

## (2-amino-5-nitrofenil)-(2-klorofenil)methanon'un Yapısal, Titreşimsel, Magnetik ve Elektronik Karakterizasyonu

Nuri ÖZTÜRK\* 

Giresun Üniversitesi, Dereli Meslek Yüksekokulu, Giresun, Türkiye

Geliş / Received: 04/04/2019, Kabul / Accepted: 17/07/2019

### Öz

(2-amino-5-nitrofenil)-(2-klorofenil)methanon'un ( $C_{13}H_9ClN_2O_3$ ) moleküler yapı analizi, titreşim dalga sayıları, NMR kimyasal kaymaları ve elektronik özellikleri (UV-Vis. (Ultraviyole ve Görünür ışık), HOMO-LUMO (En yüksek dolu moleküler orbital-En düşük boş moleküler orbital) ve MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel)) teorik olarak çalışıldı. Temel haldeki moleküler geometri parametreleri, titreşim frekansları, magnetik ve elektronik özellikleri literatürden elde edilen deneysel veriler ile karşılaştırmak için DFT/B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) baz setinde hesaplandı. Titreşim dalga sayılarının atamaları VEDA 4 programı kullanılarak potansiyel enerji dağılım analiziyle (PED) yapıldı. Bunun yanında, (2-amino-5-nitrofenil)-(2-klorofenil)methanon'un HOMO-LUMO analizleri ve moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP), elektronik geçişleri ve moleküldeki etkileşim bölgelerini belirlemek için çalışıldı.

**Anahtar Kelimeler:** (2-amino-5-nitrofenil)-(2-klorofenil)methanon, DFT/B3LYP, Titreşim Spektroskopisi, NMR, UV-Vis.

## Structural, Vibrational, Magnetic and Electronic Characterization of (2-amino-5-nitrophenyl)-(2-chlorophenyl)methanone

### Abstract

The analyses of molecular structure, vibrational wavenumbers, proton and carbon NMR chemical shifts and electronic properties (UV-Vis., HOMO-LUMO and MEP) of (2-amino-5-nitrophenyl)-(2-chlorophenyl)methanone ( $C_{13}H_9ClN_2O_3$ ) have been studied theoretically. The molecular geometry parameters, vibrational frequencies, magnetic and electronic properties have been computed by using DFT/B3LYP with the 6-311++G(d,p) basis set in the ground state to compare the experimental data obtained from the literature. The assignments of the vibrational wavenumbers have been performed by potential energy distribution (PED) analysis by using VEDA 4 software. Additionally, HOMO-LUMO analyses and molecular electrostatic potential (MEP) surface of (2-amino-5-nitrophenyl)-(2-chlorophenyl)methanone have been studied to clarify electronic transitions and interaction sites in the molecule.

**Keywords:** (2-amino-5-nitrophenyl)-(2-chlorophenyl)methanone, DFT/B3LYP, Vibrational Spectroscopy, NMR, UV-Vis.

### 1. Giriş

Benzofenonlar, UV radyasyonunu zararsız bir şekilde emme ve saçma kabiliyetleri nedeniyle endüstride, kozmetikte, tıpta ve tarımda yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar (Cox, Kechagias & Kelly, 2008). Örneğin, benzofenonların UVB ( $\lambda = 290-320$  nm) bölgesinde etkin bir şekilde aynı zamanda bazı UVA ( $\lambda = 320-360$  nm) ve bazı UVC ( $\lambda = 250-290$  nm)

bölgelerinde de soğurma yapması kozmetik ve medikal amaçlı olarak kullanılmasının sebebidir (Sweetman, 2007). Genellikle güneş kremleri ile birleştirilen benzofenonlar, 1965'ten bu yana güneşten yanmayı önlemek için koruyucu ajan olarak kullanılmaktadırlar (Urbach, 2001). Benzofenon ve benzer yapıların, anti alerjik, anti-enflamatuar, antiastmatik, antimalaral, anti-mikrobiyal ve anti anafilaktik ajanlar gibi davrandığı bildirilmiştir (Evans vd.,

1987; Wiesner, Kettler, Jomaa & Schlitzer, 2002; Sieroń vd., 2004). 4-kloro-2-(3,4,5-trimethoxybenzoyl)phenol gibi bazı klor katkılı benzofenonlar, potansiyel antikanser (Hsieh vd., 2003) ajanlarıdır. Cueto ve arkadaşları ise yaptıkları çalışmada Peslon bileşiğinin antibiyotik özelliklerini incelenmiştir (Cueto vd., 2001). (2-amino-5-nitrofenil)-(2-klorofenil)methanon, bazı anksiyolitik, antikonvülsan ve yatıştırıcı ilaçların sentezinde bir ara maddedir ve diazepam ve diğer benzodiazepinlerin sentezi için bir başlangıç maddesidir (Jasinski vd., 2009).

Moleküler sistemlerin yapısal, spektroskopik, elektronik, manyetik, termokimyasal, doğrusal olmayan optik vb. özellikleri ile ilgili literatürde birçok hesaplamalı çalışmalar bulunmaktadır (Gökce, Öztürk, Kazıcı, Göreci & Güneş, 2017; Sert vd., 2017; Öztürk, Özdemir, Alpaslan, Gökce & Alpaslan, 2018; Yıldırım, 2018). Literatürde (2-amino-5-nitrofenil)-(2-klorofenil)methanonun (kısaca, ANKM) yapısal, spektroskopik, elektronik ve magnetik özellikleri hakkında ayrıntılı bir yapılmadığı görülmektedir. Bileşiğin optimize yapısı (Jasinski vd., 2009)'nin X-ışını kırımında vermiş oldukları molekül yapısı temel alınarak hesaplanmıştır. Bileşiğin FT-IR, Raman, NMR ve UV-Vis. kuantum mekaniksel hesaplamaları B3LYP/6-311G++(d,p) düzeyinde gerçekleştirilerek literatürden elde edilen bazı deneysel veriler ile desteklenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Molekülün yapısal analizi için (Jasinski vd., 2009)'nin tek kristal X-ışını çalışmasında elde ettikleri bağ açısı ve bağ uzunluğu parametreleri kullanılmıştır. KBr ile 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında elde edilmiş olan IR spektrumu ile  $\text{CDCl}_3$  çözücüsü içinde alınan

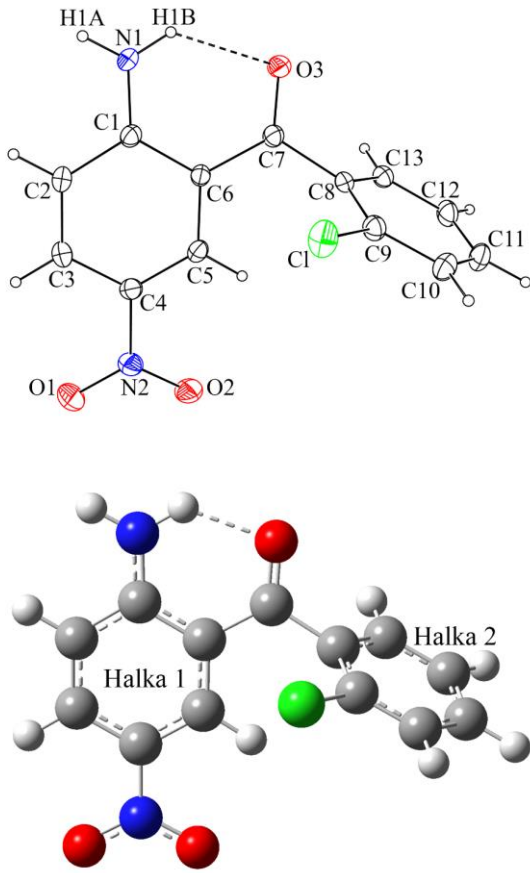
$^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR kimyasal kayma verileri ise Japonya Ulusal Gelişmiş Endüstriyel Bilim ve Teknoloji Enstitüsü web sitesinden (AIST, 2019) alınmıştır. Molekülün Raman ve UV-Vis. spektrumları literatürde yer almadığı için sadece teorik olarak hesaplamaları yapılmıştır.

Molekülün geometri optimizasyonu, titreşim dalga sayıları,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR kimyasal kaymaları (kloroform içinde), UV-Vis. spektroskopik parametreleri (kloroform içinde) ve HOMO-LUMO analizleri Gaussian 09W (Frisch vd., 2009) paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hesaplanan sonuçların görselleştirmeleri GaussView 5.0 programı ile yapılmıştır (Dennington, Keith & Millam, 2009). Kuramsal bütün hesaplamalar için DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılmıştır (Lee, Yang & Parr, 1988; Becke, 1993). Titreşim dalga sayıları bileşiğin vakum ortamında optimize edilmiş molekül yapısı kullanılarak hesaplanmıştır. Titreşimsel band atamaları, VEDA 4 programı kullanılarak potansiyel enerji dağılımı (PED) ile yapılmıştır (Jamróz, 2004).  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR izotropik kimyasal kaymaları ile UV-Vis. parametrelerini hesaplamak için kloroform içerisindeki molekülün optimize edilmiş moleküler geometrisi IEFPCM yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. NMR kimyasal kayma değerleri tetrametilsilana göre hesaplanmıştır. Kloroform içindeki tetrametilsilanın ortalama kimyasal kayma değerleri proton ve karbon atomları için sırasıyla 31.96 ppm ve 184.46 ppm olarak hesaplanmıştır. Öncü moleküler orbitalleri (HOMO ve LUMO) ile moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası, molekül içi elektronik geçişleri, yük transferlerini ve molekülün kimyasal etkileşim bölgelerini aydınlatmak için analiz edilmiştir.

### 3. Bulgular

#### 3.1. Moleküler Yapı Analizi

Molekülün tek kristal X-ışınından elde edilen moleküler yapısı ve bu yapı kullanılarak kuramsal olarak elde edilmiş olan optimize molekül yapısı Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. ANKM'nin moleküler yapısı.

Bileşiğin deneysel ve hesaplanan yapısal parametreleri ise Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1'de görüldüğü X-ışınından elde edilen deneysel bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri ile hesaplanan değerler arasında iyi bir uyum vardır. Keton grubu için C7=O3 bağ uzunluğu deneysel olarak 1.2322 Å (Jasinski, Butcher, Hakim Al-Arique,

Yathirajan & Ramesha, 2009) iken, 1.228 Å olarak hesaplanmıştır. N2-O1 ve N2-O2 bağ uzunlukları deneysel olarak sırasıyla, 1.2309 Å ve 1.2326 Å bulunmuşken, 1.229 Å ve 1.228 Å olarak hesaplanmışlardır. Benzer biçimde, C1-N1 ve C4-N2 bağ uzunlukları deneysel olarak sırasıyla, 1.3385 Å ve 1.4498 Å bulunurken teorik olarak 1.350 Å ve 1.462 Å hesaplanmıştır. C9-Cl bağ uzunluğu ise deneysel ve teorik olarak sırasıyla, 1.7426 Å ve 1.760 Å'dur. O1-N2-O2, O1-N2-C4 ve N2-C4-C3 bağ açıları deneysel olarak sırasıyla, 123.1°, 118.38° ve 119.37° olarak bulunmuşken teorik olarak sırasıyla, 124.3°, 117.6° ve 119.6° olarak hesaplanmıştır. Diğer taraftan, N1-C1-C2 ve N1-C1-C6 bağ açıları deneysel olarak sırasıyla, 119.35° ve 122.63° olarak bulunmuş ve bu bağ açısı değerleri sırasıyla, 119.8° ve 121.7° olarak hesaplanmışlardır. Gözlemlenen en büyük farklılık iki aromatik halka arasındaki burulma açılarındadır. O3-C7-C8-C13 burulma açısı deneysel olarak -63.73° bulunmuşken, -69.0° olarak hesaplanmıştır. Benzer olarak, O3-C7-C6-C1 burulma açısı deneysel olarak -14.58° bulunmuşken, teorik olarak -6.3° hesaplanmıştır. Halka düzlemleri arasındaki açının molekülün gaz fazındaki hesaplamalarda daha fazla olduğu göze çarpmaktadır. 2-aminobenzil ve 2'-klorobenzil düzlemsel grupları arasındaki dihedral açı değeri deneysel olarak 73.8 (6)° olarak gözlenirken, teorik olarak 75.1° hesaplanmıştır. Molekül içi etkileşim Şekil 1'de de gösterildiği gibi amin grubuna bağlı hidrojen atomu ile O3 atomu arasındadır. N1-H1B...O3 molekül içi etkileşim için X-ışınından elde edilen bağ uzunluğu 2.07 Å ve bağ açısı 130° olarak verilmiştir. Bu etkileşim için hesaplanan değerler sırasıyla, 1.895 Å ve 129.6°'dir.

**Tablo 1.** ANKM'nin deneysel ve hesaplanmış geometri yapı parametreleri.

Bağ Uzunluğu (Å)	X-ışını	B3LYP	Bağ Açısı (°)	X-ışını	B3LYP	Bağ Açısı (°)	X-ışını	B3LYP
N1-H1A	0.88	1.006	H1A-N1-H1B	120	120.9	C9-C8-C13	118.76(10)	118.3
N1-H1B	0.88	1.013	H1A-N1-C1	120	120.3	C1-C9-C8	120.08(8)	120.3
N2-O1	1.2309(13)	1.229	H1B-N1-C1	120	118.7	C1-C9-C10	118.67(9)	118.3
N2-O2	1.2326(13)	1.228	O1-N2-O2	123.1(11)	124.3	C8-C9-C10	121.23(10)	121.3
C1-N1	1.3385(15)	1.350	O1-N2-C4	118.38(10)	117.6	C9-C10-H10	120.5	119.6
C1-C2	1.4201(15)	1.419	O2-N2-C4	118.52(9)	118.1	C9-C10-C11	119.1(11)	119.5
C1-C6	1.4329(14)	1.435	N1-C1-C2	119.35(10)	119.8	H10-C10-C11	120.5	120.9
C2-H2	0.95	1.085	N1-C1-C6	122.63(10)	121.7	C10-C11-H11	119.7	119.5
C2-C3	1.3614(17)	1.374	C2-C1-C6	118(10)	118.5	C10-C11-C12	120.62(11)	120.2
C3-H3	0.95	1.082	C1-C2-H2	119.1	118.7	H11-C11-C12	119.7	120.4
C3-C4	1.4052(15)	1.403	C1-C2-C3	121.87(10)	121.4	C11-C12-H12	120.1	120.3
C4-N2	1.4498(15)	1.462	H2-C2-C3	119.1	119.8	C11-C12-C13	119.78(11)	119.8
C4-C5	1.3754(15)	1.382	C2-C3-H3	120.5	121.2	H12-C12-C13	120.1	119.9
C5-H5	0.95	1.081	H3-C3-C4	120.5	119.3	C8-C13-C12	120.49(11)	120.9
C5-C6	1.3972(15)	1.400	C2-C3-C4	119.06(10)	119.4	C8-C13-H13	119.8	118.8
C6-C7	1.4663(15)	1.474	N2-C4-C3	119.37(10)	119.6	C12-C13-H13	119.8	120.2
C7=O3	1.2322(14)	1.228	N2-C4-C5	119.28(10)	119.6			
C7-C8	1.5059(15)	1.512	C3-C4-C5	121.35(11)	120.9			
C8-C9	1.3873(16)	1.396	C4-C5-H5	119.8	118.7			
C8-C13	1.3975(15)	1.400	C4-C5-C6	120.43(10)	120.9			
C9-C1	1.7426(12)	1.760	H5-C5-C6	119.8	120.4			
C9-C10	1.3927(16)	1.392	C1-C6-C5	119.2(9)	118.8			
C10-H10	0.95	1.082	C1-C6-C7	121.4(10)	121.0			
C10-C11	1.3856(18)	1.392	C5-C6-C7	119.4(9)	120.1			
C11-H11	0.95	1.084	O3-C7-C6	123.11(10)	122.6			
C11-C12	1.3868(18)	1.394	O3-C7-C8	118.06(9)	118.0			
C12-H12	0.95	1.083	C6-C7-C8	118.83(10)	119.4			
C12-C13	1.3882(15)	1.391	C7-C8-C9	122.77(9)	123.3			
C13-H13	0.95	1.084	C7-C8-C13	118.36(10)	118.3			
H1B...O3	2.07	1.896	N1-H1B...O3	130	129.6			

## Seçilmiş burulma açıları

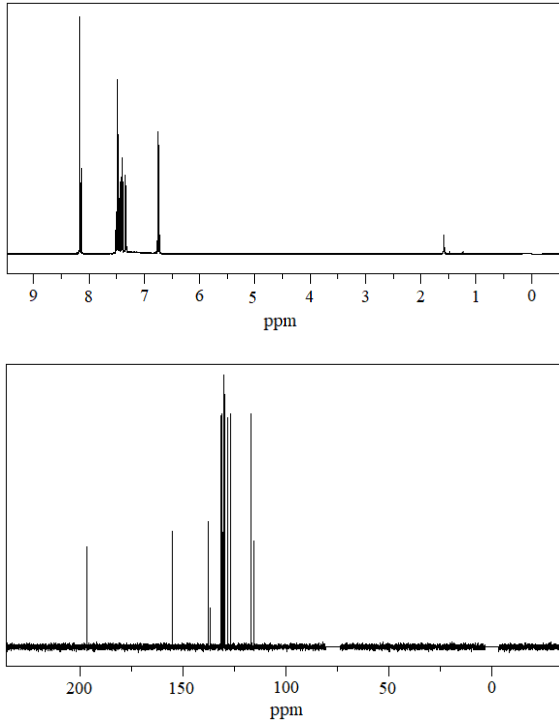
O1-N2-C4-C3	-1.19(17)	-1.2
O1-N2-C4-C5	179.35(11)	178.8
O2-N2-C4-C3	178.46(11)	178.8
O2-N2-C4-C5	-1.01(16)	-1.2
O3-C7-C6-C1	-14.58(17)	-6.3
O3-C7-C6-C5	164.45(11)	173.2
O3-C7-C8-C9	112.56(13)	107.3
O3-C7-C8-C13	-63.73(14)	-69.0
C1-C6-C7-C8	166.26(10)	176.1
C5-C6-C7-C8	-14.71(16)	-4.4
C6-C7-C8-C9	-68.24(14)	-75.0
C6-C7-C8-C13	115.48(12)	108.7

**3.2. NMR Kimyasal Kayma Analizi**

NMR spektroskopisi çekirdeklerin dış magnetik alan içerisindeki davranışlarını inceleyen ve moleküllerin yapıları ve kimyasal özellikleri hakkında çok yararlı bilgiler veren bir yöntemdir (Kalinowski, Berger & Braun, 1988; Pihlaja, 1994; Anderson, Bendell & Groundwater, 2004; Wade Jr, 2006) ANKM molekülünün literatürden elde edilen CDCl<sub>3</sub> çözücüsü içerisinde alınmış olan <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları Şekil 2'de verilmiştir. Bileşiğin deneysel ve hesaplanmış olan proton ve karbon NMR pik atamaları Tablo 2'de verilmiştir. Bir π bağı ile keton grubu içindeki elektronegatif oksijen atomuna

bağlı C7 atomunun NMR kimyasal kayma sinyali, <sup>13</sup>C NMR spektrumunun düşük alan bölgesinde 196.73 ppm'de rezonans olmuştur (Pavia, Lampman, Kriz & Vyvyan, 2009). Bu atomun teorik kimyasal kayma değeri 208.18 ppm olarak hesaplanmıştır. Aromatik halkalar içindeki karbon atomlarının NMR kimyasal kayma değerleri bu karbonlara bağlı olan moleküler grupların türüne bağlı olarak 100-175 ppm arasında gözlenir (Lambert, Shurvell & Cooks, 1987; Anderson, Bendell & Groundwater, 2004; Pavia, Lampman, Kriz & Vyvyan, 2009). Bu bağlamda, amin, nitro ve klor gruplarına bağlı olan C1, C4 ve C9 atomlarının kimyasal kaymaları, beklendiği gibi halkadaki diğer karbon atomlarından daha

yüksek çıkmıştır. Bu atomların kimyasal kayma değerleri deneysel  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda sırasıyla, 155.28 ppm, 137.05 ppm ve 138.07 ppm olarak gözlemlenirken, 163.01 ppm ve 143.69 ppm ve 146.42 ppm olarak hesaplanmışlardır. Aromatik gruplar içindeki  $\text{sp}^2$  karbon atomlarına bağlı hidrojen atomları 6,5-8,0 ppm arasında rezonans sinyalleri verirler (Lambert, Shurvell & Cooks, 1987; Anderson, Bendell & Groundwater, 2004; Pavia, Lampman, Kriz & Vyvyan, 2009).



Şekil 2. ANKM'nin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları.

$^1\text{H}$  NMR kimyasal kayma değerlerine bakıldığında ise amin grubu hidrojenleri dışındaki bütün aromatik hidrojen atomları literatür ile iyi bir uyum içindedir. Anilin ve onun türevleri için  $\text{NH}_2$  grubu içindeki kimyasal kayma değerleri 3-5 ppm aralığında gözlenmiştir (Han, Balakumar, Thirumalai & Chung, 2006). ANKM molekülü için  $\text{NH}_2$  kimyasal kayma değerleri 7.200 ppm (AIST, 2019) ve 7.55-7.52 ppm (Xizhou vd., 2017) olarak gözlenmiştir.  $\text{NH}_2$  için hesaplanmış değerler 5.45 ppm ve 9.19 ppm ile literatürle iyi bir

uyum içindedir. Fakat, dikkat edilmelidir ki molekül içi  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  etkileşiminden dolayı bu grup içindeki bir proton 9.19 ppm olarak hesaplanmıştır. Deneysel değerler literatüre göre farklılığı ise, deneysel verilerin toplandığı katı fazdaki (X-Ray) ve çözücü içindeki ( $\text{CDCl}_3$  içindeki NMR) C1-C6-C7-C8 burulma açısının değerine bağlı olarak  $\text{H}\cdots\text{O}$  etkileşim mesafesinin değişmesidir.

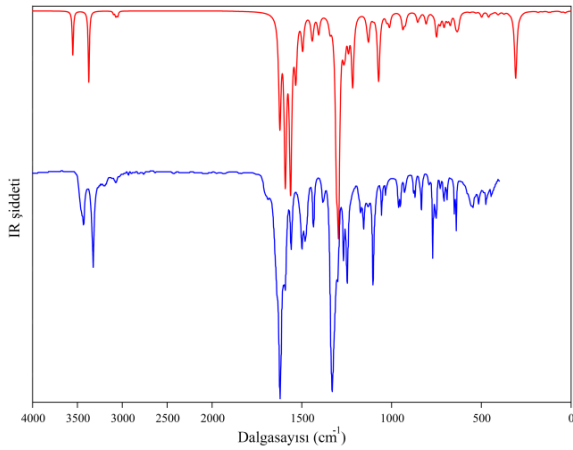
Tablo 2. ANKM'nin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR kimyasal kaymaları.

Atom	Den.*	Hesap	Atom	Den.*	Den.**	Hesap
C1	155.28	163.01	H1A	7.200	7.55-7.52	5.45
C2	117.08	122.06	H1B	7.200	7.55-7.52	9.19
C3	129.92	138.27	H2	6.753	7.51-7.44	6.82
C4	137.05	143.69	H3	8.160	8.05-7.98	8.42
C5	131.80	141.69	H5	8.167	8.05-7.98	8.36
C6	115.73	122.30	H10	7.500	7.51-7.44	7.89
C7	196.73	208.18	H11	7.480	7.39-7.30	7.84
C8	130.81	147.98	H12	7.412	7.39-7.30	7.74
C9	138.07	146.42	H13	7.344	7.51-7.44	7.55
C10	130.35	136.88				
C11	131.44	138.13			* (AIST, 2019)	
C12	127.09	134.52			** (Xizhou vd., 2017)	
C13	128.53	135.77				

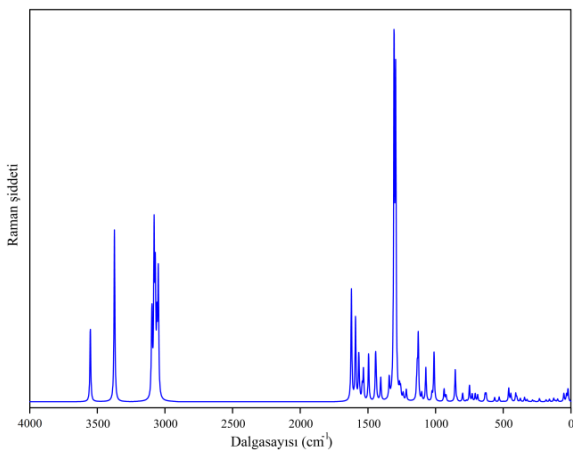
### 3.3. Titreşim Spektroskopisi Analizi

Titreşim spektroskopisi (IR ve Raman) bileşiklerin fonksiyonel grupların ve bağ yapılarının belirlenmesinde kullanılan en yaygın yöntemlerden birisidir (Erdik, 1998). Bununla birlikte bileşiğin IR ve Raman spektrumları elde edilirken deneysel ve teorik hesaplamalar arasında bazı farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Bu fark, bir ölçeklendirme çarpanı kullanılması ile giderilir. ANKM molekülünün 6-311++G(d,p) baz setinde yapılan titreşim frekansı hesaplamaları için 4000-1700  $\text{cm}^{-1}$  bölgesi 0.958 ve 1700-0  $\text{cm}^{-1}$  bölgesi 0.983 çarpanı ölçeklendirilmiştir (Sert vd., 2017). Bileşiğin literatürden elde edilen deneysel (AIST, 2019) ve kuantum mekaniksel hesaplamalarla elde edilmiş olan IR spektrumları Şekil 3'te ve sadece kuramsal

olarak hesaplanmış olan Raman spektrumu Şekil 4'te verilmiştir. 28 atoma sahip olan bileşiğimizin 78 tane (3N-6) tane normal titreşim modu bulunmaktadır. Molekülün hesaplanan frekans değerleri, titreşimsel band atamaları, IR ve Raman şiddetleri Tablo 3'de verilmiştir. Molekülün titreşim spektrum bandlarını açıklamak için VEDA (Vibrational Energy Distribution Analysis) programı kullanılarak, potansiyel enerji dağılımı (PED) analizleri yapılmıştır.



Şekil 3. ANKM molekülünün deneysel (üst) ve hesaplanmış (alt) IR spektrumları.



Şekil 4. ANKM molekülünün hesaplanmış Raman spektrumu.

Tablo 3'de görüldüğü gibi NH<sub>2</sub> asimetrik ve simetrik gerilme titreşim bandı deneysel IR spektrumunda sırasıyla 3428 cm<sup>-1</sup> ve 3323

cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenirken, 3539 cm<sup>-1</sup> (100%) ve 3361 cm<sup>-1</sup> (99%) olarak hesaplanmıştır. Benzer biçimde, HNH düzlem içi açılı bükülme titreşimi deneysel IR spektrumunda 1592 cm<sup>-1</sup>, 1159 cm<sup>-1</sup> ve 1498 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenirken, 1628 cm<sup>-1</sup> (10%), 1597 cm<sup>-1</sup> (35%), 1568 cm<sup>-1</sup> (21%) ve 1498 cm<sup>-1</sup>'de (10%) teorik olarak hesaplanmışlardır. Özellikle amin grubunun gerilme titreşimlerinde görülen, deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları arasındaki farkın, amin grubundaki hidrojen atomuyla O3 atomu arasındaki molekül içi etkileşimin sonucu olduğuna yorumlanabilir. Nitro grubunun asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri deneysel IR spektrumunda sırasıyla, 1559 cm<sup>-1</sup> ve 1330 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenirken, 1568 cm<sup>-1</sup> (10%)-1529 cm<sup>-1</sup> (59%) ve 1336 cm<sup>-1</sup> (40%)-1324 cm<sup>-1</sup> (35%)'de hesaplanmışlardır. Nitro ve amin grupları ile halka arasındaki CN gerilme titreşimi bandları deneysel IR spektrumunda sırasıyla 1330 cm<sup>-1</sup> ve 1103 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenirken, 1336 cm<sup>-1</sup> (11%), 1324 cm<sup>-1</sup> (22%), 1096 cm<sup>-1</sup> (14%) ve 818 cm<sup>-1</sup> (10%)'de teorik olarak hesaplanmıştır. Molekülün karakteristik titreşim bandlarından birisi olan C=O gerilme titreşimi deneysel olarak 1621 cm<sup>-1</sup>'de şiddetli bir pik olarak gözlemlenirken (Colthup, Daly & Wiberley, 1964; Silverstein, Webster & Kiemle, 2005) benzer şekilde şiddetli bir band olarak 1659 cm<sup>-1</sup> (77%)'de hesaplanmıştır. Bu bandın deneysel olarak elde edilen ve teorik olarak hesaplanan gerilme titreşimindeki fark, O3 atomun üzerindeki molekül içi etkileşimin varlığını işaret etmektedir. Halkalardaki CH gerilme titreşimleri 3079 cm<sup>-1</sup> ve 3036 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenirken, teorik olarak 3088-3038 cm<sup>-1</sup> (99%-81%) aralığında hesaplanmıştır. Diğer tüm gerilme, burulma, düzlem içi ve düzlem dışı açılı bükülme titreşim bandlarının atamaları Tablo 3'de görüldüğü gibidir.

**Tablo 3.** ANKM molekülünün titreşim frekansları ve band atamaları.

Atamalar (PED%)	Deneysel	B3LYP/6-311++G(d,p)		
	(cm <sup>-1</sup> )	Dalga sayısı	I <sub>IR</sub>	S <sub>Raman</sub>
v <sub>as</sub> (NH <sub>2</sub> )(100)	3428	3539.0	96.1	115.2
v <sub>s</sub> (NH <sub>2</sub> )(99)	3323	3361.4	155.5	259.6
v(CH)(99) Halka1	3079	3088.6	3.4	36.3
v(CH)(98) Halka1	-	3084.9	3.1	99.1
v(CH)(92) Halka2	-	3069.6	3.6	224.9
v(CH)(81) Halka2	-	3060.3	9.0	157.1
v(CH)(93) Halka2	-	3048.8	4.5	91.1
v(CH)(98) Halka2	-	3040.3	0.1	41.2
v(CH)(98) Halka1	3036	3038.2	9.6	138.1
v(C=O)(77)	1621	1658.7	229.9	107.3
v(CC)(56) Halka1+ β(HNH)(10)	-	1627.8	343.8	78.7
v(CC)(45) Halka2	-	1602.9	33.2	42.6
β(HNH)(35) + v(CC)(11) Halka1	1592	1597.4	342.2	4.7
v(CC)(53) Halka2 + β(HCC)(20) Halka2	-	1577.3	5.9	12.9
v(CC)(25) Halka1 + β(HNH)(21) + v <sub>as</sub> (NO <sub>2</sub> )(10)	1559	1567.9	120.6	29.0
v <sub>as</sub> (NO <sub>2</sub> )(59) + v(CC)(10) Halka1	-	1529.0	71.9	43.9
β(HCC)(32) Halka1+ β(HNH)(10)	1498	1476.0	37.7	38.6
β(HCC)(41) Halka2 + v(CC)(13) Halka2	1480	1471.3	22.1	15.5
β(HCC)(45) Halka2	-	1438.0	35.2	6.4
v(CC)(38) Halka1	1434	1436.7	6.5	15.2
v(CC)(61) Halka1	1383	1373.1	26.3	18.4
v <sub>s</sub> (NO <sub>2</sub> )(40) + v(CN1)(11)	1330	1336.2	266.5	307.5
v <sub>s</sub> (NO <sub>2</sub> )(35) + v(CN1)(22) + β(HCC)(10) Halka1	-	1324.3	397.7	274.6
v(CC)(46) Halka2 + β(HCC)(10) Halka2	1300	1295.2	47.6	9.0
v(CC)(21) Halka2 + β(HCC)(11) Halka1	-	1286.9	43.1	8.9
β(HCC)(20) Halka1 + β(HCC)(20) Halka2	1267	1268.0	53.9	5.6
β(HCC)(14) Halka2 + v(C6-C7)(13) + v(CC)(12) Halka2	1245	1244.0	152.4	9.5
β(HCC)(62) Halka2 + v(CC)(10) Halka2	1173	1166.7	0.4	7.7
β(HCC)(41) Halka1 + v(CC)(13) Halka1	-	1161.5	14.8	22.7
β(HCC)(25) Halka1	1155	1153.6	53.1	54.9
v(CC)(43) Halka2 + β(HCC)(42) Halka2	1131	1127.5	6.4	6.6
v(CC)(24) Halka1 + β(HCC)(22) Halka1 + v(CN2)(14)	1103	1096.3	149.7	28.5
β(HCC)(40) Halka2 + β(CCC)(13) Halka2	1054	1050.1	14.5	6.5
β(HNC)(36) + v(CC)(18) Halka1 + β(CCC)(10) Halka1	-	1037.0	3.2	2.8
v(CC)(50) Halka2 + β(CCC)(10) Halka2	1034	1034.2	25.6	39.4
τ(HCCC)(59) Halka2 + τ(CCCC)(21) Halka2	-	982.5	0.2	0.1
τ(HCCN2)(65) + τ(HCCC)(15) Halka1	-	974.8	0.2	0.0
β(CCC)(21) Halka1	961	958.3	32.9	10.1
τ(HCCC)(58) Halka2	950	945.7	13.0	3.3
τ(HCCC)(63) Halka1 + τ(CCCC)(13) Halka1	928	942.2	10.7	2.6
β(ONO)(18)	877	873.9	20.9	25.8
τ(HCCC)(65) Halka2	867	861.0	5.8	1.5
τ(HCCC)(45) Halka1 + τ(HCCN2)(19) + γ(N1CCC)(16)	832	825.8	24.3	0.1
β(CCC)(33) Halka1 + β(ONO)(15) + v(CN1)(10)	-	818.2	2.0	6.5
γ(O3C6C8C7)(37) + τ(HCCC)(10) Halka1	791	789.9	1.7	0.9
τ(HCCC)(11) Halka2	768	766.5	51.3	12.7
τ(HCCC)(53) Halka2	749	746.0	20.6	5.7
γ(O2C4O1N2)(66) + γ(N2CCC)(11)	728	723.8	8.2	1.0
τ(CCCC)(17) Halka2 + τ(HCCC)(10) Halka2	-	723.1	19.3	5.1
v(CCl)(16) + β(CCC)(16) Halka2	706	704.7	13.1	5.2
γ(O3C6C8C7)(12) + τ(HCCC)(10) Halka1 + τ(CCCC)(10) Halka1 + γ(OCON)(10) + γ(N1C2C6C1)(10)	691	688.0	23.9	0.3
τ(HNCC)(83)	-	657.0	22.2	0.2
β(CCC)(30) Halka2	648	648.4	22.3	5.6
β(CCC)(12) Halka1	638	640.7	19.5	5.6
τ(CCCC)(15) Halka2 + β(C6C7C8)(11)	-	576.4	1.6	3.1
β(ONC)(45) + β(N2CC)(11)	544	542.2	2.7	3.5

$\gamma(N1C2C6C1)(28) + \gamma(N2C3C5C4)(18) + \tau(CCCC)(14)$ Halka1	514	509.4	12.1	0.2
$\gamma(C1CCC)(28) + \tau(CCCC)(12)$ Halka2	473	469.8	11.4	9.9
$\beta(N1CC)(24)$	-	454.0	2.2	5.5
$\tau(CCCC)(25)$ Halka1 + $\tau(HCCC)(12)$ Halka1	444	445.5	1.6	0.4
$\nu(CCl)(29)$	-	417.0	5.3	5.8
$\tau(CCCC)(23)$ Halka2 + $\beta(ONC)(10)$	-	408.9	1.9	2.9
$\beta(OCC)(23)$	-	382.5	4.0	2.3
$\nu(CN2)(30) + \beta(CCC)(22)$ Halka1	-	350.4	1.6	3.1
$\beta(C1CC)(36)$	-	331.5	1.3	1.5
$\tau(HNCC)(89)$	-	315.3	146.5	0.2
$\tau(CCCC)(23)$ Halka1 + $\gamma(N2CCC)(22)$	-	290.1	2.5	1.2
$\beta(C5C6C7)(15) + \beta(N2CC)(15) + \beta(C6C7C8)(10)$	-	276.4	1.0	0.5
$\nu(C7C8)(18) + \beta(CCC)(12)$ Halka2	-	238.0	0.1	2.2
$\beta(N2CC)(31) + \gamma(C1CCC)(16)$	-	187.9	2.2	1.3
$\tau(CCCC7)(22) + \beta(C7C8C13)(20) + \beta(C11CC)(15) + \gamma(N2CCC)(13)$	-	162.5	1.0	1.7
$\tau(C1CCC)(31) + \beta(C5C6C7)(13) + \beta(N2CC)(11)$	-	130.0	1.7	2.3
$\tau(CCCC)(14)$ Halka1 + $\tau(CCCC7)(22)$	-	118.0	1.7	0.6
$\tau(CCCC)(22)$ Halka1 + $\beta(C7C8C13)(15) + \gamma(N2CCC)(14)$	-	100.5	0.6	1.8
$\tau(ONCC)(72)$	-	56.4	0.8	0.5
$\gamma(C7C9C13C8)(35) + \beta(C6C7C8)(29)$	-	53.3	1.5	5.0
$\tau(C5C6C7C8)(60)$	-	33.6	3.3	4.6
$\tau(C6C7C8C9)(76)$	-	22.1	0.5	8.1

$\nu$ , gerilme;  $\tau$ , burulma;  $\beta$ , düzlem içi açılı bükülmesi;  $\gamma$ , düzlem dışı açılı bükülmesi;  $I_{IR}$ , IR şiddetleri (km/mol);  $S_{Raman}$ , Raman saçılma aktivitesi; PED, potansiyel enerji dağılımı

### 3.4. HOMO-LUMO, UV-Vis. Analizi

Öncü molekül orbitalleri molekül içi elektronik geçişler, yük transferleri gibi birçok elektronik özelliğin belirlenmesinde kullanılırlar (Fukui, 1982; Öztürk, Özdemir, Alpaslan, Gökce & Alpaslan, 2018). Kloroform içerisinde optimize edilmiş moleküler yapı kullanılarak elde edile öncü orbitaller, HOMO'lar (H, H-1, H-2, H-3, H-4 ve H-5) ve LUMO'lar (L ve L+1) Şekil 5'te verilmiştir. ANKM molekülünün HOMO, LUMO ve |HOMO-LUMO| enerji band aralığı sırasıyla, -6.709 eV, -2.815 eV ve 3.894 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığının küçük olması, bağ ve antibağ yörüngeleri arasında yoğun etkileşmelere ve bileşiğin yüksek doğrusal olmayan optik (NLO) özelliğe sahip olduğunun işaretidir. Hesaplanmış olan bu enerji aralığı molekülün kimyasal olarak etkin (yumuşak) olduğunun yani reaksiyona girme bakımından aktif olduğunun da bir göstergesidir.

**Tablo 4.** ANKM molekülünün UV-Vis. parametreleri.

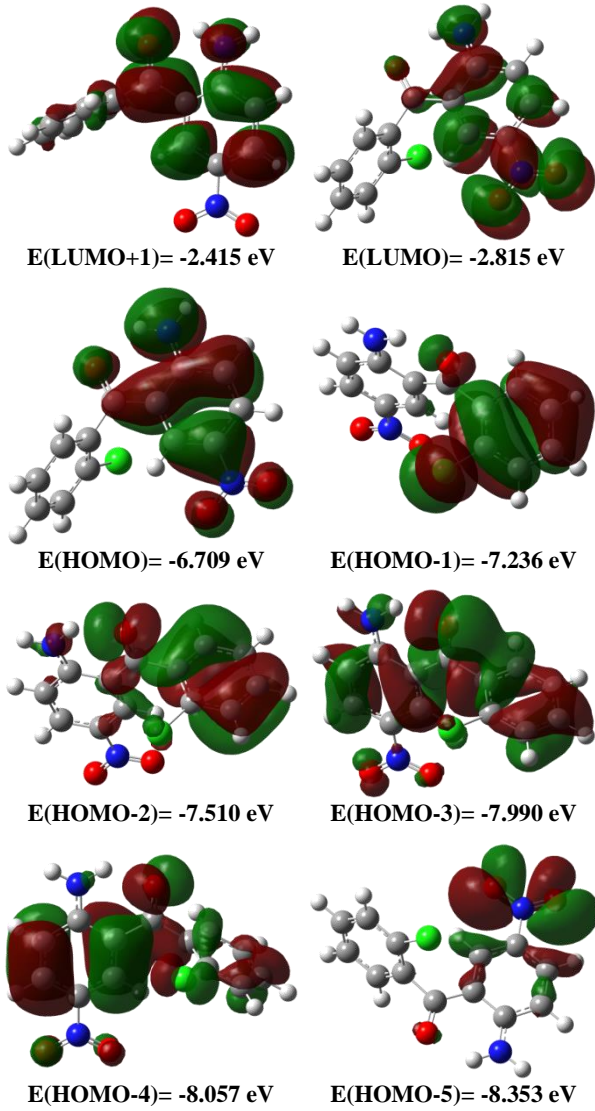
$\lambda$ (nm)	$\Delta E$ (eV)	$f$	Elektronik geçişler
354.3	3.4997	0.2925	H→L (77%), H→L+1 (21%)
330.1	3.7557	0.2109	H→L+1 (61%), H→L (20%) H-1→L (24%), H-2→L+1 (23%), H-1→L (24%), H-1→L+1 (19%), H→L+1 (13%), H-3→L+1 (10%)
325.5	3.8093	0.0175	
323.8	3.8290	0.0003	H-5→L (93%),
317.7	3.9022	0.0008	H-1→L (69%), H-2→L+1 (16%)

$\lambda$ , Dalga boyu;  $\Delta E$ , Uyarma enerjisi;  $f$ , Osilatör gücü.

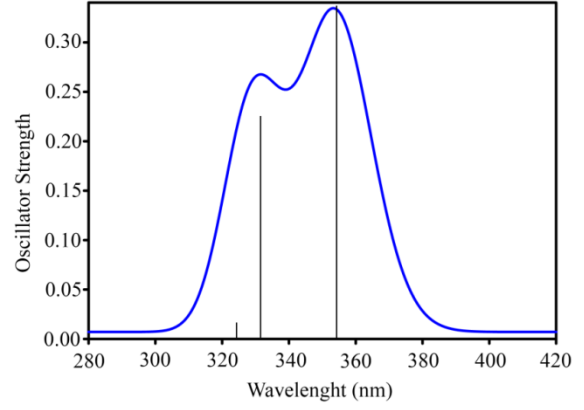
ANKM molekülünün hesaplanmış olan UV-Vis. spektrumu Şekil 6'da verilmiştir. Spektrumda görülen pik değerlerinin hangi geçişlere karşılık geldiğini hesaplamak için Gaussum programı (O'Boyle, 2008) kullanılmış ve elektronik geçişleri hangi orbitallere karşılık olduğu yüzdeleriyle birlikte Tablo 4'te verilmiştir. Osilatör gücünü en şiddetli olduğu iki elektronik geçiş 354.3 nm ve 330.1 nm dalga boylarında 0.2925 ve 0.2109 olarak hesaplanmıştır. Bu dalga boyuna karşılık gelen elektronik geçişler sırasıyla H→L



(77%) ve H→L+1 (61%) geçişleridir. Şekil 5'te verilen HOMO ve LUMO çizimlerine göre, HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3 ve HOMO-4 çoğunlukla aromatik halkaların bağ yapıcı- $\pi$  moleküler orbitallerinden şekillenmiştir. Zıttına HOMO-5 ise nitro grubu içindeki oksijen atomlarının bağ yapmamış- $\pi$  moleküler orbitallerinden ibarettir. LUMO ve LUMO+1 ise aromatik halkaların anti- $\pi$  (yada  $\pi^*$ ) molekül orbitallerinden şekillenmiştir. Buna göre, H, H-1, H-2, H-3 ve H-4'den L ve L+1'e olan elektronik geçişler  $\pi \rightarrow \pi^*$  iken H-5'den L ve L+1'e olan geçişler  $n \rightarrow \pi^*$  karakterindedir.



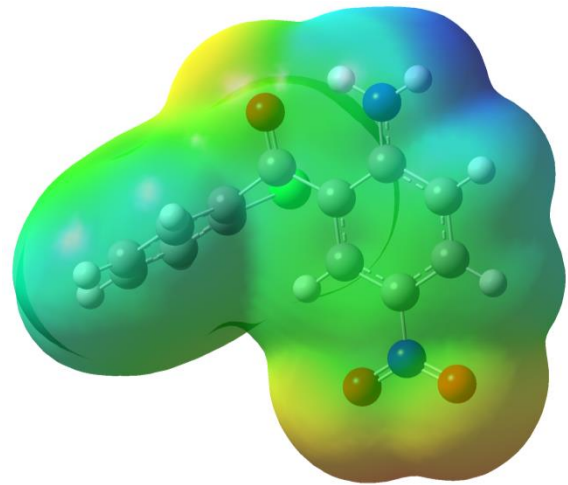
Şekil 5. ANKM molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimleri.



Şekil 6. ANKM molekülünün hesaplanmış UV-Vis. spektrumu.

### 3.5. MEP Yüzeyi Analizi

Bir molekülün elektrostatik potansiyeli, pozitif veya negatif yüklü reaktiflere karşı molekülün kimyasal reaktivitesini değerlendirmenin çok yararlı bir yoludur. MEP, hidrojen bağlarını, molekül içi ve moleküler arası etkileşimleri tanımlamak için çok faydalı bir yöntemdir. MEP'nin üç boyutlu yük dağılımında maviyle temsil edilen negatif elektrostatik potansiyel bölgeler, nükleofilik merkezlerdir ve kırmızı ile gösterilen pozitif elektrostatik bölgeler, elektrofilik merkezlerdir. Gaz fazdaki molekülün nükleofilik ve elektrofilik bölgelerini tanımlamak için hesaplanmış olan MEP yüzeyi Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7. ANKM molekülünün MEP yüzeyi.

Beklendiği gibi, molekülün MEP yüzey haritasında negatif bölgeler oksijen atomları üzerinde yoğunlaşmıştır. O2 ve O3 atomları için elektron yoğunluğu değeri -0.05357 a.u. ve O4 atomu için -0.03751 a.u. olarak hesaplanmıştır. Öte yandan en pozitif bölge +0.06552 a.u. değeri ile H1A protonu olduğu görülmektedir. Bu da molekülün bu bölgelerden moleküller arası etkileşime geçeceğinin göstergesidir.

#### 4. Sonuç ve Tartışma

(2-amino-5-nitrofenil)-(2-klorofenil) methanon molekülünün yapısı litertürden elde edilen deneysel veriler ile karşılaştırılarak kuramsal olarak incelenmiştir. B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile kuantum mekaniksel hesaplamalar ile yapısal, spektroskopik ve elektronik özellikleri aydınlatılmıştır.

En yüksek kimyasal kayma değerine sahip olan keton grubundaki C7 atomunun deneysel <sup>13</sup>C NMR spektrumunda 196.73 ppm'de kimyasal kaymaya uğradığı görülürken, kuramsal hesaplamalarda ise 208.18 ppm'de hesaplandığı görülmüştür. Hesaplamalar sonucu elde edilen <sup>1</sup>H NMR spektrumunda amin grubuna bağlı olan protonların kimyasal kaymalarının farklı olduğu gözlenmiştir. Halkalar arasındaki burulma açısının X-ışınından elde edilen yapı ile optimize edilmiş yapı arasındaki farkından kaynaklanan H...O etkileşim mesafesinin değişmesi bu protonların kimyasal kayma değerlerinin değişmesine sebep olmuştur. Molekülün potansiyel enerji dağılımı ile titreşim bandlarının atamaları yapılmış ve molekül içi etkileşim yapan NH<sub>2</sub> grubunun gerilme titreşim frekanslarının yüksek frekans bölgesine kaydığı gözlenmiştir. HOMO, LUMO ve UV-Vis. spektrumu analizinde en olası geçişlerin H→L (77%) ve H→L+1 (61%) geçişleri olduğu ve bu geçişlerin π→π\* karakterinde

olduğu belirlenmiştir. MEP yüzey haritası analizi ile molekülün, elektron yoğunluğu değeri +0.06552 a.u. ile en büyük olan H1A protonu üzerinden moleküller arası etkileşime geçeceği öngörülmüştür.

#### 5. Referanslar

- AIST. (2019). SDBSWeb : <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 18-02-2019).
- Anderson, R. J., Bendell, D. J. & Groundwater, P. W. (2004). *Organic Spectroscopic Analysis*. The Royal Society of Chemistry (RSC) Sunderland, England.
- Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648-5652.
- Colthup, N. B., Daly, L. H. & Wiberley, E. (1964). *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Academic Press, New York.
- Cox, P. J., Kechagias, D. & Kelly, O. (2008). Conformations of substituted benzophenones. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 64(2), 206-216.
- Cueto, M., Jensen, P. R., Kauffman, C., Fenical, W., Lobkovsky, E., & Clardy, J. (2001). Pestalone, a new antibiotic produced by a marine fungus in response to bacterial challenge. *Journal of Natural Products*, 64(11), 1444-1446.
- Dennington, R., Keith, T. & Millam, J. (2009). *GaussView, Version 5*, Semichem Inc., Shawnee Mission KS.
- Erdik, E. (1998). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. 2. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.

- Evans, D., Cracknell, M. E., Saunders, J. C., Smith, C. E., Williamson, W. N., Dawson, W. & Sweatman, W. J. F. (1987). Antianaphylactic benzophenones and related compounds. *Journal of medicinal chemistry*, 30(8), 1321-1327.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Fox, D. J. (2009). Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian, Inc., Wallingford CT-USA.
- Fukui, K. (1982). Role of frontier orbitals in chemical reactions. *Science*, 218(4) 747-754.
- Gökce, H., Öztürk, N., Kazıcı, M., Göreci, Ç. Y., & Güneş, S. (2017). Structural, spectroscopic, electronic, nonlinear optical and thermodynamic properties of a synthesized Schiff base compound: A combined experimental and theoretical approach. *Journal of Molecular Structure*, 1136, 288-302.
- Han, C. C., Balakumar, R., Thirumalai, D. & Chung, M. T. (2006). The different electronic natures displayed by the alkylthio groups in simple and higher conjugated aniline systems. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 4(18), 3511-3516.
- Hsieh, H. P., Liou, J. P., Lin, Y. T., Mahindroo, N., Chang, J. Y., Yang, Y. N., ... & Lin, C. H. (2003). Structure-activity and crystallographic analysis of benzophenone derivatives-the potential anticancer agents. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 13(1), 101-105.
- Jamr'oz, M. H. (2004). Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA4, Warsaw.
- Jasinski, J. P., Butcher, R. J., Hakim Al-Arique, Q. N. M., Yathirajan, H. S. & Ramesha, A. R. (2009). 2-Amino-5-nitrophenyl 2-chlorophenyl ketone. *Acta Crystallographica Section E*, E65, o1908-o1909.
- Kalinowski, H. O., Berger, S. & Braun, S. (1988). Carbon-13 NMR Spectroscopy. John Wiley & Sons, Chichester, 792s.
- Lambert, J. B. Shurvell, H. F. & Cooks, R.G. (1987). Introduction to Organic Spectroscopy. Macmillan Publish, New York, USA, 463 pages.
- Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37, 785-789.
- O'Boyle, N. M., Tenderholt, A. L. & Langner, K. M., (2008). cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms. *Journal of Computational Chemistry*, 29(5), 839-845.
- Öztürk, N., Özdemir, T., Alpaslan, Y. B., Gökce, H. & Alpaslan, G. (2018). Experimental (FT-IR, Raman and NMR) and Theoretical (B3LYP, B3PW91, M06-2X and CAM-B3LYP) Analyses of P-Tert-Butylphenyl Salicylate. *Bilge International Journal of Science and Technology Research*, 2(1), 56-73.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M. Kriz, G. S. & Vyvyan, J. R. (2009). Introduction to Spectroscopy. Brooks/Cole Cengage Learning, USA.
- Pihlaja K., Kleinpeter, E. (Eds.) (1994). Carbon-13 Chemical Shifts in Structural and Stereochemical Analysis. VCH Publishers, Inc., New York, 379s.
- Sert, Y., Öztürk, N., Al-Omary, F. A. M., Alaşalvar, C., Al-Shehri, M. M. El-Emam, A. A. & Gökce, H. (2017). Experimental

(FT-IR, Laser-Raman and NMR) and theoretical spectroscopic analysis of 3-[(N-methylanilino)methyl]-5-(thiophen-2-yl)-1,3,4-oxadiazole-2(3H)-thione. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, 16, 1750024.

Sieroń, L., Shashikanth, S., Yathirajan, H. S., Venu, T. D., Nagaraj, B., Nagaraja, P. & Khanum, S. A. (2004). 2-Benzoyloxy-5-methylbenzophenone. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 60(10), o1889-o1891.

Silverstein, R. M., Webster, F. X. & Kiemle, D. J. (2005). Spectroscopic identification of organic compound. 7th ed., John Wiley & Sons, USA.

Sweetman, S. C. (2007). Martindale: The Complete Drug Reference. London: Pharmaceutical Press. Electronic version.

Urbach, F. (2001). The historical aspects of sunscreens. *Journal of photochemistry and photobiology B: Biology*, 64(2-3), 99-104.

Wade Jr, L. G. (2006). Organic Chemistry, 6th ed. Pearson Prentice Hall, New Jersey.

Wiesner, J., Kettler, K., Jomaa, H., & Schlitzer, M. (2002). Structure–activity relationships of novel anti-malarial agents. Part 3: N-(4-Acylamino-3-benzoylphenyl)-4-propoxycinnamic acid amides. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 12(4), 543-545.

Xizhou, S., Huajun, H., Bowen, Y., Zhigang, Z., Kaiyuan, S. & Wenxiang, H. (2017). Studies on the activities of electrophilic sites on benzene ring of 4-substituted anilines and their acyl compounds with multiphilicity descriptor. *Chemical Research in Chinese Universities*, 33(5), 773-778.

Yıldırım, M. H. (2018). Infrared and NMR Spectral Analyses and Computational Studies of 2-amino-3-methylbenzoic acid. *Bilge International Journal of Science and Technology Research*, 2(1), 74-82.