

## S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyooat Bileşiğinin Demir (III) İyonu ile Kompleksleşme Özelliklerinin in Silico İncelenmesi

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 23.04.2024

Kabul/Accepted: 29.07.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

### In Silico Investigation Of The Complexation Properties of S,S'-bis(2-pyridinyl)-2,2'-dithiosalicylthioat Compound with Iron (III) Ion

Ümit ÇALIŞIR<sup>1</sup> , Baki ÇİÇEK<sup>2\*</sup> 

<sup>1</sup>Siirt Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Kezer Kampüsü, Siirt, Türkiye.

<sup>2</sup>Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Çağış Kampüsü, Balıkesir, Türkiye.

© Afiyon Kocatepe Üniversitesi

#### Öz

S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyooat bileşiği disülfid bağı içeren kükürtlü bileşiklerdendir. Ayrıca bileşikte tiyoester grupları mevcuttur. S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyooat bileşiğinin sıvı-sıvı iyon çiftleri ekstraksiyonu ile belirlenen ekstraksiyon sabitleri ve sonuçlarına göre Fe<sup>3+</sup> iyonuna yüksek afinite gösterdiği (% Ext.: 98.02) literatürde verilmektedir. Bu bileşiğin ve yüksek oranda oluşturduğu demir (III) kompleksinin, bu çalışma kapsamında yük dağılımı, elektrostatik dağılım haritaları, enerji parametreleri ve moleküler orbitalleri HyperChem programı ile hesaplanmıştır. Bileşiğin ve demir (III) kompleksinin en kararlı yapılarının belirlenmesi oluşan kompleksin oluşumuna dair enerji parametrelerinin belirlenmesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler ışığında oluşan demir (III) kompleksinin daha düşük enerjiye sahip olduğu, iyonlaşma potansiyelinin daha düşük olduğu ve LUMO-HOMO elektron boşluğunun daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Hesapsal kimya; Tiyoester; Disülfid bağı; Demir (III) kompleksi; Hyperchem; HOMO-LUMO.

#### Abstract

S,S'-bis(2-pyridinyl)-2,2'-dithiosalicylthioat compound is one of the sulfur compounds containing disulfide bonds. Additionally, there are thioester groups in the compound. It is reported in the literature that S,S'-bis(2-pyridinyl)-2,2'-dithiosalicylthioat compound has a high affinity for Fe<sup>3+</sup> ion (Ext. %: 98.02) according to the extraction constants and results determined by liquid-liquid ion pair extraction. Within the scope of this study, the charge distribution, bond lengths, electrostatic distribution maps, energy parameters and molecular orbitals of this compound and the iron (III) complex it forms at high levels were calculated with the HyperChem program. The most stable structures of the compound and the iron (III) complex were determined and the energy parameters of the formation of the complex were determined. In the light of the data obtained, it was determined that the iron (III) complex formed had lower energy, lower ionization potential and lower LUMO-HOMO electron gap.

**Keywords:** Computational chemistry; Thioester; Disulfide bond; Iron (III) complex; HyperChem; HOMO-LUMO.

#### 1. Giriş

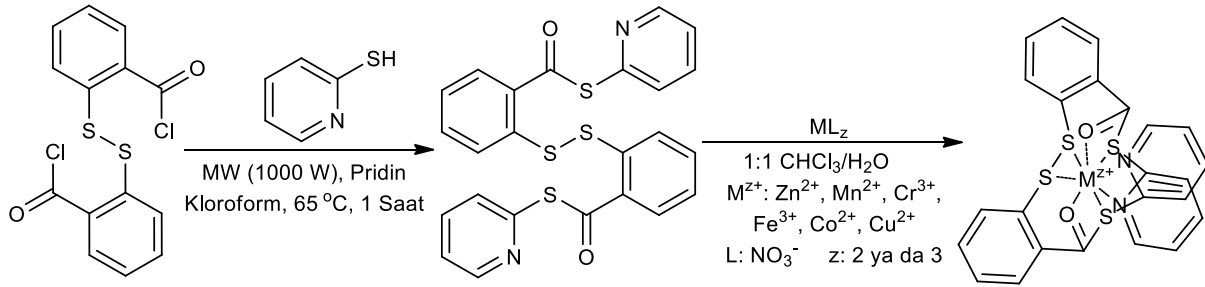
Kükürt donör atomu içeren bileşikler özellikle ağır metaller ve değerli metaller olmak üzere birçok geçiş grubu elementi ile yüksek afinite sergilemektedir (Çalışır 2022, Çalışır vd. 2022, Çiçek and Çalışır 2016, Hutchison vd. 2008). Kükürt atomunun çapının diğer donör atomlardan büyük olması (oksijen, azot, vb.), tiyoester bileşiğinin dış çeperine yerleşerek yüksek kompleksleşmeler yapmasına imkan sağlamaktadır (Pedersen 1991). Bileşiklerde tiyoeter, tiyoester, disülfid, vb. farklı fonksiyonel gruplar şeklinde yer almaktadırlar (Eshghi vd. 2007, Gilbert 2013). Metal kompleksleşmelerinde üzerinde yer alan yan kollara ve

diğer donör atomların varlığı sayesinde farklı metal iyonlarına ilgi göstermesi sağlanabilmektedir (Çalışır ve Çiçek 2017).

S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyooat bileşiği daha önceki çalışmalarımızda sentezlenmiş ve krom (III), kobalt, bakır (II), mangan (II), demir (III) ve çinko iyonlarıyla metal kompleksleşmesi incelenmiştir (Şekil 1) (Çalışır 2021). S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyooat bileşiği, 2-merkaptopiridin ile 2,2'-ditiyodibenzoil klorür bileşiklerinin bazik ortamda ve yeşil kimyanın öncülerinden olan mikrodalga destekli sentez yöntemiyle sentezlenmiştir. Disülfid bağı ve tiyoester grupları içeren bileşiğin karakterizasyonundan sonra bazı seçilen

iyonlarla kompleksleşmesi sıvı-sıvı iyon çiftleri ekstraksiyonu ile tespit edilmiştir. Bileşiğin en çok demir (III) kompleksi ile kompleksleşme yaptığı tespit edilmiştir (~%98) (Çalışır 2021). Bu verilerden yararlanılarak hem

bileşiğin hem de yüksek kompleksleşme gerçekleştirdiği demir (III) kompleksinin bazı in silico parametreleri incelenmiştir.



**Şekil 1.** S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyot bileşiğinin sentez şeması ve metal kompleksleşmesi.

Teorik kimya, sentetik kimya ve diğer alanlarda öncü araştırmalarda sıklıkla kullanılan bir kimya dalıdır. Deney şartlarının ve mekanizmalarının optimize edilmesi, teorik kimyanın önemli bir kullanım sebebidir ve yeşil kimyayı desteklemek için verimli deneylerin kurgulanmasını sağlar (Çalışır ve Çiçek 2022). Yarı ampirik hesaplamaların sonuçları, kimyasal süreçlerin birçok termodinamik ve kinetik yönünü araştırmak için kullanılabilir. Moleküllerin enerjileri ve geometrilerinin kimyasal olaylarla açık ilişkileri vardır. Atomik yükler ve Sınır Orbitaleri gibi diğer nicelikler daha az tanımlanmıştır, ancak yararlı niteliksel sonuçlar sağlar (Çalışır ve Çiçek 2023, Howard vd. 1994). Moleküler Orbital hesaplamasında toplam enerji, elektronik kinetik enerjilerin ve sistemdeki tüm elektronlar ile atom çekirdekleri arasındaki etkileşimlerin net sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu, Born-Oppenheimer yaklaşımına göre nükleer hareket için potansiyel enerjidir. Bir molekülün kararlı geometrisi minimum toplam enerjiye sahiptir. Farklı enerji minimumlarındaki (yerel minimum artı global minimum) geometriler, bir molekülün farklı kararlı veya yarı kararlı konformasyonlarını ve izomerlerini tanımlar. Diferansiyel örtüşmenin ihmal edildiği yöntemlerle (NDO yöntemleri) yapılan geometri optimizasyonları genellikle enerji minimumlarına karşılık gelen geometriler sağlar (Calisir ve Çakır 2022, Howard vd. 1994, Kumer vd. 2019). HyperChem, elektronların bağlanma enerjisini hesaplarken aynı zamanda oluşum ısısını da hesaplar. PM3, 298 K'de bir dizi molekül için deneysel olarak belirlenmiş oluşum ısılarına (entalpileri) uygun hale getirilerek parametrelendirilir. Oluşum ısısı, bu yöntemler için atomik oluşum ısısının bağlanma enerjisinden çıkarılmasıyla hesaplanır. Oluşum ısısı, doğrudan hesaplanan bağlanma enerjisinden daha faydalı olup genellikle sonuçların değerlendirilmesinde tercih edilmektedir (Howard vd. 1994).

Bu çalışma kapsamında S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyot bileşiğinin ve demir (III) iyonu ile metal

kompleksinin bazı teorik parametrelerinin özellikleri HyperChem Professional 8.0.1 yazılımı ile hesaplanmıştır. Bileşiğin ve demir (III) kompleksinin, elektrostatik potansiyeli, yük dağılımı, toplam enerji seviyesi, oluşum ısısı ve bağlanma enerjisi LUMO-HOMO boşluğu gibi enerji parametreleri tespit edilmiştir. Elde edilen veriler, bileşik ve kompleksin reaktivitesi, olası tepkimelerde nükleofilik ya da elektrofilik özellikleri hakkında bilgiler sunmaktadır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1 Hesaplamalar

HyperChem Professional 8.0.1 yazılımı, karmaşık kimyasal hesaplamaların gerçekleştirilmesine olanak sağlayan, moleküler çapta modelleme ve simülasyon yapabilen bir programdır. Bu çalışma kapsamında da bazı kuantum parametrelerinin hesaplamaları Intel (R) Core (TM) i3 CPU M380 @ 2.53 GHz işlemcili bir masaüstü bilgisayar yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Öncelikle hem S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyot bileşiğinin hem de demir (III) kompleksinin iki boyutlu açık yapısı HyperChem üzerinde çizilmiştir. Bileşiğin ve kompleksinin geometrik optimizasyonu, moleküler mekanik (MM+) ve yarı ampirik (PM3: Stewart's PM3 (AM1'in yeniden parametrelendirilmesi)) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Böylece bileşik ve metal kompleksinin en düşük enerjili konformasyonu tespit edilmiştir. Geometri optimizasyonları gerçekleştirilirken, vakum sonlandırma koşuluyla Polak-Ribiere algoritması ve RMS gradyanı (0.01 kcal Å<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> veya 950 maksimum döngü) kullanılarak belirlenmiştir. Başvurulan PM3 yaklaşımı, hesaplamalı kimyanın 3 numaralı parametrik yöntemine dayanmaktadır ve kuantum hesaplamalarının yarı deneysel yöntemine dahil edilmiştir. Ayrıca çeşitli moleküler özellikleri benzetim edebilen bir Hamiltoniyen yöntemidir. PM3 yaklaşımı, parametrelendirilmiş bir yarı deneysel Hamiltoniyen yöntemidir (Çalışır 2022). PM3, diatomik diferansiyel örtüşme (NDDO) yaklaşımının ihmal edilmesine dayanan AM1'in (Austin Model 1) yeniden parametrelendirilmesidir. NDDO, Coulomb ve değişim

integralleri hesaplanırken tüm tek merkezli diferansiyel örtüşme terimlerini korur. PM3, AM1'den yalnızca parametre değerlerinde farklılık göstermektedir. PM3'e ilişkin parametreler, çok daha fazla sayıda ve daha geniş çeşitlilikte deneysel ve hesaplanmış moleküler özelliklerin karşılaştırılmasıyla türetilmiştir. Tipik olarak bağlanmamış etkileşimler PM3'te AM1'e göre daha az etkileşime girmektedir. PM3 öncelikle organik moleküller için kullanılmasına rağmen birçok ana grup elementi için de parametrelendirilmektedir. PM3 ayrıca geçiş metali içeren bileşiklerin (Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Mo, Rh, Pd, Hf, Ta ve W) incelemesi için de kullanılabilir (Howard vd. 1994).

### 3. Bulgular ve Tartışma

Daha önceki çalışmalarımızda sentezlenen ve metal kompleksleşme özellikleri tespit edilen S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiği bu çalışma kapsamında seçilmiştir (Çalışır 2021). Bileşiğin en yüksek kompleksleşme gerçekleştirdiği demir (III) iyonu ile oluşturabileceği muhtemel kompleks yapıları çizilerek enerji parametreleri tespit edilmiştir. Her ne kadar moleküler mekanik yöntemleri nükleofilik bağ oluşumu ile bağ kırınımı gibi olaylarla sistemin elektronlarını göz ardı yapması sebebiyle hesaplama yapsa da sistemin toplam enerjisinin belirlenmesinde yararlanan yöntemlerden bazılarıdır (Çalışır ve Çiçek 2023). Bu çalışma kapsamında HyperChem yazılımı ve moleküler mekanik yöntemleri kullanılarak geometrik optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bileşik ve bileşiğin demir (III) kompleksinin toplam enerji değerleri ve gradienti hesaplanmış ve Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelge 1'e göre, S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiğinin toplam enerjisinin, aynı bileşiğin demir (III) kompleksinin toplam enerjisi kıyaslanmış ve demir (III) kompleksinde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

**Çizelge 1.** S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiğinin ve demir (III) kompleksinin geometrik optimizasyon (moleküler mekanik) verileri.

	Enerji (kcal/mol)	Gradient
S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot	38.4559	0.0099
S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot-demir (III) kompleksi	241.6166	0.0094

Yarı-deneysel (ampirik) yöntemler, moleküler mekanik yöntemlerinin eksikliklerini tamamlanmak için bu çalışmada başvurulan ikinci yaklaşım olmuştur. Yarı-ampirik bir yöntemde, PM3 fonksiyonelleri kullanılarak hidrojen bağlarına benzeyen moleküller arası etkileşimler de hesaplanabilmektedir (Çalışır 2022).

**Çizelge 2.** S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiği ve demir (III) kompleksinin yarı-deneysel (semi-empirical) geometrik optimizasyonunda elde edilen parametreler.

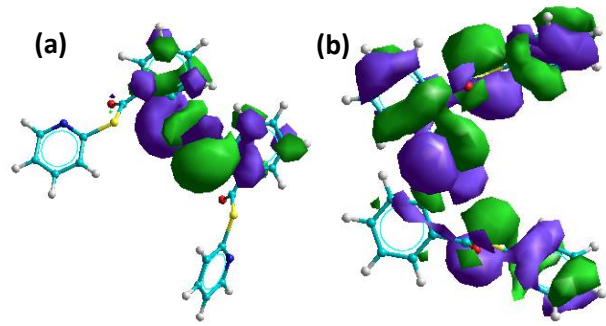
	S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot	S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot demir (III) kompleksi
Elektron Sayısı	158	166
Çift Eşleşmiş Seviye Sayısı	79	83
Sistemin Yükü	0	0
Toplam Orbital Sayısı	144	153
Toplam Enerji (kcal/mol)	-109369.4735	-121768.7113
Toplam Enerji (a.u.)	-174.2913	-194.0508
Bağlanma Enerjisi (kcal/mol)	-5447.0141	-5846.0455
İzole Atomik Enerji (kcal/mol)	-103922.4594	-115922.6658
Elektronik Enerji (kcal/mol)	-885362.2014	-1124788.0140
Çekirdek-Çekirdek Etkileşimi (kcal/mol)	775992.7279	1003019.3027
Cl için kullanılan Eşleşmiş / Eşleşmemiş Orbital Sayısı	3 / 3	3 / 3
Cl için Enerji (kcal/mol)	0.0000	0.0000
Cl için Kullanılan Konfigürasyon Sayısı	19	19
Oluşum Isısı (kcal/mol)	-98.6959	-201.0355
Referans Konfigürasyon Gradienti (kcal/mol/Ang)	0.0075	0.0066
Simetri (Moleküler Nokta Grubu)	C1	C1

Çizelge 2'de verilen veriler, PM3 yarı deneysel yöntem kullanılarak hesaplanmıştır. Hem bileşikte hem de kompleksinde yüksek elektron yoğunluğu ve çift eşleşmiş seviye sayısı yüksek olmasına rağmen sistem net yükü sıfırdır. Ayrıca Cl enerji seviyesi hesaplanırken üçer eşleşmiş/eşleşmemiş orbital ve 19 konfigürasyon kullanılmasına rağmen herhangi bir etkileşim gözlenmemiştir. S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiği ve demir (III) kompleksinin toplam enerjileri karşılaştırıldığında bileşiğin demir (III) kompleksinin toplam enerjisinin daha düşük olduğu gözlenmiştir. Doğrudan hesaplanan bağlanma enerjisi ve birçok atomun oluşum ısısı dikkate alınarak elde edilen oluşum

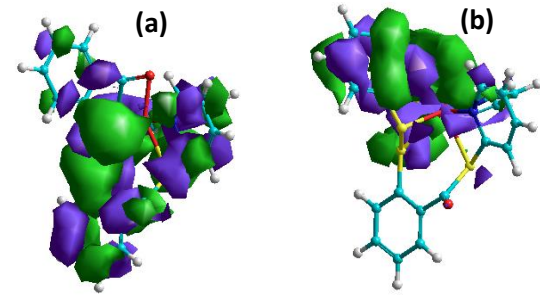
ısı da metal kompleksinde daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durum elde edilen demir (III) kompleksinin daha kararlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca moleküler nokta grupları hem bileşik hem de bileşiğin demir (III) kompleksi için C1 olarak belirlenmiştir.

Klopman-Salem denklemine göre her molekülde bir tane olmak şartıyla atom çiftleri üzerindeki net yükler arasında elektrostatik çekimleri ve itmeler mevcuttur. Ayrıca iki molekül üzerindeki dolu ve boş moleküler orbitaller arasında da etkileşimler bulunmaktadır. Denklemeye göre reaksiyon en uygun etkileşim enerjisini oluşturacak şekilde ilerlemelidir (Klopman 1968, Salem 1968a, Salem 1968b). Reaksiyon, bir tarafta yükler arasındaki uygun elektrostatik etkileşimle gerçekleşirken diğer bir tarafta ise Frontier yörüngelerinin uygun bir şekilde örtüşmesiyle gerçekleşir. Sınır (Frontier) Orbital Teorisi bu denkleme ek bir varsayım sağlamaktadır. Bu varsayıma göre yalnızca en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki etkileşimleri dikkate alınmakta ve bu orbitaller en küçük enerji ayırımına sahip olduğundan Klopman-Salem denkleminde küçük bir payda oluşturmaktadır. Yükler arasındaki etkileşim; en pozitif yükün en negatif yük ile etkileşime girmesi üzerinedir. Bu iyonik reaksiyon genellikle güçlü polar reaktanları içerir. Ayrıca, HOMO ve LUMO'nun en uygun şekilde örtüşebileceği etkileşimler, yani az polar reaktanlarla gerçekleşmelidir. Çünkü paydanın küçük olması için ikisi de benzer enerjilere sahip olmalıdır (Fleming 2010, Howard vd. 1994, Fleming 2010).

Şekil 2 ve Şekil 3'de *S,S'*-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyooat bileşiğinin ve demir (III) kompleksinin LUMO ve HOMO orbitalleri, Çizelge 3'de de bu moleküler orbitallerin enerji seviyeleri verilmiştir. LUMO ve HOMO orbitallerinde pozitif değerler yeşil renk ile negatif değerler ise mor renkle verilmiştir. Herhangi bir bileşiğin kimyasal reaktivitesinin tespit edilmesinde, elektrofil ve nükleofil olarak davranışlarının ortaya çıkarılmasında HOMO ve LUMO enerji seviyeleri, LUMO-HOMO enerji boşluğu ( $\Delta E$ ) oldukça önemlidir.  $\Delta E$  değerinin büyüklüğü ile bileşiğin reaktivitesi ters orantılıdır (Çalışır ve Çiçek 2023). Şekil 2'de verilen *S,S'*-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyooat bileşiğinin LUMO ve HOMO orbitalleri incelendiğinde HOMO enerji düzeylerinden yoğunluk olduğu gözlenmektedir. Ancak LUMO orbitalleri oldukça yetersizdir. Bu durum bileşiğin nükleofilik özelliğinin baskın olmasını desteklemektedir. Şekil 3'de verilen *S,S'*-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyooat-demir (III) kompleksinin LUMO ve HOMO orbitalleri incelendiğinde LUMO orbitallerinin oldukça baskın olduğu ve kompleksin elektrofilik özellik gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 2. *S,S'*-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyooat bileşiğinin LUMO (a) ve HOMO (b) orbitalleri.



Şekil 3. *S,S'*-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyooat – demir (III) kompleksinin LUMO (a) ve HOMO (b) orbitalleri.

*S,S'*-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyooat bileşiğinin ve demir (III) kompleksinin Çizelge 3'de LUMO-HOMO aralığı ( $\Delta E$ ) değerleri verilmiştir. Bu  $\Delta E$  değerleri incelendiğinde *S,S'*-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyooat bileşiğinin, demir (III) kompleksine göre daha yüksek bir LUMO-HOMO enerji boşluğuna sahip olması bileşiğin daha düşük reaktivite göstermesini açıklamaktadır (bileşik, 6.8049 eV ve kompleks, 5.0987 eV).

Koopmans teoreminden yararlanarak bileşiğin ve kompleksinin muhtemel iyonlaşma potansiyeli (IE), literatüre göre negatif değerli HOMO enerjileri üzerinden hesaplanmıştır (Çalışır ve Çakır 2022). Koopmans Teoremi, kapalı kabuklu bir molekülün birinci iyonlaşma enerjisinin, işgal edilen en yüksek yörüngenin (HOMO) enerjisiyle ikinci dereceye yaklaştığını belirtir. İyonlaşma sırasında geri kalan elektronlar yeniden düzenlenir ve bu teoreme dikkate alınmayan ek bir enerji terimine katkıda bulunur. Ancak Koopmans teoremi birçok durum için geçerlidir ve Moleküler Orbital hesaplamalarından fotoelektron spektrumlarının yorumlanmasına olanak sağlar. Yörünge enerjilerinin daha yüksek iyonizasyon potansiyellerine makul ölçüde yaklaşabileceği de doğrudur. İyonlaşma potansiyellerindeki hatalar tipik olarak bir eV'un onda birkaçı kadardır, yani toplamın küçük bir yüzdesidir (Stewart 1990, Stewart 1970). Çizelge 3'de verilen iyonlaşma potansiyeli enerjileri incelendiğinde bileşiğin 1. iyonlaşma enerjisi (-9.1944 eV) daha düşük değere sahiptir. Dolayısıyla iyon dipol etkileşme kabiliyeti artmaktadır. Bu etkileşme

kabilyetinden dolayı demir (III) iyonuna yüksek afinite göstermektedir.

**Çizelge 3.** S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiğinin ve demir (III) kompleksinin HOMO, LUMO, ΔE ve 1. iyonlaşma potansiyeli değerleri.

Bileşik	HOMO, eV	LUMO, eV	ΔE, (LUMO-HOMO aralığı)	1. İyonlaşma Enerjisi (IE), eV
S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot	-9.1944	-2.3895	6.8049	-9.1944
S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot-demir (III) kompleksi	-6.7660	-1.6673	5.0987	-6.7660

Elektronegatiflik değeri, metal ve bileşik arasında gerçekleşen elektron transferi açısından önemli bir parametredir. Gerçekleşecek elektron transferi için ΔN değeri hesaplanmıştır. ΔN değeri hesaplanarak oluşan elektron transfer değeri bulunmaktadır. Bu değeri hesaplamak için aşağıda verilen denklem kullanılmıştır.

$$\Delta N = \frac{X_M - X_L}{2(\eta_M + \eta_L)} \quad (1)$$

Bu denklemde  $X_M$  metal elektronegativitesi,  $X_L$  ligand elektronegativitesi,  $\eta_M$  metal iyonu sertliği ve  $\eta_L$  ligand sertliğini simgelemektedir. Bu değerler literatürde verilen formülasyon kullanılarak hesaplanmıştır (Kaya vd. 2016). Yukarıda verilen denklemden, inhibitörün elektronegatiflik değerleri arttıkça metal ile inhibitör arasındaki elektron transfer değerinin azaldığı görülmektedir. Metal iyonu sertliği ve metal iyonu elektronegativitesi literatürden elde edilmiştir (Çiçek and Çalışır 2016). Bileşiğin elektronegativitesi ve sertliği de literatüre göre hesaplanmıştır (Kaya vd. 2016; Çiçek and Yıldız 2011).

**Çizelge 4.** S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiğinin ve demir (III) kompleksinin elektron transfer değeri ve diğer bazı parametreleri.

	$X_M$	$X_L$	$(\eta_M)$	$\eta_L$	ΔN
Bileşik	1.83	-5.7920	92	6.8049	0.3202
Kompleks	1.83	-4.2142	92	5.0987	0.2539

Çizelge 4 incelendiğinde elektron transfer değerinin, ΔN, S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiğinin ve demir (III) kompleksinin oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir. Ancak S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiğinin elektron transfer değeri demir (III) kompleksinin elektron transfer değerinden daha düşüktür. Bu durum S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiğinin daha yüksek reaktivitesine işarettir.

Genel olarak nükleofiller pozitif yüklü bölgelerdeki moleküllere saldırırken, elektrofiller de negatif yüklü

bölgelere bağlanmaktadır. Özellikle "sert" nükleofilleri ve elektrofilleri içeren reaksiyonlar için, bir moleküldeki atomik yüklerden iyonik reaktivite bölgeleri belirlenebilir. Elektrostatik potansiyel ile bu durum kesin ifade ile açıklanırken, yükler de elektron dağılımının ana özelliklerinin ön izlemesi olarak kullanılabilir. Atom yüklerine dayalı iyonik reaktivite tahminleri, aynı elementin farklı atomlarını karşılaştırırken genellikle daha güvenilirdir (Howard vd. 1994).

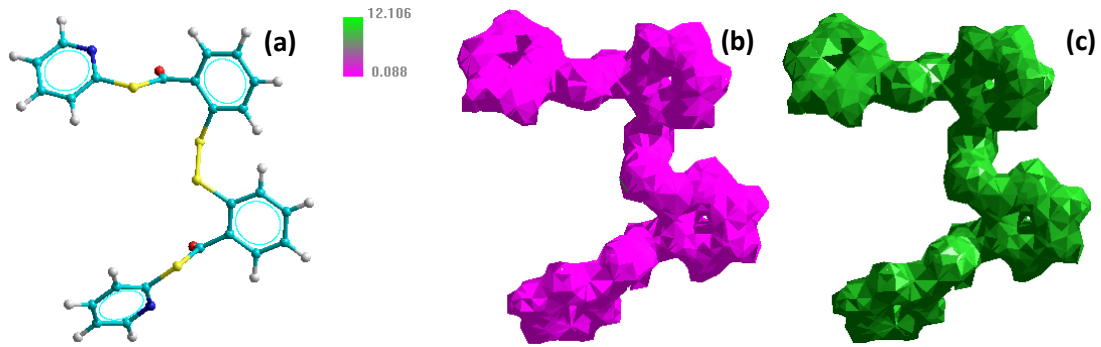
Elektrostatik potansiyel, bir moleküldeki reaksiyon yerlerini bulmak için faydalıdır: Pozitif yüklü türlere, elektrostatik potansiyelin güçlü bir şekilde negatif olduğu yerden saldırma eğilimi mevcuttur (elektrofilik saldırı). Atomik yükler, büyük negatif değerlerin (elektrofilik saldırı bölgeleri) nerede meydana gelebileceğini göstermektedir. Bununla birlikte, elektrostatik potansiyelin en büyük negatif değerinin mutlaka en büyük negatif yüke sahip atoma bitişik olması gerekmektedir.

S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiğinin ve demir (III) kompleksinin 3D gösterimleri, elektrostatik potansiyel ve toplam yük dağılım haritaları sırasıyla Şekil 4 ve Şekil 5'de verilmiştir.

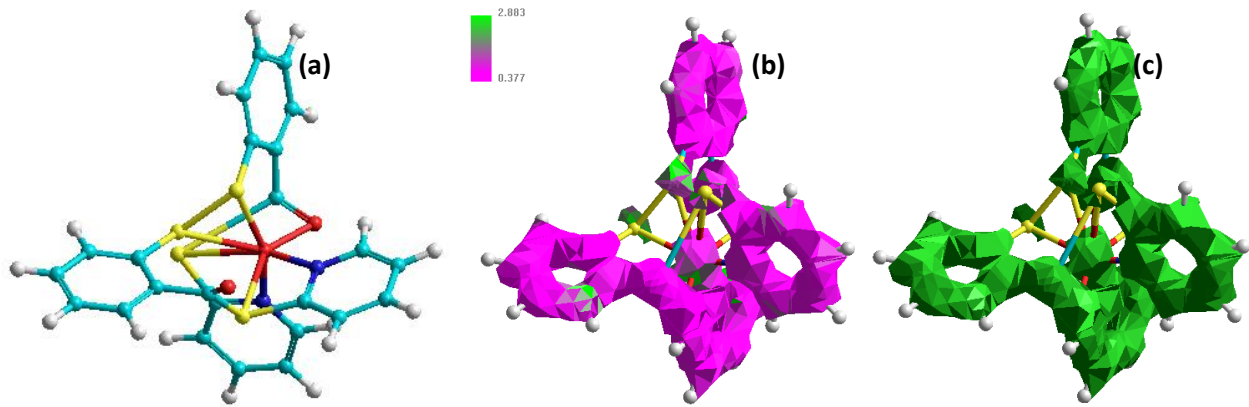
Bileşiğin ve demir (III) kompleksinin elektrostatik potansiyel gösterimi incelendiği zaman bileşiğin kendisinde daha çok pembe ile gösterilen düşük potansiyel enerjinin bulunduğu, komplekste ise yer yer yeşil ile gösterilen yüksek potansiyel enerji konumlandığı tespit edilmiştir. Ayrıca bileşiğin toplam yük dağılımı haritası incelendiğinde, bileşiğin üzerinde negatif yükün neredeyse eşit olarak dağıldığı ve komplekste ise yer yer negatif yükün azaldığı gözlenmiştir. Bu sebeple konformasyon-afinite uyumu hesapsal ile deneysel karşılaştırmada yüksek uyum göstermektedir. Bileşiğin reaktivitesinin kompleksten daha yüksek olduğu bu varsayımdan çıkarılabilir.

#### 4. Sonuçlar

Teorik kimya birçok bilim dalına ön değerlendirme, öngörü, sebep-sonuç ilişkisini göz önünde bulundurarak deney öncesi çalışma ile ilgili optimizasyonların oluşturmasına öncülük ederek zaman, malzeme israfını önlemesi sebebiyle birçok bilim insanına rehberlik yapmaktadır. Ayrıca deneysel olarak elde edilen verilerin ispatlanması ya da desteklenmesi amacıyla sıklıkla hesaplamalı kimyaya başvurulmaktadır. Bu çalışmada da daha önceki çalışmalarda sentezlenerek ve karakterize edilen S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiğinin HyperChem Professional 8.0.1 yazılımı ile enerji parametreleri ile moleküler orbitalleri hesaplanmıştır.



Şekil 4. *S,S'*-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyot bileşiğinin 3D yapısı (a), elektrostatik potansiyel (b) ve toplam yük dağılımı (c).



Şekil 5. *S,S'*-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyot – demir (III) kompleksinin 3D yapısı (a), elektrostatik potansiyel (b) ve toplam yük dağılımı (c).

Ayrıca bileşiğin demir (III) iyonu ile yüksek oranda kompleksleşme yaptığı tespit edilmiş ve bu çalışmada bileşiğin demir (III) kompleksinin enerji parametreleri ile moleküler orbitalleri hesaplanmıştır. Oluşan kompleksin daha düşük enerjiye ve daha düşük LUMO-HOMO enerji boşluğuna sahip olduğu tespit edilmiştir. Bileşiğin demir (III) iyonunun yüksek kompleksleşme yapması bu şekilde açıklanmaktadır. Bileşiğin ve metal kompleksinin elektrostatik potansiyel haritaları ve yük dağılım haritasına göre demir (III) kompleksinin daha kararlı olduğu söylenebilir. Oluşan kompleksin oluşum ısısı daha düşüktür. Ayrıca oluşan kompleksin birinci iyonlaşma enerjisi daha yüksektir. Dolayısıyla *S,S'*-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyot bileşiğinin demir (III) kompleksinin daha istemli olarak oluştuğu söylenebilir. Son olarak *S,S'*-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyot bileşiğinin demir (III) kompleksinin ekstraksiyon işleminde yüksek oranda oluşması, HyperChem ile elde edilen verilerle desteklenmiştir.

#### Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

#### Yazarlık Katkı Beyanı

Ümit Çalışır: Kaynaklar, Araştırma, Biçimsel analiz, Doğrulama, Metodoloji, Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak.

Baki Çiçek: Kaynaklar, Araştırma, Yazılım, Biçimsel analiz, Doğrulama, Metodoloji, Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak.

#### Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

#### Verilerin Kullanılabilirliği

Veri kümeleri istek üzerine mevcuttur. Bu makalenin sonuçlarını destekleyen ham veriler, yazarlar tarafından herhangi bir çekince olmaksızın sunulacaktır.

#### 5. Kaynaklar

Calisir, U. ve Çakır, F., (2022). Investigation of some theoretical (computational) properties of 2-amino-6-methylpyridine and 2-amino-4,6-dimethylpyrimidine compounds using hyperchem software. *Turkish Journal of Applied Sciences and Technology*, **3**(1), 13–24.  
<https://doi.org/10.5281/zenodo.7236656>

Calisir, U. ve Çiçek, B., (2017). Comparison of classic and microwave-assisted synthesis of benzo-thio crown ethers, and investigation of their ion pair extractions. *Journal of Molecular Structure*, **1148**, 505–511.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.07.081>

Çalışır, Ü. ve Çiçek, B., (2022). Synthesis, characterization and determination of some theoretical properties of ethyl 2-((4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)amino)acetate. III. International Siirt Conference On Scientific Research. Siirt, Türkiye, 686–696.

- Çalışır, Ü., (2021). S,S'-Dipyridin-2-yl 2,2'-disulfanedidibenzenecarbotioate: Microwave assisted synthesis, characterization, and investigation of metal extraction properties. *International Siirt Scientific Research Congress. Siirt, Türkiye*, 539-546.
- Çalışır, Ü., (2022). Synthesis and characterization of some benzothioate derivatives and investigation of extractions with Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup> ions. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **24**(1), 212–221. <https://doi.org/10.25092/baunfbed.937720>
- Çalışır, Ü., Camadan, Y., Çiçek, B., Akkemik, E., Eyüpoğlu, V., ve Adem, Ş., (2022). Synthesis, characterizations of aryl-substituted dithiodibenzothioate derivatives, and investigating their anti-Alzheimer's properties. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, **41**(5), 1828-1845. <https://doi.org/10.1080/07391102.2021.2024884>
- Çalışır, Ü., ve Çiçek, B., (2023). Bazı yeni N - süstitüe amino asit esterlerinin yapısal özelliklerinin in silico ile araştırılması. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **25**(2), 748–760. <https://doi.org/10.25092/baunfbed.1310449>
- Çiçek, B., ve Çalışır, Ü., (2016). The investigation of complexation properties and hard-soft acid-base relationship between thiacycrown ethers and metal ions. *Letters in Organic Chemistry*, **13**(8), 572–577. <https://doi.org/10.2174/1570178613666160906105300>
- Çiçek, B., ve Yıldız, A., (2011). The investigation of complexation properties and hard-soft acid-base relationship between thiacycrown ethers and metal ions. *Molecules*, **16**, 8670-8683. <https://doi.org/10.3390/molecules16108670>
- Eshghi, H., Seyedi, S. M., ve Sandarooss, R., (2007). Synthesis of novel disulfide-bridged dilactam crown ethers. *Chinese Chemical Letters*, **18**(12), 1439–1442. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2007.10.027>
- Fleming, I., (2010). *Molecular orbitals and organic chemical reactions*. John Wiley & Sons, Ltd, 69–125.
- Gilbert, H. F., (2013). *Encyclopedia of Biological Chemistry*. Lennarz, W. J. ve Lane, M. D. (editörler.), 2. Baskı, Academic Press, 664–667.
- Howard, A., Mclver, J., ve Collins, J., (1994). *HyperChem Computational Chemistry* (Howard, A., Mclver, J. ve Collins, J. (editörler.). Hypercube Inc., Waterloo.
- Hutchison, A., Atwood, D., ve Santilliann-Jiminez, Q.E., (2008). The removal of mercury from water by open chain ligands containing multiple sulfurs. *Journal of Hazardous Materials*, **156**(1–3), 458–465. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.042>
- Fleming, I., (2010). *Molecular orbitals and organic chemical reactions*. John Wiley & Sons, Ltd, 1–67.
- Kaya, S., Tüzün, B., Kaya, C., & Obot, I.B. (2016). Determination of corrosion inhibition effects of amino acids: Quantum chemical and molecular dynamic simulation study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **58**,528–535. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.009>
- Klopman, G., (1968). Chemical reactivity and the concept of charge- and frontier-controlled reactions. *Journal of the American Chemical Society*, **90**(2), 223–234. <https://doi.org/10.1021/ja01004a002>
- Koopmans, T., (1934). Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms. *Physica*, **1**(1–6), 104–113. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90011-2](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90011-2)
- Kumer, A., Sarker, M. N., ve Paul, S., (2019). The theoretical investigation of HOMO, LUMO, thermophysical properties and QSAR study of some aromatic carboxylic acids using HyperChem programming. *International Journal of Chemistry and Technology*, **3**(1), 26–37. <https://doi.org/10.32571/ijct.478179>
- Pedersen, C.J., (1991). Macrocyclic polyether sulfides. *Journal of Organic Chemistry*, **36**(2), 254–257. <https://doi.org/10.1021/jo00801a003>
- Salem, L., (1968a). Intermolecular orbital theory of the interaction between conjugated systems. I. General theory. *Journal of the American Chemical Society*, **90**(3), 543–552. <https://doi.org/10.1021/ja01005a001>
- Salem, L., (1968b). Intermolecular orbital theory of the interaction between conjugated systems. II. Thermal and photochemical cycloadditions. *Journal of the American Chemical Society*, **90**(3), 553–566. <https://doi.org/10.1021/ja01005a002>
- Stewart, J.J.P., (1990). Reviews in computational chemistry. Lipkowitz, K. ve Boyd, D.B. (editörler), John Wiley & Sons, Inc. 45–81.
- Stewart, R.F., (1970). Small Gaussian expansions of Slater-type orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, **52**(1), 431–438. <https://doi.org/10.1063/1.1672702>