

PAPER DETAILS

TITLE: DFT Yöntemi Kullanılarak 1,3-Bis- {(2-Aminobenzoil) Amino} Propanin Teorik Hesaplamaları
Ve Bu Degerlerin Literatürdeki Deneysel Degerler Ile Karsilastirilmesi

AUTHORS: Hakan KOLANCILAR

PAGES: 1319-1334

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/817333>



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

DFT Yöntemi Kullanılarak 1,3-Bis- {(2-Aminobenzoyl) Amino} Propanın Teorik Hesaplamaları Ve Bu Değerlerin Literatürdeki Deneyisel Değerler İle Karşılaştırılması

 Hakan KOLANCILAR

^a Trakya Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Eczacılık Meslek Bilimleri Bölümü, 22300 Edirne

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: hakankolancilar@trakya.edu.tr

DOI : doi.org/10.29130/dubited.463963

ÖZET

Bu çalışmada, 1,3-Bis-{(2-aminobenzoyl)amino}propan (**1**) molekülünün geometrik özellikleri (bağ uzunluğu, bağ açısı ve burulma açısı), elektronik özellikleri (elektronegatiflik, kimyasal potansiyel), en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitallerin (LUMO) enerjileri ve Mulliken atomik yükleri Gaussian 09 programı kullanılarak incelenmiştir. Yoğunluk fonksiyonel metodu (DFT/B3LYP) ile 6-311++G(2d,p) baz seti kullanılarak molekül (**1**)'in yapısal ve spektroskopik değerleri hesaplanarak literatürdeki deneyisel verilerle karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: İsoatik anhidrid, Gaussian 09, DFT/B3LYP, 6-311G++(2d,p).

Theoretical Calculations Of 1,3-Bis- {(2-Aminobenzoyl) Amino} Propane Using DFT Method And Comparison Of These Values With Experimental Values İn Literature

ABSTRACT

In this study, geometric parameters (bond length, bond angle and dihedral angle), electronic properties (electronegativity, chemical potential), the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), Mulliken atomic charges of 1,3-Bis-{(2-aminobenzoyl)amino}propane (**1**) have been investigated using Gaussian 09 program. The structural and spectroscopic data of compound (**1**) have been calculated by using 6-311++G(2d,p) basis set with density functional method (DFT/B3LYP) and compared with experimental values in literature.

Keywords: Isatoic anhydride, Gaussian 09, DFT/B3LYP, 6-311G++(2d,p).

I. GİRİŞ

Isatoik anhidrid birçok bileşiğin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılır. Halkalı bir anhidrid olan bileşik nükleofiller ile çok kolay reaksiyon verebilir [1]. Elde edilen ürünler boya, koku, tarım kimyasalları ve ilaç üretiminde kullanılır [2]. Ayrıca, kinazolinon ve kinazolindion gibi heterosiklik bileşiklerin sentezinde de rol oynar [3]. Bilindiği gibi kinazolion türevleri anti-inflamatuvar, antikanser ve analjezik aktivite gösteren bileşiklerdir [4].

Kimyasal reaksiyonlar sonucu sentezlenen bileşikler saflaştırıldıktan sonra ^{13}C NMR, ^1H NMR ve IR spektrumları alınarak yapıları aydınlatılmaya çalışılır. Teorik yöntemler kullanılarak bilgisayar yardımıyla ^{13}C -NMR, ^1H -NMR spektrum verileri, IR frekans verileri, bağ uzunluğu, bağ açısı, Mulliken atomik yükleri, dipol momentleri, HOMO-LUMO enerjileri gibi moleküllerin birçok karakteri bulunur [5,6,7]. Deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile teorik hesaplamalardan ortaya çıkan sonuçlar karşılaştırılarak aralarındaki ilişki ortaya konulur. Deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki ilişki oldukça ümit vericidir. Bazen deney yapılmadan oluşacak maddenin enerjisi hesaplanarak reaksiyonun oluşup oluşmayacağı ile ilgili bilgiler elde edilebilir [5]. Ayrıca bileşiğin hangi konformasyonda bulunacağı yapılan teorik hesaplamalar ile ortaya konulur [8]. Şimdiki çalışmada 1,3-Bis-{(2-aminobenzoi)amino}propan (**1**) bileşiğinin [9-12] teorik spektrum verileri literatürdeki deneysel veriler ile karşılaştırılarak molekülün uzayda nasıl bulunduğu hakkında bilgiler ortaya konulmuştur.

II. MALZEME VE METOD

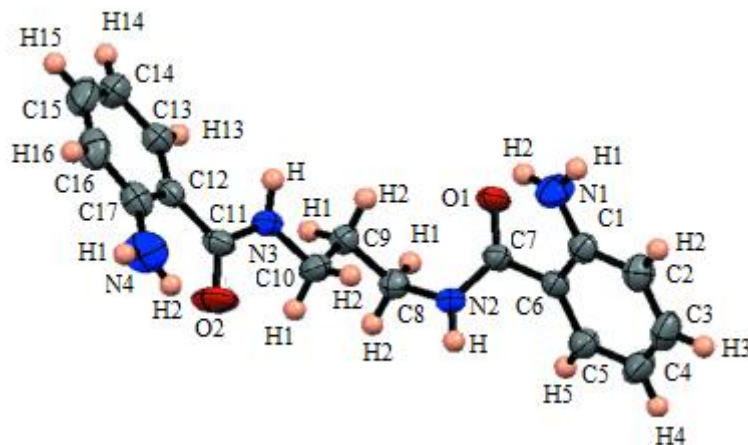
Bu çalışmada, Gauss-View 5.0 [13] ve Gaussian 09 [14] programları kullanılmıştır. Gauss-View 5.0 adlı program sayesinde Molekül (**1**) temel halinde optimize edilmiştir. Gaussian 09 programında bulunan Becke'nin üç parametrelili hidrid değişken fonksiyoneli [15] ve Lee-Yang-Parr'ın korelasyon fonksiyoneliinden türetilen B3LYP teorisi [16] üzerinden 6-311++G(2d, p) baz seti ile hesaplamalar yapılmıştır. NMR ve IR spektrumları, aynı metod ve temel set kullanılarak optimize edilmiş geometrilerden hesaplanmıştır. GIAO metodu, teorik ^1H ve ^{13}C -NMR kaymalarını elde etmede kullanılmıştır. IR spektrumu, teorik hataları gidermek için 0.9613 değeri ile çarpılarak düzeltilmiştir [17].

Deneysel ve teorik olarak bulunan değerlerin uyumunu kontrol etmek için istatistiksel uyumu gösteren regresyon analizi yapılmıştır. Çalışmamızda regrasyon analizi, $\delta_{\text{deneysel}} = a + b \times \delta_{\text{hesaplanan}}$ eşitliği üzerinden Microsoft Excel programı kullanılarak yapılmıştır. Regrasyon analizinden, R^2 değerinin 1'e yakın çıkmasından teorik sonuçların deneysel sonuçlara uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca bu molekülün teorik olarak B3LYP teorisi, 6-311++G(2d, p) temel seti üzerinden bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları, HOMO-LUMO enerjileri ve Mulliken atomik yükleri hesaplanmıştır. Bu molekülün teorik olarak bulunan spektroskopik verileri, deneysel veriler ile kıyaslanmıştır.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

A. MOLEKÜLER GEOMETRİSİ

Molekül (1)'in üç boyutlu geometrisi GaussView programında çizilmiş ve molekülü oluşturan atomların uzaydaki en düşük enerjili düzenlenmesi B3LYP teorisi üzerinden 6-311++G(2d, p) baz seti ile oluşturulmuştur. Hesaplama ile elde edilen molekülün yapısı Şekil 1'de görülen X-ışını çalışmalarından elde edilen yapı ile aynıydı.



Şekil 1. Molekül 1'in X-ışını çalışmasından elde edilen yapı formülü [18]

Molekülün kullanılan baz setine göre hesaplanan geometrik özellikleri, Sreedasyam ve arkadaşları [18] tarafından yapılan X-ışını çalışmalarından elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılarak tablolarda (Tablo 1, Tablo 2 ve Tablo 3) gösterilmiştir. Molekül (1) simetrik bir yapıya sahip olduğundan tablolara yerleştirilen verilerin yanına simetrik verileri yazılarak tablolar oluşturulmuştur. Örneğin, Tablo 1'de Molekül (1)'e ait N1-C1 atomları, N4-C17 atomları ile özdeş olup yan yana yazılmıştır.

Tablo 1. Molekül 1'in bağları arasındaki uzaklıklar

Bağ uzunlukları(Å)	Deneysel (X-ışını) [18]	Teorik	Bağ uzunlukları (Å)	Deneysel (X-ışını) [18]	Teorik
N1-C1	1.3720	1.3741	N4-C17	1.3590	1.3741
N1-H1	0.8200	1.0071	N4-H1	0.7900	1.0071
N1-H2	0.8900	1.0128	N4-H2	0.8700	1.0128
C1-C2	1.3940	1.4075	C17-C16	1.4010	1.4075
C2-H2	0.9300	1.0848	C16-H16	0.9300	1.0848
C2-C3	1.3680	1.3808	C16-C15	1.3570	1.3808
C3-H3	0.9300	1.0839	C15-H15	0.9300	1.0840

C3-C4	1.3750	1.3956	C15-C14	1.3750	1.3956
C4-H4	0.9300	1.0823	C14-H14	0.9300	1.0823
C4-C5	1.3760	1.3828	C14-C13	1.3720	1.3828
C5-H5	0.9300	1.0834	C13-H13	0.9300	1.0834
C5-C6	1.3910	1.4018	C13-C12	1.3920	1.4018
C6-C1	1.4010	1.4191	C12-C17	1.4060	1.4191
C6-C7	1.4920	1.4911	C11-C12	1.4800	1.4911
C7-O1	1.2351	1.2328	C11-O2	1.2306	1.2328
C7-N2	1.3283	1.3672	C11-N3	1.3275	1.3672
N2-H	0.8820	1.0076	N3-H	0.9000	1.0076
N2-C8	1.4502	1.4556	C10-N3	1.4548	1.4556
C8-H1	0.9700	1.0889	C10-H1	0.9700	1.0890
C8-H2	0.9700	1.0965	C10-H2	0.9700	1.0965
C8-C9	1.5120	1.5290	C9-C10	1.5070	1.5290
C9-H1	0.9700	1.0959	C9-H2	0.9700	1.0959

Tablo 1’de Molekül (1)’in teorik ve deneysel sonuçları karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Örneğin; N1-C1, C1-C2, C6-C7, N2-C8 bağlarının deneysel uzunluğu 1.3720, 1.3940, 1.4920, 1.4502 Å iken teorik olarak bu bağların değerleri 1.3741, 1.4075, 1.4911, 1.4556 Å bulunmuş olup değerlerin birbirlerine çok yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 2. Molekül 1’in atomları arasındaki bağ açıları

Bağ Açıları(°)	Deneysel (X-ışını) [18]	Teorik	Bağ Açıları(°)	Deneysel (X-ışını) [18]	Teorik
C1-N1-H1	116.90	116.79	C17-N4-H1	122.20	116.79
C1-N1-H2	116.20	115.36	C17-N4-H2	118.30	115.36
H1-N1-H2	123.00	116.87	H1-N4-H2	119.00	116.87
N1-C1-C2	120.17	119.78	N4-C17-C16	120.07	119.78
N1-C1-C6	121.40	121.88	N4-C17-C12	122.05	121.88
C1-C2-H2	119.40	118.55	C17-C16-H16	119.10	118.55
C1-C2-C3	121.29	121.46	C17-C16-C15	121.79	121.46

C2-C1-C6	118.37	118.27	C16-C17-C12	117.85	118.27
C1-C6-C5	119.20	118.81	C17-C12-C13	118.79	118.81
C2-C3-C4	120.57	120.51	C16-C15-C14	120.55	120.51
C3-C2-H2	119.40	119.99	C15-C16-H16	119.10	119.99
C2-C3-H3	119.70	119.41	C16-C15-H15	119.70	119.41
C4-C3-H3	119.70	120.08	C14-C15-H15	119.70	120.08
C3-C4-H4	120.40	120.79	C15-C14-H14	120.50	120.79
C3-C4-C5	119.17	118.73	C13-C14-C15	119.07	118.73
C4-C5-H5	119.30	118.66	C14-C13-H13	119.10	118.66
C5-C4-H4	120.40	120.47	C13-C14-H14	120.50	120.47
C4-C5-C6	121.39	122.18	C14-C13-C12	121.85	122.18
C6-C5-H5	119.30	119.10	C12-C13-H13	119.10	119.10
C5-C6-C7	120.55	121.12	C13-C12-C11	120.54	121.12
C1-C6-C7	120.22	120.05	C17-C12-C11	120.67	120.05
O1-C7-C6	121.82	122.73	O2-C11-C12	121..93	122.73
O1-C7-N2	121.85	120.67	O2-C11-N3	120.76	120.67
N2-C7-C6	116.33	116.59	N3-C11-C12	117.30	116.59
C7-N2-C8	122.81	121.63	C11-N3-C10	122.79	121.63
C7-N2-H	119.30	117.63	C11-N3-H	117.60	117.63
C8-N2-H	117.90	117.79	C10-N3-H	119.20	117.79
N2-C8-H1	108.60	106.95	N3-C10-H1	109.60	106.95
N2-C8-H2	108.60	110.50	N3-C10-H2	109.60	110.50
N2-C8-C9	114.52	112.01	N3-C10-C9	110.24	112.01
C9-C8-H1	108.60	109.35	C9-C10-H1	109.60	109.35
C9-C8-H2	108.60	111.12	C9-C10-H2	109.60	111.12
H1-C8-H2	107.60	106.75	H1-C10-H2	180.10	106.75
C8-C9-H1	108.80	109.88	C10-C9-H2	108.80	109.88

C8-C9-H2	108.80	107.95	C10-C9-H1	108.80	107.95
H1-C9-H2	107.70	105.45	C8-C9-C10	113.67	115.26

Tablo 2, Molekül (1)'in bağları arasındaki açıları deneysel ve teorik olarak yansıtmaktadır. Bu sonuçlardan deneysel veriler ile teorik sonuçların yakın olduğu görülmektedir. C1-N1-H1, N1-C1-C6 ve C7-N2-C8 bağlarının açıları deneysel olarak 116.90, 121.40, 122.81° iken teorik olarak 116.79, 121.88, 121.63° bulunmuştur.

Tablo 3. Molekül 1'in atomları arasındaki burulma açıları

Burkulma Açıları(°)	Deneysel (X-ışını) [18]	Teorik	Burkulma Açıları(°)	Deneysel (X-ışını) [18]	Teorik
C3-C2-C1-N1	177.18	-178.80	C15-C16-C17-N4	-179.51	-178.80
C5-C6-C1-N1	-176.68	179.48	C13-C12-C17-N4	178.33	179.48
C7-C6-C1-N1	5.30	-1.94	C11-C12-C17-N4	-1.10	-1.94
C4-C3-C2-C1	-0.50	-0.10	C14-C15-C16-C17	0.30	-0.10
C5-C4-C3-C2	0.50	0.85	C13-C14-C15-C16	-1.70	0.85
C6-C5-C4-C3	0.00	-0.04	C12-C13-C14-C15	0.30	-0.04
C1-C6-C5-C4	-0.50	-1.49	C17-C12-C13-C14	2.30	-1.49
C2-C1-C6-C5	0.50	2.17	C16-17-C12-C13	-3.50	2.17
C3-C2-C1-C6	0.00	-1.43	C15-C16-C17-C12	2.30	-1.43
C4-C5-C6-C7	177.54	179.95	C14-C13-C12-C11	-178.25	179.95
C7-C6-C1-C2	-177.56	-179.25	C11-C12-C17-C16	177.02	-179.25
C5-C6-C7-O1	-136.72	155.29	C13-C12-C11-O2	-152.89	155.29
C1-C6-C7-O1	41.30	-23.26	C17-C12-C11-O2	26.60	-23.26
C5-C6-C7-N2	43.05	-24.31	C13-C12-C11-N3	27.70	-24.31
C1-C6-C7-N2	-138.96	157.14	C17-C12-C11-N3	-152.90	157.14
C10-C9-C8-N2	-59.28	63.09	C8-C9-C10-N3	-178.84	63.09
O1-C7-N2-C8	5.50	3.45	O2-C11-N3-C10	4.50	3.45
C6-C7-N2-C8	-174.30	-176.94	C12-C11-N3-C10	-176.08	-176.94
C7-N2-C8-C9	-71.30	-156.01	C11-N3-C10-C9	156.19	-156.01

Tablo 3, Molekül (1)'in bağları arasındaki burulma açılarını deneysel ve teorik olarak göstermektedir. Bu sonuçlardan deneysel veriler ile teorik sonuçların birkaç istisna dışında yakın olduğu görülmektedir. C3-C2-C1-N1, C4-C5-C6-C7, C5-C6-C7-N2, bağlarının burulma açıları deneysel olarak 177.18, 177.54, 43.05° iken teorik olarak -178.80, 179.95, -24.31° bulunmuştur.

B. ^{13}C -NMR VE ^1H - NMR KİMYASAL KAYMA DEĞERLERİ ve REGRESYON ANALİZİ

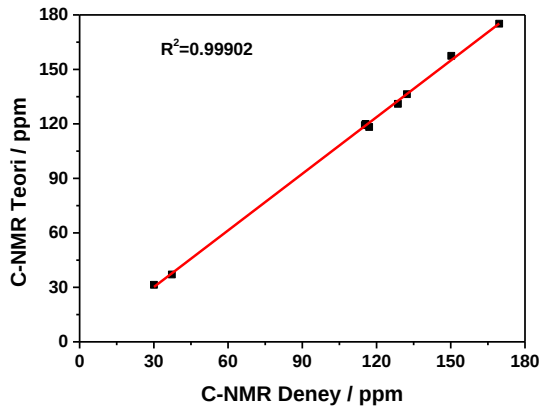
Bileşiğin ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri, gaz fazında 6-311++G(2d, p) metodu üzerinden hesaplanmıştır (Tablo 4 ve 5). ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri grafiklere geçirilmiş ve molekülün R^2 değerleri hesaplanmıştır (Şekil 2 ve 3).

Tablo 4. Molekül 1'in Tetrametilsilan'a göre ^{13}C NMR deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri δ/ppm

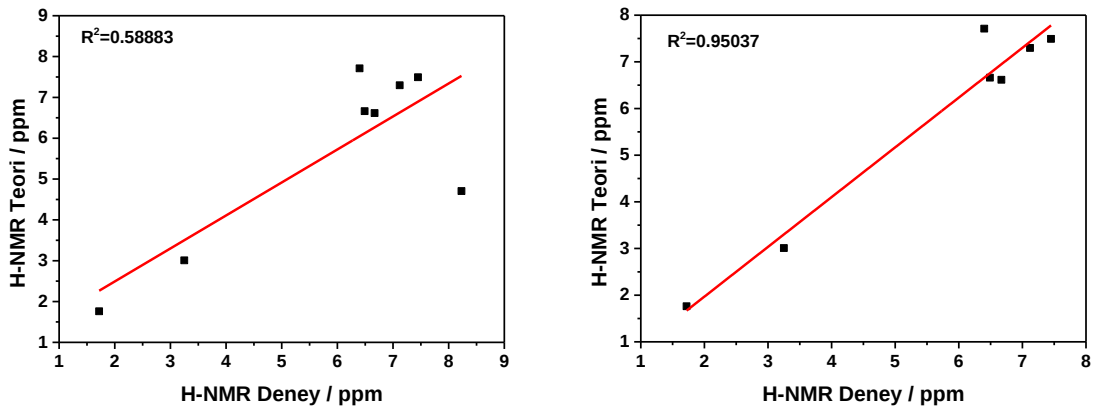
Karbon Numarası	Deneysel [18]	Teorik	Fark
C1	115.59	119.96	-4.37
C2	150.24	157.48	-7.24
C3	115.27	119.27	-4.00
C4	132.28	136.36	-4.08
C5	117.02	118.29	-1.27
C6	128.65	131.04	-2.39
C7	169.58	175.14	-5.56
C8	37.30	37.06	0.24
C9	30.04	31.41	-1.37

Tablo 5. Molekül 1'in Tetrametilsilan'a göre ^1H NMR deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri δ/ppm

Hidrojen Numarası	Deneysel [18]	Teorik	Fark
H3	6.67	6.62	0.05
H4	7.12	7.30	-0.18
H5	6.49	6.66	-0.17
H6	7.45	7.49	-0.04
H8A	3.25	4.46	-1.21
H8B	3.25	3.01	0.24
H9A	1.72	1.76	-0.04
H9B	1.72	1.76	-0.04
H _{N1A}	6.40	3.41	2.99
H _{N1B}	6.40	7.71	-1.31
H _{N2}	8.23	4.70	3.53



Şekil 2. Molekül 1'in deneysel ve teorik (B3LYP, 6-311++G(2d, p)) ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin karşılaştırılması ve R^2 değeri



Şekil 3. Molekül 1'in deneysel ve teorik (B3LYP, 6-311++G(2d, p)) ^1H NMR kimyasal kayma değerlerinin karşılaştırılması ve R^2 değeri

Molekül (1)'ün ^{13}C ve ^1H NMR kimyasal kayma değerlerinin R^2 sonuçları değerlendirildiğinde; ^{13}C : 0.99902 ve ^1H : 0.58883 şeklinde bir ilişki olduğu görülmüştür. Bilindiği gibi R^2 değeri bir tam puana yaklaştıkça karşılaştırılan yapıların birbirine uyumunun son derece iyi olduğu sonucuna varılır. Teorik ve deneysel ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki ilişki $R^2 = 0.99902$ olduğu için aralarındaki benzerlik oldukça iyidir. Fakat, ^1H NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki R^2 değeri için bunu söylemek o kadar kolay değildir. Bu uyumsuzluğun nedeni, N-H protonlarından kaynaklanmaktadır. Teorik çalışmada 4.70 ppm'de çıkan N-H protonu deneysel çalışmada 8.23 ppm'de çıkmaktadır. Bunun nedeni, çalışılan fazların farklılığına ve oluşan hidrojen bağlarına bağlanabilir. Bilindiği gibi deneysel çalışmalar bir çözücü içinde yapılırken bu makalede yapılan teorik çalışma gaz fazında yapılmıştır. Gaz fazında molekül tek başınadır. Molekül çözücü içinde ise hem çözücü moleküllerinden hem de kendi moleküllerinden etkilenmektedir. Ayrıca çözücü ortamında, moleküldeki N-H protonu komşu oksijen atomu ile molekül içi hidrojen bağı yapabilir. Bu hidrojen bağı, hidrojen atomunun elektron yoğunluğunu azalttığından protonun 8.23 ppm gibi düşük alanda çıkması normaldir. Bu pik hariç tutulup Şekil 3'te görülen R^2 grafiği çizildiğinde değerin 0.95037 sonucuna çıktığı görülmektedir. Bu sonuca göre R^2 değeri 1'e yaklaşmakta yani benzerlik artmaktadır.

C. TİTREŞİM FREKANSLARI, SPEKTRUMLARI ve REGRESYON ANALİZİ

Molekül (1), B3LYP teorisi ve 6-311++G(2d, p) temel seti üzerinden titreşim frekansları hesaplanmıştır. Bilindiği gibi DFT kuantum metotları kullanılarak hesaplanan titreşim frekansları ile deneysel titreşim frekansları arasında küçükte olsa sapmalar görülmektedir. Bu sapmalar, deneysel ölçümlerdeki harmonik olmayan ve band örtüşme etkilerinden kaynaklanır [19]. Bu sapmayı ortadan kaldırmak için teorik olarak hesaplanan frekanslar 6-311++G(2d, p) temel setine uygun skala faktörü olan 0.9613 ile çarpılmıştır. Molekül (1)'in, seçilen bazı düzeltilmiş titreşim frekansları Tablo 6'da sunulmuştur.

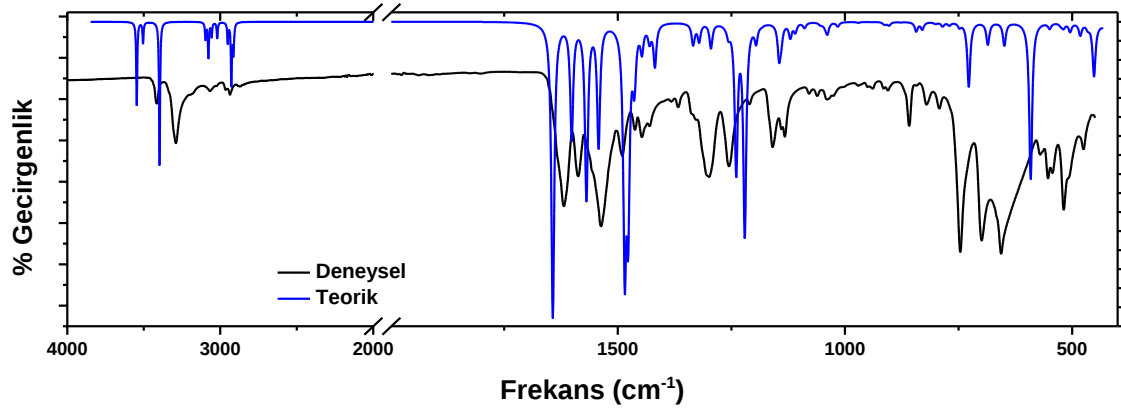
Tablo 6. Molekül 1'in deneysel ve teorik (B3LYP, 6-311++G(2d, p)) IR değerleri (cm^{-1})

Titreşim frekansları	Deneysel [18] (cm^{-1})	Teorik (cm^{-1})
$\nu(\text{NH}_2)$	3415	3688
$\nu(\text{NH})$	3289	3646
$\nu(\text{Benzen-H})$	3066	3221
$\nu(\text{CH})$	2936	3045
$\nu(\text{C=O})$	1618	1708
$\nu(\text{Benzen-C})$	1586	1665

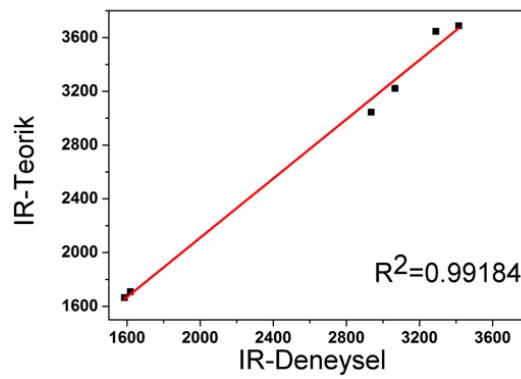
Titreşim modları: ν , gerilme.

Deneysel IR spektrumunda primer amino grubu ($-\text{NH}_2$) için 3415 cm^{-1} ve sekonder amino grubu ($-\text{NH}$) için 3289 cm^{-1} bandları teorik hesaplamalarda ise sırasıyla 3688 ve 3646 cm^{-1} de görülmüştür. Karbonil grubunun bandı (C=O) deneyselde 1618 cm^{-1} iken teoride 1708 cm^{-1} çıkmıştır. Aromatik halkadaki çift bağı (C=C) ifade eden 1586 cm^{-1} bandı, teoride 1665 cm^{-1} de, halkadaki C-H bağı ise 3066 cm^{-1} de görülürken teoride 3221 cm^{-1} de görülmüştür.

Deneysel ve teorik olarak hesaplanan titreşim frekansları karşılaştırmalı olarak Şekil 4'te, molekülün R^2 değerleri ise hesaplanarak Şekil 5'te verilmiştir.



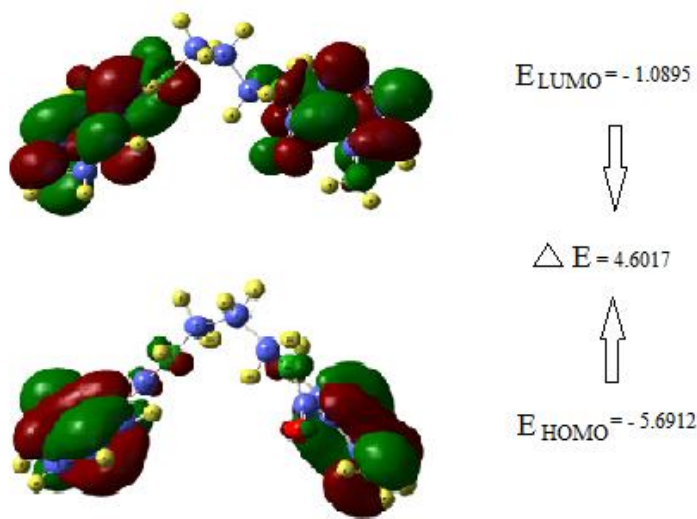
Şekil 4. Molekül 1'in deneysel ve teorik (B3LYP, 6-311++G(2d, p)) IR spektrumları



Şekil 5. Molekül 1'in deneysel ve teorik (B3LYP, 6-311++G(2d, p)) IR değerlerinin kıyaslanması ve R^2 değeri

D. HOMO-LUMO ANALİZLERİ ve ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ

Frontier moleküler orbitalleri (FMO), bir molekülün elektronik ve optik özelliklerinin bulunmasında önemli bir rol oynamaktadır. En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), bir elektron verme yeteneğini gösterirken en düşük boş moleküler orbital (LUMO), bir elektron alma yeteneğini göstermektedir. Diğer taraftan HOMO'nun enerjisi, *İyonlaşma Potansiyeli* (İP) ile direkt ilgili iken LUMO'nun enerjisi *Elektron Afinitesi* (EA) ile ilgilidir [20]. Bu iki moleküler orbital arasındaki enerji farkı ne kadar az ise molekül o kadar polarize olabilmektedir. Polarize olabilen moleküller oldukça yüksek kimyasal reaktiviteye ve düşük kinetik kararlılığa sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı yumuşak molekül olarak adlandırılırlar. Enerji farkı büyük olduğunda ise molekülün sert olduğu yani reaksiyon verme yeteneğinin düşük olduğu anlamına gelmektedir [21]. B3LYP teorisi ve 6-311++G(2d, p) temel seti üzerinden hesaplanan Molekül (1)'in HOMO-LUMO moleküler orbitallerinin enerji farkı Şekil 6'da görülmektedir. Gaussian çıktı değerleri atomik birimden (a.u.) olduğundan bu değerlerin elektrostatik birimlere dönüştürülmesi gerekmektedir (1 a.u. = 27.2116 eV) [22].



Şekil 6. Molekül 1'in dolu ve boş moleküler orbitallerinin üç boyutlu gösterimi ve Enerji değerleri

Ayrıca elektronegatiflik, kimyasal potansiyel, kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklık, FMO enerjilerinden hesaplanmıştır [20-24]. Bu saydığımız moleküler elektriksel özellikler, HOMO ve LUMO moleküler orbitallerinin enerjileri kullanılarak elde edilip Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7. Molekül 1'in elektronik yapı değerleri

E_{HOMO}	-5.6912
E_{LUMO}	-1.0895
$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$	4.6017
IP	5.6912
EA	1.0895
χ	3.39
ϕ	-3.39
η	2.30
σ	0.434

IP=İyonlaşma Potansiyeli= -HOMO, EA=Elektron Afinitesi= -LUMO,
 χ =Elektronegatiflik= (IP+EA)/2, ϕ = Kimyasal Potansiyel= - χ ,
 η = Kimyasal Sertlik = (IP-EA)/2, σ =Kimyasal Yumuşaklık= 1/ η

Yukarıda da bahsedildiği gibi HOMO-LUMO moleküler orbitalleri arasındaki enerji farkının küçük olması molekülün yumuşak olduğunu aksine büyük olduğunda sert olduğunu ifade eder. Çünkü bir elektronu, HOMO moleküler orbitalden LUMO moleküler orbitale çıkarmak istediğimizde bu iki orbital arasındaki enerji farkı ne kadar az ise o kadar kolay olmaktadır. Aynı zamanda küçük HOMO-LUMO farkı molekülün daha reaktif molekül olduğunu açıklamaktadır [25]. Kimyasal sertlik (η), kimyasal sistemde bulunan elektronların dağılmasına gösterilen dirençtir [20]. Kimyasal sertliğin küçük olması, yük transferinin molekül içinde olduğunu ifade eder. Kimyasal sertlik, kimyasal potansiyelin tersidir [26]. Kimyasal potansiyel, temel haldeki sistemden bir elektronun verilme kolaylığını yansıtır. Aynı zamanda kimyasal işlemlerde elektron yükünün tekrar organize olması ile ilgilidir [22]. Kimyasal potansiyelin büyük olması, molekülde elektron veren grupların fazlalığını gösterir [26]. Bilindiği gibi elektron akışı, yüksek kimyasal potansiyelli bir molekülden daha düşük kimyasal potansiyelli moleküle doğru olmaktadır [20].

E. MULLİKEN ATOMİK YÜKLERİ

Molekül (1), gaz fazında B3LYP teorisi 6-31++G(2d,p) temel seti kullanılarak Mulliken atomik yükleri hesaplanmış ve Tablo 8.'de verilmiştir. Molekül (1)'de bulunan elektronegatif atomların (N1, N2, N3, N4, O1 ve O2) negatif yük değerlerine sahip oldukları gözlenmiştir. Bu atomların yük değerleri; -0.541, -0.070, -0.070, -0.541, -0.396, -0.396 (a.u.) olarak hesaplanmıştır. Molekül simetrik olduğundan N1-N4, N2-N3 ve O1-O2 atomlarının yük değerleri aynıdır. N1(-0.541 a.u.) ve N2 (-0.070 a.u.) atomları arasında büyük bir fark vardır. Bunun nedeni N2 atomunun, elektron çeken karbonil grubuna bağlı olmasıdır. Karbonil grubu indüktif olarak N2 atomundan elektron çekerek N2 atomunun elektron yoğunluğunu azaltmıştır. Aynı zamanda karbonil grubu, fenil halkasına bağlandığı C6 atomunun (1.016 a.u.) da elektron yoğunluğunu düşürmüştür. N1 atomu, fenil halkasındaki C1 atomuna bağlıdır. Fenil halkasındaki karbon atomlarının yükleri incelendiğinde karbon atomlarının yük yoğunluğu (C1 ve C6 hariç) negatif değerlerdedir. C1 atomunun (0.126 a.u.) elektron yoğunluğunun pozitif bir değer olması elektronegatif atom olan N1 atomunun indüktif olarak bağ elektronlarını kendine doğru çekmesinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 8. Molekül 1'in Mulliken atomik yükleri

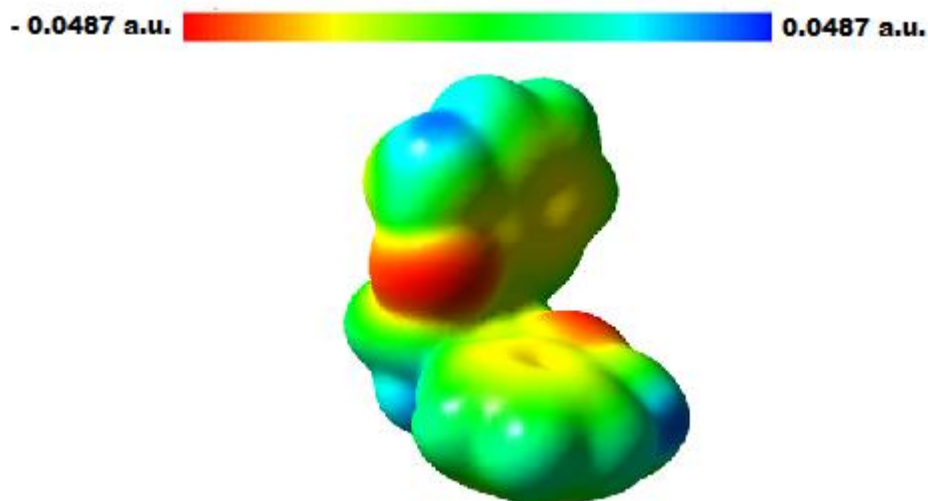
Atomlar	Mulliken atomik yükleri (a.u.)
C1	0.126213
C2	-0.252362
C3	-0.105435
C4	-0.355932
C5	-0.656126
C6	1.015753
C7	-0.234718
C8	-0.104678
C9	-0.483426
C10	-0.104678
C11	-0.234718
C12	1.015753
C13	-0.656126
C14	-0.355932
C15	-0.105435
C16	-0.252362
C17	0.126213
H(C2)	0.112013
H(C3)	0.126025
H(C4)	0.129686
H(C5)	0.029220
H1(C8)	0.173898
H2(C8)	0.179787
H1(C9)	0.146165
H2(C9)	0.146165
H1(C10)	0.173898
H2(C10)	0.179787
H(C13)	0.029220
H(C14)	0.129686
H(C15)	0.126025
H(C16)	0.112013

N1	-0.541350
N2	-0.069570
N3	-0.069570
N4	-0.541350
H1(N1)	0.282982
H2(N1)	0.341646
H(N2)	0.294639
H(N3)	0.294639
H2(N4)	0.341646
H1(N4)	0.282982
O1	-0.396144
O2	-0.396144

F. MOLEKÜLER ELEKTROSTATİK POTANSİYEL YÜZEY

Moleküler elektrostatik potansiyel haritası (MEP) bir molekülün pozitif ve negatif bölgelerinin gösterilmesinin yanında molekülün şekli ve boyutu hakkında bilgi vermektedir. Görünüm olarak yağmur bulutuna benzeyen bu harita yardımıyla bir moleküldeki reaktif yerlerin kalitatif olarak incelenmesi yapılmaktadır. Gökkuşağının renkleri kullanılarak oluşturulan MEP haritaları sayesinde molekülün, elektrofile mi yoksa nükleofile mi ilgi göstereceği anlaşılmaktadır. MEP haritası, molekülün yapısı ile fizikokimyasal özellikleri arasındaki ilişkiyi de anlamamıza yardımcı olmaktadır [21, 25]. Bu haritada kırmızı bölgeler elektronca zengin bölgeleri (kısmi negatif yük), mavi bölgeler ise elektronca fakir bölgeleri (kısmi pozitif yük) ifade etmektedir. Diğer taraftan daha az elektron içeren bölgeler sarı ile gösterilirken hemen hemen nötral bölgeler (sıfır potansiyel) yeşil ile gösterilmektedir [25].

Molekül (1)'in MEP haritası, B3LYP teorisi ve 6-311++ G(2d, p) temel seti üzerinden hesaplanmıştır. Şekil 7'de görüldüğü gibi karbonil grubunun oksijeninin bulunduğu bölge kırmızı yani elektronca zengin bölge olup nükleofilik bölge olarak tanımlanmaktadır. Molekülün mavi görülen yerleri benzen halkasının bulunduğu bölgeye denk gelmektedir ve nükleofillerin ilgi duyacağı bölgelerdir.



Şekil 7. Molekül 1'in Moleküler Elektrostatik Potansiyel Haritası

IV. SONUÇ

Molekül (1)'in kristal yapısı, X-ışını difraksiyon metodu ile Sreedasyam ve arkadaşları [18] tarafından deneysel olarak çalışılmış olup molekülün bağ uzunlukları, bağ açıları gibi özellikleri bulunmuştur. Molekülün, B3LYP teorisi ve 6-311++G(2d, p) baz seti üzerinden teorik hesaplamalarla da bağ uzunluğu, bağ açısı ve burulma (torsiyon) açısı hesaplanmıştır. Deneysel neticeler katı kristal yapı üzerinden elde edilirken teorik çalışmalar molekülün gaz hali göz önüne alınarak çalışılmaktadır. Çalışılan fazlar farklı olmasına rağmen her iki çalışmadan elde edilen neticelerin birbirine uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca deneysel elde edilen molekülün IR ve NMR spektrumları da teorik elde edilen spektrumlar ile uyum içindedir. Hesaplanan HOMO ve LUMO moleküler orbital enerjileri üzerinden molekülün kimyasal yumuşaklığı, kimyasal sertliği, elektronegatifliği ve kimyasal potansiyel değerleri hesaplanmıştır. Molekül (1)'in Mulliken atomik yükleri hesaplanmış ve karbonil grubu ve azot atomunun indüktif olarak elektron çektikleri bulunmuştur. MEP haritasından molekülün oksijenlerin bulunduğu kırmızı bölgeden nükleofilik davranış sergileyeceği görülmüştür.

TEŞEKKÜR:

Bu çalışmanın teorik hesaplamalarda Gauss-View 5.0 ve Gaussian 09 programlarının kullanılmasına izin veren Dr.Öğr.Üyesi Halil BERBER'e ayrıca desteklerinden dolayı Prof.Dr.Şaban AKTAŞ'a ve Dr.Öğr.Üyesi Gülergül ULUÇAM'a teşekkürü bir borç bilirim.

V. KAYNAKLAR

- [1] A. F. Hegarty, E. P. Ahern, L. N. Frostb and C. N. Hegartyb, "Reactions of Isatoic Anhydride as a Masked Isocyanate with Oxygen and Nitrogen Nucleophiles-Kinetics and Mechanism," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1935-1941, 1990.
- [2] Y. N. Mabkhot, A. M. Al-Majid, A. Barakat, S. S. Al-Showiman, M. S. Al-Har, S. Radi, M. M. Naseer and T. B. Hadda, "Synthesis and Biological Evaluation of 2-Aminobenzamide Derivatives as Antimicrobial Agents: Opening/Closing Pharmacophore Site," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 15, pp. 5115-5127, 2014.
- [3] S. M. Ebrahimi, M. Mahdavi, S. Emami, M. Saeedi, M. Asadi, L. Firoozpour, M. Khoobi, K. Divsalar, A. Shafiee, and A. Foroumadi, "Green and Catalyst-Free One-Pot Synthesis of Anthranilamide Schiff Bases: An Approach Toward Sirtinol," *Synth. Commun.*, vol. 44, pp. 665–673, 2014.
- [4] I. Khan, A. Ibrar, N. Abbas, A. Saeed, "Recent advances in the structural library of functionalized quinazoline and quinazolinone scaffolds: Synthetic approaches and multifarious applications," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 76, pp. 193-244, 2014.
- [5] N. Menges, Ö. Sarı, Y. Abdullayev, S. S. Erdem, and M. Balci, "Design and Synthesis of Pyrrolotriazepine Derivatives: An Experimental and Computational Study," *J. Org. Chem.*, vol. 78, pp. 5184–5195, 2013.

- [6] M. Zora, İ. Özkan, "Substituent effects on the transannular ring closure of 2,4-cylooctadienones to 5,5-fused ring systems: AM1 study," *J. Mol. Struct.(Theochem)*, vol. 583, pp. 233-239, 2002.
- [7] S. D. Kanmazalp, "Investigation of Theoretical Calculations of 2-(1-Phenylethylideneamino) Guanidine Compound: NBO, NLO, HOMO-LUMO and MEP Analysis by DFT Method," *Karaelmas Fen ve Müh. Derg.*, vol. 7, no. 2, pp. 491-496, 2017.
- [8] P. I. Nagy, "The syn-anti equilibrium for the ACOOH group reinvestigated. Theoretical conformation analysis for acetic acid in the gas phase and in solution," *Comput. Theor. Chem.*, vol. 1022, pp. 59-69, 2013.
- [9] M. Ateş, H. Kolancılar, S. Çalışkan and D. Çınar, "The electropolymerization of N,N0-(propane-1,3-diyl)bis(2-aminobenzamide) characterization, and capacitor study," *High Perform. Polym.*, vol. 30, no. 1, pp. 82-93, 2018.
- [10] N. Hunter and K. Vaughan, "Synthesis and Characterization of a Series of 1,x-bis-(4-Oxo-3,4-dihydro-1,2,3-benzotriazin-3-yl)alkanes," *J. Heterocyclic Chem.*, c. 43, ss. 731-738, 2006.
- [11] S. J. Swamy, K. Suresh, P. Someshwar, and D. Nagaraju, "Synthesis of Novel Schiff's Bases Containing Pyridine Rings," *Synth. Commun.*, voll. 34, no. 10, pp. 1847-1853, 2004.
- [12] İ. Şen, "Bazı Aromatik Amit Bileşiklerinin ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Hesapsal Yöntemlerle İncelenmesi," Doktora Tezi, Kimya Bölümü, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye, 2011.
- [13] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, pp. 5648-5652, 1993.
- [14] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr. J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, T. Keith, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Rev D.1, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [15] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, pp. 5648-5652, 1993.
- [16] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 785-789, 1988.

- [17] G. Uluçam, S. E. Okan, Ş. Aktaş and G. P. Öğretmen, "Characterization of dinaphthosulfoxide molecule," *J. Mol. Struct.*, vol. 1102, pp. 146-152, 2015.
- [18] J. S. Sreedasyam, J. Sunkari, S. Kundha, R. R. Gundapaneni, "N,N'-(Propane-1,3-diyl)bis(2-aminobenzamide)," *Acta Cryst. E*69, 673, 2013.
- [19] S. Altürk, "1,3-Tiyazolidin-2,4-Dikarboksilat-Mn(II) Kompleksinin 1,10-Fenantrolin ile Sentezi, Spektroskopik Karakterizasyonu ve DFT Metoduyla İncelenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye, 2015.
- [20] S. Altürk, D. Avcı, Ö. Tamer, Y. Atalay, O. Şahin, "A cobalt (II) complex with 6-methylpicolinate: Synthesis, characterization, second- and third-order nonlinear optical properties, and DFT calculations," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 98, pp. 71–80, 2016.
- [21] H. N. Mishra, S. R. Kumar, N. Vijay, C. Satish, S. Alok Kumar, S. V. Kuamr, P. Onkar and S. Leena, "Electronic structure, Non-linear properties and Vibrational analysis of ortho, meta and para - Hydroxybenzaldehyde by Density Functional Theory," *Res. J. Rec. Sci.*, vol. 2, pp. 150-157, 2013.
- [22] Ö. Tamer, D. Avcı, Y. Atalay, "Synthesis, X-Ray Crystal Structure, Photophysical Characterization and Nonlinear Optical Properties of The Unique Manganese Complex with Picolinate and 1,10 Phenantroline: Toward The Designing of New High NLO Response Crystal," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 99, pp. 124–133, 2016.
- [23] R. G. Pearson, "Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, c. 83, ss. 8440-8441, 1986.
- [24] A. Vela and J. L. Gizquez, A Relationship between the Static Dipole Polarizability, the Global Softness, and the Fukui Function, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, pp. 1490-1492, 1990.
- [25] S. Altürk, Ö. Tamer, D. Avcı, Y. Atalay, "Synthesis, Spectroscopic Characterization, Second and Third-Order Nonlinear Optical Properties, and DFT Calculations of a Novel Mn(II) Complex," *J. Organometal. Chem.*, vol. 797, pp. 110-119, 2015.
- [26] S. Altürk, D. Avcı, Ö. Tamer, Y. Atalay, "1H-pyrazole-3-carboxylic acid: Experimental and Computational Study," *J. Mol. Struct.*, vol. 1164, pp. 28-36, 2018.