

Structure Elucidation of Schiff Base-Containing Compound by Quantum Chemical Methods

Sultan Başak^a, Cem Cüneyt Ersanlı^{b,1}

^a Sinop University, Institute of Postgraduate Education, Department of Interdisciplinary Quantum Systems Modelling, Sinop, Türkiye
ORCID ID: 0000-0003-0541-3667

^b Sinop University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Physics, Sinop, Türkiye
ORCID ID: 0000-0002-8113-5091

Abstract

Schiff bases, named after German chemist Hugo Schiff, are compounds with a central functional group containing an imine or azomethine (-C=N-) linkage. They have been extensively studied in various fields such as organic synthesis, coordination chemistry, and medicinal chemistry due to their diverse properties and wide range of applications. Schiff bases have been extensively utilized in scientific research since their discovery due to their multifaceted properties. The intense focus on Schiff bases in the literature stems from their versatile characteristics. This study aims to elucidate the theoretical physical and chemical properties of a compound containing a Schiff base, (Z)-4-(2,6-dichlorophenyldiazenyl)-6-([1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-ylamino]methyl)-2-methoxycyclohexa-2,4-dienone, whose structure was previously experimentally elucidated by X-ray diffraction. GaussView 4.1.2 and Gaussian 03W were employed to determine the compound's physical and chemical properties. Based on experimental and theoretical geometric parameters, the compound was observed to possess a keto-amine tautomeric form and exhibit high aromaticity, as evidenced by computational HOMA indices. The compound's electrophilic and nucleophilic regions were illuminated based on identified frontier molecular orbitals and electronic parameters derived from these orbitals, indicating its stability. These findings were supported by molecular electrostatic potential maps, revealing electrophilic and nucleophilic attack regions on the structure. Polarizability anisotropy ($\Delta\alpha$) and hyperpolarizability (β) values were calculated as 73.3003\AA^3 and $5.46547 \times 10^{-29} \text{ cm}^5 \text{ e.s.u.}^{-1}$, respectively, indicating the structure's high polarizability feature. Natural bond orbital analysis elucidated the nature of intramolecular hydrogen bonding and delocalization between electron-donor and acceptor-type orbitals. Finally, Mulliken charge analysis supported electrophilic and nucleophilic binding regions within the structure.

Keywords: "Schiff base, physical and chemical properties, quantum mechanical calculations."

1. Giriş

Moleküler modelleme, kuantum mekaniksel hesaplamalardan faydalanarak bir yapının fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesini sağlayan yöntemler bütünüdür. Bu yöntem, yapıların uygun alanlarda kullanımını mümkün kılar ve disiplinlerarası bir yaklaşım gerektirir. Fizik, kimya, malzeme bilimi ve biyoloji gibi pek çok alanda sıklıkla tercih edilmektedir. Moleküler modelleme yöntemleri, gelişmiş bilgisayar programları aracılığıyla gerçekleştirildiğinden, teknolojik ilerlemelere yakından bağlıdır. Bu durum, zaman ve maliyet açısından oldukça verimli bir yaklaşım sunmakla birlikte, teknolojideki ilerlemeler sayesinde daha hassas ve güvenilir hesaplamalar yapılmasına olanak tanır.

Kuantum mekaniksel yöntemler, Schrödinger denkleminin çözümüne dayanmaktadır ve diğer moleküler mekanik hesaplama yöntemlerine kıyasla daha hassas sonuçlar üretir. Schrödinger denkleminin çözümüne en yakın sonuçları elde etmemizi sağlayan yöntemlerden biri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'dir (YFT). YFT, enerjiden türetilen birçok moleküler özelliğin belirlenmesinde oldukça işlevseldir [1]. Ayrıca, YFT'nin birden fazla dalga fonksiyoneli ile çalışabilme kapasitesi, onu diğer yöntemlere kıyasla daha esnek ve kullanışlı kılar. Bir yapının kuantum mekaniksel hesaplamaları ile fiziksel ve kimyasal özellikler belirlenirken, maddenin kimyasal yapısının net olarak aydınlatılması büyük önem taşır. Maddenin kristal yapı tayini, çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilir ve bu yöntemlerden biri kristalografidir. Kristalografi, kimyasal bir maddenin yapısal özelliklerini atomik ölçekte incelemeyi mümkün kılar [2]. Schiff bazları, keşiflerinden bu yana bilimsel çalışmalarda yaygın olarak kullanılan önemli bileşiklerdir. Hugo Schiff tarafından keşfedilen bu kimyasal yapılar, antikanserojen, antimikrobiyal, antitümör ve antifungal gibi geniş biyolojik etkilere sahip olup, literatürde sıkça çalışılan moleküllerdir. Schiff bazlarının karakteristik imin (-C=N-) yapısı, bu bileşiklere yüksek biyolojik aktivite kazandırmaktadır. Ayrıca, Schiff bazlarına uygun metal veya ametal atomlarının

¹ Corresponding Author
E-mail Address: ccersanli@sinop.edu.tr

bağlanmasıyla küçük yapıli ligandlar oluşturulabilir. Azo bileşikleri, tekstil ve elyafların boyanması, farklı malzemelerin renklendirilmesi ve elektro-optik cihazlar ve mürekkep püskürtmeli yazıcılar gibi yüksek teknoloji alanlarındaki çok yönlü uygulamaları nedeniyle en yaygın kullanılan boya sınıfıdır [3]. Ayrıca, gıda ve ilaç endüstrisinde kullanımı onaylanmış olmasına rağmen sentetik gıda azo boyaları sağlık açısından risk oluşturabilir. Son zamanlarda gıda azo boyalarının erkeklerde reproduktif fonksiyonlar açısından etkilerini inceleyen deneysel çalışmaların sayısında artış gözlenmiştir [4]. Bunlara ilaveten çoğu Schiff bazının antibakteriyel, antikanser, anti-inflamatuvar ve antitoksik özellikleri vardır [5]. Bu özelliklerinden dolayı yapısında azo bulunan daha önceden teorik hesaplamaları yapılmamış (Z)-4-(2,6-diklorofenildiazeni)-6-[[1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilamino]metilen]-2-metoksisikloheksa-2,4-dienon [6] molekülünün yapısı kuantum kimyasal yöntemlerle hesaplanarak aydınlatılmaya çalışılmıştır.

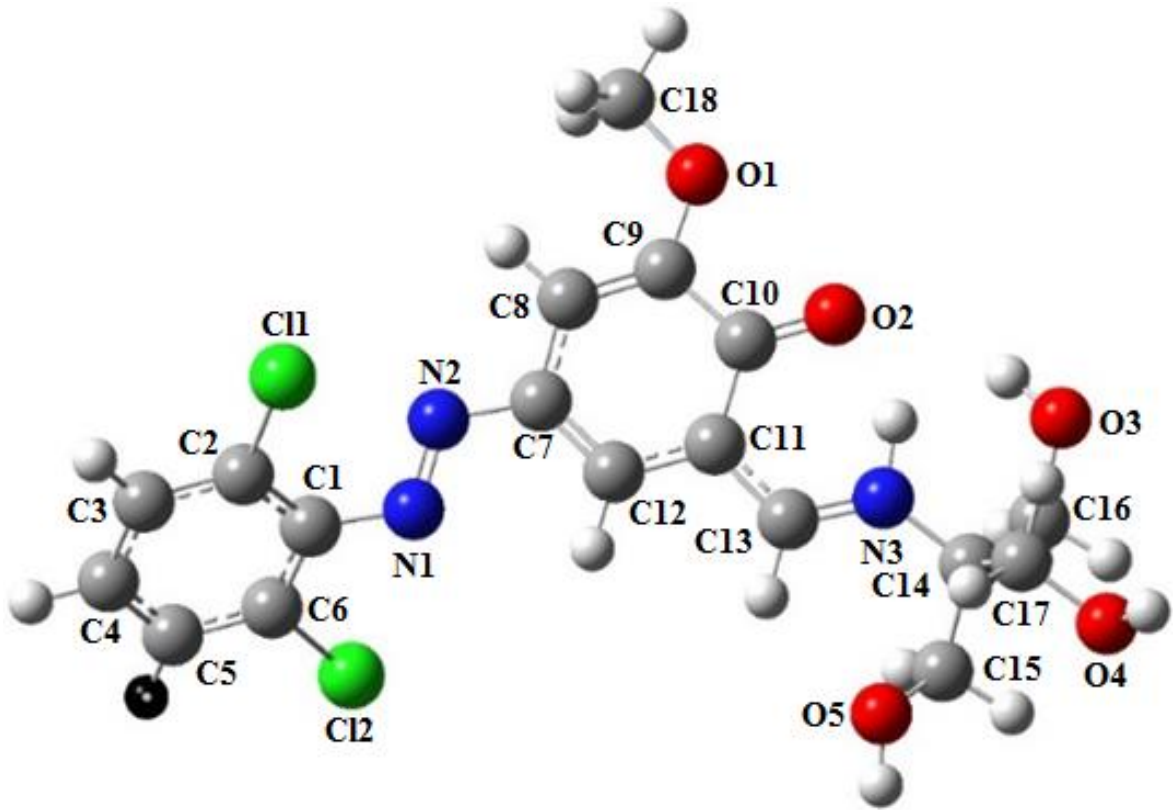
2. Materyal ve Metot

Bu teorik çalışma kapsamında, (Z)-4-(2,6-diklorofenildiazeni)-6-[[1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilamino]metilen]-2-metoksisikloheksa-2,4-dienon [6] molekülünün fiziksel yapısı, sınır moleküler orbitalleri, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) özellikleri, doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri, doğal bağ orbitalleri (NBO) ve Mulliken yükleri incelenmiştir. Bunun yanı sıra, yapının moleküler yerleştirme simülasyonu da gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde Gaussian 03W [7] yazılımı kullanılmış ve B3LYP/6-311G(d,p) baz setinde hesaplamalar yapılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışmalar

3.1. Hesaplamalı Moleküler Geometri

Bileşiğin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen yapı Şekil 1'de sunulmuştur. Bu bileşik, iki aromatik halka içermekte olup aromatik halkalar arasındaki açı 58.93° olarak hesaplanmıştır. Schiff bazlarının genel olarak iki temel tautomerik formu bulunmaktadır: enol-imin tautomerik form ve keto-amin tautomerik form. Yapının geometrik analizi, bileşiğin keto-amin tautomerik formda olduğunu göstermektedir. Bu bulgu, yapının bağ uzunlukları ve içerdiği çift bağ karakterinin incelenmesiyle de doğrulanmıştır.



Şekil 1. Bileşiğe ait optimizasyon sonucu elde edilen geometri.

Tablo 1'de, bileşiğe ait bağ uzunlukları detaylı olarak verilmiştir. Tablo 1 incelendiğinde, N1=N2 bağı uzunluğunun deneysel olarak 1.243 (3) Å, hesaplamalar sonucunda ise 1.258 Å olduğu gözlemlenmiştir. Bağın nispeten kısa olması, çift bağ karakterini doğrulamaktadır. Keto-amin tautomerik formlarında karakteristik olarak bulunan N=N bağı, Şekil 1'de açıkça görülebilmektedir ve literatürdeki benzer yapılarla uyum göstermektedir {sırasıyla 1.341 (2) Å ve 1.283 (2) Å, Koşar, 2008 [2]; 1.343 (2) Å ve 1.383 (2) Å, Ersanlı vd., 2017 [8]; 1.315 (2) Å, Öztürk vd., 2023 [9]}.

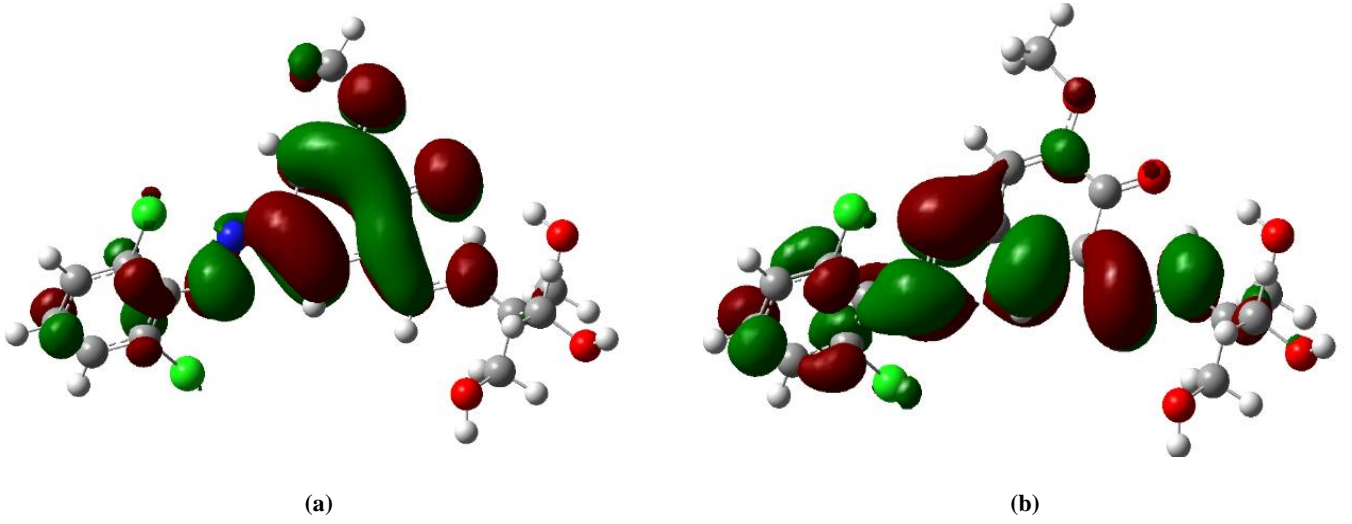
Tablo 1. Deneysel ve hesaplanmış seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ ve torsiyon açıları (°).

BAĞ UZUNLUĞU, BAĞ VE TORSİYON AÇILARI	DENEYSEL [6]	HESAPLANMIŞ
C1-N1	1.443 (3)	1.410
C2-C11	1.727 (3)	1.756
C6-C12	1.732 (3)	1.756
C7-C12	1.372 (3)	1.377
C7-N2	1.417 (3)	1.402
C7-C8	1.409 (3)	1.431
C8-C9	1.364 (3)	1.367
C9-O1	1.357 (3)	1.356
C15-O6	1.416	1.427
C14-N3	1.465	1.464
N3-H23	0.793	1.039
C17-O4	1.424	1.416
C16-O5	1.410	1.425
C18-O1	1.416	1.418
C9-C10	1.434 (3)	1.461
C10-O2	1.279 (3)	1.256
C10-C11	1.434 (3)	1.463
C11-C12	1.406 (3)	1.411
C11-C13	1.425 (3)	1.411
C13-N3	1.284 (3)	1.316
C14-N3	1.464 (3)	1.465
C18-O1	1.417 (3)	1.418
N1-N2	1.243 (3)	1.258
C6-C1-N1	120.0 (2)	117.69
C2-C1-N1	122.2 (2)	125.48
C8-C7-N2	113.35 (19)	115.01
O1-C9-C8	126.3 (2)	125.79
O2-C10-C11	123.37 (19)	122.73
N3-C13-C11	122.2 (2)	121.84
C15-C14-C17	107.13 (18)	108.85
C13-N3-C14	129.6 (2)	130.1
C10-C11-C13-N3	0.3 (3)	4.16
C1-N1-N2-C7	179.2 (2)	177.86

Aromatiklik kavramı, 1985 yılında Hoffman tarafından tanımlanmıştır. Bu kavrama göre, aromatik yapılar rezonansla π bağları, yani delokalize elektronlara sahip düzlemsel halkalar şeklinde tanımlanır. Aromatiklik, bir molekülün özelliklerinin anlaşılmasında kritik bir faktördür. Aromatik halkalar içeren yapılar, tek bağ karakteri gösteren yapılara kıyasla daha yüksek stabilite sergiler. Aromatikliğin osilasyon ölçümü (HOMA), moleküllerdeki bağ uzunluklarını değerlendirmek için önemli bir parametredir. Bileşikte bulunan iki aromatik halka için HOMA değerleri hesaplanmış olup, C1-C6 halkasının değeri 0.967, C7-C12 halkasının değeri ise 0.823 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, her iki halkanın da aromatik yapıda olduğunu göstermektedir. Literatürde benzer HOMA değerlerine sahip Schiff bazları da incelenmiştir (C8-C13 0.942, Kırcı vd., 2021 [10]; C1-C6 0.949, Başak, 2023 [1]).

3.2. Sınır Moleküler Orbitaleri HOMO ve LUMO

Sınır moleküler orbitaleri, bir yapının kimyasal kararlılığı, optik ve elektronik özellikleri gibi önemli karakteristiklerinin yanı sıra, yapıdaki elektrofilik ve nükleofilik bölgelerin belirlenmesinde sıkça kullanılan analiz yöntemlerinden biridir. Bu orbitalerin analizi büyük önem taşımaktadır, çünkü bir molekülün bazı özellikleri yalnızca sınır moleküler orbitaleri üzerinden anlaşılabilir. Dolayısıyla, bir yapının kapsamlı analizinde bu orbitalerin belirleyici bir etkisi vardır. En yüksek enerji seviyesinde işgal edilen orbital (HOMO) ve en düşük enerji seviyesinde işgal edilmemiş orbital (LUMO) sınır orbitaleri olarak kabul edilir. Yapı üzerinde elektrofilik ve nükleofilik saldırı bölgeleri mevcuttur ve bu bölgelerin yapının hangi kısımlarında lokalize olduğunu belirlemek için HOMO ve LUMO orbitaleri incelenebilir. Bileşiğe ait HOMO ve LUMO sınır moleküler orbitaleri, Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Sınır moleküler orbitalleri HOMO ve LUMO.

HOMO-LUMO sınır moleküler orbital diyagramında, kırmızı ve yeşil renkler kullanılarak bir sınıflandırma yapılmaktadır. Bu sınıflandırmada kırmızı bölgeler, yapıda en negatif yüke sahip alanları, mavi bölgeler ise en pozitif yüklü alanları temsil eder. Şekil 2 incelendiğinde, N atomunun bağlı olduğu bölgenin en negatif yük yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. HOMO, elektrofilik saldırıların gerçekleştiği bölge olarak değerlendirildiğinde, N atomunun bulunduğu alanın elektrofilik saldırılara açık olduğu söylenebilir. LUMO yoğunluğu ise, nükleofilik saldırıların gerçekleşebileceği bölgeleri işaret eder. LUMO üzerinde nükleofilik saldırı bölgelerinin, benzen halkarındaki C atomları üzerinde lokalize olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, LUMO üzerindeki diğer bir elektrofilik saldırı bölgesi ise C13-N3 bağının bulunduğu alandır. HOMO ve LUMO sınır moleküler orbitalleri, bir yapının fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynayan elektronik parametrelerin hesaplanmasına olanak sağlar. Bu parametreler Tablo 2’de sunulmuştur.

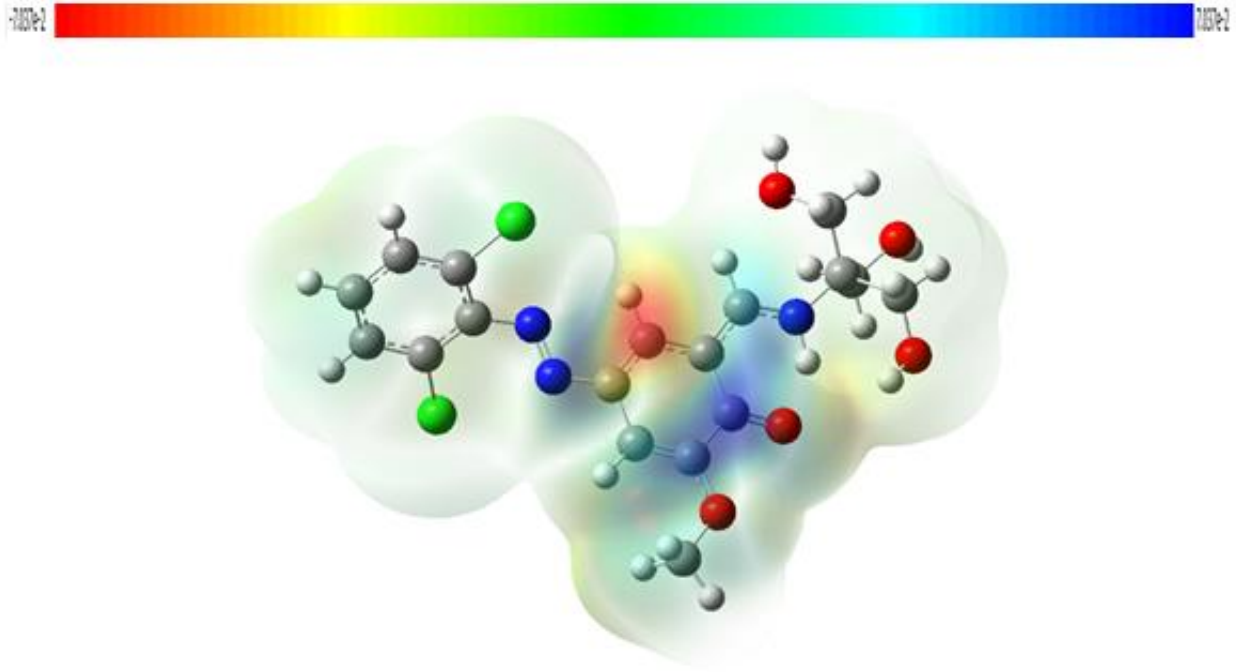
Tablo 2. Sınır moleküler orbitallerinden elde edilen elektronik parametreler.

HOMO (eV)	-5.2852
LUMO (eV)	-2.3219
ΔE (eV)	2.9633
Kimyasal sertlik, (eV)	1.4817
Kimyasal Yumuşaklık, (eV) ⁻¹	0.3375

Tablo 2’de yer alan önemli parametrelerden biri olan ΔE , sınır moleküler orbitaller (HOMO ve LUMO) arasındaki enerji farkını ifade eder. Bu parametre, bir molekülün kimyasal kararlılığı hakkında bilgi verir. Genellikle, ΔE değeri 1.5 eV’in üzerinde olan yapıların kimyasal olarak kararlı olduğu kabul edilir. Tablo 2’de bu değer 2.9633 eV olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, bu verilere dayanarak bileşiğin kimyasal olarak kararlı bir yapı sergilediği söylenebilir.

3.3. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Haritası

MEP haritası, bir kimyasal yapının elektrofilik ve nükleofilik etkileşim bölgelerinin yanı sıra, hidrojen atomlarının bağlanma bölgelerinin belirlenmesinde sıkça kullanılan ve literatürde önemli bir yere sahip bir analiz yöntemidir [11]. Bu nedenle, MEP haritası, kimyasal yapının hedef bağlanma alanlarının belirlenmesinde kritik bir rol oynar. MEP haritalarında renklerle sınıflandırma yapılmaktadır. Harita üzerinde açıkça görülen kırmızı, yeşil ve mavi bölgeler, yapının itme-çekme kuvvetlerini ve elektrofilik-nükleofilik saldırı bölgelerini tanımlar. Şekil 3, bileşiğe ait MEP haritasını göstermektedir.



Şekil 3. Bileşiğe ait MEP haritası.

Şekil 3 incelendiğinde, kırmızı ve mavi renkli bölgelerin varlığı net bir şekilde görülebilmektedir. MEP haritasında, kırmızı renkler genellikle en negatif yük yoğunluğuna sahip bölgeleri temsil eder. Şekil 3'e bakıldığında, bu bölgenin C12 atomu üzerinde lokalize olduğu tespit edilebilir. Bileşik için bu kırmızı bölgenin, itme-çekme kuvvetlerinin yoğun olarak hissedildiği ve en negatif yükü barındıran bölge olduğu söylenebilir. Bu nedenle, bu bölge elektrofilik saldırılar için bir hedef olarak değerlendirilebilir. Mavi renkli bölgeler ise en pozitif yük yoğunluğuna sahip alanları temsil eder. Şekil 3'te, mavi renkli bölgelerin başlıca N atomları çevresinde ve benzen halkasındaki C9-C10 atomları üzerinde lokalize olduğu gözlemlenmektedir. Mavi bölgeler, yapıda elektrofilik saldırıların meydana gelme olasılığının düşük olduğu alanlardır ve bu bölgelerde itme-çekme kuvvetleri genellikle yoğun değildir.

3.4. Doğrusal Olmayan Optik Özellikler (NLO)

Organik bir molekülün optik özelliklerinin belirlenebilmesi için, molekülün kutuplanabilirliği hakkında bilgi sahibi olmak gereklidir. Kutuplanabilirlik, bir molekülün kararlılığı hakkında önemli bilgiler sağlar. Moleküllerde kutuplanabilirliğe en fazla katkıyı sağlayan faktör, valans elektronlarının varlığıdır [12]. Valans elektronları, konjugasyonu artırarak ve yapıya alıcı ve verici gruplar ekleyerek kutuplanma ve hiperkutuplanma üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bir molekülün doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri, genellikle birinci dereceden hiperkutuplanabilirliği ile belirlenir. Doğrusal olmayan optik özelliklere sahip yapılar, telekomünikasyon, optik anahtarlama ve optik veri depolama gibi birçok alanda etkin bir şekilde kullanılabilir [13]. Bu nedenle, doğrusal olmayan optik özelliklere sahip yapılar yüksek potansiyele sahiptir. Bileşiğe ait hesaplanan dipol moment, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik değerleri Tablo 3'de sunulmuştur.

Tablo 3. Bileşiğe ait hesaplanan dipol moment (μ), kutuplanabilirlik (α) ve hiperkutuplanabilirlik (β) değerleri (a.u.)

μ_x	2.0495	β_{xxx}	3.5286×10^{-29}
μ_y	-3.013	β_{xyy}	-3.4471×10^{-30}
μ_z	0.588	β_{yyy}	-1.3298×10^{-30}
		β_{yyy}	1.4038×10^{-30}
α_{xx}	4.1026	β_{xxz}	2.2428×10^{-29}
α_{xy}	1.7775	β_{xyz}	-6.3813×10^{-31}
α_{yy}	2.0755	β_{yyz}	-2.7898×10^{-30}
α_{xz}	1.105	β_{zzz}	1.3986×10^{-29}
α_{yz}	-6.63	β_{yzz}	2.0180×10^{-30}
α_{zz}	3.4786	β_{zzz}	6.6031×10^{-30}

Bileşiğe ait toplam dipol moment, ortalama doğrusal kutuplanabilirlik anizotropisi ve hiperkutuplanabilirlik değerleri Tablo 4'de sunulmaktadır.

Tablo 4. Bileşiğe ait toplam dipol moment, ortalama doğrusal kutuplanabilirlik, kutuplanabilirlik anizotropisi ve hiperkutuplanabilirlik değerleri.

Toplam Dipol Moment (μ_{tot}), (D)	3.6907
Ortalama Doğrusal Kutuplanabilirlik (α), (\AA^3)	32.189
Kutuplanabilirlik Anizotropisi ($\Delta\alpha$), (\AA^3)	73.3003
Hiperkutuplanabilirlik (β), ($\text{cm}^5 \text{ e.s.u.}^{-1}$)	5.46547×10^{-29}

Bir molekölün doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri değerlendirilirken, genellikle ürenin kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik değerleri referans olarak alınır. Ürenin referans alınmasının nedeni, ürenin yüksek kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik özelliklerine sahip olmasıdır. Literatürde, ürenin kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik değerleri sırasıyla 3.8312 \AA^3 ve $3.7289 \times 10^{-31} \text{ cm}^5 \text{ e.s.u.}^{-1}$ olarak rapor edilmiştir [14]. Bu referans değerlerle karşılaştırıldığında, bileşiğin kutuplanabilirlik değeri üreninkinden yaklaşık 8.5 kat daha yüksek, hiperkutuplanabilirlik değeri ise yaklaşık 15 kat daha fazladır. Bu sonuçlar, bileşiğin yüksek kutuplanma ve hiperkutuplanma özelliklerine sahip olduğunu gösterir. Ayrıca, bu oranlar bileşiğin yüksek sayıda valans elektronuna ve güçlü bir konjugasyon yeteneğine sahip olduğunu da işaret eder.

3.5. Doğal Bağ Orbitali (NBO) Analizi

Doğal bağ orbitalleri, maksimum elektron yoğunluğuna sahip bağ orbitallerini tanımlar. Löwdin'e göre, doğal bağ orbitalleri N-elektronlu dalga fonksiyonlarından tek elektronlu dalga fonksiyonlarını türetmektedir. Bu orbitaller, doğal yarı-lokale moleküler orbitaller ve doğal lokalize orbital setleri içinde yer alır. NBO (Doğal Bağ Orbitali) analizi, kuantum kimyasında önemli bir rol oynar çünkü kuantum dalga fonksiyonlarının ve modern hesaplama yöntemlerinin pratik bir değerlendirmesini sağlar. Ayrıca, NBO analizi, bir yapı içerisindeki hidrojen bağlarının anlaşılmasında ve elektron yoğunluğunun alıcı ve verici orbitaller arasındaki delokalizasyonunu açıklamada önemli bir yaklaşımdır [15]. Bileşiğe ait NBO analizi verileri Tablo 5'te sunulmuştur.

Tablo 5. Bileşiğe ait doğal bağ orbitali (NBO) analizi.

Verici (i)	Alıcı (j)	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u)	F(i,j) (a.u)
BD(2) C1-C6	BD* (2) C4-C5	20.48	0.30	0.070
BD(2) C1-C6	BD* (2) C2-C3	18.47	0.29	0.066
BD(2) C4-C5	BD* (2) C1-C6	20.61	0.27	0.068
BD(2) C4-C5	BD* (2) C2-C3	21.38	0.27	0.069
BD(2) C2-C3	BD* (2) C1-C6	20.26	0.29	0.070
BD(2) C2-C3	BD* (2) C4-C5	18.40	0.30	0.067
LP(2) O1	BD* (2) C11-C12	32.19	0.34	0.097
LP(2) O3	BD*(1) C3-H33	22.52	0.68	0.112
LP(2) O3	BD*(1) C1-C11	17.20	0.77	0.104

Tablo 5'de, Lewis tipi dolu orbitallerden non-Lewis alıcı tipi orbitallere elektron yoğunluğu transferi yapılmıştır. Fock matrisinin ikinci dereceden pertürbasyon analizi sonucunda elde edilen stabilizasyon enerjileri [E(2)] değerleri, 15 kcal/mol ve üzeri enerji değerleri ile sınırlı olarak tabloya dahil edilmiştir; diğer veriler tabloya eklenmemiştir. Bu analiz, moleküller arası etkileşim kuvvetleri hakkında yorum yapma imkanı sunar. Alıcı ve verici orbitaller arasındaki stabilizasyon enerjisi ne kadar yüksekse, etkileşim de o kadar güçlüdür. Ayrıca, yüksek stabilizasyon enerjisi, orbitallerin yüksek derecede delokale olduğunu gösterir. Tablo 5 incelendiğinde, en yüksek stabilizasyon enerjisine sahip etkileşimin $n(O1) \rightarrow \pi^*$ (C11-C12) etkileşimi olduğu görülmektedir. Bu bulgu, söz konusu etkileşimde yüksek derecede moleköl içi hiperkonjugasyon olduğunu gösterir.

3.6. Mulliken Yükleri

Mulliken yüklerinin belirlenmesi bir yapının kimyasal ve fiziksel özelliklerinin aydınlatılması için önemlidir. Mulliken yükleri, yapıda bulunan atomların pozitif veya negatif yüklerini belirlememizi dolayısıyla elektrofilik ve nükleofilik reaksiyonların belirlemek için kullanılır. Bileşiğe ait Mulliken yükleri Tablo 6'da sunulmuştur.

Tablo 6 incelendiğinde negatif yüklere klor ve oksijen atomlarının sahip olduğu açıkça gözlenmektedir. Bu atomların yanında C2, C6, C7, C9 ve C14 atomları da yine negatif yüke sahiptir. Dolayısıyla negatif yükler incelendiğinde bu atomların elektrofilik reaksiyon gösterdikleri açıktır.

Tablo 6. Bileşiğe ait Mulliken yükleri (e).

ATOM	YÜK	ATOM	YÜK
C1	0.296987	C14	-0.162400
C2	-0.229494	C15	0.248557
C3	0.155470	C16	0.279270
C4	0.020729	C17	0.329596
C5	0.162137	C18	0.234508
C6	-0.049018	C11	-0.044407
C7	-0.049018	C12	-0.052224
C8	0.155441	O1	-0.327203
C9	-0.254268	O2	-0.427318
C10	0.218987	O3	-0.156391
C11	0.118060	O4	-0.145886
C12	0.081446	O5	-0.145082
C13	0.336931		

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, günümüzde gıda azo boylarıyla ilgili çalışmalara olan ilginin artarak devam etmesi sebebiyle azo bileşiğinin fiziksel, kimyasal ve antikanserijenik özellikleri kuantum kimyasal hesaplamalar kullanılarak incelenmiştir. Schiff bazları, artan literatür ilgisi ve sahip oldukları fiziksel, kimyasal, biyolojik, optik gibi çeşitli özellikler nedeniyle araştırmacılar tarafından ilgiyle incelenen yapıların başında gelmektedir. Ayrıca, Schiff bazları çeşitli disiplinlerde araştırılan kimyasal yapılar arasında önemli bir yer edinmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda, moleküler elektrostatik potansiyel haritası, kırmızı ve sarı bölgeler elektrostatik potansiyel enerjinin en negatif değer aldığı ve molekülün tamamı üzerinden çekirdeğe göre elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeleri temsil etmektedir. Mavi bölgeler ise elektrostatik potansiyel enerjinin en pozitif değer aldığı ve kısmi pozitif yüklerin bulunduğu bölgeleri temsil etmektedir. Aynı zamanda kırmızı ve mavi bölgeler sırasıyla, kimyasal reaksiyona yatkın olan ve reaksiyona girme açısından kararsız bölgeleri ifade etmektedir. Çalışılan bileşiğin sınır moleküler orbitaller (HOMO ve LUMO) arasındaki enerji farkı (ΔE) 2.9633 eV olarak hesaplanmış olup bileşiğin kimyasal olarak kararlı bir yapı sergilediği, bileşiğin yüksek fiziksel ve kimyasal aktiviteye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bileşiğin kutuplanabilirlik değeri üreninkinden yaklaşık 8.5 kat ve hiperkutuplanabilirlik değeri ise yaklaşık 15 kat daha fazla olduğu hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, bileşiğin yüksek kutuplanma ve hiperkutuplanma özelliklerine sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, bu oranlar bileşiğin yüksek sayıda valans elektronuna ve güçlü bir konjugasyon yeteneğine sahip olduğunu da işaret etmiştir. Bu çalışma sonuçlarının, gelecekteki araştırmalarda araştırmacılara yeni materyal tasarımı ve sentezleme süreçlerinde rehberlik edeceği öngörülmektedir.

NOT: Bu çalışma, 17-19 Mayıs 2024 tarihleri arasında düzenlenen 5. Ulusal Kristalografi Toplantısında poster olarak sunulmuş ve toplantı kitapçığında özet bildiri olarak yayınlanmıştır (<https://ukd.org.tr/tucr2024/home-2/>).

Kaynaklar

- [1] S. Başak, "Antitümör ve antikanserijen erkili bazı schiff bazı moleküllerinin moleküler yerleştirme yöntemi ile incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Sinop Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2023.
- [2] B. Koşar, "4-Metoksi ve 3-hidroksi salisilaldehit türevi bazı schiff bazlarının yapısal özelliklerinin deneysel x-ışını kırınımı ve kuramsal yöntemlerle incelenmesi", Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [3] A. T. Peters, and H. S. Freeman, "Colour Chemistry: The Design and Synthesis of Organic Dyes and Pigments (Ettore Majorana International Science Series)", *Colour Chemistry*, pp. 193-223, 1991.
- [4] B. K. Çelikateş, M. Baysal, "Gıda Azo Boyalarının Erkek Reprodüktif Toksikitesi Yönünden Değerlendirilmesi", *Ankara Eczacılık Fakültesi Dergisi*, vol. 48(3), 1236-1247, <https://dx.doi.org/10.33483/jfpau.1481724>, 2024.
- [5] D. R. Williams, "Metals, Ligands, and Cancer", *Chemical Reviews*, vol. 72 (3), 203-213, 1972.

- [6] A. Özek, Ç. Albayrak, M. Odabaşoğlu, and O. Büyükgüngör, "(Z)-4-(2,6-Dichlorophenyldiazenyl)-6-[[1,3-dihydroxy-2-(hydroxy-methyl)propan-2-ylamino]methylene]-2-methoxycyclohexa-2,4-dienone and the 3-methoxyphenyldiazenyl and 4-methoxyphenyldiazenyl analogues", *Acta Crystallogr. C*, vol. 62, pp. o173-o177, 2006.
- [7] Gaussian 03, Wallingford CT. [Online]. Available: <https://gaussian.com/>, 2004.
- [8] C. C. Ersanlı, G. Kaya Kantar, and S. Şaşmaz, S. "Crystallographic, spectroscopic (FTIR and NMR) and quantum computational calculation studies on bis(2-methoxy-4-((E)-prop-1-enyl)phenyl)oxalate", *Journal of Molecular Structure*, vol. 1143, pp. 318-327, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.04.032>, 2017.
- [9] Öztürk, S., Aycan, T., Demircioğlu, Z., Ersanlı, C. C. (2023). Quantum Mechanical Calculations, Hirshfeld Surface Analysis, Molecular Docking, ADME and Toxicology Studies of the Ethyl 4-chloro-2-[(4-nitrophenyl)hydrazono]-3-oxobutrate Compound. *International Scientific and Vocational Studies Journal*, 7(2), 109-121. <https://doi.org/10.47897/bilmes.1385170>.
- [10] B. K. Kırca, Ç. Albayrak Kaştaş, and C. C. Ersanlı, "Molecular and electronic structures of two new Schiff base compounds E-2-bromo-6-(2-bromo-4-methylphenylimino)methyl-4-chlorophenol and E-2-bromo-6-(4-bromo-3-methylphenylimino)methyl-4-chlorophenol", *Journal of Molecular Structure*, vol. 1241, 130643, <https://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130643>, 2021.
- [11] H. D. Raihana, K. Karthick, S. Kamalesu, A. Babu, and K. Swarnalatha, "A new tetradentate Schiff base of N, N'-bis(3, 5-diiodosalicylidene)-1,2-phenylenediamine: Spectral aspects, Hirshfeld surfaces, DFT computations and molecular docking", *Journal of Molecular Structure*, vol. 2146, 133217, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133217>, 2021.
- [12] C. Bosshard, K. Suttur, O. Pretre, M. Flörsheimer, P. Kaatz, and P. Günter, "Second-Order Nonlinear Optical Organic Materials: Recent Developments", Springer Berlin Heidelberg, 72, 72 p. https://doi.org/10.1007/978-3-540-49713-4_3, 2000.
- [13] D. Sajan, J. Hubert, V. S. Jayakumar, and J. Zaleski, "Structural and electronic contributions to hyperpolarizability in methyl p-hydroxy benzoate", *Journal of Molecular Structure*, vol. 785 no. (1-3), pp. 45-53, 2005.
- [14] Y. X. Sun, Q. L. Hao, W. X. Wei, Z. X. Yu, L. D. Lu, X. Wang, and Y. S. Wang, "Experimental and density functional studies on 4-(3, 4-dihydroxybenzylideneamino) antipyrine, and 4-(2, 3, 4-trihydroxybenzylideneamino) antipyrine", *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 904, no. (1-3), pp. 74-82, 2009.
- [15] M. Snehalatha, C. Ravikumar, I. H. Joe, N. Sekar, and V. S. Jayakumar, Spectroscopic analysis and DFT calculations of a food additive Carmoisine, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 72, no. 3, pp. 654-662, 2009.