

PAPER DETAILS

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

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

PAGES: 127-138

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/441098>



2-HİDROKSİ-6-[(4-HİDROKSİFENİL)DİYENON'UN KUANTUM KİMYASAL ÇALIŞIMI

Özkan Kalfa^{1,*}, Fatih Tekin, Başar

¹Sinop Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, D
o.kalfa@sinop.edu.tr,

²Sinop Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fe

³Sinop Üniversitesi, Fen-Edebiyat

ÖZET

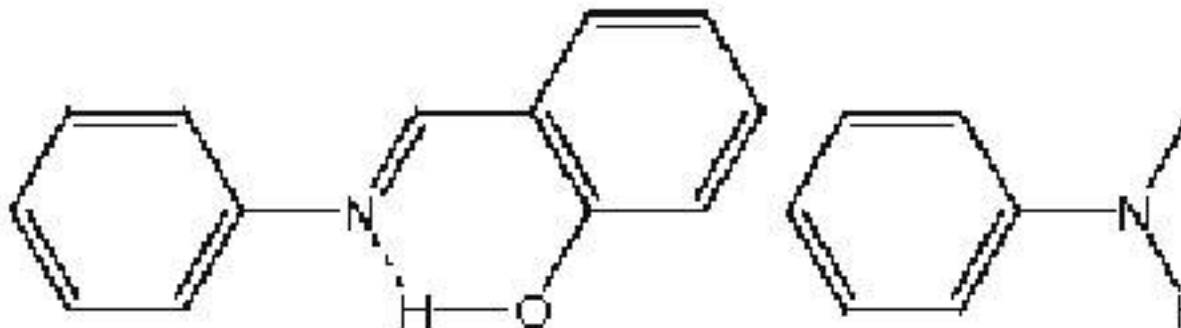
Bu çalışmada, bir Schiff bazı bileşiği olan 2-Hidroksiyenon (I)' un kuantum kimyasal hesaplamalar ile keto tautomerik formunun deneysel (X-ışınları) geometri açıları ve torsiyon açıları teorik geometrik parametreler hem de keto tautomerik formdaki yapıları için çözümleri polarizasyon, ikinci dereceden polarizasyon) ve elemanlar sıcaklık aralığında termodinamik özellikleri incelenmiştir. Enol ve keto formların elektronik yapıları hesaplanmıştır. Anlaşılması için hesaplamalar gaz fazında ve kloroformda kimyasal hesaplamalar B3LYP hibrit fonksiyoneli ve 6-311++ fonksiyoneli teorisi (YFT) ile hesaplanmış ve yorumlanmıştır.

1. GİRİŞ

Schiff bazları, bir primer amin ve aldehitin reaksiyonu bazı sınıfı ise o-hidroksi türevleridir. Schiff bazları fizikçi ve kimyacıların dikkatini çekmektedir.^[2]

Fotokromizm gösteren moleküllerin düzlemsel olması olduğu öne sürülmüştür.^[3,4] Schiff bazları biyolojik etki antitümör, antimantar gibi eczacılıkta önemli işlev kullanılmaktadır. Ayrıca yaygın olarak koordinasyon nanoteknolojide^[9] yeni organik materyaller olarak kullanılmaları özellikleri switchler ve veri saklama aygıtları gibi taşımaktadır.^[10,11]

o-Hidroksi Schiff bazları katı halde enol-imine^[12,13] olabilir. Keto-amin tautomerler zwitteriyonik^[16,17] zwitteriyonik moleküller birbirlerinden N⁺-H bağını gösterir. o-Hidroksi Schiff bazlarının güçlü molekül içi de görülebileceği gibi (a) O-H...N enol-imine ve (b) O⁻ di-polar formlar şeklindedir.



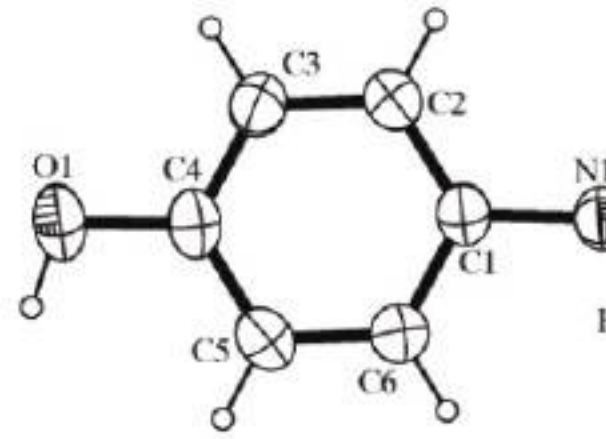
Gaussian03W yazılım paketi^[26] ve Gaussview görme programı ile yapı optimizasyonu yapılmıştır. Molekülün doğrusal olmayan (NLO) optik faaliyeti hesaplanmıştır. Molekülün toplam statik ikinci dereceden kutuplanabilirlik değeri hesaplanmıştır. Doğal bağ orbitali (NBO) analizleri Gaussian03W paketinin NBO 3.1 programı^[28] kullanılarak yapılmıştır. Molekülün fonksiyonları yani entropi, entalpi ve ısı kapasitesi hesaplanmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

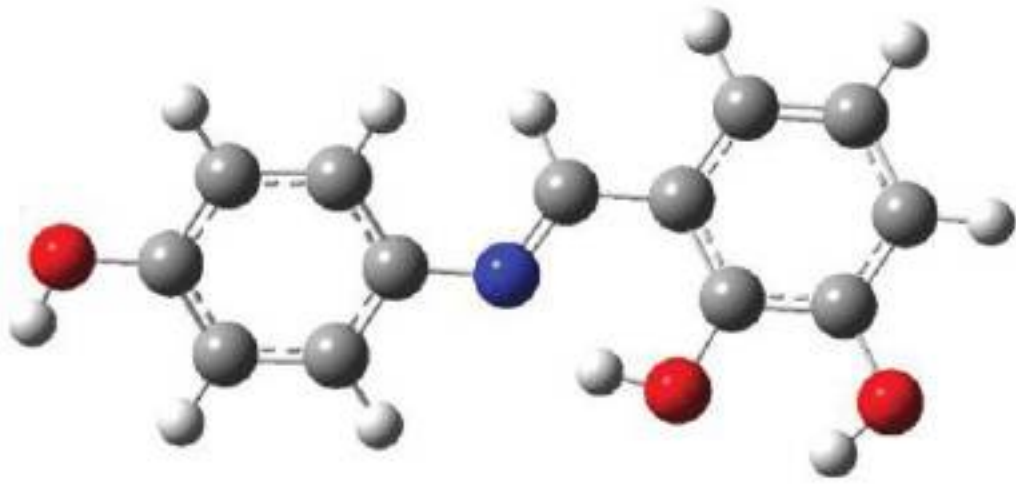
3.1. 2-Hidroksi-6-[(4-hidroksifenilamino)metilen]sikloheksan-1-on'un Kristal Yapıları

2-Hidroksi-6-[(4-hidroksifenilamino)metilen]sikloheksan-1-on'un kristal yapısı parametreleri $a=12.6440(8)\text{\AA}$ $b=8.3499(3)\text{\AA}$ $c=10.1440(8)\text{\AA}$ kristallenmiş ve enol-imine tautomerik formu yerine keto-amine formu kristallenmiştir.

Enol-imine ve keto-amine tautomerleri ve keto-amine formunun optimize edilmiş geometrik bağ uzunlukları, bağ açısı ve titreşim frekansını deneysel değerleri ile tablo 1'de listelenmiştir. Molekülün yapısal özellikleri, bağ uzunluğu, bağ açısı, titreşim frekansı, ısı kapasitesi, entalpi ve entropi hesaplamalarından gelen sonuçlar arasında, özellikle enol-imine ve keto-amine tautomerleri arasında gözlenmiştir. X-ışını deneysel geometrisinden keto-amine formunun optimize geometrisi düzeltilmiştir. Teorik keto-amine tautomerin optimize geometrisi düzeltilmiştir. Moleküler yapı, teorik enol-imine karşılığı ve başlıca titreşim frekansları gösterilmiştir. Bu farklılıklar, deneysel ve hesaplamalı sonuçlar arasında gözlenmiştir.



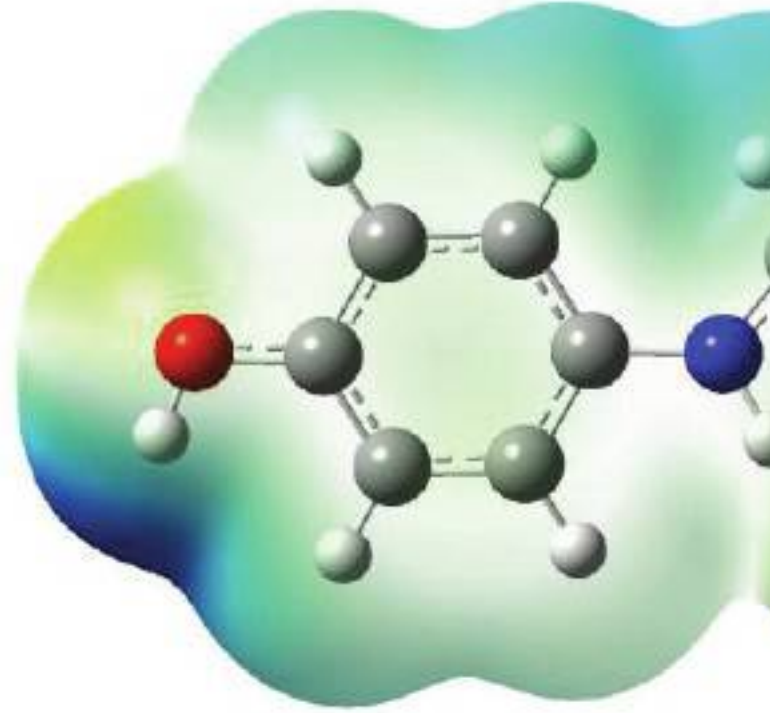
(a)



(b)

Şekil 2. (a) Atom numaraları. ^[20] (b) Enol-i

-7.343e-2



Şekil 3. Keto form

3.2 İkinci Dereceden Doğrusal Olmayan Optik Öze

Bir molekülün doğrusal olmayan optik özelliklerinin teknolojisi, sinyal işleme ve optik bağlantı materya Özellikle organik moleküller hızlı NLO yanıt süre sabitleri ve büyük NLO duyarlılığı doğuran aksep

polarlanabilirlik $\bar{\alpha}$ ve ikinci dereceden kutuplanabil
geçen bileşiğin yüksek ikinci dereceden kutuplanabi
malzemelerin geliştirilmesinde faydalanılabilir.

Tablo 3. Başlıkta sunulan bileşik için hesaplanan Di
kutuplanabilirlik değerleri. B3LYP/6-31G(d,p).

Bileşenler	Keto Form
μ_i (D)	
μ_x	-1.9784436
μ_y	0.4196784
μ_z	-0.1896333
μ_{tot}	5.162531705
α_{ij} ($^{\circ}A^3$)	
α_{xx}	335.3735323
α_{yy}	164.0653392
α_{zz}	54.5886424
α	24.8404648
$\beta_{ijk} \times 10^{-30}(\text{cm}^5\text{e.s.u.}^{-1})$	
β_{xxx}	2197.619182
β_{xxy}	413.9674049
β_{xyy}	-98.3023811
β_{yyy}	143.5513032
β_{xxz}	-26.989093
β_{yyz}	-17.9424171
β_{xzz}	-3.2325228

efektif alıcılar arasında gerçekleşir. Stabilizasyon enerjisi aşağıdaki formül ile tahmin edilir.^[34,35]

$$E^{(2)} = q_i q_j / (\epsilon_j - \epsilon_i)$$

q_i verici orbitalin doluluğu, ϵ_j , ϵ_i diyagonal elemanlar matris elemanıdır. Başlıktaki bileşiğin molekül içeriğindeki her iki tautomerinin B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde dereceden perbürtasyon analizleri tablo 4'te sergilenmiştir. perbürtasyon analizi Fock matrisi için çok güçlü etkileşimlerden genellikle sistemin kararlılığını sağlayarak halkalardaki π (C-C) ve π^* (C-C) orbitalleri arasındaki

Tablo 4. Seçilen ikinci dereceden perbürtasyon enerjileri

Donör (i)	Akseptör (j)	$E^{(2)a}$ (kJ)
Keto Form		
BD (2) C1-N1	BD*(2) C7-C8	35.84
BD (2) C2-C3	BD*(2) C1- N1	29.30
BD (2) C7-C9	BD*(2) C1 -N1	27.11
BD (2) C7-C8	BD*(2) C9-C10	20.39
BD (2) C7-C8	BD*(2) C13-O2	32.49
BD (2) C9-C10	BD*(2) C7-C8	14.66
BD (2) C9-C10	BD*(2) C11-C12	15.02

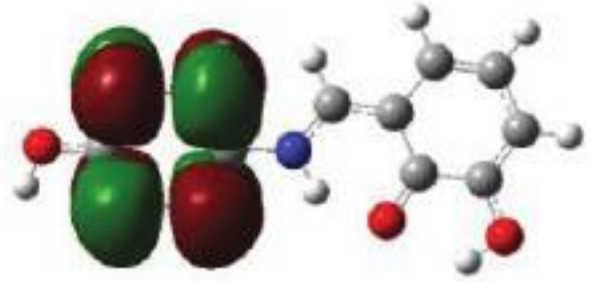
BD (2) C8-C9	BD*(2) C10-C11	19.23
BD (2) C10-C11	LP (1) C12	57.32
BD (2) C10-C11	BD*(2) C8-C9	21.87
LP (2) O1	BD*(2) C4-C5	29.40
LP (2) O2	LP*(1) C13	62.57
LP (2) O3	LP (1) C19	53.72
BD*(2) C4-C5	BD*(2) C2-C3	301.87
BD*(2) C7-N1	BD*(2) C1-C6	54.32
BD*(2) C7-N1	BD*(2) C8-C9	105.50

Tablo 4'te keto forma bakıldığında en yüksek enerjili orbitaline olduğu, enol formda ise C4-C5 π orbitalinde

Bu etkileşim enol formda deneysel olarak gerçel göstermektedir. Tautomerik formların NBO analiz molekül içi yük transferi söz konusu bileşenin doğ gerektiğini teyit etmektedir.

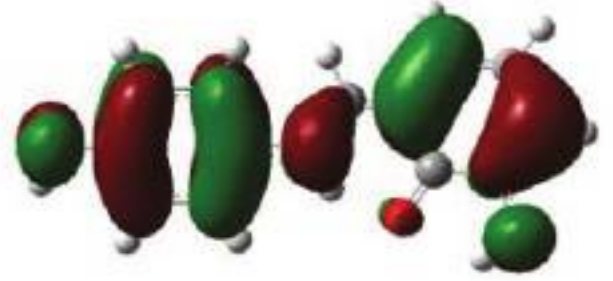
Tablo 5. Tautomerlerin dalga boyları, osilatör güçleri

	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	
Keto Form	469.39 nm	HOMO $\rightarrow$ LUMO
	346.06 nm	HOMO $\rightarrow$ LUMO
Enol Form	333.95 nm	HOMO $\rightarrow$ LUMO
	267.82 nm	HOMO $\rightarrow$ LUMO



LUMO+1





HOMO-1

Enol form

Şekil 4. Enol ve keto formlarda

3.3 Termodinamik Özellikleri

Frekans hesaplamalarında moleküler bir sistem için b
gibi termal özellikler de sıfır nokta enerjisi yardımı
koşulları göz önüne alındığında sistemin termodin
termodinamik özelliklerini saptamak için standart ter
entropi (S_m^0) ve entalpi (H_m^0) tautomerlerin termod
DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak 6-31G(d,p) baz set

$$S_m^0(T) = 58,42057 + 0,21797T$$

$$H_m^0(T) = -2,4907 + 0,02486T +$$

Enol form

100	19.895
200	37.805
298.15	55.844
400	72.722
500	86.446
600	97.432
700	106.221
800	113.354
900	119.240
1000	124.164

$$C_{p,m}^0(T) = -2,141 + 0,22527T -$$

$$S_m^0(T) = 56,4604 + 0,22328T - 4$$

$$H_m^0(T) = -2,56819 + 0,02541T -$$

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada X-ışınları geometrisinin
HİDROKSİFENİLAMİNO)METİLEN]SİKLOHEKZ
hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın

- [6] Hodnett EM, Dunn WJ, *J Med Chem* **13**:768, 1970.
- [7] Calligaris M, Randaccio L, in Wilkinson G. (ed.), Pergamon Press, London, 1987.
- [8] Garnovski AD, Nivorozhkin AL, Minkin VI, *Cool*
- [9] Hadjoudis E, *Mol Eng* **5**(4):301, 1995.
- [10] Alivisatos AP, Barbara PF, Castleman AW, Char JS, Ratner MA, Rossky PJ, Stupp SI, Thompson ME,
- [11] Dalton L, *Adv Polym Sci* **158**:1, 2002.
- [12] A. Özek, Albayrak Ç., Odabaşoğlu M, Büyükgün
- [13] Tanak H, Ağar A, Yavuz M, *J Mol Model* **16**(3):
- [14] Pavlovic G, Sosa JM, *Acta Cryst C* **56**:1117, 2000.
- [15] Karabiyik H, Ocak-İskeleli N, Petek H, Albayrak
- [16] Temel E, Albayrak Ç, Büyükgüngör O, Odabaşo
- [17] Petek H, Albayrak Ç, Ocak-İskeleli N, Ağar E, Ş
- [18] Ziegler T, *Pure Appl Chem* **63**:873, 1991.
- [19] Johnson BG, Gill PMW, Pople JA, *J Chem Phys*
- [20] Gill PMW, Johnson BG, Pople JA, Frisch MJ, *Ch*
- [21] Koşar B, Albayrak Ç, Odabaşoğlu M, Büyükgün
- [22] Lee C, Yang W, Parr RG, *Phys Rev B* **37**:785, 19