

Kinolin Türevi Biyolojik Aktif Bir Molekülün Farklı Çevrelerde Çizgisel Olmayan Optik Davranışının Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Kullanılarak İncelenmesi

Serap Uzun¹, Başak Koşar², Zeynep Esen³, Esra Koç⁴

¹ Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, Giresun.

² Sinop Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, İlköğretim Bölümü, Sinop.

^{3,4} Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Tokat.

e-posta: serap.uzun@giresun.edu.tr

Özet

Bu çalışmada 2-amino-4-(4-klorofenil)-5,6[H]kinolin-3-karbonitril kristalinin moleküler yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle deneysel olarak incelenmiştir. Teorik hesaplamalarda, gaz fazında izole edilmiş molekülün kararlı yapısı 6-31G(d,p) baz seti ve B3LYP fonksiyoneli ile Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) kullanılarak yürütülmüştür. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), sınır orbital (FMO) analizi hesapsal süreçten elde edilmiştir. Bu hesaplamalara ilave olarak, bileşiğin çizgisel olmayan optik (NLO) özellikleri üzerine çözücü etkisi araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler

Kinolin; X-ışını kırınımı; DFT; NLO; MEP.

A Density Functional Study for Nonlinear Optical Properties of A Biologically Active Quinoline Derivative in Different Media

Abstract

In this work, molecular structure of 2-amino-4-(4-chlorophenyl)-5,6[H]quinoline-3-carbonitrile, has been characterized experimentally by X-ray single-crystal determination. In the theoretical calculations, the stable structure geometry of the isolated molecule in gas phase was investigated under framework of density functional theory (DFT) with B3LYP/6-31G(d,p). Molecular electrostatic potential (MEP), frontier molecular orbital (FMO) analysis were obtained from computational process. In addition to these calculations, we were investigated solvent effects on the nonlinear optical properties (NLO) of the title compound.

Keywords

Quinoline; X-Ray Diffraction; DFT; NLO; MEP.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Kinolin türevleri anti-viral (Bedoya ve ark, 2010), anti-parasitik (Asiri ve ark, 2013), anti-malaryal (Zeigler ve ark, 2001) özelliklerinden dolayı yaygın olarak çalışılan heterohalkalı molekül sınıfındadırlar. Kinolinler iyi elektron hareketliliğine, iyi termal ve oksidatif kararlılığa, yüksek fotoluminesans verimliliğine ve iyi derecede film şekillendirme özelliklerine sahiptir ki bunların kullanımı organik ışık emisyon diyotlarda (OLEDs) önemlidir (Chen ve Jianmin Shi, 1998). Kinolinlerin iyi çizgisel olmayan optik özelliğe sahip olmaları nedeniyle PhOLEDs (fosforesan organik ışık emisyon diyotlar) için kullanımına iyi derecede aday oldukları rapor edilmiştir (Park ve ark, 2013; Yamaguchi ve ark, 1988).

Son yıllarda, yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) teorik modellemede yaygın bir kullanıma sahiptir. Daha iyi değiş tokuş korelasyon fonksiyonellerinin geliştirilmesi hesapsal maliyeti düşürerek birçok molekül özelliğinin hesaplanmasına olanak sağlamıştır. Literatürdeki kaynaklar, DFT' nin geometri, dipol moment, titreşim frekansları gibi birçok özelliği elde etmede deneysel değerlere oldukça yakın sonuçlar verdiği işaret etmektedir (De Proft ve Geerlings, 2001; Fitzgerald ve Andzelm, 1991).

Bu çalışmada X-ışını kırınımı deneyi ile moleküler yapısı belirlenen 2-amino-4-(4-klorofenil)-5,6[H]kinolin-3-karbonitril bileşiğinin gaz fazında ve farklı çözücü ortamlarda çizgisel olmayan optik (NLO) özellikleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritası (MEP), sınır orbitaller (FMOs) B3LYP/6-

31G(d,p) baz seti kullanılarak Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) ile hesaplanıp yorumlanmıştır. Bu çalışma sonucunda elde edilen verilerin araştırmacılara kinolin bileşiklerinin moleküler özellikleri hakkında ışık tutacağı düşünülmektedir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Sentez

0,5 g 1-tetralon, (1 mol), malononitril (1,2 mol), amonyum asetat (10 mol) toluen içersinde çözülerek bir gün boyunca reflüks edildi. Reaksiyon bittikten sonra kalıntı CHCl_3 -su veya CH_2Cl_2 -su ile ekstrakte edildi. Elde edilen ürün etanol-eter, asetonitril ile kristallendirme işlemine tabi tutuldu (verim = %97; erime noktası = 379-382 K)

2.2. Kristalografi

Bileşiğin, boyutları 0.11X 0.13X 0.14 mm olan sarı renkli tek kristalinin X-ışını şiddet verileri Bruker APEX-II CCD difraktometresi ile 0.71073 Å dalga boylu MoK_α ışınları kullanılarak oda sıcaklığında (296 K) elde edilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda kristalin monoklinik $P2_1/n$ uzay gurubunda olduğu anlaşılmıştır. Toplam 102385 yansımadan 8148' inin bağımsız yansımalar olduğu saptanmıştır. Soğurma düzeltmesi uygulandıktan sonra $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 6606 yansıma gözlenen yansıma olarak alınıp WinGX (Farrugia, 1999) programı içerisinde bulunan SHELXS 97 (Sheldrick, 1997) yapı çözümlene yazılımı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Arıtımda SHELXL 97 (Sheldrick, 1997) yazılımı kullanılmıştır ve arıtımda kullanılan parametre sayısı 423' tür. Arıtımda en küçük kareler ve fark-Fourier yöntemleri kullanılmıştır. Arıtımın ilk aşamasında atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonunda hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görülmüş ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanılarak, aromatik C-H bağ uzunluğu 0.93 Å olarak sabitlenmiştir. Arıtım sonucunda $R=0.0797$ ve $S=1.1130$ olarak bulunmuştur. Veri toplama ve arıtım detayları Tablo 1 de verilmiştir.

Tablo 1. 2-amino-4-(4-klorofenil)-5,6[H]kinolin-3-karbonitril bileşiğine ait X-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri

Formül Ağırlığı (a. k. b.)	329.78
Renk/Şekil	Sarı/prizma
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1/n$
a(Å); b(Å); c(Å)	11.9476(10);8.0469(6);34.183(2)
α (°); β (°); γ (°)	90;90.213(2);90
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	3286.3(4)
Z	8
Hes. yoğunluk (gcm ⁻³)	1.333
F_{000}	1360
T_{\min} ; T_{\max} .	0.9676; 0.9744
Kristal boyutları (mm)	0.11x 0.13x 0.14
Monokramatör	Grafit
Sıcaklık (K)	296
Toplam yansıma sayısı	102385
Bağımsız yansıma sayısı	8148
Gözlenen yansıma sayısı	6606
R_{int}	0.044
h, k, l aralığı	-15→15, -10→10, -45→45
θ_{\min} . - θ_{\max} . aralığı (°)	3.05-28.17
Parametre sayısı	423
R	0.0797
ωR	0.207
S (F^2)	1.1130
$\Delta\rho_{\max}$. ; $\Delta\rho_{\min}$. (e/Å ³)	0.709;-0.594

2.3. Hesapsal Süreç

Moleküler geometri doğrudan X-ışını kırınımı deneyi sonuçlarından alınmıştır. Kırınım deneyi sonucunda asimetrik birimde iki özdeş molekül bulunduğu için tek bir molekül üzerinden teorik hesaplamalar yürütülmüştür. Teorik hesaplamalar kısmında, Gaussian 03W (Frisch, 2004) programı kullanılarak, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi hesapsal yöntem olarak seçilmiştir. Yapılan DFT hesaplamalarında, Becke' in değiş-tokuş (Becke, 1988), Lee, Yang ve Parr' ın korelasyon terimlerini barındıran (Lee ve ark, 1988) üç parametrelili melez

değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli olan B3LYP fonksiyoneli kullanılmıştır. Baz seti olarak iyi bir geometri ve anlamlı enerji değerleri vermesi nedeni ile en çok tercih edilen baz setlerinden biri olan 6-31G(d,p) seçilmiştir. Molekülün NLO özelliklerine çözücü etkisini incelemek için PCM kullanılmıştır. Bileşiğin çözücü içerisindeki davranışını incelemek için optimizasyon hesaplamalarında dokuz çözücü ($\epsilon = 78.39$, Su; $\epsilon = 46.7$, DMSO; $\epsilon = 36.64$, Asetonitril; $\epsilon = 24.55$, Etanol; $\epsilon = 20.7$, Aseton; $\epsilon = 4.9$, Kloroform; $\epsilon = 4.335$, Dietileter; $\epsilon = 2.247$, Benzen; $\epsilon = 2.228$, CCl_4) kullanılmıştır. Tüm teorik hesaplamalar teorinin aynı seviyesinde gerçekleştirilmiştir.

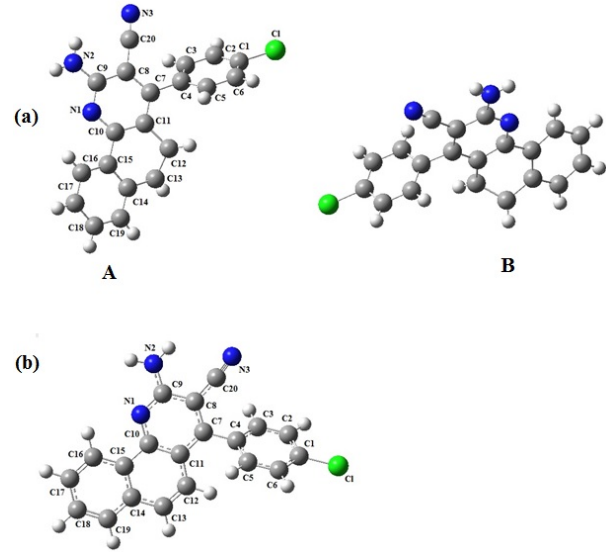
3. Bulgular ve Tartışma

3.1 Kristal Yapı ve Optimize Geometri

İncelenen molekül, $C_{20}H_{12}N_3Cl$, monoklinik $P2_1/n$ uzay gurubunda ve asimetrik birimde birbiriyle özdeş iki molekül olacak şekilde kristallenmiştir (Şekil 1(a)). A ve B ile etiketlenen moleküllerin geometrik parametreleri birbiriyle uyum içerisindedir. $C_{20}H_{12}N_3Cl$ molekülünün asimetrik biriminde bulunan iki molekül de özdeş olduğundan teorik hesaplamalar bu moleküllerden yalnızca birinin kesirsel koordinatları kullanılarak yürütülmüştür ve optimize geometri Şekil 1(b)'de gösterilmiştir.

2-amino-4-(4-klorofenil)-5,6[H]kinolin-3-karbonitril bileşiğindeki halkaların ortalama düzlemleri arasındaki dihedral açılar A ile etiketlenen molekül için [sırasıyla, $C1-C6/C7-C11$, $C7-C11/C10-C15$, $C10-C15/C14-C19$; $57.02(10)^\circ$, $13.61(11)^\circ$, $12.61(11)^\circ$], B ile etiketlenen molekül için [sırasıyla, $89.91(11)^\circ$, $13.92(10)^\circ$, $15.42(6)^\circ$] elde edilmiştir. Teorik hesaplamalar sonucunda aynı dihedral açı değerleri sırasıyla, 60.67° , 1.84° ve 0.43° olarak hesaplanmıştır. $C10-N1$ bağ uzunluğu A ve B molekülleri için sırasıyla $1.343(3)$ Å ve $1.339(4)$ Å olarak elde edilmiştir ve literatürle uyum içerisindedir (Panicker ve ark, 2010; Camargo ve ark, 2007). Bu değer, normal değeri 1.48 Å civarında olan $C-N$ bağ uzunluğundan daha kısa olması molekülün o bölgesindeki rezonans etkisini vurgulamaktadır (Arslan ve ark, 2007). $C10-C11$ bağ uzunluğu A ve B molekülleri için sırasıyla, $1.409(3)$ Å ve $1.407(3)$ Å olarak elde edilmiştir. Bu bağlardaki uzama kinolin halkası komşuluğu sebebiyle oluşan elektron delokalizasyonuna bağlanabilir. Siyano gurubuna ait $N\equiv C$ bağ uzunluğu [A ve B için sırasıyla, $1.141(4)$ Å ve $1.144(4)$ Å] üçlü

bağ karakterine işaret edecek kısalıktadır ve literatürle uyum içindedir (Yazıcı ve ark, 2005). 180° olması beklenen $C8-C20-N3$ bağ açısının [A ve B molekülü için sırasıyla, $175.7(3)^\circ$ ve $175.6(3)^\circ$] değerleri siyano gurubu ve amino gurubu arasındaki etkileşmeden kaynaklanıyor olabilir. $C10-C11-C12$ bağ açı değeri A ve B molekülleri için sırasıyla, $118.5(2)^\circ$ ve $118.8(2)^\circ$ olarak elde edilmiştir ki bu değer bir benzen halkasında 120° olması gereken $C-C-C$ bağ açı değerinden daha küçüktür.



Şekil.1. (a) Molekülün X-ışını kırınımı deneyi ile elde edilen geometrisi
(b) Molekülün teorik olarak elde edilen optimize geometrisi

Kristal yapıda molekül içi bir etkileşme bulunmamaktadır. $C_{20}H_{12}N_3Cl$ molekülünün kristal paketlenmesi van der Waals etkileşimleriyle kararludur.

Bileşiğin X-ışını kırınımı deneyinden elde edilen ve B3LYP/6-31G(d,p) baz seti kullanılarak teorik olarak hesaplanan seçilmiş bazı bağ uzunlukları, bağ ve burulma açıları karşılaştırmalı olarak Tablo 2 de verilmiştir. Deneysel ve teorik parametreler arasında gözlenen ufak farklılıkların sebebi teorik hesaplamaların gaz fazında izole tek bir molekül üzerinden yürütülmesi ve dolayısıyla bağlı etkileşimleri ihmal etmesidir.

Tablo 2. 2-amino-4-(4-klorofenil)-5,6[H]kinolin-3-

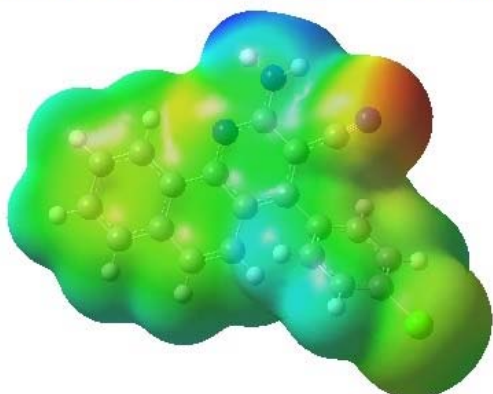
karbonitril bileşiğine ait X-ışını kırınımı ve DFT yöntemleriyle elde edilen seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ ve burulma açıları (°)

	X-ışını Kırınımı		DFT
	A	B	
C10-N1	1.343(3)	1.339(4)	1.350
C10-C11	1.409(3)	1.407(3)	1.427
N3-C20	1.141(4)	1.144(4)	1.165
C1-Cl	1.738(3)	1.743(3)	1.756
C9-N2	1.343(3)	1.357(4)	1.362
C9-N1	1.339(4)	1.338(4)	1.325
C10-C11-C12	118.5(2)	118.8(2)	119.2
C8-C20-N3	175.7(3)	175.6(3)	174.4
C9-N1-C10-C15	179.9(2)	177.8(3)	-179.3

3.2. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)

MEP birim pozitif yük ile moleküler sistemin yük dağılımı arasındaki etkileşim enerjisi olarak tanımlanabilir. MEP' i tanımlamada renk kodlama sistemi kullanılır. Örneğin, MEP haritası üzerinde en negatif potansiyel (molekülün tamamı üzerinden çekirdeğe göre elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölge) kırmızıyla gösterilirken en pozitif potansiyeli (kısmi pozitif yüklerin bulunduğu bölge) göstermek için mavi renk kullanılır (Cramer, 2004). Moleküller birbirine yaklaştığında her birinin MEP' i etkileşimlerinde anahtar rol oynar. Bir molekülün MEP' inin en negatif olduğu bölgeler elektrofilik atağa en yatkın bölgeleri temsil eder (Levine, 2000). 2-amino-4-(4-klorofenil)-5,6[H]kinolin-3-karbonitril molekülüne ait MEP haritası Şekil 2 de verilmiştir. Tüm molekül üzerinde en negatif bölge - 0.048 a.u. değeriyle siyano gurubu azotu üzerine yerleşirken bu bölgenin elektrofilik atak için en uygun bölge olduğu söylenebilir. En pozitif bölgenin ise 0.050 a.u. değeriyle amino gurubu hidrojenleri civarına yerleştiği görülmektedir ki bu bölgenin herhangi bir nükleofilik atağa en yatkın bölge olduğu söylenebilir.

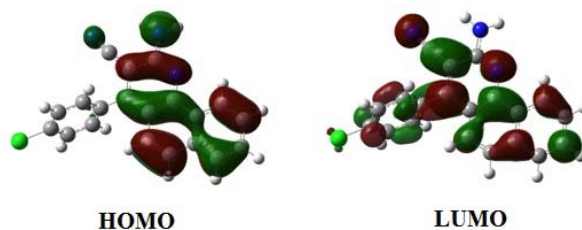
- 0.051 a.u.  0.051 a.u.



Şekil.2. DFT ile hesaplanan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası

3.3. Sınır Orbitaler (FMOs)

Bütün moleküller, elektronlar tarafından işgal edilmiş en yüksek enerjili moleküler orbital olan HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ve elektronlar tarafından işgal edilmemiş en düşük enerjili moleküler orbital olan LUMO'ya (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sahiptir. HOMO ve LUMO orbitalleri kimyasal reaksiyonlarda öncelikli rol oynadıkları için bu orbitaller öncü orbitaller olarak da isimlendirilebilir. Sınır orbitaller kimyasal reaksiyonlarda olduğu kadar elektrik ve optik özelliklerde de önemli rol oynar (Fleming, 1976). C₂₀H₁₂N₃Cl molekülünün HOMO ve LUMO enerjileri DFT/B3LYP/6-31G(d,p) yöntemi ile elde edilmiştir ve Şekil 3 de gösterilmiştir. Hesaplamalar sonucunda incelenen molekülün 85 işgal edilmiş orbitale sahip olduğu anlaşılmıştır.



Şekil. 3. Molekülün HOMO ve LUMO moleküler orbital yüzeyleri

Şekilden de görüldüğü gibi LUMO hemen hemen tüm molekül iskeleti üzerine yerleşmişken HOMO kinolin halkası ve komşuluğunda yerleşmiştir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı gaz fazında 3.773 eV olarak hesaplanmıştır. Bu enerji aralığı ile molekülün yüksek kinetik kararlılığa ve düşük kimyasal reaktiviteye sahip olduğu söylenebilir (Yazıcı ve ark, 2011).

3.4 Çizgisel Olmayan Optik (NLO) Özellikler Üzerinde Çözücü Etkisi

Maddenin optik özellikleri, bünyesindeki elektronların elektrik alana gösterdikleri tepki olarak ifade edilebilir. Bilindiği gibi madde üzerine gönderilen ışığın elektrik alan vektörü o maddeyi kutuplar. Bir atom veya molekülün

kutuplanabilirliği ise çekirdek ve elektronların denge durumlarından ne kadar kolayca yer değiştirebildiğinin bir ölçüsüdür ve maddenin elektriksel bir karakteristiğidir.

İzole edilmiş bir molekülün uygulanan bir dış elektrik alana karşı verdiği tepki molekülün dipol momentinin yeniden şekillenmesine neden olur.

$$\boldsymbol{\mu}(t) = \boldsymbol{\mu}_0 + \alpha \mathbf{E}(t) + \frac{1}{2} \beta \mathbf{E}^2(t) + \frac{1}{6} \gamma \mathbf{E}^3(t) + \dots \quad (1)$$

Burada $\boldsymbol{\mu}_0$, molekülün kalıcı dipol momentini, α moleküler kutuplanabilirlik, β birinci dereceden hiper-kutuplanabilirlik, γ ise ikinci dereceden hiper-kutuplanabilirlik olarak isimlendirilir ve hiper-kutuplanabilirlikler maddenin çizgisel olmayan optik performansını etkileyen niceliklerdir (Leszczynski, 2006). Uygulanan elektrik alan zayıf olduğunda moleküler kutuplanabilirlik, α , dikkate alınırken elektrik alan şiddetli olduğunda çizgisel olmayan etkiler önemli bir hal alır ve birinci dereceden hiper-kutuplanabilirlik olan β , çizgisel olmayan optik özellikleri temsil eder.

Moleküllerin kutuplanabilirliği ile HOMO-LUMO enerji aralığı arasında karşılıklı bir ilişki vardır (Hinchliffe ve Sosun, 1994). Molekülün HOMO-LUMO enerji farkı ne kadar küçük olursa elektron dağılımı o kadar kolay yönlendirilebilir ve kutuplanma büyük olur. Dolayısıyla HOMO-LUMO enerji aralığı küçük olan bir molekülde β 'nin büyük çıkması şaşırtıcı olmayacaktır ve böyle bir molekül çizgisel olmayan optik özellik gösteren bir materyal olarak ele alınabilir. Ancak belirtilmelidir ki, HOMO-LUMO enerji aralığı, molekülün β değeri için yeterli bir belirleyici değildir. Molekülün uçlarına alıcı ve verici gruplar bağlanarak, molekülün taban durumu yük asimetrisinin artırılması, birinci dereceden hiper-kutuplanabilirlik değerini artıracaktır. Ayrıca,

konjuge π bağları ile molekülün uzatılması da, π bağındaki elektronların kutuplanabilirliğine bağlı olan, çizgisel olmayan optik özelliklerin artırılmasına neden olacaktır. Son yıllarda, çizgisel olmayan optik özellik gösteren organik materyaller, optik sinyal işleme, veri kaydetme ve iletişim alanındaki uygulamalarından dolayı yoğun ilgi çekmektedir (Aggarwal ve ark, 2003; Zyss, 1994). Teorik ve deneysel çalışmalar moleküllerin birinci ve ikinci mertebeden hiper-kutuplanabilirliklerinin ortamdaki hatırı sayılır derecede etkilendiğini göstermektedir. Diğer taraftan, çözücü ortamdaki çizgisel kutuplanabilirlik daha az etkilenirken yüksek mertebeden kutuplanabilirlikler daha fazla etkilenmektedir (Papadopoulos ve ark, 2006).

$C_{20}H_{12}N_3Cl$ molekülünün NLO özellikleri, (hiper) kutuplanabilirlikleri üzerinde çözücü etkisini incelemek için PCM kullanılarak B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde hesaplamalar yürütülmüştür. Bileşiğin dokuz farklı çözücüde (su, DMSO, asetonitril, etanol, aseton, kloroform, dietiler, benzen, karbontetraklorür) elde edilen kutuplanabilirlik ve HOMO-LUMO enerji aralığı Tablo 3' de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi artan çözücü polaritesiyle birlikte molekülün HOMO-LUMO enerji aralığında bir daralma söz konusudur. Diğer taraftan, dipol moment, kutuplanabilirlik ve hiper-kutuplanabilirlik değerleri çözücü polaritesi ile artmaktadır. HOMO-LUMO enerji aralığının daralması, harici bir elektrik alan uygulanmasıyla elektronların HOMO' dan LUMO' ya daha kolay göç edebilmelerine ve molekülün elektronik yük asimetrisinin kolaylıkla değişebilmesine neden olur. Bu bilgilerden yola çıkarak incelenen molekülün kutuplanabilirlik ve hiper-kutuplanabilirlik değerlerindeki değişim şaşırtıcı değildir.

Tablo 3. C₂₀H₁₂N₃Cl molekülünün farklı ortamlarda teorik enerjileri ve E_{HOMO}-E_{LUMO} enerjileri (eV), dipol momentleri (Debye), moleküler kutuplanabilirlikleri (Å³) ve hiper-kutuplanabilirlikleri (x 10⁻³⁰ esu).

Ortam	E	μ	α	β	E _{HOMO} -E _{LUMO}
Gaz (ε=1)	-37929.152	3.586	38.699	4.3644	3.7732
CCl ₄ (ε=2.228)	-37929.459	4.209	44.347	9.6142	3.7315
Benzen (ε=2.247)	-37929.462	4.213	46.158	9.6869	3.7312
Dietileter(ε=4.335)	-37929.592	4.519	46.226	13.7229	3.7106
Kloroform(ε=4.9)	-37929.616	4.549	50.027	14.4306	3.7078
Aseton(ε=20.7)	-37929.720	4.799	53.928	19.0807	3.6907
Etanol(ε=24.55)	-37929.729	4.805	54.136	19.4188	3.6898
Asetonitril(ε=36.64)	-37929.738	4.830	54.453	19.9330	3.6879
DMSO(ε=46.7)	-37929.746	4.840	54.545	20.0044	3.6874
Su(ε=78.39)	-37929.759	4.858	54.943	20.7417	3.6852

4. SONUÇ

Bu çalışmada 2-amino-4-(4-klorofenil)-5,6[H]kinolin-3-karbonitril molekülünün yapısal ve moleküler özellikleri X-ışını kırınımı yöntemiyle deneysel ve DFT yöntemiyle teorik olarak incelenmiştir. Molekül geometrisi ve bağ uzunluk ve açılara bakıldığında DFT' nin deneysel sonuçlarla ufak farklılıklar dışında uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. Bu farklılıklar, DFT' nin incelenen molekülü gaz fazında yalıtılmış tek bir molekül olarak ele almasından ve moleküler etkileşimleri dikkate almamasından kaynaklanmaktadır. Molekülün MEP haritasına bakıldığında amino gurubu hidrojenleri civarının nükleofilik atak için en uygun bölge, siyano gurubu azotu civarının herhangi bir elektrofilik atağa en yakın bölge olduğu söylenebilir. Çözücü polaritesiyle molekülün HOMO-LUMO enerji aralığı daralmakta ve hiper-kutuplanabilirlik değerinin artmakta olduğu gözlenmiştir. Ayrıca teorik hesaplamalar sonucu elde edilen hiper-kutuplanabilirlik değerleri, araştırmacılara bu molekül grubunun optik materyal olarak kullanılabileceği konusunda ışık tutmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimi tarafından desteklenmiştir. (Proje No: FEN-BAP-A-200515-86, 2015)

Kaynaklar

- Bedoya, L.M., Abad, M.J., Calonge, E., Saavedra, L.A., Gutierrez, C.M., Kouznetsov, V.V., Alcamí, J., Bermejo, P., 2010. Quinoline-based compounds as modulators of HIV transcription through NF-KB and Sp1 inhibition. *Antiviral Research*, 87, 338-344.
- Asiri, A.M., Baghlaf, A.O., Abdel-rahman, R.M., Khan, S.A., Ishaq, M., 2013. Synthesis and Spectroscopic Studies of Ru(II) Complexes of 1,2,4-Triazoles, 1,2,4-Triazines and Pyrimidine Derivatives. *Asian Journal of Chemistry*, 25(14), 7779-7782.
- Zeigler, J., Linck, R., Wright, D.W., 2001. Heme aggregation inhibitors: Antimalarial drugs targeting an essential biomineralization process. *Studies in Natural Products Chemistry*, 25, 327-366.
- Chen, C.H. and Jianmin Shi., 1998. Metal chelates as emitting materials for organic electroluminescence. *Coordination chemistry reviews* 171,161-174.
- Park, J., Park, J.S., Park, Y.G., Lee, J.Y., Kang, J. W., Liu, J., Dai, L., Jin, S. H. 2013. Synthesis, characterization of the phenylquinoline-based on

iridium (III) complexes for solution processable phosphorescent organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*, **14**(9), 2114-2123.

Yamaguchi, S.I., Goto, M., Takayanagi, H., and Ogura, H. 1988. The crystal structure of phenanthrene: picric acid molecular complex. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **61**(3), 1026-1028.

De Proft, F. and Geerlings, P. 2001. Conceptual and computational DFT in the study of aromaticity. *Chemical reviews*, **101**(5), 1451-1464.

Fitzgerald, G. and Andzelm, J. 1991. Chemical applications of density functional theory: comparison to experiment, Hartree-Fock, and perturbation theory. *The Journal of Physical Chemistry*, **95**(26), 10531-10534.

Farrugia, L. J. 1999. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, **32**(4), 837-838.

Sheldrick, G.M. 1997. SHELX-97, program for the solution and refinement of crystal structures. *University of Göttingen, Germany*.

Frisch, M. D.; et al. *GAUSSIAN 03W*, Revision E. 01, Wallingford, Connecticut, Gaussian, Inc., 2004.

Becke, A. D., 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, **38** (6), 3098-3100.

Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, **37** (2), 785-789.

Panicker, C.Y., Varghese, H. T., Ambujakshan, K. R., Mathew, S., Ganguli, S., Nanda, A. K., Alsenoy, C. V., Yohannan, S. M. 2010. Ab initio and density functional theory studies on vibrational spectra of 3-[[4-methoxyphenyl] methylene] amino}-2-phenylquinazolin-4 (3H)-

one. *European Journal of Chemistry*, **1**(1), 37-43.

Camargo, A. J., Napolitano, H.B., and Zukerman-Schpector, J. 2007. Theoretical investigation of the intramolecular hydrogen bond formation, non-linear optic properties, and electronic absorption spectra of the 8-hydroxyquinoline. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **816**(1), 145-151.

Arslan, H., Flörke, U., Külcü, N., and Binzet, G. 2007. The molecular structure and vibrational spectra of 2-chloro-N-(diethylcarbamothioyl) benzamide by Hartree-Fock and density functional methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **68**(5), 1347-1355.

Yazıcı, S., Akdemir, N., Açar, E., Kantar, C., Şenel, İ. 2005. 4-Chloro-3-(2,3,5-trimethylphenoxy) phthalonitrile, *Acta Crystallographica Section E*, **61**, o782-o783.

Cramer, C.J., 2004. Essentials of computational chemistry. John Wiley and Sons, London, 596 s.

Levine, I. N., 2000. Many-Electron Atoms. Quantum chemistry. Prentice-Hall Inc, New Jersey, 739 s.

Fleming, I., 1976. Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions. J. Wiley and Sons, London, 249 s

Yazıcı, S., Albayrak, Ç., Gümrükçüoğlu, İ., Şenel, İ., & Büyükgüngör, O. 2011. Experimental and density functional theory (DFT) studies on (E)-2-Acetyl-4-(4-nitrophenyldiazenyl) phenol. *Journal of Molecular Structure*, **985**(2), 292-298.

Leszczynski, J., 2006. Non-Linear Optical Properties of Matter. Springer, Dordrecht, The Netherlands, 676 s.

Hinchliffe, A., Sosun M. H. J., 1994. Ab initio studies of the dipole polarizabilities of conjugated molecules. Part 2. Monocyclic azines, *Journal of Molecular Structure*, **110** (2), 109-120.

Aggarwal, M. D., Stephens, J., Batra, A. K.,

Lal, R. B., 2003. Bulk Growth and Characterization of semiorganic nonlinear optical materials. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **5**(3), 555-562.

Zyss, J., 1994. Molecular Non linear Optics: materials, physics and devices, Academic Press, Boston.

Papadopoulos, M.G., Sadlej, A.J., Leszczynski, J, 2006. Non-Linear Optical Properties of Matter Publication Series Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics, vol. 1, Springer, Berlin, Germany.