

PAPER DETAILS

TITLE: 3-HIDROKSI-6-[(4-HIDROKSİFENİLAMİNO)METİLEN]SİKLOHEKZA-2,4-DİYENON' IN
KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALARI ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

AUTHORS: Fatih Tekin,Özkan Kalfa,Basak Kosar,Cem Cüneyt Ersanli

PAGES: 51-64

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/441051>



3-HİDROKSİ-6-[(4-HİDROKSİFENİL)A DİYENON' IN KUANTUM KİMYASAL HES

***Fatih TEKİN¹, Özkan KALFA, Başa**

¹Sinop Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
f.tekin@sinop.edu.tr

²Sinop Üniversitesi, Eğitim Fakültesi

³Sinop Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi

ÖZET

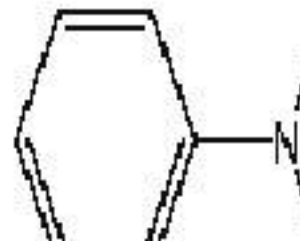
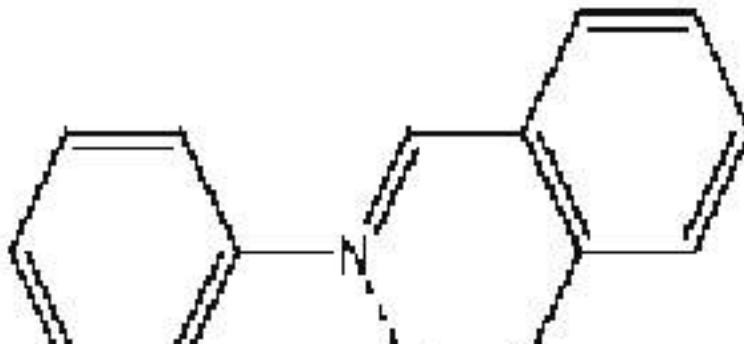
Bu çalışmada, bir Schiff bazı bileşiği olan 3-Hidroksidiyenon (I)' un kuantum kimyasal hesaplamalar ile ka tautomerik formunun deneysel (X-ışınları) geometrik torsiyon açıları teorik geometrik parametre değerleri tautomerik formdaki yapıları için çizgisel olmayan op 100 K ile 1000 K sıcaklık aralığında termodinamik analizleri yapılmıştır. Enol ve keto formların elektron özelliklere etkisinin anlaşılması için hesaplamalar ga ve su gibi çeşitli çözücü fazlarında yürütülmüştür. B fonksiyoneli ve 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak yoğun

1.GİRİŞ

Schiff bazları, bir primer amin ve aldehitin reaksiyonu sonucu oluşan bazı sınıfı ise o-hidroksi türevleridir. Schiff bazları fizikçi ve kimyacıların dikkatini çekmektedir [1].

Fotokromizm gösteren moleküllerin düzlemsel olmaları olduğu öne sürülmüştür [2,3]. Schiff bazları biyolojik antitümör, antimantar gibi eczacılıkta önemli işlevleri kullanılmaktadır [4,5]. Ayrıca yaygın olarak konan nanoteknolojide yeni organik materyal olarak kullanılmaları özellikleri optik anahtarlar ve veri saklama aygıtları taşımaktadır [7,8]

o-Hidroksi Schiff bazları katı halde enol-imin veya imin-amin tautomerler zwitteriyonik [9,10] şeklinde de bulunabilir. birbirlerinden N^+-H bağ mesafeleri ve aromatik halka bazlarının güçlü molekül içi hidrojen bağları üç tür olabilir: (a) $N^+-H...O$ in enol-imin tautomer ve (b) $N-H...O$ in keto-amin tautomer ve (c) $N^+-H...O$ in enol-imin tautomer bağlarını göstermektedir.



Söz konusu molekülün tautomerleri için optimize edilmiş yapılar elde edilmemiştir ve potansiyel enerji yüzeylerinde gradient yöntemiyle hesaplamalar kişisel bir bilgisayarda Gaussian03W yazılımı kullanılarak yapılmıştır [18]. Molekülün doğrusal ve eğriye doğru polarizasyonu ve toplam statik ilk moment hesaplanmıştır. Doğal bağ orbitali (NBO) analizi kullanılarak gaz fazındaki optimize edilmiş geometri ve termodinamik fonksiyonlardaki yani entropi, entalpi ve ısı kapasitesi tautomerik formlar için farklı sıcaklıklarda incelenmiştir.

3. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

3-Hidroksi-6-[(4-hidroksifenilamino) metilen] sikloheksan-2-on kristal yapı parametreleri, $a = 13.2578(11) \text{ Å}$, $b = 7.1234(11) \text{ Å}$ olacak şekilde kristallenmiş ve X-ışını verilerine göre tautomerik formu benimsemiştir [19].

Keto-amin formu için deneysel olarak ve hem enol-imin formu için teorik olarak ve 6-31G(d,p) seti ile teorik olarak elde edilen açıları Çizelge 1 ve Çizelge 2'de listelenmiştir.

Çizelge 1. Keto formu için gaz ve çeşitli çözücülerde deneysel ve teorik hesaplamaları.

Parametreler	Deneysel	Gaz	Kloroform
--------------	----------	-----	-----------

C7-C8-C9	119.60	120.278	120.278
C7-C8-C13	121.79	119.775	119.775
O2-C13-C12	122.19	122.146	122.146
O2-C13-C8	119.33	121.613	121.613
Torsiyon Açıları			
C1-N1-C7-C8	-179.087	-178.872	-178.872
N1-C7-C8-C13	-0.021	-0.083	-0.083
C7-C8-C13-O2	2.264	-0.148	-0.148

Çizelge 2. Enol form için gaz ve çeşitli çözücü fa
açılarının değerleri.

Parametreler	Gaz	Kloroform	Dikloreta
Bağ uzunlukları			
C1-N1	1.40477	1.40477	1.40477

O2-C13-C8	119.045	119.045	119.045
Torsiyon Açıları			
C1-N1-C7-C8	-177.161	-177.161	-177.161
N1-C7-C8-C13	2.900	2.900	2.900
C7-C8-C13-O2	-0.006	-0.006	-0.006

Çizelge 1 ve Çizelge 2 den de görüldüğü üzere X-
gelen geometriler arasında iyi bir uyum vardır
gözlenmiştir.

Deneyssel olarak 13.52° bulunan halkalar arası aç
edilmiştir. Düzlemsellikten sapan bu değerlere göre k
söylemek yanlış olmayacaktır.

Bir molekülün doğrusal olmayan optik özelliklerini
teknolojisi, sinyal işleme ve optik bağlantı materyal
Özellikle organik moleküller hızlı NLO yanıt süre
sabitleri ve büyük NLO duyarlılığı doğuran akse
sebebiyle bu alanda yaygın olarak incelenir.

Organik moleküller bu avantajlara sahip olmasına ra
Genellikle bunların düşük ısıl kararlılıkları ve rastge

Çizelge 3. Keto ve enol tautomerik formlar için B3LYP/6-31G(d,p) moment, ortalama polarizasyon ve ikinci dereceden k

Bileşenler	B3LYP/6-31G(d,p)
Keto Form	
$\mu_i(D)$	
μ_x	0,98478150
μ_y	0,1599892
μ_z	-0,14224230
M_{tot}	2,561222119
$\alpha_{ij}(^{\circ}A^3)$	
α_{xx}	359,63623270
α_{yy}	153,34333360
α_{zz}	53,79452460
A	25,42580399
$\beta_{ijk} \times 10^{-30} (cm \ e.s.u.^{-1})$	

Moleküler orbital teorisine göre; moleküller mey birbirlere yaklaştıklarında molekül oluşmasını s orbitalleri oluşturur. Bu orbitaller moleküldeki elektro olarak düşünülebilir [24]. En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}) kimyasal reaksiyonlara katkı elektron verme ($\pi_{donör}$), LUMO enerjisi molekülün ele Şekil 2'de başlıkta adı geçen molekül için B3LYP/6 hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri görülmektedir.



(a) HOMO Enol Form

İyonizasyon potansiyeli ($I=-E_{\text{HOMO}}$), gaz fazında m olan minimum enerjidir. Elektron ilgisi ($A=-E_{\text{LUMO}}$), yükselen enerji miktarı olarak tanımlanır. Elektron çekme gücünü ifade etmektedir. Kimyasal sertlik engellenmesinin bir ölçüsüdür. Kimyasal sertlik değeri azdır veya hiç gerçekleşmemektedir [27]. Kimyasal olması yani molekül içi yük transferleri fazladır. hesaplanan yukarıda bahsedilen parametreler keto ve

$$X = \frac{I+A}{2}$$

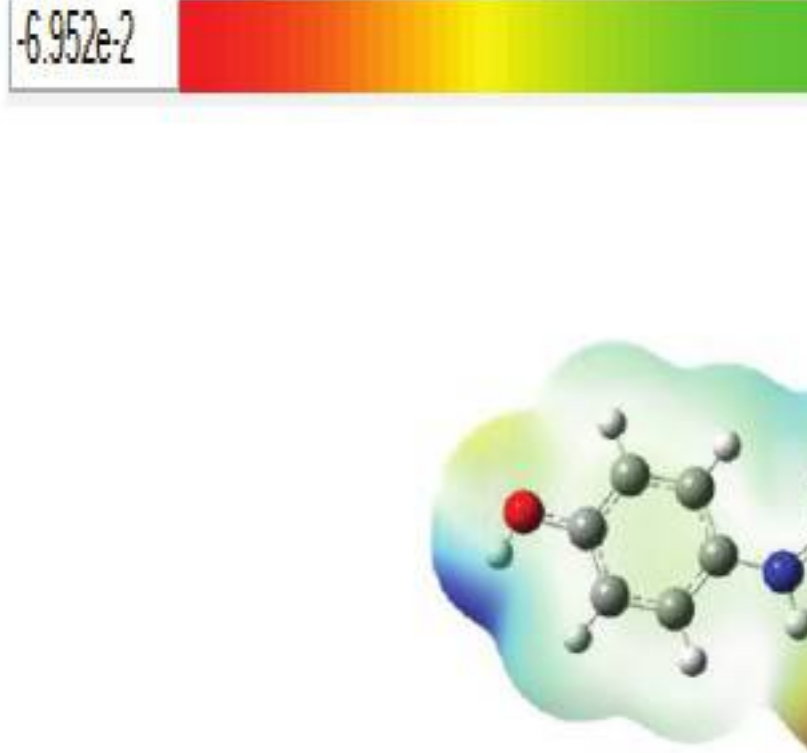
$$\eta = \frac{I-A}{2}$$

$$S = \frac{1}{2\eta}$$

Çizelge 4. Keto ve enol tautomerleri için B3LYP/6-3

	Keto
HOMO	-0,190090
LUMO	-0,062470
Gap	2,472718258

bölgeleri belirtir. Şekil 3 incelendiğinde, nötral for bölgelerin oksijen atomlarının civarında olduğu ve ele H bölgesinde olduğu bulunmuştur.



Şekil 3. MEP haritası v

Bir molekülün ilk hiperpolarizasyonu bir molekül açıklanabilir. NBO analizi molekül içindeki dolu I

Çizelge 5. Keto tautomerik formu için NBO analizi.

Donör	Akseptör	$E^{(2)}$
BD(2)C1-N1	BD*(2)C7-C8	3
BD(2)C2-C3	LP(1)C4	5
BD(2)C2-C3	BD*(2)C1-N1	2
BD(2)C5-C6	LP(1)C4	5
BD(2)C5-C6	BD*(2)C1-N1	2
BD(2)C7-C8	BD*(2)C9-C10	2
BD(2)C7-C8	BD*(2)C13-O2	2
BD(2)C9-C10	BD*(2)C11-C12	2
BD(2)C11-C12	BD*(2)C13-O2	2
LP(1)C4	BD*(2)C2-C3	6
LP(1)C4	BD*(2)C5-C6	6
LP(2)O1	LP(1)C4	5

Çizelge 6. Enol tautomerik formu için NBO analizi.

Donör	Akseptör	$E^{(2)}$
BD(2)C1-C6	BD*(2)C2-C3	2
BD(2)C1-C6	BD*(2)C4-C5	1
BD(2)C2-C3	BD*(2)C1-C6	1
BD(2)C2-C3	BD*(2)C4-C5	2
BD(2)C4-C5	BD*(2)C1-C6	2
BD(2)C4-C5	BD*(2)C2-C3	1
BD(2)C8-C13	BD*(2)C7-N1	1
BD(2)C8-C13	BD*(2)C9-C10	2
BD(2)C8-C13	BD*(2)C11-C12	1
BD(2)C9-C10	BD*(2)C11-C12	2
BD(2)C11-C12	BD*(2)C8-C13	2
BD(2)C1	BD*(2)C4-C5	2

Çizelge 7. Tautomerlerin elektronik geçiş doğalarının

	λ_{max} (nm)
Enol form	345.46 nm
Keto form	390.99 nm

Frekans hesaplamalarında moleküler bir sistem için termal fonksiyonlar da sıfır nokta enerjisi yardımıyla koşulları göz önüne alındığında, sistemin termodinamik özelliklerini tarif etmek için, standart entropi (S_m^0) ve entalpi (H_m^0) tautomerlerin termal DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak 6-31G(d,p) baz tautomerik form için listelenmiştir.

Çizelge 8. Keto ve enol tautomerleri için hesaplanan e

Keto Form

T(K)	$C_{p,m}^0$	S_m^0	H_m^0
------	-------------	---------	---------

$$1000 \quad 124.236 \quad 233.939 \quad 79,71167626$$

$$C_{p,m}^0(T) = -1,77275 + 0,22481T - 9.96188 \times 10^{-5}T^2$$

$$R^2 = 0,999$$

$$S_m^0(T) = 58,71985 + 0,22483T - 4,952 \times 10^{-5}T^2$$

$$R^2 = 0,999$$

$$H_m^0(T) = -21,7468 + 0,13018T - 4,11319 \times 10^{-5}T^2$$

$$R^2 = 0,901$$

4. SONUÇ

Bu çalışmada X-ışınları geometrisinin verilerinden metilen]siklohekza-2,4-diyenon'un yoğunluk fonksiyon hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın amacı hesaplama, molekülün optik ve termodinamik özelliklerinin konusu bileşiğin molekül geometrisi için hesaplanabilir ışınlarından gelen sonuçlar ile iyi bir uyum göstermesi, yüksek dolu ve en düşük moleküler orbitaller arasındaki zamanda doğal bağ orbital analizi ve sınır moleküller tautomerlerin doğrusal olmayan optik özelliklerinden

[7] AP. Alivisatos, PF. Barbara, AW. Castleman, J. CH. Miller, MA. Ratner, PJ. Rossky, SI. Stupp, ME. Thon

[8] L. Dalton, *Adv Polym Sci*, 158:1(2002).

[9] E. Temel, Ç. Albayrak, O. Büyükgüngör, M. Odab

[10] H. Petek, Ç. Albayrak, N. Ocak-İskeleli, E. Ağar,

[11] T. Ziegler, *Pure Appl Chem* 63:873, (1991).

[12] PMW. Will , BG Johnson, JA, Pople, MJ. Frisch

[13] C. Lee, W. Yang, RG. Parr, *Phys Rev B* 37:785, (

[14] AD Becke, *J Chem Phys* 98:5648, (1993).

[15] PC. Hariharan, JA. Pople, *Theor Chim Acta* 28:2

[16] R. Ditchfield, WJ. Hehre, JA. Pople, *J Chem Phy*

[17] B. Koşar, Ç. Albayrak, M. Odabaşoğlu, O. Büyü

[18] MJ. Frisch, *et al.* Gaussian, Inc., CT. Wallingford

[19] B. Koşar, O. Büyükgüngör, Ç. Albayrak ve M. O