

Atıf İçin: Demircioğlu Z, Uzun S, 2022. 2-kloro-1-(6-floro-3,4-dihidro-2H-kromen-2yl)ethanon Yapısının Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı İle Kimyasal Aktivite Hesaplamaları. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(1): 217-226.

To Cite: Demircioğlu Z, Uzun S, 2022. Chemical Activity Calculations with Density Functional Theory of 2-chloro-1-(6-flouro-3,4-dihydro-2H-chromen-2-yl)ethanone. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(1): 217-226.

2-kloro-1-(6-floro-3,4-dihidro-2H-kromen-2yl)ethanon Yapısının Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı İle Kimyasal Aktivite Hesaplamaları

Zeynep DEMİRCİOĞLU^{1*}, Serap UZUN²

ÖZET: Bu çalışmada, sentezi yapılmış ve X-ışını kırınımı yöntemi ile yapısı aydınlatılmış 2-kloro-1-(6-floro-3,4-dihidro-2H-kromen-2yl) ethanon molekülünün kimyasal aktivitesi, ikinci dereceden lineer olmayan optik özellikleri ve DNA bazları ile etkileşimi üzerine kuramsal çalışmalar yapılmıştır. Kuramsal yöntem olarak, deneysel çalışmalara yakın ve anlamlı değerler vermesi ayrıca hesapsal maliyeti nedeniyle Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı (YFK) seçildi. Çalışılan molekülün kararlı moleküler geometrisi optimizasyon yapılarak elde edildi. Tüm kuramsal hesaplamalarda YFK/B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti kullanıldı. Optimize edilmiş molekülün geometrik parametre değerlerinin deneysel verilerle uyumlu olduğu görüldü. Frekans hesaplamaları sonucunda sanal frekans verisinin gözlenmemesi de yapının başarılı olarak optimize edildiğini destekledi. Böylece optimize yapı üzerinden elde edilen diğer özellikler hesaplanarak yorumlandı. Molekülün kimyasal aktivitesinin hesaplanmasında sınır moleküler orbital (HOMO, LUMO) enerjileri kullanılarak sertlik, yumuşaklık ve diğer kimyasal aktivite parametreleri elde edildi. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), yük popülasyon ve Fukui fonksiyon analizleri ile yapının hangi bölgelerde kimyasal etkileşime yatkın olduğu belirlendi. Bunların yanı sıra Hirshfeld yüzey analizi ile moleküler etkileşimler, Hirshfeld yüzey haritaları, atomların birbirleriyle etkileşim yüzdeleri 2 boyutlu-parmak izi tayini ile incelendi.

Anahtar Kelimeler: YFK, kimyasal aktivite, Hirshfeld yüzey analizi, DNA bazları.

Chemical Activity Calculations with Density Functional Theory of 2-chloro-1-(6-flouro-3,4-dihydro-2H-chromen-2-yl)ethanone

ABSTRACT: In this study, the 2-chloro-1-(6-flouro-3,4-dihydro-2H-chromen-2yl)ethanone molecule which was synthesized and whose structure was illuminated by X-ray diffraction method in previously study was determined by chemical activity, second order nonlinear optical properties and interactions with DNA bases were investigated. Density functional theory was chosen as the theoretical method because of it is significant values close to experimental and its computational cost. There is no imaginary frequencies was observed as a result of the frequency calculations also supported the optimized structure and thus other properties were obtained and interpreted from the optimized structure. The stable molecular geometry of the studied molecule was obtained by optimization. DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) bases set was used in all theoretical calculations. It was seen that the geometric parameter values of the optimized molecule were compatible with the experimental data and thus other properties obtained through the optimized structure were calculated and interpreted. In the calculation of the chemical activity of the molecule, hardness, softness and other chemical activity parameters were obtained by frontier molecular orbital (HOMO, LUMO) energies. Molecular electrostatic potential (MEP), charge population and Fukui functional analysis was determined in which regions the structure is susceptible to chemical interactions. In addition to these, molecular interactions, Hirshfeld surface maps, interaction percentages of atoms with each other (2D-finger print) were examined by Hirshfeld surface analysis.

Keywords: DFT, chemical activity, Hirshfeld surface analysis, DNA bases.

¹Zeynep DEMİRCİOĞLU ([Orcid ID:0000-0001-9538-9140](https://orcid.org/0000-0001-9538-9140)), Sinop Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Sinop, Türkiye

²Serap UZUN ([Orcid ID:0000-0002-2982-8376](https://orcid.org/0000-0002-2982-8376)), Samsun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Temel Bilimler Bölümü, Samsun, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Zeynep DEMİRCİOĞLU, e-mail: zdemircioglu@sinop.edu.tr

GİRİŞ

İncelenen molekül grubu hipertansiyonun tedavisinde yararlı olan nebivololün hazırlanmasında oldukça büyük öneme sahip olan ara bir maddedir (Shen ve ark., 2014). Nebivololün hazırlanmasında tercih edilen bu molekül grubu ilaç endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır.

Kuantum mekaniksel yöntemlerden Yoğunluk fonksiyonel kuramı (YFK), moleküler sistemlerin enerjisini elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak hesaplamaktadır. Elektron korelasyonunu hesaba katması sebebiyle de moleküler hesaplamalarda oldukça iyi sonuçlar vermektedir (Lewars, 2003). Son yıllarda, kuramsal hesaplamalarda YFK sıklıkla kullanılmaktadır ve deneysel olarak elde edilemeyen moleküler özelliklerin belirlenmesinin yanı sıra sentezi gerçekleştirilmek istenen molekül grupları hakkında öngörü yapılmasında popüler bir yöntem olarak tercih edilmektedir. Biz de bu kapsamda Shen ve ark. tarafından sentezi gerçekleştirilmiş ve kristal yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmış (Shen ve ark., 2014) olan 2-kloro-1-(6-floro-3,4-dihidro-2H-kromen-2yl) ethanon molekülünün kuramsal hesaplamaları YFK/B3LYP/6-311++G(d,p) baz setini kullanılarak gerçekleştirildi. Optimizasyon sonucunda elde edilen geometrik parametrelerin, X-ışını kırınımı yöntemi ile elde edilenlerle karşılaştırıldığında oldukça iyi bir uyum içerisinde olduğunu gözlemlendi. Böylece deneysel olarak elde edilemeyen kimyasal aktivite parametreleri, HOMO-LUMO şekillenimleri, MEP haritası, Fukui fonksiyonları, net yük değerleri ile optimize yapının elektron alma-verme yatkınlığını, kimyasal aktivite ve kinetik stabilitesi incelenerek moleküler özellikleri tartışıldı. Bunun yanı sıra bu çalışmada, incelenen molekül ve bazı DNA bazlarının (adenin, sitozin, guanin ve timin) arasındaki etkileşim ECT (elektrofilik merkezli yük transferi) yöntemi kullanılarak hesaplandı ve aralarındaki yük alış verişi incelendi. Böylece çalışılan molekül ve DNA bazlarının elektrofilik ve nükleofilik doğası belirlenmiş oldu. Bilindiği gibi ikinci dereceden lineer olayan optik özellikler molekül gruplarının optik bir materyal olma yatkınlığını belirlemektedir. 2-kloro-1-(6-floro-3,4-dihidro-2H-kromen-2yl)ethanon molekülünün optik bir materyal olma eğilimi, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik parametreleri hesaplanarak üre ile karşılaştırılarak ve tartışılmıştır. Ayrıca Hirshfeld yüzey analizi ile moleküler etkileşimler ve çalışılan moleküle ait atomların birbirleri ile olan etkileşimleri 2boyutlu-parmak izi tayini ile incelendi.

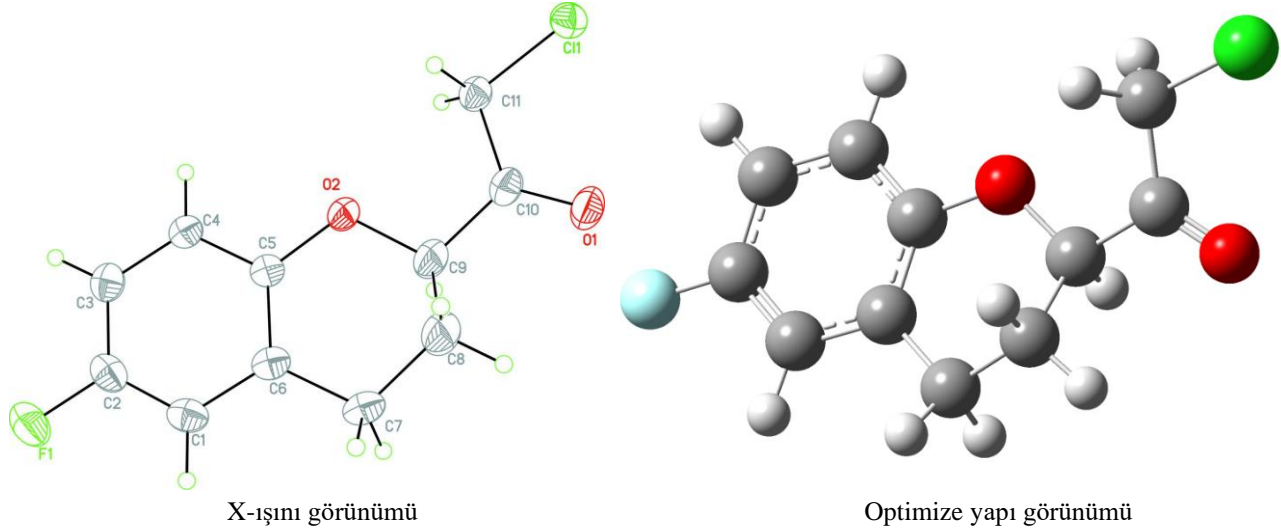
MATERYAL VE METOT

Tüm kuramsal hesaplamalarda Gaussian 09 programı kullanıldı (Frisch et al., 2009). Kuramsal hesaplamalar YFT/B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak yapıldı (Becke, 1988; Becke, 1993; Lee, 1988). İlk olarak çalışılan yapı gaz fazında optimize edildi. Optimizasyon sonucunda elde edilen geometrik parametreler, X-ışınları deneysel yöntem ile elde edilen geometrik parametre verileri ile karşılaştırıldı. X-ışını kırınımı verileri ile oldukça iyi bir uyum gösteren kuramsal geometrik parametre verileri ile seçilen baz setinin güvenilirliği ve doğruluğu öngörüldü. Optimizasyon işleminden sonra HOMO ve LUMO enerjileri, kimyasal aktivite parametreleri olan sertlik ve yumuşaklık değerleri, lineer olmayan optik özellikleri (polarizebilite ve hiperpolarizebilite), net yükler (Mulliken popülasyon yükleri), moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası, Fukui fonksiyonları ile elektrofilik ve nükleofilik bölgeleri belirlendi. Bunun yanı sıra Hirshfeld yüzey analizi ile elde edilen Hirshfeld yüzey haritaları, atomların yüzde etkileşimleri ile 2-boyutlu parmak izi tayini *Crystal Explorer* 3.1 (Wolff ve ark., 2012) programı kullanılarak elde edildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Optimize Yapı

2-kloro-1-(6-floro-3,4-dihidro-2H-kromen-2yl)ethanon kristalinin sentez ve X-ışını kırınımı kullanılarak yapı tayini Shen ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Shen ve ark., 2014).



Şekil 1. 2-kloro-1-(6-floro-3,4-dihidro-2H-kromen-2yl)ethanon molekülüne ait kristal yapı (Shen ve ark., 2014) ve optimize yapı görünümü

İncelenen kristal monoklinik kristal sisteminde P21/c uzay grubunda olup, birim hücreinde 4 moleküle vardır. $C_{11}H_{10}Cl_1F_1O_2$ kristalinde benzen halkasına bağlı olan flor atomu, dihidropran halkasına bağlı oksijen atomu aynı düzlemde olup, r.m.s sapması 0.007 Å olarak hesaplanmıştır (Shen ve ark., 2014). Dihidropran halkası yarım-sandalye pozisyonuna sahip olduğu görülmüştür. Kristalin paket yapısı zayıf C-H... π etkileşimleri ile meydana gelmiştir.

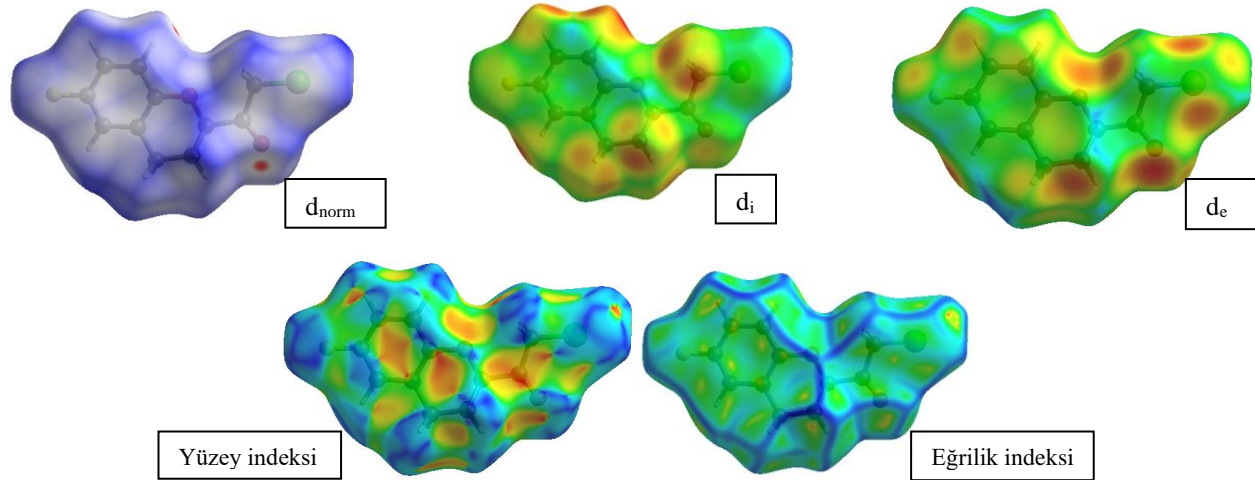
Moleküle ait X-ışını kırınımı ve YFK/B3LYP/6-311++G(d,p) baz setine ait geometrik parametreler Çizelge 1'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. İncelenen molekülünün X-ışını kırınımına ait (Shen ve ark., 2014) ve optimize yapı görünümü Şekil 1'de verilmiştir. Kuramsal hesaplamalar sonucunda elde edilen geometrik parametrelerin ve X-ışını kırınımına ait verilerin iyi uyum içinde olduğu görüldü. YFT hesaplamaları moleküller arası etkileşimleri dikkate almaz ve gaz fazında tek bir molekül üzerinden çeşitli özellikleri hesaplar. Bu nedenle parametrelerde gözlenen ufak farklılıklar beklenen bir sonuçtur.

Çizelge 1. 2-kloro-1-(6-floro-3,4-dihidro-2H-kromen-2yl)ethanon molekülüne ait YFK/B3LYP/6-311++G(d,p) ve X-ışını kırınımı (Shen ve ark., 2014) yöntemine ait geometrik parametre verileri

Bağ Uzunluğu (Å), Bağ açısı (°)	X-ışını (Shen ve ark., 2014)	YFK/B3LYP/6-311++G(d,p)
F1-C2	1.354 (3)	1.358
C1-C2	1.364 (5)	1.3821
C5-O2	1.374 (3)	1.3793
C9-O2	1.416 (4)	1.4308
C8-C9	1.420 (5)	1.5305
C9-C10	1.506 (5)	1.5329
C10-C11	1.497 (4)	1.521
C10-O1	1.194 (4)	1.2041
C11-Cl1	1.761 (3)	1.79
C1-C2-C3	122.4 (3)	122.0973
F1-C2-C1	119.0 (3)	118.9296
O2-C9-C10	108.5 (3)	109.0181
O1-C10-C9	119.5 (3)	119.3586
Cl1-C11-C10	112.2 (2)	113.1053
O2-C9-C8	115.8 (3)	111.3013

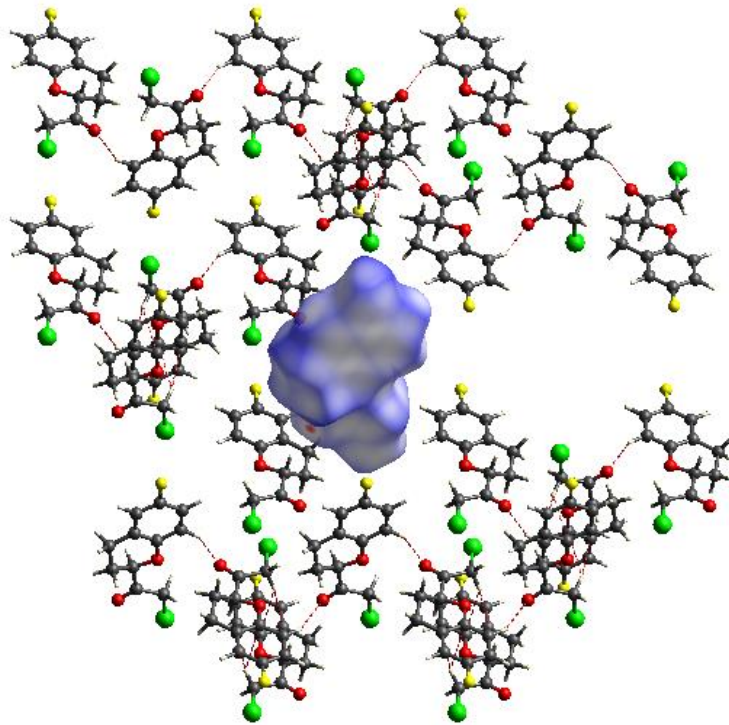
Hirshfeld Yüzey Analizi

Hirshfeld yüzey analizinde moleküller arası etkileşimin yüzeye olan etkisi renk kodları yardımıyla yüzey haritalarını (d_{norm} , d_i , d_e , yüzey indeksi ve eğrilik indeksi) meydana getirir.



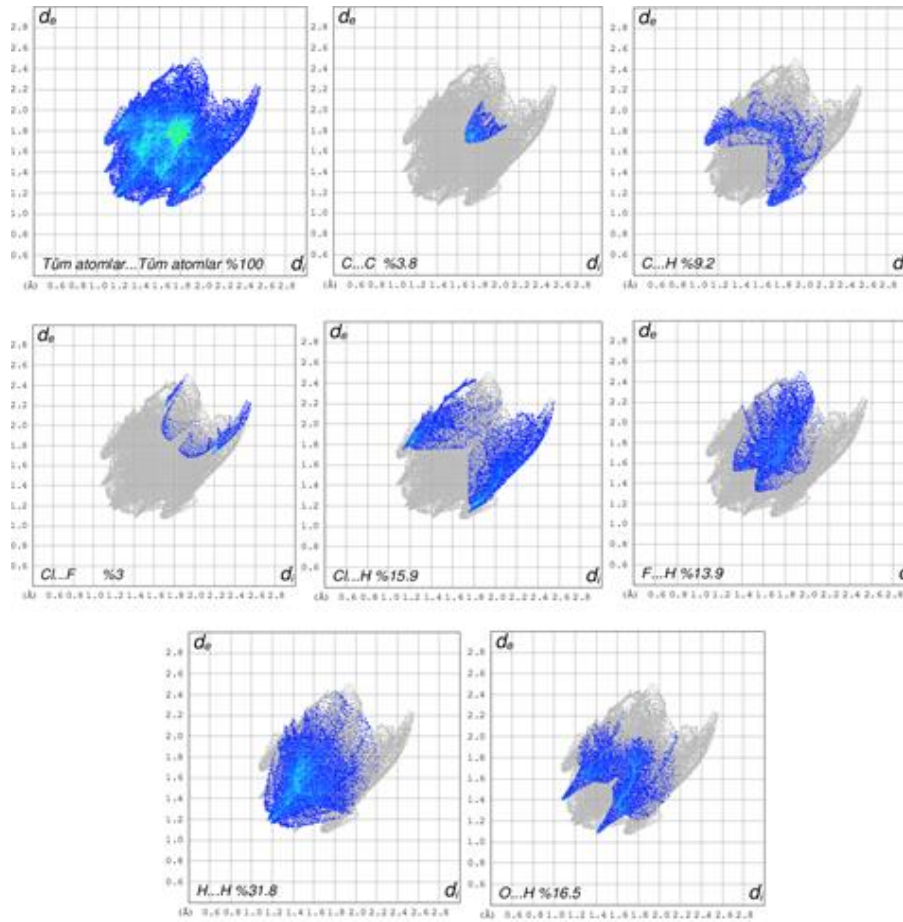
Şekil 2. İncelenen moleküle ait d_{norm} , d_i , d_e , yüzey ve eğrilik indeksi Hirshfeld yüzey haritaları görünümü

Hirshfeld yüzey haritası d_{norm} tayini hidrojen bağlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu yüzey, renk kodları ile oluşturulur. Hirshfeld yüzey haritasında hidrojen bağları kırmızı renk kodu ile gösterilmektedir (Samanta ve ark., 2014). Çalışılan moleküle ait d_{norm} , d_i , d_e , yüzey indeks ve eğrilik indeksine ait haritalar Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 3. İncelenen molekülün d_{norm} Hirshfeld yüzeyine ait paket yapı görünümü

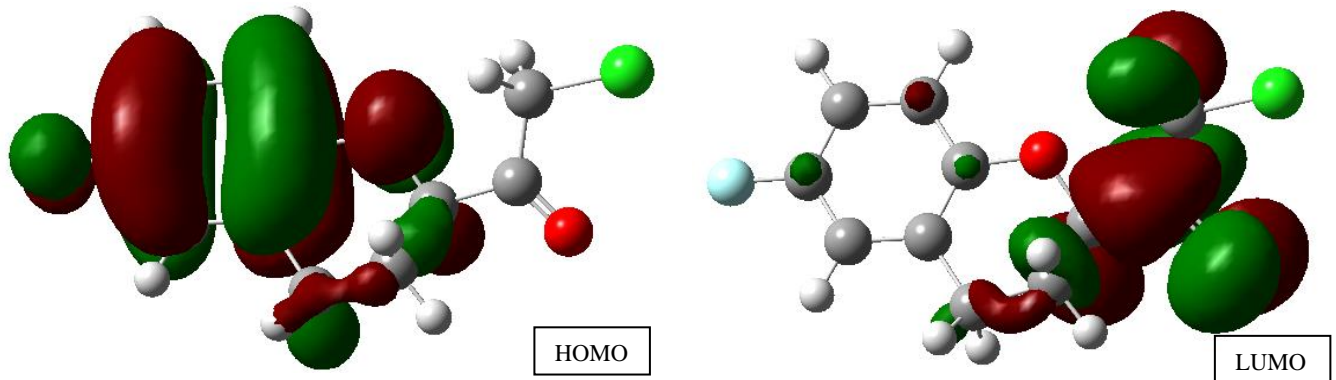
Şekil 3’de görüldüğü üzere incelenen moleküle ait paket yapı görünümü d_{norm} yüzeyi üzerinde moleküller arası bağlarla gösterildi. Bunlara ek olarak, atomların birbiriyle olan yüzde etkileşimleri 2-boyutlu parmak izi tayini ile belirlenir. İncelenen yapıya ait 2-boyutlu parmak izi bölgesi haritası Şekil 4’de görülmektedir. Toplam Hirshfeld yüzeyine ait en büyük katkılar O...H/H...O (%16.5), H...H/H...H (%31.8), C...H/H...C (%9.2), C...C/C...C (%3.8), Cl...H/H...Cl (%15.9), F...H/H...F (%13.9) ve Cl...F/F...Cl (%3) etkileşimlerine aittir.



Şekil 4. İncelenen molekülün atomlar arası etkileşimlerini gösteren 2-boyutlu parmak izi görünümü.

Sınır Orbitaleri ve Kimyasal Aktivite Parametreleri

Sınır orbitalleri HOMO ve LUMO olarak adlandırılır. HOMO en yüksek enerjili dolu orbital iken LUMO, en düşük enerjili boş orbital olarak bilinir. HOMO ve LUMO kimyasal tepkimelerde öncü moleküler orbitallerdir. HOMO iyonlaşma potansiyeli ile yakından ilişkili olup, molekülün elektron verme eğilimini, LUMO ise elektron ilgisi ile yakından ilişkili olup molekülün elektron alma eğilimini tanımlar. Molekülün enerji farkı olan ΔE , HOMO ve LUMO orbital enerji farkıdır. Enerji aralığı ΔE , kimyasal kararlılığın belirlenmesinde oldukça önemlidir.



Şekil 5. Başlık molekülüne ait HOMO ve LUMO orbital yüzey görünümleri

Molekülün enerji aralığı küçük ise yumuşak, büyük ise sert bir molekül olduğu öngörülmektedir (Fukui, 1982). İncelenen molekülün yüzey orbitalleri Şekil 5’de verildi. Optimize yapıya ait tüm kimyasal aktivite parametreleri olan sertlik, yumuşaklık, Mulliken elektronegatifliği, elektrofilik

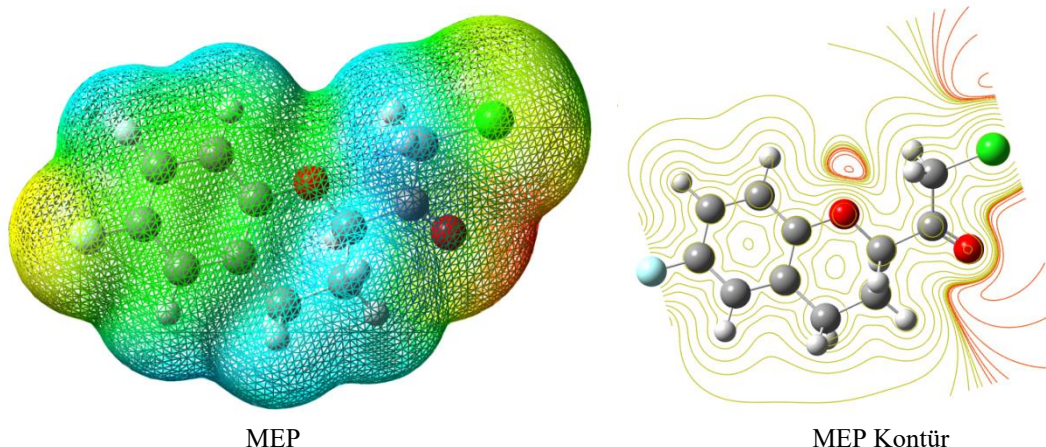
indeks, kimyasal potansiyel ve maksimum yük transfer parametresi formülleri ve değerleri ile birlikte Çizelge 2’de verildi. Optimize yapıya ait HOMO, LUMO enerjisi ve enerji aralığı sırasıyla -6.60 eV, -1.47 eV ve 5.13 eV olarak hesaplandı. Elde edilen veriler ile molekülün yüksek sertlik 2.565 eV ve düşük yumuşaklık 0.194 (eV)^{-1} verilerine sahip olması kimyasal aktivitesi düşük, kinetik kararlılığının yüksek olduğunu göstermektedir.

Çizelge 2. Optimize 2-kloro-1-(6-floro-3,4-dihidro-2H-kromen-2yl)ethanon yapısına ait kimyasal aktivite parametreleri YFK/B3LYP/6-311++G(d,p) sertlik ve yumuşaklık parametreleri

parametreleri	
E_{HOMO}	-6.60 eV
E_{LUMO}	-1.47 eV
İyonizasyon enerjisi ($I = -E_{\text{HOMO}}$)	6.60 eV
Elektron ilgisi ($A = -E_{\text{LUMO}}$)	1.47 eV
Enerji aralığı (ΔE)	5.13 eV
Elektronegatiflik ($\chi = (I+A)/2$)	4.035 eV
Kimyasal potansiyel ($\mu = -(I+A)/2$)	-4.035 eV
Kimyasal sertlik ($\eta = (I-A)/2$)	2.565 eV
Kimyasal yumuşaklık ($S = 1/2\eta$)	0.194 (eV)^{-1}
Elektrofilik indeks ($w = \mu^2/2\eta$)	3.173 eV
Maksimum yük transferi ($\Delta N_{\text{max}} = (I+A)/2(I-A)$)	0.786

Moleküler Elektrostatik Potansiyel

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) birim pozitif yük ile sistemin moleküler yük dağılımı arasındaki etkileşim enerjisi olarak tanımlanmaktadır. Moleküle ait MEP fonksiyonu, hem çekirdek hem de elektronik dağılımdan gelen katkıların toplamından oluşmaktadır. Moleküler elektrostatik potansiyel elektrofilik ve nükleofilik doğanın belirlenmesinde kullanılan etkin bir yöntemdir (Haress ve ark., 2015). MEP yüzeyi farklı renklerin kullanılmasıyla tanımlanır ve yorumlanır. Potansiyel artışı kırmızı<turuncu< sarı<yeşil<mavi olarak tanımlanır.



Şekil 6. Başlık molekülüne ait MEP ve MEP kontür yüzey görüntüleri

En negatif bölgeler kırmızı ile kodlanmış olarak görülmektedir ve en çok oksijen atomları üzerinde yerleşmiştir. Bu bölgeler hidrojen bağlarının oluşumunda aktif olan ve elektrofilik yatkınlığı fazla olan bölgeleri temsil etmektedir. En pozitif nükleofilik doğanın baskın olduğu bölgeler ise hidrojen atomlarının yoğun olduğu bölgelerde yerleşmiş konumda bulunmaktadır. Moleküle ait MEP ve MEP kontür yüzeyi Şekil 6’da verilmiştir. MEP kontür haritaları elektrostatik potansiyeller gibi sabit yoğunluk veya parlaklık çizgilerini göstermek için kullanılır ve moleküler düzlemde çizilir. Elektron açısından zengin kırmızı çizgiler oksijen ve klor atomları etrafında, elektron eksikliği olan bölge ise yeşilimsi sarı çizgilerle gösterilmiştir.

Mulliken Popülasyon Analizi

Mulliken popülasyon (MP) analizi atomik yük dağılımının belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu method atomik orbitallerin lineer kombinasyonu ile moleküler orbitallerin elde edilmesi ve dalga fonksiyonlarının atomlara dağılımında iki orbitalin çakıştığı durumlarda eşit dağılım ilkesine dayanmaktadır.

Ancak bu eşit dağılım bir atomun daha elektronegatif olduğu durumlarda tam doğru sonuç vermemektedir (Cramer, 2004). Bunu daha doğruya yakınsatmak için güçlü baz setleri kullanmak elverişli bir durumdur. Bu yöntem ile moleküldeki yük transferini gerçekleştiren verici ve alıcı çiftlerinin özellikleri belirlenir. İncelenen moleküle ait her bir atomun net yükleri Çizelge 3’de verildi. En pozitif yükler C1, C5, C6, C10, H1, H3, H4, H7A, H7B, H8A, H8B, H9, H11A, H11B atomları üzerinde, en negatif yükler ise C2, C4, C7, C8, C9, C11, F1, O1 ve O2 atomları üzerinde yerleşmişlerdir.

Çizelge 3. 2-kloro-1-(6-floro-3,4-dihidro-2H-kromen-2yl)ethanon moleküle ait Mulliken popülasyon net yük değerleri

Atomlar	MP Yükleri	Atomlar	MP Yükleri
C1	0.200941	O1	-0.169577
C2	-0.378862	O2	-0.079333
C3	0.194422	H1	0.149283
C4	-0.246293	H3	0.174216
C5	0.200941	H4	0.139536
C6	1.831418	H7A	0.174351
C7	-0.378761	H7B	0.165396
C8	-0.397455	H8A	0.167370
C9	-0.002711	H8B	0.200319
C10	0.011974	H9	0.217776
C11	-0.714059	H11A	0.221368
F1	-0.192282	H11B	0.198226
Cl1	-0.1400127		

Fukui Fonksiyon Analizi

Fukui fonksiyon analizi ile nötral, anyonik ve katyonik duruma ait doğal popülasyon yüklerinden her bir atomun Fukui fonksiyon değerleri hesaplandı. Bu yöntem ile molekülün elektrofilik ve nükleofilik bölge yatkınlığı tespit edilmektedir. Fukui fonksiyon değerleri $(f_k^+(r), f_k^-(r), f_k^0(r))$ fonksiyonları ile belirlenir. $f_k^+(r)$ nükleofilik atağa, $f_k^-(r)$ elektrofilik atağa ve $f_k^0(r)$ serbest radikal atağa yatkınlığı belirleyen parametrelerdir. Aşağıdaki bu fonksiyonlara ait eşitlikler verilmiştir.

$$f_k^+(r) = q_k(r)(N + 1) - q_k(r)(N) \quad (1)$$

$$f_k^-(r) = q_k(r)(N) - q_k(r)(N - 1) \quad (2)$$

$$f_k^0(r) = \frac{1}{2}[q_k(r)(N + 1) - q_k(r)(N - 1)] \quad (3)$$

Yapıya ait atomların elektrofilik ve nükleofilik doğasını belirleyen parametre ise $\Delta f_k(r)$ ’dir. Nükleofilik ve elektrofilik FF farkı $\Delta f_k(r) = [f_k^+(r) - f_k^-(r)]$ ile belirlenir (Yang ve Parr, 1985; Morell ve ark., 2008). Eğer $\Delta f_k(r) > 0$ ise nükleofilik yatkınlık, $\Delta f_k(r) < 0$ ise elektrofilik yatkınlık baskındır. Çalışılan moleküle ait $\Delta f_k(r) < 0$, elektrofilik baskın bölgeler O1, O2, C11, F1, C2, C5, C7, C9 ve C10 atomları üzerinde, $\Delta f_k(r) > 0$, nükleofilik baskın bölgeler ise C1, C3, C4, C6, C8 ve C11 atomları üzerinde yoğunlaşmaktadır (Çizelge 4). Fukui fonksiyon analizi sonuçlarına göre incelenen molekülün elektrofilik doğasının baskın olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar diğer kimyasal aktivite parametrelerini destekler yönde elde edildi.

Çizelge 4. Optimize 2-kloro-1-(6-floro-3,4-dihidro-2H-kromen-2yl)ethanon molekülüne ait Fukui fonksiyon yük ve fonksiyon değerleri

Atomlar	q_k^0	q_k^+	q_k^-	f_k^-	f_k^+
C1	-0.24572	-0.22126	-0.17191	-0.07381	0.02446
C2	0.39846	0.53619	0.19898	0.19948	0.13773
C3	-0.25193	-0.20769	-0.19630	-0.05563	0.04424
C4	-0.21433	-0.16043	-0.14683	-0.0675	0.0539
C5	0.29756	0.40292	0.15723	0.14033	0.10536
C6	-0.07613	0.01183	-0.10061	0.02448	0.08796
C7	-0.39303	-0.41631	-0.21147	-0.18156	-0.02328
C8	-0.39738	-0.40381	-0.20797	-0.18941	-0.00643
C9	0.05848	0.03821	0.01744	0.04104	-0.02027
C10	0.55870	0.54708	0.11354	0.44516	-0.01162
C11	-0.45369	-0.46740	-0.21202	-0.24167	-0.01371
F1	-0.35599	0.40292	-1.11504	0.76905	0.75891
Cl1	-0.03478	0.03002	-0.11115	0.0764	0.0648
O1	-0.52401	-0.39034	-0.71165	0.18764	0.13367
O2	-0.57741	-0.41708	-0.76606	0.18865	0.16033

İkinci Dereceden Linear Olmayan Optik Özellikler

Maddeye ait optik özellikler, uygulanan bir dış alanın etkisi ile maddenin dipol momentinin yeniden şekillenmesi sonucu ortaya çıkar. Birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik (β) değeri ile lineer olmayan optik özellikler tayin edilir. Molekülün ΔE enerji farkı ne kadar küçük olursa elektron dağılımı o kadar kolay yönlendirilebilir ve kutuplanma büyük olur (Natorajan ve ark., 2008). Dolayısıyla HOMO-LUMO enerji aralığı küçük olan bir molekülde hiperkutuplanabilirlik büyük değerler alırken böyle bir molekül çizgisel olmayan optik özellik gösteren bir materyal olarak öngörülebilir. Son yıllarda, çizgisel olmayan optik özellik gösteren organik materyallerin iletişim alanında kullanımı ivme kazanmıştır.

Çalışılan optimize yapıya ait dipol moment, polarizebilite (α) ve hiperpolarizebilite (β) değerleri sırasıyla 2.168 D, 21.348 Å³ and 0.504x10⁻³⁰ esb olarak hesaplanmıştır. Literatürde en yüksek optik özellik sergileyen referans madde [$\alpha=5.042$ Å³, $\beta =0.78 \times 10^{-30} \text{cm}^5/\text{esu}$; YFK/B3LYP/6-311++G(d,p)] ile karşılaştırıldığında 1.5 kat düşük hiperpolarizebilite değerine sahip olması yapının optik bir materyal olmaktan uzak olduğunu öngörmektedir (Toy ve Tanak, 2016). Bu değer, bize benzen halkasına bağlı flor atomu ve dihidropran halkasına bağlı guruplar arasındaki elektron hareketliliği sonucu molekülün daha polar bir hal almış olabileceğini düşündürülebilir. Hesaplanan β değeri molekülün, çizgisel olmayan optik özellik gösteren bir materyal olarak değerlendirilemeyeceğini öngörmektedir.

Yük Transferi Yöntemi

ECT yöntemi incelenen molekül ve DNA bazlarının (adenin, guanin, sitozin ve timin) elektrofilik ve nükleofilik davranışları incelenmektedir (Ekici ve ark., 2020). Hesaplanan ECT değeri sıfırdan büyükse, yükler bazdan fonksiyonel gruba hareket eğilimindedir. ECT değeri sıfırdan büyük olduğunda yük geçişi bazlardan optimize yapıya; ECT sıfırdan küçük olduğunda ise yük geçişi optimize yapıdan bazlara olmaktadır.

Adenin, sitozin, guanin ve timin için hesaplanan ECT değerleri sırasıyla 0.472, 0.006, -0.017 ve 0.315 olarak bulundu (Çizelge 5). Bu sonuçlar, adenin, sitozin ve timin DNA bazlarından çalışılan yapıya yük geçişi olduğunu, guanin DNA bazına ise optimize yapıdan yük transferi olduğunu vurgulamaktadır. Optimize yapının en çok etkileşme gösterdiği ve yük transferine eğiliminin fazla olduğu DNA bazı ise adenindir. Optimize yapının sitozin ve guanin bazları ile olan etkileşiminin ise oldukça düşük olduğu Çizelge 5’de açık bir şekilde görülmektedir.

Çizelge 5. Optimize yapı (A) ve DNA bazlarına (B) ait hesaplanan DNA/ECT verileri

Optimize yapı ve DNA Bazları	IP (eV)	EA (eV)	μ (eV)	η (eV)	ΔN_{max}
Optimize yapı	0.136	-8.457	4.160	4.296	0.968
Adenin ECT=0.472	2.791	-8.304	2.756	5.547	0.496
Sitozin ECT=0.006	0.167	-8.741	4.287	4.454	0.962
Guanin ECT=-0.017	0.0584	-7.903	3.922	3.980	0.985
Timin ECT=0.315	2.068	-9.881	3.906	5.974	0.653

SONUÇ

Kuramsal hesaplamalı yöntemler deneysel olarak elde edilemeyen özellikler hakkında bilgi sahibi olmamızı ve önceden kimyasal aktif bölge tayini yapmamızı sağlamaktadır. Bu sayede sentezi gerçekleştirilmek istenen molekül grupları hakkında öngörü yapabilmemize yardımcı olmaktadır. Bu çalışmada daha önceden sentezi yapılmış ve X-ışınları kırınımı analizi ile yapısı aydınlatılmış olan 2-kloro-1-(6-floro-3,4-dihidro-2H-kromen-2yl)ethanon molekülünün kimyasal aktivite hesaplamaları Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı (YFK) kullanılarak gerçekleştirildi. Bu kapsamda X-ışını kırınımına ait geometrik parametreler YFK/B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak elde edilen geometrik parametreler ile karşılaştırıldı. Hesaplamalar sonucunda deneysel verilere yakın sonuçlar bulundu. Enerji aralığı 5.13 eV olarak hesaplanan optimize yapının, sertlik (2.565 eV) ve yumuşaklık (0.194 (eV)⁻¹) değerleri molekülün düşük kimyasal aktivite ile oldukça kararlı olduğunu öngörmektedir. İncelenen yapının referans madde üre ile karşılaştırıldığında oldukça düşük hiperkutuplanabilirlik değerine ($\beta = 0.78 \times 10^{-30} \text{cm}^5/\text{esu}$) sahip olduğu belirlendi. HOMO-LUMO enerji aralığı ile de yakın ilişkili olan hiperkutuplanabilirlik değerine bakıldığında, molekülün optik bir materyal olarak kullanılmayacağı öngörülebilir. Bunların yanı sıra MEP, net yük verileri ve Fukui fonksiyon analizleri yardımıyla optimize yapının elektrofilik ve nükleofilik bölgelerinin tayini gerçekleştirildi. ECT yöntemi sonucunda adenin, sitozin ve timin bazlarından incelenen optimize yapıya yük geçişi olurken, guanin bazına ise incelenen optimize yapıdan yük aktarımı olduğu öngörülmüştür. Hesaplanan sonuçlara göre optimize yapı en çok adenin bazı ile etkileşirken, özellikle sitozin ve guanin bazları ile olan etkileşiminin oldukça düşük olduğu belirlendi.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Becke AD, 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A Gen Phys.*, 38 (6): 3098-3100.
- Becke AD, 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys.*, 98: 372-377.
- Cramer, CJ, 2004. *Essentials of Computational Chemistry, Second Edition*, John Wiley&Sons, Ltd. England, S. 315.
- Ekici Ö, Demircioğlu Z, Ersanlı CC, Çukurovalı A, 2020. Experimental and theoretical approach: Chemical activity, charge transfer of DNA/ECT, thermodynamic, spectroscopic, structural and electronic properties of N-(4-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)thiazol-2-yl)acetamide molecule. *J. Mol. Struct.*, 1204: 127513.
- Fukui K, 1982. Role of frontier orbitals in chemical reactions. *Science*, 218 (4574): 747–754.
- Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- Haress NG, El-Emam A, Al-Deab OA, Panicker CY, Al-Saadi A, Van Alsenols C, Ahmad War J, 2015. Vibrational spectroscopic and molecular docking study of 2-benzylsulfanyl-4-[(4-methylphenyl)-sulfanyl]-6-pentylpyrimidine-5-carbonitrile, a potential chem. Other apeutic agent. *Spectrochim. Acta A*, 137:569-580.
- Lee C, Yang W, Parr RG, 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev.*, 37: 785-789.
- Lewars E, 2003. *Computational Chemistry*. Kluwer Academic Publishers, S. 471. Dordrecht.
- Morell C, Ayers P, Grand A, Gutierrez-Oliva S, Toro-Labbe A, 2008. Explaining reaction mechanisms using the dual descriptor: A complementary tool to the molecular electrostatic potential. *Phys. Chem.-Chem. Phys.*, 10: 7239-7246, 2008.
- Natorajan S, Shanmugam G, Martin SA, 2008. Growth and characterization of a new semi organic NLO material: L-tyrosine hydrochloride. *Cryst. Res. Technol.*, 43: 561-564.
- Samanta T, Dey L, Dinda J, Chattopadhyay SK, Seth SK, 2014. Structural characterization and Hirshfeld surface analysis of a Co^{II} complex with imidazo[1,2-a]pyridine. *J. Mol. Struct.*, 1068: 58-70.
- Shen Z, Mao Q-X, Ge J-L, Tu Y-R, Wang Y, 2014. Crystal structure of 2-chloro-1-(6-fluoro-3,4-dihydro-2H-chromen-2yl)ethanone. *Acta Cryst.*, E70: o1087.
- Toy M, Tanak H, 2016. Molecular structure and vibrational and chemical shift assignments of 3'-chloro-4-dimethylamino azobenzene by DFT calculations. *Spectrochim. Acta A*, 152: 530-536.
- Wolff DJGSK, McKinnon JJ, Turner MJ, Jayatilaka D, Spackman MA, 2012. *Crystal Explorer*, Version 3.1.
- Yang W, Parr RG, 1985. Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 82: 6723-6726.