



## 2-HİDROKSİ-6-[(4-HİDROKSİFENİLAMİNO)METİLEN]SİKLOHEKZA-2,4-DİYENON'UN KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALARI ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

Özkan Kalfa<sup>1,\*</sup>, Fatih Tekin, Başak Koşar<sup>2</sup>, Cem Cüneyt Ersanlı<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Sinop Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Disiplinler Arası Kuantum Sistemleri Modelleme, Sinop  
o.kalfa@sinop.edu.tr, f.tekin@sinop.edu.tr

<sup>2</sup>Sinop Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Eğitimi Anabilim Dalı, Sinop,

<sup>3</sup>Sinop Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Sinop

### ÖZET

Bu çalışmada, bir Schiff bazı bileşiği olan 2-Hidroksi-6-[(4-hidroksifenilamino)metilen]siklohekza-2,4-diyenon (I) un kuantum kimyasal hesaplamalar ile karakterizasyonu sunulmaktadır. (I) molekülünün keto tautomerik formunun deneysel (X-ışınları) geometrik parametreleri<sup>[1]</sup> yani bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları teorik geometrik parametre değerleri ile kıyaslanmıştır. Molekülün hem enol hem de keto tautomerik formdaki yapıları için çizgisel olmayan optik özellikleri (dipol moment, polarizasyon, ikinci dereceden polarizasyon) ve elektronik özellikleri hesaplanmış, 100 K ile 1000 K sıcaklık aralığında termodinamik özellikleri incelenmiş ve doğal bağ orbitali (NBO) analizleri yapılmıştır. Enol ve keto formların elektronik yapıları hesaplanırken farklı çözücü ortamların özelliklere etkisinin anlaşılması için hesaplamalar gaz fazında ve kloroform çözücü fazında yürütülmüştür. Bütün kuantum kimyasal hesaplamalar B3LYP hibrit fonksiyoneli ve 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT) ile hesaplanmış ve yorumlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Schiff bazı, keto-enol tautomerizmi, YFT, MEP, NBO, çizgisel olmayan optik

özellikler. **A QUANTUM CHEMICAL STUDY ON 2-HYDROXY-6-[(4-HYDROXYPHENYLAMINO)METHYLENE]CYCLOHEXA-2,4-DIENONE**

### ABSTRACT

This work presents a quantum chemical computational study on the tautomeric forms of 2-Hydroxy-6-[(4-hydroxyphenylamino)methylene]cyclohexa-2,4-dienone, (I), an o-hydroxy Schiff base compound. The calculated bond lengths, bond angles and the torsion angles of the keto-amine tautomeric form of the title compound were compared with the experimental counterparts. The second order non-linear optical properties were calculated for both keto-amine and enol-imine tautomeric forms of the molecule. The thermodynamic properties were examined at different temperature values in the range of 100-1000 K. The natural bond orbital (NBO) analysis and optimization in different solvents were processed to understand the electronic structure. B3LYP hybrid functional and the 6-31G(d,p) basis set were used in all the quantum chemical calculations in this work.

**Keywords:** Schiff base, keto-enol tautomerism, DFT, NBO, non-linear optical properties

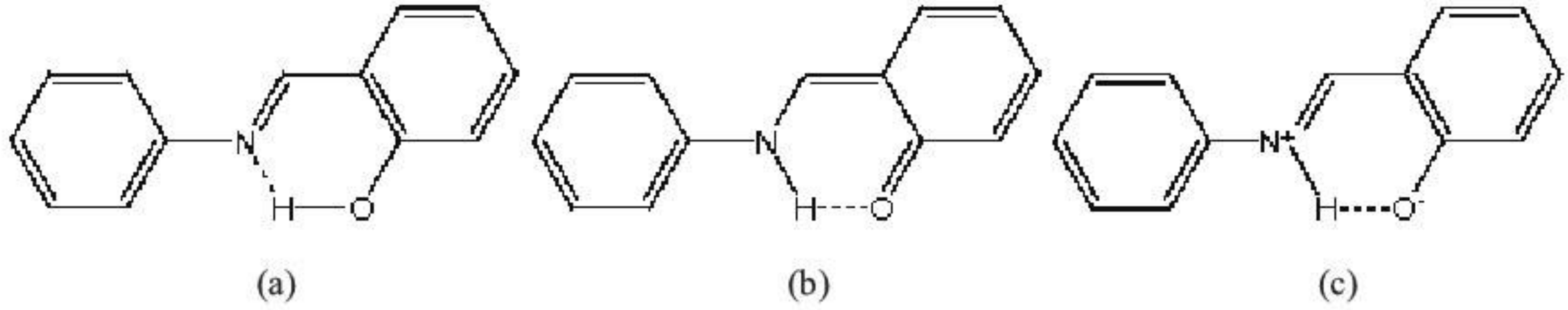


## 1. GİRİŞ

Schiff bazları, bir primer amin ve aldehitin reaksiyonu ile oluşturulan bileşiklerdir. En çok çalışılan Schiff bazı sınıfı ise o-hidroksi türevleridir. Schiff bazları fotokromik ve termokromik özellikleri nedeni ile fizikçi ve kimyacıların dikkatini çekmektedir.<sup>[2]</sup>

Fotokromizm gösteren moleküllerin düzlemsel olmadığı ve termokromizm gösterenlerin düzlemsel olduğu öne sürülmüştür.<sup>[3,4]</sup> Schiff bazları biyolojik etkileri<sup>[5,6]</sup> nedeni ile antibiyotikler, antialerjik ürünler, antitümör, antimantar gibi eczacılıkta önemli ilaçların sentezinde başlangıç malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yaygın olarak koordinasyon kimyası<sup>[7,8]</sup> alanında ligand olarak ve nanoteknolojide<sup>[9]</sup> yeni organik materyaller olarak kullanılır. Buna ek olarak, doğrusal olmayan optik özellikleri switchler ve veri saklama aygıtları gibi çeşitli elektronik cihazların tasarımı için önem taşımaktadır.<sup>[10,11]</sup>

o-Hidroksi Schiff bazları katı halde enol-imine<sup>[12,13]</sup> veya keto-amine<sup>[14,15]</sup> tautomerler şeklinde var olabilir. Keto-amin tautomerler zwitteriyonik<sup>[16,17]</sup> şeklinde de bulunabilir ve keto-amine ile zwitteriyonik moleküller birbirlerinden N<sup>+</sup>-H bağ mesafeleri ve aromatik halkaları açısından farklılık gösterir. o-Hidroksi Schiff bazlarının güçlü molekül içi hidrojen bağları üç tür olarak mümkündür. Şekil 1 de görülebileceği gibi (a) O-H...N enol-imine ve (b) N-H...O keto-amine tautomerler ve (c) N<sup>+</sup>-H...O<sup>-</sup> di-polar formlar şeklindedir.



Şekil 1. o-Hidroksi Schiff bazlarının formları (a) Enol, (b) Keto ve (c) di-polar

Teknolojinin gelişmesi ile birlikte, moleküler sistemlerin elektronik yapısını hesaplamak için hesaplama yöntemleri arasında, DFT, moleküler geometri, titreşim frekansları, atom yükleri, dipol momentleri vb değerleri deneylerle uyumlu şekilde türetmesi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır<sup>[18,20]</sup>. Bu çalışmanın amacı özellikle başlıktaki bileşiğin termodinamik ve ikinci dereceden doğrusal olmayan optik özelliklerini vurgulamaktır. Bu bağlamda burada 3-Hidroksi-6-[(4-hidroksifenilamino) metilen] siklohekza-2,4-diyenon'un elektronik yapısına ilişkin veriler sunulmuştur.<sup>[21]</sup>

## 2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

Hesaplama prosedüründe, molekülün minimum enerjili optimize durumuna B3LYP hibrit fonksiyoneli<sup>[22,23]</sup> ve 6-31G(d,p)<sup>[24-25]</sup> temel seti ile ulaşılmıştır. Modelleme için hesaplamalar molekülün keto-amine tautomerik formdaki kristalografik verilerinden başlatılmıştır. Buna ek olarak söz konusu bileşiğin enol-imine tautomeri aynı teorik optimizasyon şartları ile çizilip optimize edilmiştir. Söz konusu molekülün optimize edilmiş geometrilerinde hiçbir sanal frekans modu elde edilmemiş ve potansiyel enerji yüzeyinde gerçek birer minimum değer bulunmuştur. Tüm hesaplamalar kişisel bir bilgisayarda



Gaussian03W yazılım paketi<sup>[26]</sup> ve Gaussview görselleştirme programı<sup>[27]</sup> kullanılarak yapılmıştır. Molekülün doğrusal olmayan (NLO) optik faaliyetlerini göstermek için doğrusal polarizasyonu ve toplam statik ikinci dereceden kutuplanabilirlik değeri, moleküler polarizasyonlar kullanılarak elde edilmiştir. Doğal bağ orbitali (NBO) analizleri gaz fazında optimize edilmiş geometriler üzerinden Gaussian03W paketinin NBO 3.1 programı<sup>[28]</sup> kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Son olarak termodinamik fonksiyonları yani entropi, entalpi ve ısı kapasitesi farklı sıcaklık değerlerinde hesaplanmış ve formüle edilmiştir.

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

#### 3.1. 2-Hidroksi-6-[(4-hidroksifenilamino)metilen]siklohekza-2,4-diyenon'un Tautomerik Formları

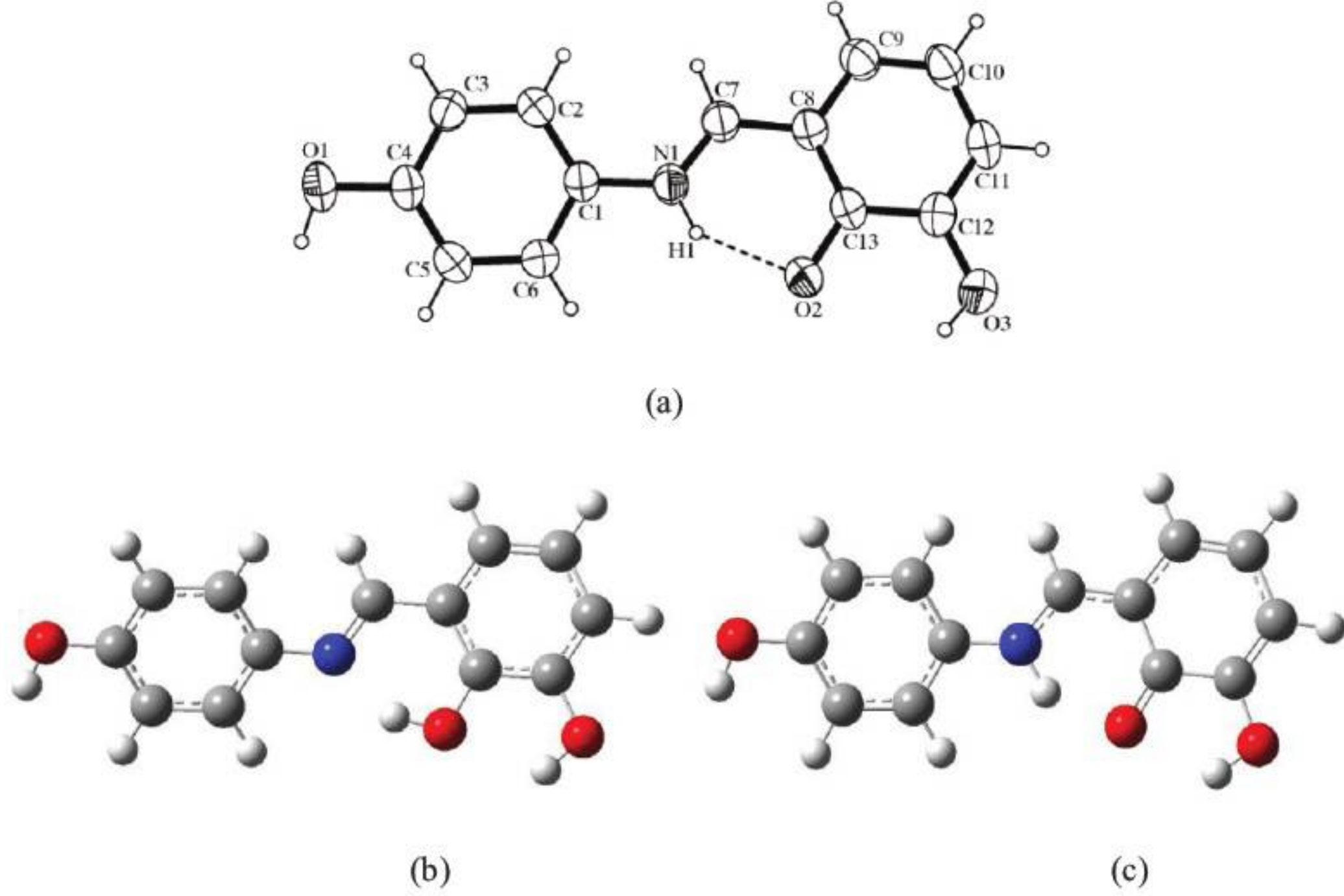
2-Hidroksi-6-[(4-hidroksifenilamino)metilen]siklohekza-2,4-diyenon monoklinik uzay grubu  $P2_1/c$ 'de kristal yapı parametreleri  $a=12.6440(8)\text{Å}$   $b=8.3499(3)\text{Å}$   $c=20.1529(12)\text{Å}$  ve  $\beta=96.693(5)^\circ$  olacak şekilde kristallenmiş ve enol-imine tautomerik formu yerine keto-amine tautomerik formu benimsemiştir.<sup>[1]</sup>

Enol-imine ve keto-amine tautomerleri ve keto-amine tautomeri için çeşitli çözücüler içinde, gaz fazında seçilen optimize edilmiş geometrik bağ uzunlukları, bağ açısı ve torsion açıların karşılaştırılması için X-ışını deneysel değerleri ile tablo 1'de listelenmiştir. Moleküler geometriler arasında iyi bir uyum olmasına rağmen, tablo 1'de görüldüğü gibi bağ uzunluğu, bağ açısı X-ışını deneysel çalışması ve DFT hesaplamalarından gelen sonuçlar arasında, özellikle bağ uzunluğu değerlerinde bazı farklılıklar gözlenmiştir. X-ışını deneysel geometrisinden keto-amine tautomerinde maksimum sapma C1-N1 aittir. Teorik keto-amine tautomerin optimize geometrisi düzlemsel olmaktadır. Görsel karşılaştırma için, deney moleküler yapı, teorik enol-imine karşılığı ve başlıkta adı geçen bileşik keto-amin modeli şekil 2'de gösterilmiştir. Bu farklılıklar, deneysel ve hesaplamalı süreçlerin molekülü ele alışından kaynaklanır.

**Tablo 1.** Seçilen yapı için geometrik parametreler.

Parametreler	Deneysel X-Ray	Keto form		Enol form	
		Gaz	Chloroform	Gaz	Chloroform
Bağ uzunlukları (Å)					
C1-N1	1.416(4)	1.40736	1.40736	1.40745	1.40745
C4-O1	1.381(3)	1.364394	1.36439	1.36519	1.36519
C7-N1	1.288(4)	1.331768	1.33177	1.29423	1.29423
C7-C8	1.428(4)	1.39860	1.39860	1.44940	1.44940
C12-O3	1.365(4)	1.35449	1.35449	1.36108	1.36108
C13-O2	1.324(4)	1.27592	1.27592	1.35072	1.35072
Bağ açıları (°)					
C9-C8-C7	119.5(3)	120.985	120.985	120.805	120.805
C13-C8-C7	120.4(3)	119.149	119.149	120.191	120.191
O2-C13-C12	120.0(3)	118.255	118.255	116.485	116.485
O2-C13-C8	122.1(3)	124.514	124.514	123.407	123.407
Torsion açıları (°)					
N1-C7-C8-C13	0.2(5)	0.035	0.035	-0.320	-0.320





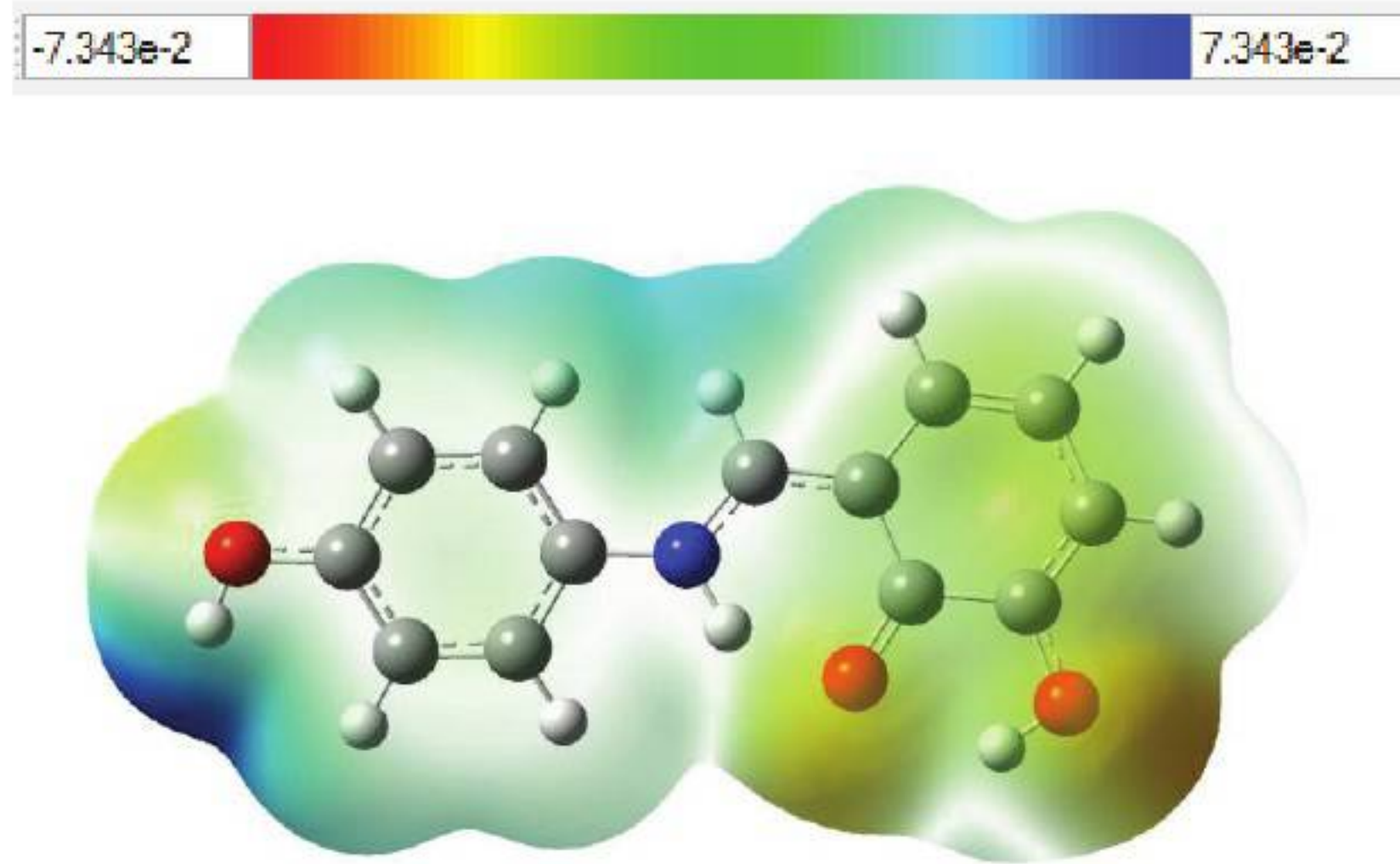
Şekil 2. (a) Atom numaraları. <sup>[20]</sup> (b) Enol-imine tautomeri. (c) Keto-amine tautomeri.

Bu farklılıklar, deneysel ve hesaplamalı süreçlerin molekülü ele alışından kaynaklanır. Deneysel sonuçlar katı kristal faza ait iken teorik hesaplamalar sırasında molekül gaz fazında gibi düşünülür ve bu durum arasında bir fark görülmez. Tablo 2'de molekülün her iki formdaki elektronik yapı parametreleri sunulmuştur. Şekil 3'te ise keto-amine tautomerinin MEP haritası gösterilmiştir.

**Tablo 2.** Molekülün keto ve enol form'da hesaplanan elektronik yapı parametreleri.

	Keto form	Enol form
$E_{HOMO}$ (eV)	-0.18260	-0.20387
$E_{LUMO}$ (eV)	-0.07222	-0.06109
Gap (eV)	3,00359389	3,885243121
I (eV)	4,96880091	5,547587303
A (eV)	1,965207019	1,662344182
$\chi$ (eV)	3,467003964	3,604965742
$\eta$ (eV)	1,501796945	1,94262156
S (eV <sup>-1</sup> )	0,33293449	0,25738415





Şekil 3. Keto form için MEP haritası.

### 3.2 İkinci Dereceden Doğrusal Olmayan Optik Özellikleri

Bir molekülün doğrusal olmayan optik özelliklerinin kuantum kimyası bazlı tahmini, modern iletişim teknolojisi, sinyal işleme ve optik bağlantı materyallerinin tasarımı açısından önemli role sahiptir<sup>[29]</sup>. Özellikle organik moleküller hızlı NLO yanıt süreleri, yüksek lazer hasar eşikleri, düşük dielektrik sabitleri ve büyük NLO duyarlılığı doğuran akseptör ile donör arasındaki  $\pi$ -elektron bulut hareketi sebebiyle bu alanda yaygın olarak incelenir.

Organik moleküller bu avantajlara sahip olmasına rağmen NLO açısından bazı dezavantajları da vardır. Genellikle bunların düşük ısıl kararlılıkları ve rastgele yönelime çok rahat geçebilmeleri dezavantajdır. Buna ek olarak UV-Vis bölgesindeki düşük enerji geçişleri doğrusal olmayan verimlilik ile optik saydamlık arasında bir dengesizliğe yol açar<sup>30-31</sup>. Ama bu organik moleküllerin ligand olarak kullanımı bu durumun üstesinden gelebilir. Schiff bazı bileşikleri yaygın olarak ligand olarak kullanılan sınıftır<sup>32</sup>.

Toplam statik dipol moment  $\mu_{tot}$ , ortalama polarizasyon  $\bar{\alpha}$  ve ikinci dereceden kutuplanabilirlik değeri  $\beta$  1,2 ve 3'teki gibi hesaplanabilir.

$$(1) \quad \mu_{tot} = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2},$$

$$(2) \quad \bar{\alpha} = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}),$$

$$(3) \quad \beta = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz})^2]^{1/2}.$$

Söz konusu bileşiğin NLO özellikleri dipol moment, polarizasyon, ikinci dereceden kutuplanabilirlik değerleri polar=ENONLY girişi kullanılarak Gaussian03'de B3LYP/6-31G(d,p) seviyelerinde hesaplanmıştır. Toplam statik enerji bileşenleri ve hesaplanan değerler moment  $\mu$ , ortalama doğrusal



polarlanabilirlik  $\bar{\alpha}$  ve ikinci dereceden kutuplanabilirlik değeri  $\beta$  tablo 3'te listelenmiştir. Başlıkta adı geçen bileşiğin yüksek ikinci dereceden kutuplanabilirlik değerleri göstermektedir ki, molekülden NLO malzemelerin geliştirilmesinde faydalanılabilir.

**Tablo 3.** Başlıkta sunulan bileşik için hesaplanan Dipol Moment, Polarizibilite ve ikinci dereceden kutuplanabilirlik değerleri. B3LYP/6-31G(d,p).

Bileşenler	Keto Form	Enol Form
$\mu_i$ (D)		
$\mu_x$	-1.9784436	-1.1642656
$\mu_y$	0.4196784	0.1274826
$\mu_z$	-0.1896333	-0.2783772
$\mu_{tot}$	5.162531705	3.059524428
$\alpha_{ij}$ ( $^{\circ}A^3$ )		
$\alpha_{xx}$	335.3735323	313.1855083
$\alpha_{yy}$	164.0653392	156.7789003
$\alpha_{zz}$	54.5886424	60.8216426
$\alpha$	24.8404648	23.53073688
$\beta_{ijk} \times 10^{-30}(\text{cm}^5\text{e.s.u.}^{-1})$		
$\beta_{xxx}$	2197.619182	1648.2693776
$\beta_{xxy}$	413.9674049	282.5638701
$\beta_{xyy}$	-98.3023811	-102.1417436
$\beta_{yyy}$	143.5513032	167.8010055
$\beta_{xxz}$	-26.989093	-46.4772709
$\beta_{yyz}$	-17.9424171	-41.5992445
$\beta_{xzz}$	-3.2325228	-12.947646
$\beta_{yzz}$	5.5922506	9.0159747
$\beta_{zzz}$	-0.4844409	0.6717228
$\beta$	1,8754910 <sup>-29</sup>	1,384810 <sup>-29</sup>

En yüksek enerjili moleküler orbital (HOMO) ve boş moleküler orbital (LUMO) olarak adlandırılan sınır moleküler orbitaller (FMO) bir molekül içinde en önemli orbitallerdir. İkinci dereceden kutuplanabilirlik değeri HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı ile ilişkilidir. Bu enerji aralığı Kimyasal tepkime, kinetik kararlılık, optik polarlanabilirliği ve bir molekülün kimyasal sertlik ve yumuşaklığını belirler. Büyük enerji boşluğu olan moleküller sert küçük enerji boşluğu olan moleküller yumuşak olarak bilinir. Bir molekülün sertlik değeri şu şekilde formüle edilebilir  $\eta = \Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}/2$ . Keto-amine tautomerin HOMO ve LUMO<sup>[33]</sup> değerleri arasındaki fark 3,00359389 eV ve kimyasal sertlik 1,501796945 eV'ken enol-imine tautomerin HOMO ve LUMO değerleri arasındaki fark 3,885243121 eV ve kimyasal sertlik 1,94262156 eV'tur. Kimyasal sertlik büyüklükleri arasındaki fark ikinci dereceden kutuplanabilirlik değerlerini açıklar. Enol-imine tautomeri Keto-amine tautomerine göre sert olarak değerlendirilebilir. Bu nedenle enol form için daha fazla enerjiye ihtiyaç vardır ve keto-amine formuna göre ikinci dereceden kutuplanabilirlik değeri daha küçüktür. Bir molekülün ikinci dereceden kutuplanabilirlik değeri  $\pi$ -elektron bulutu hareketi ile ilişkilendirilebilir. NBO analizi elektron yoğunluğunun delokalizasyonunu anlamak için yardımcı bir araçtır. Yörünge orbitallerinin stabilizasyonu, orbitaller arasındaki etkileşim enerjisi farkı ile doğru orantılıdır. Bu nedenle etkileşimler güçlü stabilizasyona sahip efektif donör ve



efektif alıcılar arasında gerçekleşir. Stabilizasyon enerjisi E, i (donör) → j (akseptör) dekolizasyonu ile aşağıdaki formül ile tahmin edilir.<sup>[34,35]</sup>

$$E^{(2)} = qi \frac{F2(i,j)}{\epsilon_j - \epsilon_i}$$

qi verici orbitalin doluluğu,  $\epsilon_j, \epsilon_i$  diyagonal elemanlar (yörünge enerjileri) F(i,j) diyagonal olmayan Fock matris elemanıdır. Başlıktaki bileşiğin molekül içerisindeki elektron delokalizasyonunu incelemek için her iki tautomerinin B3LYP/6-31G(d,p) seviyesindeki NBO analizi kullanılmıştır. Fock Matrisi ikinci dereceden perbürtasyon analizleri tablo 4'te sergilenmiştir. Bu tablodan açıktır ki ikinci dereceden perbürtasyon analizi Fock matrisi için çok güçlü molekül içi etkileşimleri göstermektedir. Bu etkileşimlerden genellikle sistemin kararlılığını sağlayan molekül içi yük transferine sebep olan aromatik halkalardaki  $\pi(C-C)$  ve  $\pi^*(C-C)$  orbitalleri arasındaki örtüşmeden kaynaklanır.

**Tablo 4.** Seçilen ikinci dereceden perbürtasyon enerjilerinin dekolizasyonu.

Donör (i)	Akseptör (j)	$E^{(2)a}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\epsilon_j - \epsilon_i^b$ (a.u.)	F(i, j) <sup>c</sup> (a.u.)
Keto Form				
BD (2) C1-N1	BD*(2) C7-C8	35.84	0.35	0.101
BD (2) C2-C3	BD*(2) C1- N1	29.30	0.21	0.084
BD (2) C7-C9	BD*(2) C1 -N1	27.11	0.21	0.081
BD (2) C7-C8	BD*(2) C9-C10	20.39	0.31	0.074
BD (2) C7-C8	BD*(2) C13-O2	32.49	0.27	0.086
BD (2) C9-C10	BD*(2) C7-C8	14.66	0.26	0.057
BD (2) C9-C10	BD*(2) C11-C12	15.02	0.30	0.061
BD (2) C11-C12	BD*(2) C9-C10	16.30	0.30	0.063
BD (2) C11-C12	BD*(2) C13-O2	25.19	0.26	0.076
LP (2) O2	BD*(1) C19-C9	14.61	0.77	0.097
LP (2) O2	BD*(1) N1	21.23	0.69	0.110
LP (2) O3	BD*(2) C11-C12	32.70	0.34	0.098
BD*(2) C1-N1	BD*(2) C2-C3	94.22	0.07	0.097
BD*(2) C1-N1	BD*(2) C5-C6	106.45	0.07	0.097
BD*(2) C1-N1	BD*(2) C7-C8	42.79	0.07	0.061
BD*(2) C7-C8	BD*(2) C9-C10	35.28	0.04	0.063
BD*(2) C13-O2	BD*(2) C11-C12	75.00	0.05	0.085
Enol Form				
BD (2) C1-C6	BD*(2) C2-C3	20.76	0.28	0.069
BD (2) C1-C6	BD*(2) C4-C5	18.56	0.27	0.064
BD (2) C2-C3	BD*(2) C1-C6	17.57	0.28	0.065
BD (2) C2-C3	BD*(2) C4-C5	21.50	0.28	0.071
BD (2) C4-C5	BD*(2) C1-C6	22.35	0.29	0.073
BD (2) C4-C5	BD*(2) C2-C3	16.92	0.29	0.063
BD (2) C8-C9	LP*(1) C13	58.91	0.13	0.092
BD (2) C8-C9	BD*(2) C7-N1	24.58	0.25	0.073



BD (2) C8-C9	BD*(2) C10-C11	19.23	0.28	0.066
BD (2) C10-C11	LP (1) C12	57.32	0.13	0.093
BD (2) C10-C11	BD*(2) C8-C9	21.87	0.27	0.071
LP (2) O1	BD*(2) C4-C5	29.40	0.34	0.096
LP (2) O2	LP*(1) C13	62.57	0.19	0.126
LP (2) O3	LP (1) C19	53.72	0.19	0.122
BD*(2) C4-C5	BD*( 2) C2-C3	301.87	0.01	0.083
BD*(2) C7-N1	BD*(2) C1-C6	54.32	0.02	0.051
BD*(2) C7-N1	BD*(2) C8-C9	105.50	0.02	0.071

Tablo 4'te keto forma bakıldığında en yüksek enerjiye sahip geçişlerin C1-N1  $\pi$  orbitalinden C5-C6  $\pi^*$  orbitaline olduğu, enol formda ise C4-C5  $\pi$  orbitalinden C2-C3  $\pi^*$  orbitaline olduğu görülmektedir.

Bu etkileşim enol formda deneysel olarak gerçekleştirilen molekül içi hidrojen bağının varlığını göstermektedir. Tautomerik formların NBO analizleri  $\pi$ -elektrondan kaynaklı alıcıdan vericiye doğru molekül içi yük transferi söz konusu bileşenin doğrusal olmayan optik polarlanabilirliğini açıklaması gerektiğini teyit etmektedir.

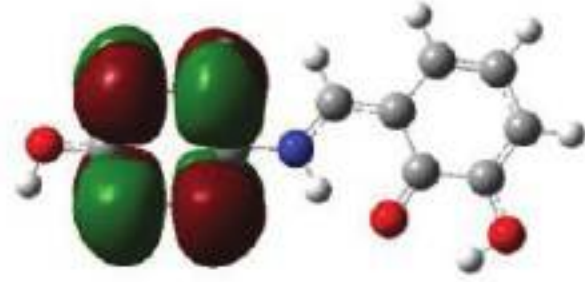
**Tablo 5.** Tautomerlerin dalga boyları, osilatör güçleri ve geçiş doğaları

	$\lambda_{\max}(\text{nm})$		f
Keto Form	469.39 nm	HOMO $\rightarrow$ LUMO	0.0964
	346.06 nm	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	0.5890
Enol Form	333.95 nm	HOMO $\rightarrow$ LUMO	0.5641
	367.82 nm	HOMO $\rightarrow$ LUMO +1	0.0782

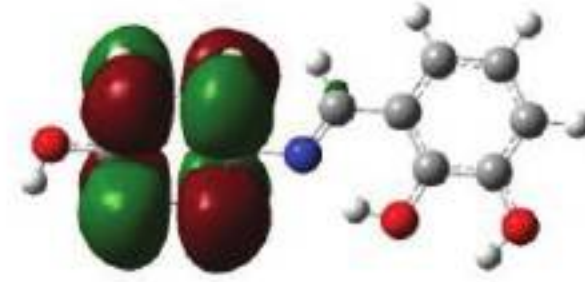
Tablo 5'te tautomerlerin dalga boyları, osilatör güçleri ve geçiş doğaları B3LYP/6-31G(d,p) geometrik parametreleri zamana bağlı TD-DFT kullanılarak listelenmiştir.

Şekil 4'ten de açıkça görüldüğü gibi HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 orbitalleri her iki tautomer içinde tüm molekül üzerine dekolize olmuştur. Tablo 5'e bakıldığında maksimum soğurma dalga boyunun HOMO'dan LUMO'ya bir elektronik geçişe karşılık geldiği görülmektedir. NBO hesaplamaları hatırlanırsa  $\pi \pi^*$  geçişleri molekül içerisindeki en yaygın geçişlerdir. dolayısıyla elektronik geçişler temel olarak  $\pi \pi^*$  bantlarının katkısından oluşmuştur.





LUMO+1



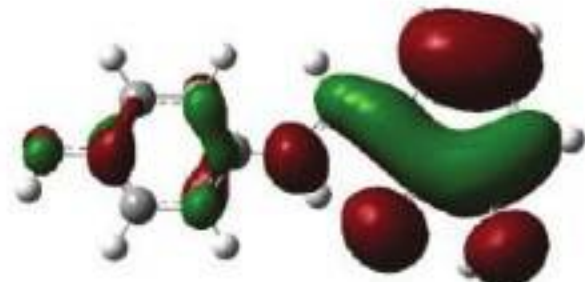
LUMO+1



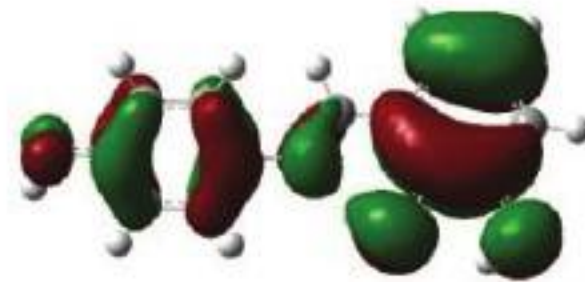
LUMO



LUMO



HOMO



HOMO





**HOMO-1**

**Enol form**

**HOMO-1**

**Keto form**

**Şekil 4.** Enol ve keto formlardaki molekülün sınır orbitalleri

### 3.3 Termodinamik Özellikleri

Frekans hesaplamalarında moleküller bir sistem için bu sistemin ısı kapasitesinin yanı sıra entalpi, entropi gibi termal özellikler de sıfır nokta enerjisi yardımıyla hesaplanabilir. Bu özellikler basınç ve sıcaklık koşulları göz önüne alındığında sistemin termodinamik kararlılığını tarif eder. Başlıktaki bileşiğin termodinamik özelliklerini saptamak için standart termodinamik fonksiyonlar yani ısı kapasitesi ( $C_{p,m}^0$ ), entropi ( $S_m^0$ ) ve entalpi ( $H_m^0$ ) tautomerlerin termodinamik istatistik verileri ve titreşim analizlerinden DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak 6-31G(d,p) baz seti ile hesaplanmıştır.

**Tablo 6.** Enol ve keto formlardaki tautomerlerin termodinamik özellikleri.

Temperature (K)	$C_{p,m}^0$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$S_m^0$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$H_m^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
<b>Keto form</b>			
100	19.975	80.052	1,49509545
200	37.608	100.532	4,55106915
298.15	55.606	119.721	9,32704776
400	71.551	135.446	15,77411436
500	86.230	157.219	24,23417532
600	97.233	174.314	33,626745
700	106.042	190.294	44,00513289
800	113.196	205.203	55,17732093
900	119.101	219.121	67,00023684
1000	124.044	232.142	79,36343886

$$C_{p,m}^0(T) = 2,02837 + 0,22323T + 9,78092 \times 10^{-5}T^2 \quad R^2 = 0,99949$$



$$S_m^0(T) = 58,42057 + 0,21797T - 4,36938 \times 10^{-5} T^2 \quad R^2 = 0,99931$$
$$H_m^0(T) = -2,4907 + 0,02486T + 5,78878 \times 10^{-5} T^2 \quad R^2 = 0,99915$$

Enol form

100	19.895	78.574	1,46305623
200	37.805	99.102	4,52781507
298.15	55.844	118.381	9,32575653
400	72.722	137.799	16,09784445
500	86.446	155.999	24,27931983
600	97.432	173.131	33,69259734
700	106.221	189.141	44,08981053
800	113.354	204.072	55,27956885
900	119.240	218.007	67,11691749
1000	124.164	231.042	79,49266971

$$C_{p,m}^0(T) = -2,141 + 0,22527T - 9,97787 \times 10^{-5} T^2 \quad R^2 = 0,99945$$
$$S_m^0(T) = 56,4604 + 0,22328T - 4,8581 \times 10^{-5} T^2 \quad R^2 = 0,99998$$
$$H_m^0(T) = -2,56819 + 0,02541T + 5,75077 \times 10^{-5} T^2 \quad R^2 = 0,99923$$

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada X-ışınları geometrisinin verilerinden başlayarak 2-HİDROKSİ-6-[(4-HİDROKSİFENİLAMİNO)METİLEN]SİKLOHEKZA-2,4-DİYENON'IN yoğunluk fonksiyonel hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın amaçları moleküler geometriyi yeniden üretmek, elektron yoğunluğunun dekolizasyonunu, molekülün optik ve termodinamik özelliklerini ileriki olası çalışmalar için incelemektir. Söz konusu bileşiğin molekül geometrisi için hesaplanan sonuçlar keto-amine tautometrik formu için X-ışınlarından gelen sonuçlar ile iyi bir uyum göstermiştir. İkinci dereceden kutuplanabilirliğin yüksek değerlerinin en yüksek dolu ve en düşük moleküler orbitallerin arasındaki enerji aralığı ile ilişkili olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda doğal bağ orbital analizi ve sınır moleküler orbitallerin maksimum soğurmayı oluşturmaları tautomerlerin doğrusal olmayan optik özelliklerinden kaynaklandığını teyit etmektedir. Her iki tautomerik formun da doğrusal olmayan optik özellikleri içerisinde ikinci dereceden kutuplanabilirlik değeri yüksek olması nedeniyle yeni malzemeler sentezlemede yararlı olacakları düşünülmektedir.

#### KAYNAKLAR

- [1] B. Koşar, O. Büyükgüngör, Ç. Albayrak ve M. Odabaşoğlu, 3-Hidroksi-6-[(4-hidroksifenilamino)metilen]siklohekza-2,4-diyenon, *Acta Cryst.* (2004). C 60, o458-o460.
- [2] Cohen MD, Schmidt GMJ, Flavian S, *J Chem Soc* 2041, 1964.
- [3] Hadjoudis E, Vitterakis M, Mavridis IM, *Tetrahedron* **43**:1345, 1987.
- [4] Moustakali-Mavridis, I, Hadjoudis E, Mavridis A, *Acta Cryst* **B34**:3709, 1978.
- [5] Lozier RH, Bogomolni RA, Stoeckenius W, *Biophys J* **15**:955, 1975.



- [6] Hodnett EM, Dunn WJ, *J Med Chem* **13**:768, 1970.
- [7] Calligaris M, Randaccio L, in Wilkinson G. (ed.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, London, 1987.
- [8] Garnovski AD, Nivorozhkin AL, Minkin VI, *Coord Chem Rev* **126**:1, 1993.
- [9] Hadjoudis E, *Mol Eng* **5**(4):301, 1995.
- [10] Alivisatos AP, Barbara PF, Castleman AW, Chang J, Dixon DA, Klein ML, McLendon GL, Miller JS, Ratner MA, Rossky PJ, Stupp SI, Thompson ME, *Advanced Materials* **10**(16):1297, 1998.
- [11] Dalton L, *Adv Polym Sci* **158**:1, 2002.
- [12] A. Özek, Albayrak Ç., Odabaşoğlu M, Büyükgüngör O, *Acta Cryst C* **63**:o177, 2007.
- [13] Tanak H, Ağar A, Yavuz M, *J Mol Model* **16**(3):577, 2010.
- [14] Pavlovic G, Sosa JM, *Acta Cryst C* **56**:1117, 2000.
- [15] Karabiyik H, Ocak- İskeleli N, Petek H, Albayrak Ç, Ağar E, *J Mol Struct* **873**:130, 2008.
- [16] Temel E, Albayrak Ç, Büyükgüngör O, Odabaşoğlu, M, *Acta Cryst E* **62**:o4484, 2006.
- [17] Petek H, Albayrak Ç, Ocak-İskeleli N, Ağar E, Şenel İ, *J Chem Cryst* **37**:285, 2007.
- [18] Ziegler T, *Pure Appl Chem* **63**:873, 1991.
- [19] Johnson BG, Gill PMW, Pople JA, *J Chem Phys* **98**:5612, 1993.
- [20] Gill PMW, Johnson BG, Pople JA, Frisch MJ, *Chem Phys Letters* **197**:499, 1992.
- [21] Koşar B, Albayrak Ç, Odabaşoğlu M, Büyükgüngör O, *Acta Cryst E* **61**:2106, 2005.
- [22] Lee C, Yang W, Parr RG, *Phys Rev B* **37**:785, 1988.
- [23] Becke AD, *J Chem Phys* **98**:5648, 1993.
- [24] Hariharan PC, Pople JA, *Theor Chim Acta* **28**:213, 1973.
- [25] Ditchfield R, Hehre WJ, Pople JA, *Theor Chim Acta* **28**:213, 1971.
- [26] Frisch MJ *et al.*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [27] Dennington II R, Keith T, Milliam J, GaussView, Version 4.1.2, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2007.
- [28] Gledening ED, Badenhoop JK, Reed AE, Carpenter JE, Weinhold F, NBO Version 3.1, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 1996.
- [29] Sajjan D, Hubert J, Jayakumar VS, Zaleski J, *J Mol Struct* **785**:43, 2006.
- [30] Powel CE, Humphrey MG, *Coord Chem Rev* **248**:725, 2004.
- [31] Thanthiriwatte KS, Nalin de Silva KM, *J Mol Struct: Theo Chem* **617**:169, 2002.
- [32] Fang L, Yang GC, Qiu YQ, Su ZM, *Theor Chem Account* **119**: 329, 2008.
- [33] Karakaş A, Ünver H, Elmalı A, *J Nonlinear Optical Physics and Materials* **16**:91, 2007.
- [34] Pearson RG, *Proc Natl Acad Sci* **83**: 8440, 1986.
- [35] Weinhold F, Landis CR, *Chemistry Education: Research and Practice in Europe* **2**(2):91, 2001.