveten, etanol çözücü içinde CCPID molekülünün TD-DFT hesaplamaları elde edilmiş ve osilatör gücü 219,84 nm olarak bulunmuştur. Böylece, gaz fazında ve çözücü ortamda elde edilen spektrumun uyumlu olduğu görülmüştür. CCPID sınır moleküler orbital (FMO) enerji seviyelerini incelediğimizde ise elektronik transferlerin HOMO-2 ve LUMO+2 orbitalleri arasındaki gerçekleştiği görülmüştür.



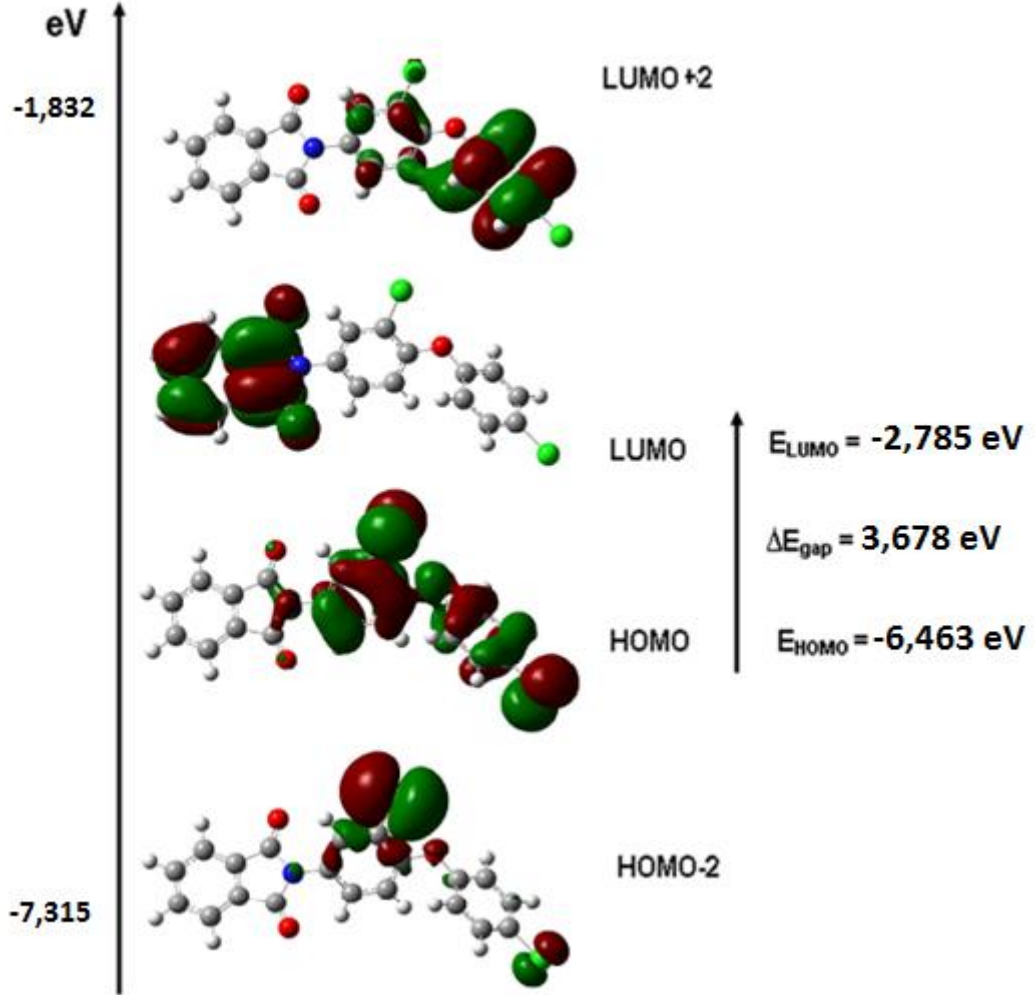
Şekil 4.23. Gaz fazı ve etanol çözeltisinde hesaplanan UV-Vis spektra ile deneysel spektranın karşılaştırılması.

FMO uygulaması, UV-vis spektrumları ve kimyasal tepkimelerde olduğu kadar elektrik ve optik özelliklerin incelenmesinde önemli rol oynamaktadır [55]. Şekil 4.24.'de CCPID molekülünün HOMO ve LUMO orbitallerinin şekilleri ve orbitallerinin enerji diyagramı verilmiştir.

Şekildeki HOMO ve LUMO+2 elektronlarının klorafenil halkasında, LUMO elektronlarının isoindolin halkası üzerinde ve HOMO-2 elektronlarının Cl atomları üzerinde bulunduğu görülmektedir.

Bu HOMO ve LUMO enerji değerlerinden yararlanarak molekülün sahip olduğu iyonizasyon potansiyeli (I), elektron ilgisi (A), elektronegatiflik ( $\chi$ ), kimyasal sertlik ( $\eta$ ) ve kimyasal yumuşaklık (S) gibi elektronik yapı parametreleri hesaplanabilmektedir:  $\eta = (E_{LUMO} - E_{HOMO})/2$  ve  $S = 1/2\eta$  [70],  $E_{LUMO}$  ve  $E_{HOMO}$  sırasıyla LUMO ve HOMO enerjilerini ifade eder. CCPID molekülü için hesaplanan  $E_{LUMO}$ ,  $E_{HOMO}$ ,  $\Delta E_{H-L}$ ,  $\eta$  ve  $S$  değerleri sırasıyla  $-2,785$  eV,  $-6,463$  eV,  $3,678$  eV,  $1,839$  eV ve  $0,271$  eV<sup>-1</sup> şeklindedir. Literatürde benzer isoindolin bileşiği ile karşılaştırıldığında CCPID molekülü için hesaplanan değer 2-((fenilamino) metil) isoindolin-1,3-dion molekülünden daha büyüktür ( $\Delta E=3,0779$ eV) [78]. CCPID

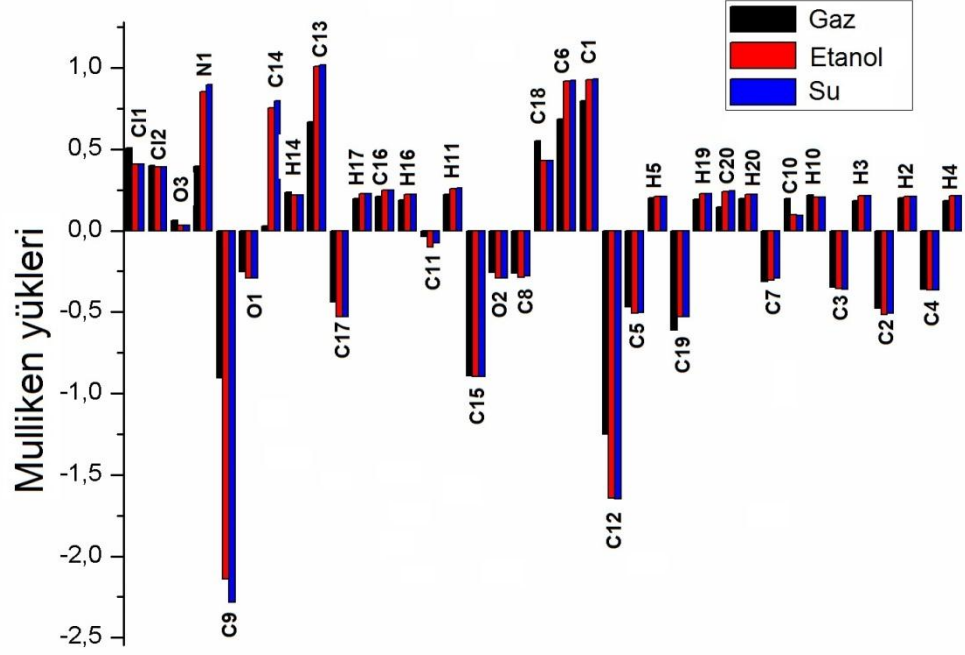
molekülünün daha istikrarlı ve 2-((fenilamino) metil) isoindolin-1,3-dion molekülünden daha az reaktif olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 4.24. CCPID molekülünün sınır orbitalleri ve orbital enerji diyagramı

#### 4.2.5 Atomik Yük Dağılımları

CCPID molekülünün her bir atom üzerindeki Mulliken yük dağılımları hem gaz hemde çözelti ortamında YFK/B3LYP yöntemi ile 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak elde edilmiştir ve Şekil 4.25.'de verilmiştir.



Şekil 4.25. CCPID molekülünün Mulliken kısmi yükleri grafiği.

Çizelge 4.11.'de verilen yük dağılımları incelendiğinde gaz fazında büyük negatif yüklerin karbonil grupların O1 ve O2 atomları, isoindolin kısmının C2, C3, C4, C5, C7 ve C8 atomları, klorofenil halkalarının C9, C12, C15, C17 ve C19 atomları üzerinde olduğu görülmektedir. Ancak, gaz fazında O1, O2, C3, C4, C9, C17 ve C19 atomlarının atomik yük değerleri çözelti fazındakinden daha büyüktür. Atom yük değerleri çözücünün polaritesinin artması ile artmaktadır.

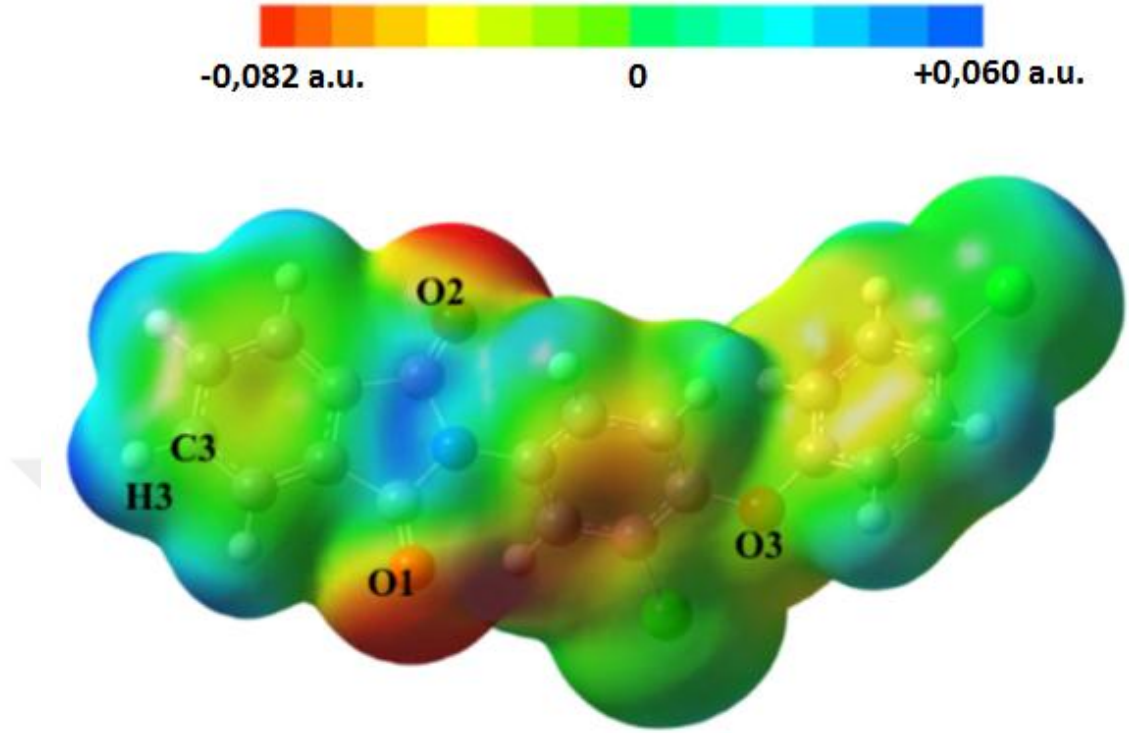
Çizelge 4.11. CCPID molekülünün gaz fazı ve çözelti fazındaki Mulliken kısmi yükleri

Atom	Gazfazı ( $\epsilon=1$ )	Su ( $\epsilon=78.36$ )	Atom	Gazfazı ( $\epsilon=1$ )	Su ( $\epsilon=78.36$ )
C1	0,796661	0,793688	C11	0,508392	0,467798
C2	-0,478077	-0,462558	C12	0,402102	0,370145
C3	-0,346974	-0,394371	N1	0,393628	0,430097
C4	-0,360967	-0,410977	O1	-0,253963	-0,319136
C5	-0,468259	-0,452643	O2	-0,257067	-0,319549
C6	0,684508	0,682369	O3	0,065088	0,036897
C7	-0,311076	-0,236396	H2	0,199861	0,210804
C8	-0,263106	-0,189198	H3	0,183114	0,214820

C9	-0,905833	-0,969121	H4	0,182246	0,213943
C10	0,195200	0,154144	H5	0,199988	0,211897
C11	-0,035296	-0,053464	H10	0,220492	0,244518
C12	-1,249034	-1,204398	H11	0,221093	0,249276
C13	0,669327	0,650807	H14	0,235254	0,252148
C14	0,029349	0,037114	H16	0,188294	0,214789
C15	-0,891296	-0,839139	H17	0,197864	0,223365
C16	0,211353	0,190950	H19	0,193005	0,218559
C17	-0,436898	-0,446733	H20	0,197586	0,220420
C18	0,551096	0,545543			
C19	-0,612320	-0,631290			
C20	0,144666	0,094880			

#### 4.2.6. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP)

CCPID molekülünün MEP haritası YFK/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilmiştir ve Şekil 4.26.'da verilmiştir. Şekil 4.26. incelendiğinde negatif yükler O1 ve O2 karbonil grubu, C9-C14 ve C15-C20 fenil halkaları ve O3 atomu çevresinde bulunmuştur. Negatif  $V(r)$  değerleri O1 atomu için -0,080 a.u., O2 atomu için 0,082 a.u., C9-C14 halkası için -0,059 a.u., C15-C20 halkası için -0,054 a.u. ve O3 atomu için -0,034 a.u. şeklindedir ve bu atomlar elektrofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgedir [79].



Şekil 4.26. CCPID molekülünün elektrostatik potansiyel yüzeyi ile eşlenen, toplam elektron yoğunluğu

Diğer yandan, maksimum pozitif bölge +0,060 a.u. değeri ile C3-H3 bağı üzerindedir. Hesaplanan bu sonuçlara göre, MEP haritası negatif potansiyel bölgelerinin oksijen atomları üzerinde olduğunu göstermektedir ve fenil halkaları yanı sıra pozitif potansiyel bölgeleri hidrojen ve klor atomları etrafında bulunmaktadır.

#### 4.2.7. Lineer Olmayan Optik (NLO)

NLO malzemelerinin telekomünikasyon, sinyal işlemleri ve optik bağlantıları gibi geniş bir uygulama yelpazesi vardır. Lineer olmayan optik özellik, lineer olmayan kutuplaşma ile ilişkilidir[80]. Bir molekül için, lineer olmayan polarizasyon ( $p$ ) şu şekilde ifade edilebilir;

$$p = \mu_0 + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \dots \quad (4.5)$$

$\mu_0$  : Kalıcı dipol moment

$\alpha_{ij}$  : Lineer polarizebilite



$\beta_{ijk}$  : İlk Hiperpolarizebilite tensör bileşenleri

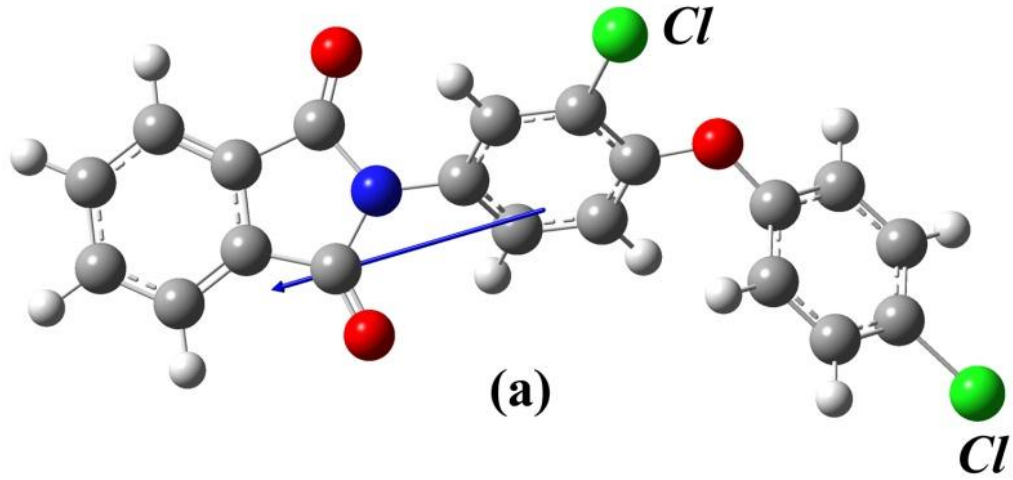
Toplam dipol moment ( $\mu$ ), lineer polarizebilite ( $\alpha$ ) ve birinci dereceden Hiperpolarizebilite ( $\beta$ ) x, y, z bileşenleri kullanarak tanımlanır:

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (4.6)$$

$$\alpha = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad (4.7)$$

$$\beta = \sqrt{(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2} \quad (4.8)$$

Çizelge 4.12.'de CCPID molekülünün dipol momentini  $\mu_i$  (i=x,y,z), polarizebilite  $\alpha_{ij}$  ve birinci dereceden Hiperpolarizebilite  $\beta_{ijk}$  değerleri listelenmiştir. Dipol moment, kutupluluğun bir ölçüsü olarak tanımlanır. Moleküler bir sistemin dipol momentini çekirdek ve elektronların katkılarından oluşur. Burada hesaplanan dipol moment 4,73 D değerine eşittir (Şekil 4.27). Dipol moment en yüksek değerli bileşeni  $\mu_x$  olarak gözlenmiştir. Bu doğrultudaki değeri 4,19 D'dir. Y ve z doğrultuları için bu değerler sırasıyla -2,14 D ve 0,50 D değerlerine eşittir. Hesaplanan polarizebilite  $\alpha$ , 42,74 Å<sup>3</sup> eşittir. Tablo 5.'te görüldüğü gibi hesaplanan polarizebilite  $\alpha_{ij}$  sıfır olmayan değerlere sahiptir. CCPID molekülü için hesaplanan  $\beta$  değeri  $10,45 \times 10^{-30}$  cm<sup>5</sup>/esu değerindedir ( $\beta$  üre  $0,77 \times 10^{-30}$  cm<sup>5</sup>/esu, B3LYP/6-311++G(d,p)). Teorik olarak, CCPID molekülü için birinci dereceden Hiperpolarizebilite üreden 13,58 kat büyüklüğündedir. Literatürde benzer isoindolin bileşiği ile karşılaştırıldığında CCPID molekülü için hesaplanan  $\beta$  değerinin 4-(1,3-dioksoisoindolin-2-il) antipirin molekül değerinden daha büyük olduğunu gösterir ( $\beta = 2,7835 \times 10^{-30}$  cm<sup>5</sup>/esu, B3LYP/6-31G(d)) [80]. Elde edilen sonuçlara göre, CCPID molekülü NLO malzemelerine iyi bir adaydır.



Şekil. 4.27. Dipol moment vektörleri ile birlikte verilen optimize moleküler yapı.

Çizelge 4.12. CCPID bileşiği için hesaplanan dipol momentleri (Debye), statik polarizite bileşenleri (au) ve ilk hiperpolarize edilebilirlik bileşenleri (a.u.).

Parametreler	CCPID
$\mu_x$	4,19
$\mu_y$	-2,14
$\mu_z$	0,50
$\mu(\text{Debye})$	4,73
$\alpha_{xx}$	425,27
$\alpha_{xy}$	6,07
$\alpha_{yy}$	266,48
$\alpha_{xz}$	-5,88
$\alpha_{yz}$	16,65
$\alpha_{zz}$	174,46
$\alpha(\text{\AA}^3)$	42,74
$\beta_{xxx}$	903,80
$\beta_{xyy}$	-97,19
$\beta_{yyy}$	172,23
$\beta_{yyy}$	-146,15
$\beta_{xxz}$	55,10
$\beta_{xyz}$	19,38
$\beta_{yyz}$	34,23

$\beta_{xzz}$	84,66
$\beta_{yzz}$	-55,59
$\beta_{zzz}$	77,82
$\beta(\text{cm}^5/\text{esu})$	$10,45 \times 10^{-30}$

#### 4.2.8. Termodinamik Özellikleri

Bileşiğin titreşim analizi ve istatistik termodinamik özelliklerini tarif etmek için, standart termodinamik fonksiyonları olan entropi ( $S_m^0$ ), ısı kapasitesi ( $C_{p,m}^0$ ) ve entalpi ( $H_m^0$ ) değerleri 200,00 – 700,00 K sıcaklıkları arasında B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 6’da gösterilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi sıcaklık artışı sonucu molekülerin titreşim şiddetlerinin artması ile  $S_m^0$ ,  $C_{p,m}^0$  ve  $H_m^0$  değerleri 200,00 – 700,00 K arasında artış göstermektedir. T sıcaklıkları ve termodinamik özellikleri arasındaki ilişkiler Şekil 4. 28. 'de gösterilmektedir.

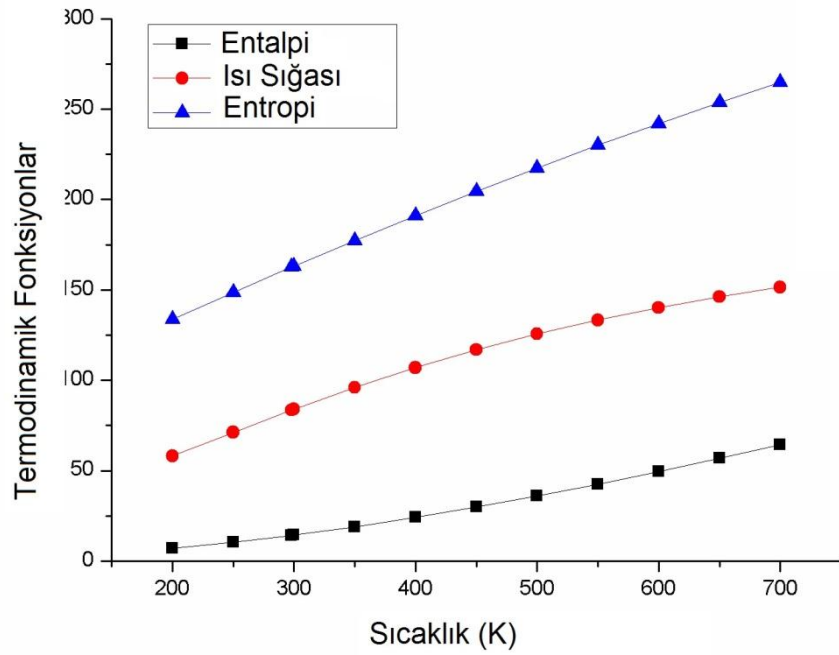
Korelasyon denklemleri ise aşağıdaki gibidir:

$$C_{p,m}^0 = -6,65549 + 0,36073T - 1,92942 \times 10^{-4}T^2; (R^2 = 0,99994) \quad (4.9)$$

$$S_m^0 = 69,49947 + 0,33711T - 8,26876 \times 10^{-5}T^2; (R^2 = 0,99999) \quad (4.10)$$

$$H_m^0 = -3,39103 + 0,03163T - 9,35719 \times 10^{-5}T^2; (R^2 = 0,99986) \quad (4.11)$$

Bu denklemler bileşiğin ileri çalışmaları için yararlı olacaktır.



Şekil 4.28. Termodinamik özelliklerin ve sıcaklıkların korelasyon grafikleri.

Çizelge 4.13. Farklı sıcaklıklarda, B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesindeki termodinamik özellikler.

$T$ (K)	$H_m^0$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$C_{p,m}^0$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$S_m^0$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
200	7,0174	58,106	133,770
250	10,348	71,187	148,604
298.15	14,171	83,520	162,589
300	14,329	83,983	163,082
350	18,933	96,016	177,246
400	24,112	107,007	191,080
450	29,813	116,856	204,491
500	35,978	125,590	217,473
550	42,553	133,302	230,007
600	49,492	140,111	242,066
650	56,750	146,137	253,679
700	64,293	151,491	264,859

## 5.SONUÇ VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada sentezlenen isoindolin moleküllerinin (2-(4-etoksifenil) isoindolin-1,3-dion (EPID) ve 2-(3-kloro-4- (4-klorofenoksi) fenil) isoindolin-1,3-dion) (CCPID) yapılarının aydınlatılmasında hizmet alımı ile XRD yansıma verileri toplanmış, elimizde var olan lisanslı Wingx programı ile yapı analizi yapılmış ve IR spektroskopik yöntemleri kullanılmıştır. Bir molekülün geometrisini oluşturan parametreler (bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları), enerjisi, dipol momenti, atomik yükleri, IR, UV, NMR spektrumları, moleküler orbitalleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, tepkime yolları ve mekanizmaları gibi birçok özellik incelenmiştir. Elde edilen sonuçları alt başlıklar altında özetlenmiştir.

#### 5.1.1. X-Işını kırınımı ve kuramsal geometri

EPID molekülünün kristal yapısında, moleküller arası C-H...O etkileşimi gözlenmiştir. Bu etkileşim C4 ve O3 atomları arasında C4-H4...O3 olarak gözlenmiştir. CCPID molekülünün kristal yapısında, moleküller arası C-H...O hidrojen bağı etkileşimleri gözlenmiştir. Bu etkileşimler C5 ve O2 atomları arasında C5-H5...O2 ve C2 ve O1 atomları arasında C2-H2...O1 hidrojen bağları olarak gözlenmiştir. Ayrıca C-O...  $\pi$  etkileşmesine ilaveten kristal yapıda zayıf  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi gözlenmiştir.

EPID molekülünün kuramsal hesaplamaların deneysel sonuç ile karşılaştırmasında kuramsal geometri ile deneysel geometriler üst üste örtüştürülmüş ve en çok farklılıkların isoindolin ve C9-C14 fenil halkalarının yönelimlerinde olduğu görülmüştür. Bu halkaların yönü X-ışını için burulma açıları C7-N1-C9-C14 [55,9 (2)°], C7-N1-C9-C10 [-124,53 (16)°] ve C8-N1-C9-C10 [57,7 (2)°] ile tanımlanmaktadır. Bu burulma açıları B3LYP için sırasıyla, 49,462 ° -130,741 ° 49,516 ° şeklinde hesaplanmıştır.

CCPID molekülünün kuramsal hesaplamalar ile deneysel sonuçların karşılaştırmasında en dikkat çekici farklılıklar isoindolinin ve C15-C20 fenil halkalarının yönelimlerinde vardır. Bu halkaların yönü X-ışını için burulma açıları

$\tau_1$  (C7-N1-C9-C10) [116,3 (4)°],  $\tau_2$  (C15-O3-C12-C13) [-165,2 (4)°] ve  $\tau_3$  (C12-O3-C15-C20) [-139,4 (3)°] ile tanımlanmaktadır. Bu burulma açıları B3LYP için sırasıyla, -133,01 °; 154,95 °; 129,73 ° şeklinde hesaplanmıştır.

Çizelge 5.1. EPID ve CCPID moleküllerinin sahip olduğu bazı yapı parametreleri

Bağ Uzunluğu	EPID/CCPID (Deneysel)	EPID/CCPID (YFK)
O1-C7	1,2074 (19)/1,216 (5)	1,207/1,206
O2-C8	1,2029 (19)/1,200 (5)	1,207/1,206
N1-C7	1,4021 (19)/1,401 (6)	1,416/1,418
N1-C9	1,4351 (19)/1,431 (6)	1,429/1,425
O3-C12	1,3666 (18)/1,381 (5)	1,362/1,369
O3-C15	1,4318 (19)/1,380 (6)	1,431/1,384
Bağ Açılıarı	EPID/CCPID (Deneysel)	EPID/CCPID (YFK)
C12-O3-C15	117,75 (12)/121,9 (4)	119,120/120,59
C7-N1-C9	124,79 (12)/124,4 (4)	124,317/124,35
C14-C9-N1	120,10 (13)/119,5 (5)	120,127/119,77
O1-C7-N1	125,45 (14)/124,2 (5)	125,837/125,67
O1-C7-C1	128,47 (14)/129,6 (5)	128,416/128,66
O3-C12-C13	115,10 (13)/116,4 (4)	115,854/117,56
O2-C8-N1	125,13 (15)/124,4 (5)	125,869/125,70
Burulma Açılıarı	EPID/CCPID (Deneysel)	EPID/CCPID (YFK)
C7-N1-C9-C10	-124,53 (16)/-116,7 (5)	-130,741/-133,01
C15-O3-C12-C11	2,4 (2)/-18,6 (6)	-0,107/-28,44
C7-N1-C8-O2	-179,10 (16)/-178,6 (5)	179,820/-179,95

EPID molekülünde isoindoline ve fenil halkalar arasındaki burulma açısı  $55,69(7)^\circ$ 'dir. 4-etoksifenil grubunun etoksi kısmı fenil halkası ile birlikte oldukça düzlemseldir. CCPID molekülünde ise halka sistemlerinin her ikisinde iyi bir düzlemselliğe sahiptir ancak bütün molekül düzlemsel değildir. Molekülde isoindolin halkası fenil (C9–C14) ile  $59,47(15)^\circ$  ve (C15–C20) halkası ile  $38,87(15)^\circ$  burulma açılarını yapmaktadır. Bu iki molekülde düzlemsel özellik taşımaktadır.

Bu çalışmada incelenen moleküller isoindolin parçasına sahiptir. Çizelge 5.1.'de moleküllerin sahip oldukları bazı ortak bağ uzunluklarının deneysel ve kuramsal sonuçlarla karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Çizelge 5.1. incelendiğinde deneysel ve kuramsal değerlerin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir.

Hesaplanan geometrik parametrelerle deneysel geometrik parametreleri görsel olarak karşılaştırmak amacıyla korelasyon grafikleri elde edilmiştir. Bu korelasyon grafikleri sayesinde korelasyon katsayıları hesaplanmıştır.

Ayrıca konformasyonel analiz sonucu her iki molekülde optimize yapılar en kararlı yapı olarak elde edilmiştir ( $\sim -130^\circ$ ).

### 5.1.2. IR çalışmaları

EPID ve CCPID moleküllerine ait olan IR spektrumları deneysel ve kuramsal yöntemler kullanılarak elde edilmiştir. IR çalışmasından elde edilen sonuçlar, X-ışınlarından elde edilen moleküler yapıyı desteklemektedir. İki molekülde de yer alan ortak fonksiyonel grupların titreşim frekansları Çizelge 5.2.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 5.2. EPID ve CCPID moleküllerinin bazı fonksiyonel gruplarının deneysel titreşim frekansları

EPID	CCPID	Titreşimler
3063	3073	$\nu_s$ (C-H)
1753	1755	$\nu$ (C=O) <sub>s</sub>
1587	1579	$\nu$ (C=C)
1334	1334	$\nu$ (C-N)
1220	1224	$\nu$ (C-O)

Moleküllerinin titreşim frekanslarının hemen hemen birbirine eşit olduğu tespit edilmiştir.

### 5.1.3. Elektronik özellikler

EPID ve CCPID moleküllerinin Mulliken yük hesaplamaları ve moleküler elektrostatik potansiyel haritalarının incelenmesi sonucunda negatif yük ve potansiyellerin elektronegatif atomlar üzerinde olduğu görülmüştür. Her iki molekülde yük dağılımları incelendiğinde negatif yüklerin, kükürt, flor ve nitro gurubu oksijen ve azot atomları üzerinde olduğu gözlenmiştir. Pozitif elektrostatik potansiyel bölgelerinin ise hidrojen atomları üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Negatif bölgeler metal iyonlarının reaksiyon bölgelerini temsil ederken, pozitif bölgeler ise nükleofilik reaksiyon olabilecek bölgeleri ifade etmektedir. Ayrıca moleküller üzerindeki negatif ve pozitif bölgeler, muhtemel hidrojen bağlarının olabileceği bölgeleri göstermektedir. Kristal yapıda, her iki molekül C-H...O tipi moleküller arası hidrojen bağlarına sahiptir. Buradan, MEP haritasından elde edilen sonuçların X-ışını sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülebilmektedir.

Bileşiğin elektronik emme spektrumu 200-500 nm aralığında çözücü etanol kullanılarak kaydedildi ve örnek spektrumlarında EPID için, elektronik emme spektrumları 212,3 nm'de bir bant göstermektedir. CCPID molekülünün maksimum dalgaboyu neredeyse EPID bileşiğin 207,3 nm değeri ile örtüşmektedir. Bu değer, ilgili isoindolin bileşiklerinde bulunan değerlere de benzerdir

EPID ve CCPID moleküllerinin HOMO-LUMO enerjileri kullanılarak iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi, elektronegatiflik, kimyasal yumuşaklık ve kimyasal sertlik gibi elektronik yapı parametreleri hesaplanmıştır. Bir molekülün HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı ne kadar büyük ise molekül o kadar kararlı ve daha az reaktif olacaktır. EPID molekülünün HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı -3,607 eV olarak elde edilmiştir. CCPID molekülünün HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı -3,678 eV olarak belirlenmiştir. Bu elde edilen sonuçlara bakılacak olursa, moleküllerin kararlılık ve reaktifliği hemen hemen birbirine yakın çıkmıştır.



Çizelge 5.3. EPID ve CCPID moleküllerinin karşılaştırmalı FMO değerleri

EPID	CCPID	
2,552 eV	-2,785 eV	E <sub>LUMO</sub>
-6,159 eV	-6,463 eV	E <sub>HOMO</sub>
3,607 eV	3,678 eV	$\Delta E_{H-L}$
1,804 eV	1,839 eV	$\eta$
0,277 eV <sup>-1</sup>	0,271 eV <sup>-1</sup>	S

EPID ve CCPID bileşiklerinin polarizebilite ( $\alpha$ ) ve ilk hiperpolarizebilite ( $\beta$ ) değerleri B3LYP/6-311++G(d,p) düzeyinde Gaussian 09 paket programı kullanılarak hesaplanmıştır. EPID bileşiği için  $\alpha$  ve  $\beta$  değerleri 31,458 Å<sup>3</sup> ve 12,266×10<sup>-30</sup> cm<sup>5</sup>/esu olarak hesaplanmıştır ki bu değer üreden daha büyüktür. (üreden B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile  $\alpha$  ve  $\beta$  5,042 Å<sup>3</sup> ve 0,78×10<sup>-30</sup> cm<sup>5</sup>/esu). Teorik olarak, bileşiğin birinci dereceden hiperpolarizebilite değeri üreden 15,72 katı büyüklüğüne sahiptir. CCPID bileşikle karşılaştırıldığında,  $\beta$  için hesaplanan bu değer CCPID molekülünden daha büyüktür (B3LYP/6-311++G(d,p) düzeyinde  $\beta = 10,45 \times 10^{-30}$  cm<sup>5</sup>/esu olarak hesaplanmıştır).

Termodinamik özellikler de ise sıcaklık artışı sonucu moleküllerin titreşim şiddetlerinin artması ile,  $S_m^0$ ,  $C_{p,m}^0$  ve  $H_m^0$  değerleri 200,00-700,00 K arasında artış göstermektedir.

## 5.2. Öneriler

Araştırılan moleküllerin bundan sonraki çalışmalarında Raman spektrumları ele alınabilir. Kuramsal hesaplamalar diğer korelasyon yöntemleri kullanılarak tekrar ele alınabilir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] Subbarayappa A. and Patoliya, P.U. "An efficient method for the synthesis of 2, 3-dihydro-1H-isoindoles." *Ind. J. Chem. Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.*48:545–552(2009).
- [2] Belliotti, T.R.,Brink, W.A.,Kesten, S.R.,Rubin, J.R.,Wustrow, D.J.,Zoski, K.T.,Whetzel, S.Z.,Corbin, A.E.,Pugsley, T.A.,Heffner, T.G. and Wise,L.D., "Isoindolinone enantiomers having affinity for the dopamine D 4 receptor." *Bioorganic & medicinal chemistry letters* 8.12: 1499-1502(1998).
- [3] Sano, H., Noguchi, T., Tanatani, A., Hashimoto, Y., & Miyachi, H., "Design and synthesis of subtype-selective cyclooxygenase (COX) inhibitors derived from thalidomide." *Bioorganic & medicinal chemistry*13.9:3079-3091(2005).
- [4] Abdel-Aziz, M.,& Alaa, A. M. "Publication List." *Eur. J. Med. Chem* 42:612(2007).
- [5] Alaa, A. M., ElTahir, K. E., & Asiri, Y. A., "Synthesis, anti-inflammatory activity and COX-1/COX-2 inhibition of novel substituted cyclic imides. Part 1: Molecular docking study." *European journal of medicinal chemistry* 46.5:1648-1655 (2011).
- [6] Bhattacharya, S. K.,& Chakrabarti, A., "Dose-related proconvulsant and anticonvulsant activity of isatin, a putative biological factor, in rats." *Indian journal of experimental biology* 36.1:118-121(1998).
- [7] Medvedev, A. E., Clow, A., Sandler, M., & Glover, V., "Isatin: a link between natriuretic peptides and monoamines?" *Biochemical pharmacology* 52.3:385-391(1996).
- [8] Chan, C. L., Lien, E. J., & Tokes, Z. A., "Synthesis, biological evaluation, and quantitative structure-activity relationship analysis of 2-hydroxy-1H-isoindoliones as new cytostatic agents." *Journal of medicinal chemistry*30.3:509-514(1987).
- [9] Alaa, A. M."Novel and versatile methodology for synthesis of cyclic imides and evaluation of their cytotoxic, DNA binding, apoptotic inducing activities and molecular modeling study." *European journal of medicinal chemistry* 42.5:614-626(2007).

- [10] Sondhi, S. M., Rani, R., Roy, P., Agrawal, S. K., & Saxena, A. K., "Microwave-assisted synthesis of N-substituted cyclic imides and their evaluation for anticancer and anti-inflammatory activities." *Bioorganic & medicinal chemistry letters* 19.5:1534-1538(2009).
- [11] Lima, L. M., Castro, P., Machado, A. L., Fraga, C. A. M., Lugnier, C., de Moraes, V. L. G., & Barreiro, E. J., "Synthesis and anti-inflammatory activity of phthalimide derivatives, designed as new thalidomide analogues." *Bioorganic & medicinal chemistry* 10.9:3067-3073(2002).
- [12] Sridhar, S. K., & Ramesh, A., "Synthesis and pharmacological activities of hydrazones, Schiff and Mannich bases of isatin derivatives." *Biological and Pharmaceutical Bulletin* 24.10:1149-1152(2001).
- [13] Al-Suwaidan, I. A., Alanazi, A. M., El-Azab, A. S., Al-Obaid, A. M., ElTahir, K. E., Maarouf, A. R., ... & Alaa, A. M., "Molecular design, synthesis and biological evaluation of cyclic imides bearing benzenesulfonamide fragment as potential COX-2 inhibitors. Part 2." *Bioorganic & medicinal chemistry letters* 23.9: 2601-2605(2013).
- [14] A.M. Alaa, A.S. El-Azab, S.M. Attia, A.M. Al-Obaid, M.A. Al-Omar, and H.I. El-Subbagh, "Synthesis and biological evaluation of some novel cyclic-imides as hypoglycaemic, anti-hyperlipidemic agents." *European journal of medicinal chemistry* 46.9: 4324-4329(2011).
- [15] Khalil, A. M., Berghot, M. A., & Gouda, M. A., "Synthesis and study of some new 1, 3-isoindoledione derivatives as potential antibacterial agents," *Eur. J. Med.Chem.* 45:1552e1559(2010).
- [16] Hassanzadeh, F., Rabbani, M., Fasihi, A., Hakimelahi, G. H., & Mohajeri, M., "Synthesis of phthalimide derivatives and evaluation of their anxiolytic activity." *Res. Pharm. Sci.* 2: 35e41(2007).
- [17] Antunes, R., Batista, H., Srivastava, R. M., Thomas, G., & Araujo, C. C., "New phthalimide derivatives with potent analgesic activity: II." *Bio. Med. Chem. Lett.* 8:3071e3076(1998).
- [18] Aliabadi, A., Foroumadi, A., Mohammadi-Farani, A., & Mahvar, M. G., "Synthesis and evaluation of anti-acetylcholinesterase activity of 2-(2-(4-(2-oxo-2-

phenylethyl) piperazin-1-yl) ethyl) isoindoline-1, 3-dione derivatives with potential anti-Alzheimer effects.” *Iran. J. Basic Med. Sci.* 16:1049e1054(2013).

[19] Annedi, S.C., Ramnauth, J., Maddaford, S.P., Renton, P., Rakhit, S., Mladenova, G., Dove, P., Silverman, S., Andrews, J.S., Felice, M.D., Porreca, F. “Discovery of cis-N-(1-(4-(methylamino) cyclohexyl)7indolin-6-yl) thiophene-2-carboximidamide: a 1, 6-disubstituted indoline derivative as a highly selective inhibitor of human neuronal nitric oxide synthase (nNOS) without any cardiovascular liabilities.” *J. Med. Chem.* 55:943e955(2012).

[20] Mallesha, L., Karthik, C.S., Mallu, P., Patil, V. “Synthesis, characterization and antibacterial activity of isoindoline-1, 3-dione derivatives.” *SOP Trans. Org. Chem.* 1:21e28(2014).

[21] Stryer, L. “Biochemistry”, 4th ed. *W.H. Freeman & Co*, New York, (1995).

[22] Krysko, A. A., Chugunov, B. M., Malovichko, O. L., Andronati, S. A., Kabanova, T. A., Karaseva, T. L., & Kiriya, A. V. “Novel fibrinogen receptor antagonists. RGDF mimetics, derivatives of 4-(isoindoline-5-yl) amino-4-oxobutyric acid.” *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 14(22): 5533-5535 (2004).

[23] Masterson, L. A., Croker, S. J., Jenkins, T. C., Howard, P. W., & Thurston, D. E. “Synthesis and biological evaluation of pyrrolo [2, 1-c][1, 4] benzodiazepine (PBD) C8 cyclic amine conjugates.” *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 14(4):901-904(2004).

[24] Kukkola, P. J., Bilci, N. A., Ikler, T., Savage, P., Shetty, S. S., DelGrande, D., & Jeng, A. Y. “Isoindolines: A new series of potent and selective endothelin-A receptor antagonists.” *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 11(13): 1737-1740 (2001).

[25] Fechete, I., & Jouikov, V. “Double decarbonylation of phthalimide revisited: A facile cathodic synthesis of isoindoline.” *Electrochimica Acta*, 53(24): 7107-7110 (2008).

[26] Speck, K., & Magauer, T. “The chemistry of isoindole natural products.” *Beilstein journal of organic chemistry*, 9:2048-2078(2013).

[27] Arjunan, V., Saravanan, I., Ravindran, P., & Mohan, S. “Structural, vibrational and DFT studies on 2-chloro-1H-isoindole-1, 3 (2H)-dione and 2-methyl-1H-isoindole-1, 3 (2H)-dione.” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 74(3): 642-649 (2009).

- [28] Krishnakumar, V., Balachandran, V., & Chithambarathanu, T. "Density functional theory study of the FT-IR spectra of phthalimide and N-bromophthalimide." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 62(4):918-925 (2005).
- [29] Mathakiya, I., Vangani, V., & Rakshit, A. K. "Terpolymerization of acrylamide, acrylic acid, and acrylonitrile: synthesis and properties." *J. Appl. Polym. Sci* 69:217e228 (1998).
- [30] Arjunan, V., Govindaraja, S. T., Ravindran, P., & Mohan, S. "Exploring the structure-activity relations of N-carbonylphthalimide by combining FTIR, FT-Raman and NMR spectroscopy with DFT electronic structure method." *Spectrochim. Acta Part A* 120:473e488 (2014).
- [31] Frisch, M.J. et al., "Gaussian 09, revision C.01", *Gaussian Inc.*, Wallingford, CT (2011).
- [32] Foresman, J.B., Frisch, A.M., "Exploring chemistry with electronic structure methods", *Gaussian Inc.*, Pittsburgh, (1996).
- [33] Jian, F. F., Zhao, P. S., Bai, Z. S., & Zhang, L. "Quantum chemical calculation studies on 4-phenyl-1-(propan-2-ylidene) thiosemicarbazide." *Structural Chemistry*, 16(6):635-639 (2005).
- [34] Tanak, H., Marchewka, M.K., Drozd, M. "Molecular structure and vibrational spectra of Bis(melaminium) terephthalate dihydrate: A DFT computational study." *Spectrochim. Acta Part A*, 105:156-165 (2013).
- [35] Beiser, A., "Modern Fiziğin Kavramları." Mc Graw-Hill, Inc. Çeviri: Gülsen Önengüt. Aralık 1997, *İstanbul-Ayhan Matbaası* (1995).
- [36] Sears, R., Zemansky, W., "Optik ve Modern Fizik," Çeviren: Domaniç, F., *Çağlayan Kitabevi*, Ankara (1982).
- [37] Dikici, M., "Katihal Fiziğine Giriş," *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları*, Samsun (1993).
- [38] Stuart, B. H., "Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications," *John Wiley & Sons*, England, 5 (2005).
- [39] Öztürk, G., "Siklopentilamin (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>2</sub>) Molekülünün Teorik ve Deneysel Olarak İncelenmesi," Yüksek lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara (2006).

- [40] Boz, Ü., "MonoaminOksidaz Enziminin Oksazolidinon ve Benzeri Heterosiklik Bileşikler ile İnaktivasyonunun Kimyasal Olarak Modellenmesi," Yüksek lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul (2006).
- [41] <http://www.shodor.org/chemviz/overview/schroeq.html>] [ Suttcliffe, B.T., *Adv. Quantum.Chem.*, 28, 65 (1997).
- [42] Leach, R.A., "Molecular Modeling:Principles and Applications, 2nd Edition", *Pearson Education Limited*, England (2001).
- [43]Sheldrick, G.M., "SHELXS97, Program for the solution of crystal structures", *University of Göttingen*, Germany, (1997).
- [44] Farrugia, L.J., "ORTEP-3 for Windows a version of ORTEP-3 with a Graphical User Interface (GUI)", *J. Appl. Cryst.*,30:565 (1997).
- [45] Spek, A.L., "PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool", *Utrecht University*, Utrecht, NL. (2008).
- [46] Farrugia, L.J., "WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography", *J. Appl. Cryst.*,32:837-838 (1999).
- [47] Dennington II, R., Keith, T., Millam, J., "GaussView, Version 5.0", *Semichem, Inc.*, Shawnee Mission, KS (2009).
- [48] Merrick, J.P., Moran, D., Radom, L., "An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors", *J. Phys. Chem. A*, 111:11683-11700 (2007).
- [49]Evecen, M., Duru, G., Tanak, H., & Açar, A. A. "Synthesis, crystal structure, spectral analysis and DFT computational studies on a novel isoindoline derivative." *Journal of Molecular Structure*, 1118:1-9 (2016).
- [50] Qian, S. S. "2-(2, 5-Dioxotetrahydrofuran-3-yl) isoindoline-1, 3-dione." *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 64(9): o1663-o1663 (2008).
- [51]Tanak, H., "Quantum chemical computational studies on 2-methyl-6-[2-(trifluoromethyl)phenyliminomethyl]phenol", *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 950:5-12 (2010).
- [52]Evecen, M., Tanak, H., Tinmaz, F., Dege, N., & İlhan, İ. Ö. "Experimental (XRD, IR and NMR) and theoretical investigations on 1-(2-nitrobenzoyl) 3, 5-bis (4-

methoxyphenyl)-4, 5-dihydro-1H-pyrazole.” *Journal of Molecular Structure*, 1126:117-126 (2016).

[53] Silverstein, R.M., Webster, F.X. “Spectrometric Identification of Organic Compounds,” 6th ed. John Wiley, Asia, (2003).

[54] Bolboaca, S.D., Jantschi, L., "Modelling the property of compounds from structure: statistical methods for models validation", *Environ. Chem. Lett.*, 6:175-181 (2008).

[55] Fleming, I. “Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions,” London: Wiley, (1976).

[56] Fukui, K., "Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions Sence", cilt 218, pp. 747-754, (1982).

[57] Pearson, R. G. “Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory.” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 83(22), 8440-8441 (1986).

[58] Pearson, R. G. “Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry.” *The Journal of Organic Chemistry*, 54(6):1423-1430 (1989). [59] Mulliken, R.S., "Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions", *I. J. Chem. Phys.*, 23:1833-1840 (1955).

[60] Hussein, W., Walker, C.G., Peralta-Inga, Z., Murray, J.S., “Computed electrostatic Potentials and average local ionization energies on the molecular surfaces of some tetracyclines”, *Int. J. Quant. Chem.*, 82:160-169 (2001).

[61] Gutowski, M., van Duijneveldt-van de Rijdt, J. G., van Lenthe, J. H., & van Duijneveldt, F. B. “Accuracy of the Boys and Bernardi function counterpoise method.” *The Journal of chemical physics*, 98(6):4728-4737 (1993).

[62] Tanak, H., Ağar, A. A., & Büyükğüngör, O. “Experimental (XRD, FT-IR and UV-Vis) and theoretical modeling studies of Schiff base (E)-N'-((5-nitrothiophen-2-yl) methylene)-2-phenoxyaniline.” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118: 672-682 (2014).

[63] Tanak, H. “Molecular structure, spectroscopic and DFT computational studies on 4, 5-bis (tert-butylsulfanyl) phthalonitrile.” *Journal of Molecular Structure*, 1090:86-92 (2015).

- [64] Xu, H. J., Su, P. F., & Liu, Z. D. "2-[(E)-(2-hydroxynaphthalen-1-yl)methylideneamino]isoindoline-1, 3-dione," *Acta Cryst. E* 67:o3165eo3165(2011).
- [65] Cheng, P.F., Wang, C.J., Wang, Y.X. "2-(3-Bromopropyl) isoindoline-1, 3-dione," *Acta Cryst. E* 65:o2646eo2646(2009).
- [66] Al-Farhan, K., Ghazzali, M., Al-Hazimi, H. M., El-Faham, A., & Reedijk, J. "Hydrogen bonding chains and rings structural motifs in new series of N-phthaloyl aminocarboxylic acid derivatives. Solid state microwave synthesis, structural chemistry, computational calculations and antimicrobial activity." *Journal of Molecular Structure*, 994(1):269-275 (2011).
- [67] Qian, S.-S. "2-(2, 5-dioxotetrahydrofuran-3-yl) isoindoline-1, 3-dione," *Acta Cryst. E* 64:o1663eo1663(2008).
- [68] Krishnakumar, V., Prabavathi, N. "Simulation of IR and Raman spectral based on scaled DFT force fields: a case study of 2-amino 4-hydroxy 6-trifluoromethylpyrimidine, with emphasis on band assignment," *Spectrochim. Acta Part A* 71: 449e457(2008).
- [69] Altun, A., Gölcük, K., Kumru, M. "Structure and vibrational spectra of p-methylaniline: Hartree-Fock, MP2 and density functional theory studies," *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 637:155e169(2003).
- [70] Singh, S.J., Pandey, S.M. "Vibrational-spectra of some fluoroaminotoluenes," *Indian J. Pure Appl. Phys.* 12:300e302(1974).
- [71] Muthu, S., Porchelvi, E. E., Karabacak, M., Asiri, A. M., & Swathi, S. S. "Synthesis, structure, spectroscopic studies (FT-IR, FT-Raman and UV), normal coordinate, NBO and NLO analysis of salicylaldehyde p-chlorophenylthiosemicarbazone," *J. Mol. Struct.* 1081:400e412 (2015).
- [72] Varsanyi, G. "Vibrational Spectra of Benzene Derivatives," Academic Press, New York, (1969).
- [73] Silverstein, R.M., Basseler, G.C., Morill, C. "Spectroscopic Identification of Organic Compounds," Wiley, New York, (1981).



- [74] Tecklenburg, M.M.J., Kosnak, D.J., Bhatnagar, A., Mohanty, D.K. "Vibrational characterization of azobenzenes, azoxybenzenes and azoaromatic and azoxyaromatic polyethers," *J. Raman Spectr.* 28:755e763(1997).
- [75] Pająk, J., Rospenk, M., Ramaekers, R., Maes, G., Głowiak, T., & Sobczyk, L. "DFT theoretical, X-ray diffraction and IR matrix-isolated studies on 4-chloro-20-hydroxy-40-ethoxyazobenzene," *Chem. Phys.* 278:89e100(2002).
- [76] Tanak, H., Toy, M. "Molecular structure, spectroscopic and quantum chemical studies on 20-chloro-4-dimethylamino azobenzene," *J. Mol. Struct.* 1068:189e197(2014).
- [77] Toy, M., Tanak, H. "Molecular structure and vibrational and chemical shift assignments of 30-chloro-4-dimethylamino azobenzene by DFT calculations," *Spectrochim. Acta Part A* 152:530e536 (2016).
- [78] susai Boobalan, M., Amaladasan, M., Ramalingam, S., Tamilvendan, D., Prabhu, G. V., & Bououdina, M. "First principles and DFT supported investigations on vibrational spectra and electronic structure of 2-((phenylamino)methyl) isoindoline-1, 3-dione An antioxidant active Mannich base," *Spectrochim. Acta Part A* 137:962e978(2015).
- [79] Tanak, H., Agar, A.A., Büyükgüngör, O. "Combined experimental and DFT computational studies on (E)-1-(5-nitrothiophen-2-yl)-N-[4-(trifluoromethyl)phenyl] methanimine," *J. Mol. Struct.* 1048:41e50 (2013).
- [80] Yu, Z., Sun, G., Liu, Z., Yu, C., Huang, C., & Sun, Y. "Synthesis, crystal structure, vibrational spectral and density functional studies of 4-(1, 3-dioxoisoindolin-2-yl) antipyrine." *Journal of Molecular Structure*, 1030:113-124(2012).

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DURU, Gülcan  
 Uyuğu : T.C.  
 Doğumtarihi ve yeri : 01.01.1991  
 Medenihali : Bekar  
 Telefon : 541 734 68 06  
 Faks : -  
 e-mail : glcanduru@gmail.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yükseklisans	Amasya Üniversitesi /Fizik	2017
Lisans	Ondokuz Mayıs Üniversitesi/Fizik	2013
Lise	Ahmet Sarı Lisesi	2009

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
-----	-----	-------

### Yabancı Dil

İngilizce

### Yayınlar

1. Evecen, M., **Duru, G.**, Tanak, H., & Açar, A. A. "Synthesis, crystal structure, spectral analysis and DFT computational studies on a novel isoindoline derivative." *Journal of Molecular Structure*, 1118:1-9 (2016).

### Uluslararası Kongrelerde Sunulan Bildiriler

1. **Duru Gülcan**, Evecen Meryem, Tanak Hasan. "Bazı isoindolin bileşiklerinin konformasyonel, spektroskopik ve termodinamik özelliklerin kuantum kimyasal modelleme kullanarak incelenmesi" ADIM

FİZİK GÜNLERİ VI Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü 19 – 21 Temmuz 2017 Burhaniye / Balıkesir (**Sözlü Sunum**)

2. Evecen Meryem, **Duru Gülcan**, Tanak Hasan, Alaman Açar Ayşen, (2015). Structural, vibrational and electronical analysis of 2-(3-chloro-4-(4-chlorophenoxy)phenyl)isoindoline-1,3-dione by experimental and theoretical approach. 2nd International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation Conference (NaNoNG) 2015, 145.
3. **Duru Gülcan**, Evecen Meryem, Tanak Hasan, Alaman Açar Ayşen, (2015). Spectroscopic Investigation, Structural and Electronical Analysis of 2-(4-ethoxyphenyl)Isoindoline-1,3-dione by Experimental and Theoretical approach. International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy (TURCMOS2015), 129.