

**T.C.  
SİİRT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**1-NAFTALDEHİTLERİN TANDEM REAKSİYONLARI İLE SENTEZİNE AİT  
MEKANİZMANIN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE  
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Gülcan KARATAŞ  
133101006**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi. Nazmiye SABANCI**

**AĞUSTOS-2019  
SİİRT**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Gülcan KARATAŞ tarafından hazırlanan “1-Naftaldehitlerin Tandem Reaksiyonları İle Sentezine Ait Mekanizmanın Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi İle İncelenmesi ” adlı tez çalışması 21/08/2019 Tarihin de aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan

Prof. Dr. Giray TOPAL

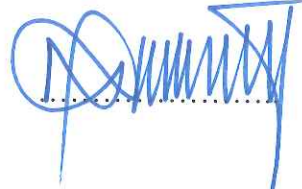
#### Danışman

Dr. Öğr. Üyesi. Nazmiye SABANCI

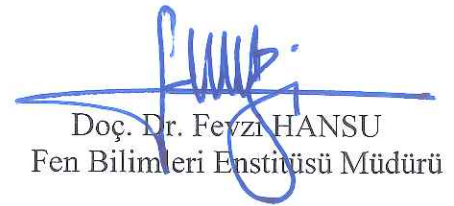
#### Üye

Doç. Dr. İbrahim TEĞİN

### İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.



Doç. Dr. Fevzi HANSU  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ÖN SÖZ

Bilgisayar yardımı olmadan ve hesapsal yöntemleri kullanmadan reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması ve moleküllerin geçiş yapılarını tahmin etmek oldukça zordur. Geçiş yapısı etrafındaki potansiyel enerji yüzeyi genellikle sabit bir geometri etrafındaki yüzeyden çok daha fazladır. Bu nedenle, geçiş yapısı geometrisinde benzer enerji bariyerlerine sahip görünen çok benzer iki reaksiyon arasında büyük farklılıklar olabilir.

Bu çalışmada, 1-naftaldehitlerin iyot monoklorit ile desteklenmiş 1-fenilpent-4-in-2-ol'lerin kaskad reaksiyonları yoluyla eldesine ait reaksiyon mekanizması yoğunluk fonksiyonel teorisi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Reaktanlar, ara ürünler, geçiş halleri ve ürünler için geometrik optimizasyon ve frekans hesaplamaları yapılarak, yapıların kararlı yapı olup olmadıkları ya da geçiş haline karşılık gelip gelmedikleri belirlenmiştir. Normal koşullarda reaktan, ara ürün ve ürünlerin kararlı yapıda olmaları sebebiyle imajiner frekansa sahip olmamaları gerekir. Çalışmada yer alan kararlı yapılar için imajiner frekans tespit edilmemiştir. Geçiş halleri için yapılan titreşim frekans hesaplamalarında her bir geçiş hali için tek bir imajiner frekans tespit edilmiştir ve bu titreşim hareketlerinin ilgili geçiş haline karşılık geldiği IRC hesapları ile doğrulanmıştır. Optimizasyon hesaplamaları sonucunda elde edilen veriler ile yapıların elektronik ve geometrik özellikleri ile enerji değerleri dikkate alınarak reaksiyon mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Bu tezin hazırlanması ve tüm çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübesinden yararlandığım ve benden manevi desteğini esirgemeyen, büyük bir özveri ile çalışmalarına ışık tutan tez danışmanım değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi. Nazmiye SABANCI'ya ve çalışmam boyunca desteklerini esirgemeyen Doç.Dr. İbrahim TEĞİN hocama da sonsuz teşekkür ederim.

Benden hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, göstermiş oldukları fedakarlıktan dolayı sevgili aileme en içten duygularıyla sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım boyunca desteğini hep hissettiğim, yüksek lisans arkadaşım Hilal İNCİ ETE'ye ayrıca her durumda yanımda olan değerli dostum Zeynep GÜNAY'a da sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Gülcan KARATAŞ

SIİRT-2019

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖN SÖZ .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
TABLolar LİSTESİ .....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vi
KISALTMALAR VE SİMGELERLİSTESİ.....	vii
ÖZET .....	ix
ABSTRACT.....	x
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Kaskad, Domino yada Tandem Reaksiyonları ? .....	2
1.2. Hesaplamalı Kimya .....	3
1.3. Hesapsal Yöntemler .....	4
1.3.1. Kuantum mekaniksel yöntemler .....	5
1.3.1.1. Semiempirik (yarı deneysel) yöntemler .....	6
1.3.1.2. Yoğunluk fonksiyonel teorisi ( YFT) .....	7
1.3.1.3. Ab-initio yöntemi.....	9
1.3.2. Moleküler mekanik yöntemler .....	9
1.4. Temel Setler .....	11
1.4.1. Minimal temel setler .....	13
1.4.2. Split valans temel setler .....	14
1.4.3. Polarize temel setler .....	14
1.4.4. Diffuse fonksiyonları içeren temel setler .....	15
1.4.5. Yüksek açısal momentumlu temel setler.....	15
1.5. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu .....	15
1.6. Çok Elektronlu Atomlar .....	16
1.6.1. Hartree yaklaşımı .....	17
1.6.2. Hartree-Fock yaklaşımı .....	17
<b>2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>19</b>
<b>3. MATERYAL VE METOD</b> .....	<b>21</b>
3.1. Kullanılan Bilgisayar Programları .....	21
3.2. Kullanılan Bilgisayar Donanımları .....	21
3.3. Geçiş Hali.....	21
3.4. Çözücü Etkisi .....	24
3.5. Hesaplamalar ile ilgili genel bilgiler .....	24
3.5.1. Yük.....	24
3.5.2. Geometrik optimizasyon .....	24

3.5.3.	Dihedral açılar .....	24
3.5.4.	Frekans hesabı .....	25
3.5.5.	Bağ uzunluğu .....	25
3.5.6.	Bent kuralı .....	25
3.5.7.	Bağ enerjisi.....	25
3.5.8.	Kuvvet sabiti .....	25
3.5.9.	Bağ polarlığı.....	26
3.5.10.	Dipol moment ( $\mu$ ).....	26
<b>4.</b>	<b>BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>27</b>
<b>5.</b>	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>41</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>43</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>47</b>



## TABLULAR LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 1. 1.</b> Bazı semiempirik moleküller otbital teorileri ve tanımları .....	6
<b>Tablo 1. 2.</b> Gaussian 09 programında kullanılan temel setlerin bazıları .....	12
<b>Tablo 4. 1.</b> Optimize olmuş yapılara ait atom yükleri .....	30
<b>Tablo 4. 2.</b> Optimize edilen yapılardaki bazı bağ uzunlukları/ atomlar arasındaki mesafe	31
<b>Tablo 4. 3.</b> Optimize edilmiş yapılardaki bazı açı değerleri .....	32
<b>Tablo 4. 4.</b> Optimize olmuş yapıların dipol momentleri.....	32
<b>Tablo 4. 5.</b> N5 ve P1 tautomerlerinin enerji değerleri .....	39

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 . Hesapsal yöntemlerin sınıflandırılması.....	4
Şekil 1.2. Temel setlerin sınıflandırılması .....	13
Şekil 3.1. Basit bir reaksiyon koordinatına işaret eder.....	22
Şekil 4.1. 1-naftaldehitlerin, 1-fenilpent ile iyotmonoklorürden Li ve arkadaşları tarafından önerilen mekanizma .....	28
Şekil 4. 2. Optimizasyon sonrası R1 yapısı.....	29
Şekil 4. 3. Optimizasyon sonrası R2 yapısı.....	29
Şekil 4. 4. TS1 Geçiş yapısının optimize olmuş yapısı .....	34
Şekil 4. 5. Optimizasyon sonrası N1 ara ürünün yapısı .....	34
Şekil 4. 6. TS2 Geçiş yapısının optimize olmuş yapısı .....	35
Şekil 4. 7. Optimize edilen N2 ara ürününün yapısı .....	35
Şekil 4. 8. TS3 Geçiş yapısının optimize olmuş yapısı .....	36
Şekil 4. 9. Optimizasyon sonrası N3 ara ürününün yapısı .....	37
Şekil 4.10. Dehidrasyon basamağına ait geçiş hali (TS4).....	37
Şekil 4.11.Optimizasyon sonrası N4 ara ürününün yapısı .....	38
Şekil 4.12.TS5 Geçiş yapısının optimize olmuş yapısı .....	39
Şekil 4.13.Optimizasyon sonrası N5 ara ürünün yapısı .....	40
Şekil 4.14.Optimizasyon sonrası P1 yapısı (N5'in tautomeri).....	41
Şekil 4.15. N5 ve P1 tautomer yapıları .....	41
Şekil 4.16. N5-P1 tautomerizasyonuna ait H <sup>+</sup> göçü (TS6).....	42

## KISALTMALAR VE SİMGELERLİSTESİ

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklamalar</u>
$E_{B3LYP}^{XC}$	:B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
$E_{B88}^B$	:Becke 88 değiş-tokuş enerjisi
$E_{LDA}^X$	:Yerel değiş-tokuş enerjisi
$E_{LYP}^L$	:LYP korelasyon enerjisi
$E_{VWN3}^C$	:Vosko, Wilk, Nussair korelasyonu
AM	:Austin modeli
B3LYP	:LYP korelasyon enerjili 3 parametreleri Becke-Lee Yang karma metodu
CNDO	:Diferansiyel örtüşmenin tamamen ihmali
DMF	:Yoğunluk fonksiyon teorisi
E	:Molekülün toplam enerjisi
$E_{B3LYP}$	:B3LYP enerjisi
$E^C$	:Korelasyon enerjisi
$E^J$	:Elektron-elektron itme terimi
$E^T$	:Toplam enerji
$E^V$	:Çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisi
$E^X$	:Değiş-tokuş enerjisi
$E^{XC}$	:Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
GAUSSIAN 03	:Paket programı
GTO	:Gaussian Tipi Orbitaller
INDO	:Diferansiyel örtüşmenin yarı yarıya ihmali
LYP	:Korelasyon enerjisi
MINDO	:Değiştirilmiş diferansiyel örtüşmenin yarı yarıya ihmali
MM	:Moleküler mekanik
MNDO	:Düzenlenmiş diatomik örtüşme ihmali
NDDO	:Diatomik diferansiyel örtüşme ihmali..
PM3	:Parametrik Model 3
QM	:Kuantum kimyası
SCF	:Deęişik yöntemler çözebilmek
SE-MO	:Semiempirik moleküler orbital
STO	:Staler tipi orbitaler
STQN	:Senkron Transit Klavuzlu Quasi-Newton
TMS	:İzotropik koruma değerlerinin
ZINDO	:Zerner diferansiyel örtüşmenin yarı yarıya ihmali



<u>Simge</u>	<u>Kısaltma</u>
c	:Işık hızı
C	:Karbon
E	:Molekülün toplam enerjisi
ET	:Toplam enerji
h	:Planck sabiti
H <sub>2</sub> O	:Di hidrojen mono oksit
k	:Kuvvet sabiti
Kcal/mol	:Kilo kalori /mol
N	:Azot
O	:Oksijen
OH <sup>-</sup>	:Hidroksit
p	:Hibritteki p karakteri
s	:Hibritteki s karakteri
v	:Frekans
Cosθ	:Bağ Açısı
λ	:Dalga boyu
ρ	:Elektron yoğunluğu
ψ	:Dalga fonksiyonu
μ	:İndirgenmiş kütle

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

# 1-NAFTALDEHİTLERİN TANDEM REAKSİYONLARI İLE SENTEZİNE AİT MEKANİZMANIN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

**Gülcan KARATAŞ**

**Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman : Dr. Öğr. Üyesi. Nazmiye SABANCI**

**2019, 58 Sayfa**

1-naftaldehitler farklı türdeki farmasotiklerin sentezinde oldukça geniş uygulama alanı bulmaktadır. Bu çalışmada 1-naftaldehitlerin, 1-fenilpent ile iyotmonoklorürden tandem reaksiyonları ile sentezine ait reaksiyon mekanizmasının yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) ile incelenerek aydınlatılması amaçlanmıştır. Reaksiyon mekanizmasında yer alan reaktanlar, ara ürünler, geçiş halleri ve ürünlerinin geometrik optimizasyonları gaz fazında B3LYP metodu ile 6-31G temel seti düzeyinde Gaussian 09 programı ile gerçekleştirilmiştir. Moleküler geometriler için frekans hesaplamaları yapılarak her bir yapı doğrulanmıştır. Reaktan, ara ürün ve ürünlerin imajiner frekansa sahip olmamaları kararlı yapıda olduklarını göstermiştir. Ayrıca geçiş hallerinin varlığı titreşim frekans hesaplamaları ve IRC hesaplamaları ile teyit edilmiştir. Kuantum kimyasal hesaplamalar sonucunda optimize olmuş yapıların hem elektronik özellikleri hem geometrik özellikleri hem de enerji değerleri dikkate alınarak reaksiyon mekanizması incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** 1-naftaldehit, kaskad reaksiyonları, DFT, mekanizma

**ABSTRACT**

**MS THESIS**

**QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATION OF REACTION MECHANISM OF  
1-NAPHTHALDEHYDES VIA CASCADE REACTIONS**

**Gülcan KARATAŞ**

**The Graduate School of Natural and Applied Science of Siirt University  
The Degree of Master of Science  
In Chemistry**

**Supervisor: Asst. Prof Nazmiye SABANCI**

**2019, 58 Pages**

1-naphthaldehydes find a wide range of applications in the synthesis of different types of pharmaceuticals. In this study, it is aimed to investigate the reaction mechanism of the synthesis of 1-naphthaldehyde with tandem reactions from 1-phenylpent and iodmonochloride by using density functional theory (DFT). The reactants, intermediates, transition states and geometric optimizations of the reaction mechanism were carried out by Gaussian 09 program at 6-31G basis set level by B3LYP method in gas phase. For molecular geometries, each structure was verified by frequency calculations. The fact that the reactants, intermediates and products do not have an imaginative frequency has shown that they are stable. In addition, the presence of transition states was confirmed by vibration frequency calculations and IRC calculations. As a result of quantum chemical calculations, the reaction mechanism of the optimized structures was examined by considering both electronic properties, geometric properties and energy values.

**Keywords:** 1-naphthaldehyde, cascade reactions, DFT, mechanism

## 1. GİRİŞ

Aldehitlerin reaktiflikleri, sayısız fonksiyonel organik moleküllerin hazırlanmasında sentetik ara ürünler olarak onları vazgeçilmez kılmıştır. Bu nedenle şüphesiz ki organik bileşiklerin en önemli sınıflarından biridir (Reddy ve ark., 2013; Szostak ve ark., 2014; Rotstein ve ark., 2014; Li ve ark., 2016). Bunlar arasında, 1-naftaldehitler farklı türdeki farmasotiklerin sentezinde geniş uygulama alanı bulmuştur (Supsana ve ark., 2000; Chang ve Shin, 2008; Reddy ve ark., 2011; Sundar ve ark., 2014). 1-naftaldehitlerin önemi sebebiyle bu bileşikleri hazırlamak için çok sayıda metot geliştirilmiştir (Li ve ark., 2016).

Kaskad reaksiyonları, son yıllarda yoğun araştırmaların odağı haline gelmiş olup organik kimyanın özel bir kolunu oluşturur. Bu konuda, yöntemin çeşitli yönlerini ortaya çıkaran çalışmalar mevcuttur. Kaskad reaksiyonların yadsınamaz yararları, atom ekonomisi, zaman ekonomisi, emek, kaynak yönetimi ve atık üretim ekonomilerini içerir. Bu nedenle, kaskad reaksiyonları “yeşil kimya” başlığı altında düşünülebilir (Nicolaou ve ark., 2006).

Hesaplamalı kimya, reaksiyonları ve bileşikleri deneysel olarak inceleme yerine kimyasal olayları bilgisayarla çalışma olanağı sağlayan kimyanın önemli bir koludur. Burada kullanılan yöntemler yalnızca kararlı moleküller değil aynı zamanda kararsız kısa ömürlü ara ürünler ve aynı zamanda geçiş hallerini modellemekte de kullanılan bir mekanizmadır. Bu yöntemle elde edilmesi mümkün olmayan moleküllere ve reaksiyonlara ait bilgiler elde edilir. Bu çalışmada 1-naftaldehitlerin, 1-fenilpent ile iyotmonoklorürden kaskad reaksiyonları ile sentezine (Li ve ark., 2016) ait reaksiyon mekanizması kuantum kimyasal yöntemlerden biri olan yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile incelenmiştir. Li ve arkadaşları tarafından önerilen reaksiyon mekanizması teorik olarak ele alınmıştır. Reaksiyon mekanizmasındaki başlangıç maddeleri, geçiş halleri ve ürünler için çeşitli enerji hesaplamalar yapılarak bu hesaplamalar sonucunda önerilen mekanizmanın geçerliliği incelenmiştir.

Yapılan hesaplamalar Gaussian 09 (Frisch ve ark., 2006), programıyla YFT(yoğunluk fonksiyonel teoremi) yöntemi B3LYP/6-31G metodunda yapılmıştır. Hesaplamalar da kullanılan çözücü ve sıcaklık etkisi önemlidir. Gibbs- Free enerji hesaplamaları, enerji değerlerine ilave edilerek hesaplamalar yapılmaktadır.

## 1.1. Kaskad, Domino yada Tandem Reaksiyonları ?

Sentetik organik kimya son elli yılda büyüleyici bir şekilde gelişmiştir. İlk günlerde sadece basit moleküller hazırlanabilirken, kimyacılar artık palitoksin (Tietze ve Steck, 2002) gibi oldukça karmaşık molekülleri sentezleyebilmektedirler. Çok sayıda stereojenik merkez içeren karmaşık maddelerin hazırlanması için stereoselektif sentetik yöntemlere ihtiyaç duyulmuştur. 2003 yılında Nobel Ödülü'nü alan Sharpless, Noyori ve Knowles'ın katalitik enantioselektif oksidasyon ve indirgeme prosedürleri konusundaki çalışmaları 2003 yılında Nobel Ödülü'nü alan Sharpless, Noyori ve Knowles'ın katalitik enantioselektif oksidasyon ve indirgeme prosedürleri konusundaki çalışmaları bu tür bir dönüşümün önemi ortaya koymuştur. Günümüzde, enzimatik işlemin seçiciliğine substrat özgülüğü avantajı ile yaklaşan çok sayıda kemo-, regio-, diastereo- ve enantioselektif yöntem mevcuttur.

Şimdiye kadar, organik bileşiklerin sentezi için “normal” prosedür, hedef moleküllerde her bir bağın kademeli bir şekilde oluşumunu kapsamaktadır. Bunun aksine modern sentez yönetimi tek basamakta çok sayıda bağın oluşumuna izin veren yöntemleri araştırmayı amaçlar. İdeal bir prosedür de, tüm dönüşüm, herhangi bir reaktif veya katalizör eklenmeden ve reaksiyon koşullarını değiştirmeden gerçekleştirilmelidir. Bu tür bir dönüşümü “domino reaksiyonu” veya “domino prosesi” olarak tanımlanmaktadır. Böyle bir işlem, iki veya daha fazla bağın aynı reaksiyon koşulları altında oluştuğu dönüşümdür. Ardışık dönüşümler bir önceki basamakta elde edilen işlevsel gruplar üzerinden gerçekleşir. Basit maddelerden kompleks moleküllerin hem ekolojik hem de ekonomik olarak etkili bir şekilde sentezlenmesine izin verir (Tietze ve Rackelman, 2004). Bir domino reaksiyonunun kalitesi, bağ oluşturma adımlarının sayısı ve ayrıca karmaşıklığın artması ve genel bir uygulama için uygunluğu ile ilişkilendirilebilir. Bu nedenle, bir domino işleminin içerdiği adımlar ne kadar büyükse, basit substratları büyük bileşiklere dönüştürme olasılığı da o kadar fazladır. Domino konseptinin bir diğer büyük avantajı, çevreye ve doğal kaynaklarımıza faydasıdır, çünkü normal prosedürlere göre üretilen atığı azaltmaya ve bir ürünün hazırlanması için gereken kimyasal miktarını en aza indirmeye izin verir. Bu aynı zamanda onları ekonomik açıdan da uygun kılar; Dahası, çok kısa sürede üretimin olmasına neden olurlar ve ürünün maliyetini daha da azaltırlar (Tietze, 2014).

Literatürde, “tandem” kelimesi de bu tür bir işlemleri tanımlamak için sıklıkla kullanılmasına rağmen, tandem terimi daha az uygundur. Dolayısıyla “tandem” terimi,

domino reaksiyon tipinin zamana bağı olan yönleriyle uyuşmamaktadır; dahası, bir dizide üç veya daha fazla bağ oluşması durumunda, “tandem” teriminin kullanılması uygun değildir. Bununla birlikte, domino reaksiyonlarının zamana bağı olan yönü üçüncü bir terim olan kaskad reaksiyonları ile daha uyumludur.

Kaskad reaksiyonları, son yıllarda bir çok araştırmaların odağı haline gelmiş olup organik kimyanın özel bir kolunu oluşturur. Bu konuda yöntemin çeşitli yönlerini ortaya çıkaran çalışmalar mevcuttur. Kaskad reaksiyonların yadsınamaz yararları, atom ekonomisi, zaman ekonomisi, emek, kaynak yönetimi ve atık üretim ekonomilerini içerir. Bu nedenle, kaskad reaksiyonları “yeşil kimya” başlığı altına düşünülebilir (Nicolaou ve ark., 2006). Kaskad reaksiyonları önemli biyolojik etkinlik merkezleri olan polisiklik iskeletlerin oluşturulmaları için kullanışlı metotlardır.

## **1.2. Hesaplamalı Kimya**

Moleküllerin yapılarının kavranması için modeller üzerinde çalışılması faydalı olmaktadır. Son zamanlarda modellerin yerini bilgisayarda kimyasal çizim programları almaya başlamıştır. Bununla da yetinilmeyip fiziğin temel kanunlarının bir kısmını veya tümünü esas alarak, kimyasal yapıları ve reaksiyonları taklit eden hesaplamalı kimya (computational chemistry) adı verilen bir alan gelişmiştir. Hesaplamalı kimya, reaksiyonları ve bileşikleri deneysel olarak inceleme yerine kimyasal olayları bilgisayarla çalışma olanağı sağlar. Bazı yöntemler sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa ömürlü, kararsız ara ürünleri ve hatta geçiş hallerini modellemekte kullanılır. Bu yolla gözlem yoluyla elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve reaksiyonlara ait bilgi elde etmiş oluruz.

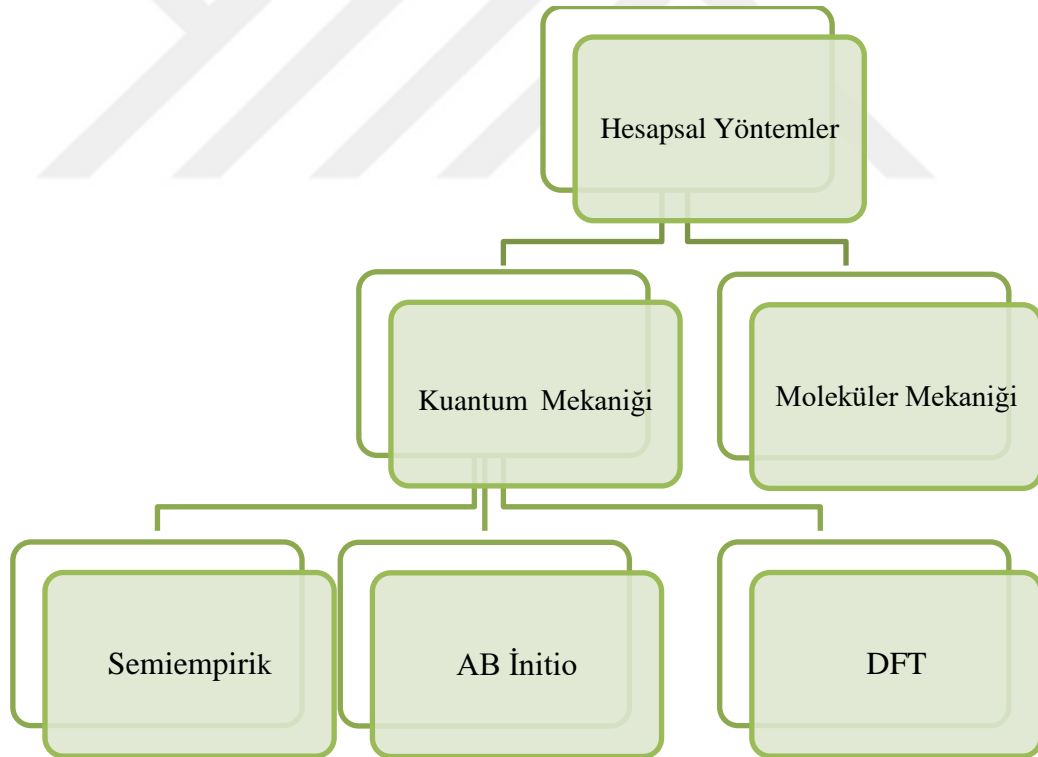
Hesaplamalı olarak sıkça araştırılan sorular: Moleküler geometri, moleküllerin şekilleri, bağ uzunlukları, açılar ve dihedraller yapıları. Moleküllerin ve geçiş durumlarının enerjileri: bu bize hangi izomerin dengede kullanıldığını ve (geçiş durumundan ve reaktan enerjilerinden) bir reaksiyonun ne kadar hızlı olması gerektiğini söyler. Kimyasal reaktivite: örneğin, elektronların nerede yoğunlaştığını (nükleofilik bölgeler) ve nereye gitmek istediklerini (elektrofilik alanlar) bilmek, çeşitli reaktiflerin bir moleküle nerede saldıracağını tahmin etmemizi sağlar.

Hesaplamalı kimya ile gerçekleştirilebilen hesaplamalar şunlardır:

- Geometrik optimizasyonda başlangıç yapılarının en düşük enerjili konformasyonlarının bulunması.
- Belirli bir moleküller yapının enerjisinin hesaplanmasında.
- Molekülün titreşim frekanslarının hesaplanmasında.
- Moleküllerin fiziksel özelliklerin tek tek yada bilinen bir ortamda diğer moleküllerle etkileşimini sonucunda özelliklerinin hesaplanması..
- IR, UV ve NMR spektrumlarının frekans hesaplarını kullanılarak diğer özelliklerinin hesaplanması ve UV NMR spektrumlarının bulunmasında kullanılır.
- Enzimin substratla etkileşmesi molekülün enzim üzerinde etkili olan kısmına uygun olup olmadığının belirlenmesi (Karabulut, 2015).

### 1.3. Hesapsal Yöntemler

Moleküler modelleme metotları iki gruba ayrılır bunlardan birincisi elektronik yapı ikincisi moleküler mekanik metotlarıdır.



Şekil 1.1 . Hesapsal Yöntemlerin Sınıflandırılması

Elektronik yapı metotlarında semiempirik (yarı deneysel), Ab İnitio ve moleküler orbital yöntemleri bulunur. Her iki metot da aynı temel hesaplamaları yapar. Bu iki yapının da olumsuz sonuçları bulunur. Moleküler mekanik hesaplamalarla kullanılan programlar kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri basit

mekanik kurallarla tanımlanır. Bu programlar oldukça seri bir şekilde ve temel haldeki sistemleri kolaylıkla hesaplayabilirler. Moleküler mekanik yöntemlerin en önemli dezavantajı, moleküler sistemin elektronik yapısı hakkında verememesidir ve bu yapıların elektronik yapıya bağlı olan özellikleri hakkında da bilgi verememektedir. Elektronik yapı metotlarında kuantum mekaniksel yasalar kullanılır. Moleküllerin enerjisi kuantum mekaniğine göre Schrödinger denklemi ile bulunur. Schrödinger denkleminde göre çok küçük sistemler hesaplanamaz. Bu sebepten dolayı simülasyonla çözümlenir (Şen, 2011).

Ab initio moleküler orbital yöntemi, kuantum mekaniksel sistemlere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanır. Yapılan hesaplamalar oldukça uzun sürer. Bu da Ab initio yönteminin olumsuz yönlerindenidir.

Ab initio yöntemlerde, moleküler mekanik ve semiempirik metotların tersine, hesaplanan molekül için  $c$  (ışık hızı),  $h$  (Planck sabiti), elektronların ağırlığı gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel ifadeler kullanılmamaktadır.

Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel Ab initio yöntemlerle hesaplanması, P. Pulay'ın (1969), yılındaki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada gradyent veya kuvvet metodu kullanılması önerilmiştir. Pulay (1969), çalışmasında atomlara etki eden kuvvetlerin, Ab initio yöntemiyle analitik çalışmalarda göstermiş ve Hartree-Fock yöntemiyle bulunmuştur. 2 ve 2 den daha yüksek mertebede olan analitik türevlerinin elde si için kuantum mekaniksel metotlar kullanılmaya başlanmıştır. Enerji hesaplamalarında birinci türevinin hesaplama yöntemi sonucunda geometrik optimizasyon kullanılır. 2. türevinde kuvvet sabiti, titreşim frekanslarını bulmaya verir. IR hesaplamalarında dipol momentlerinin türevlerinden bulunur.

### **1.3.1. Kuantum mekaniksel yöntemler**

Kuantum mekaniği (QM) elektronların ve dolayısıyla kimyanın davranışının doğru matematiksel tanımıdır. Teoride, QM, tek bir atomun veya molekülün herhangi bir özelliğini tam olarak tahmin edebilir. Uygulamada, QM denklemleri yalnızca bir elektron sistemi için tam olarak çözülmüştür. Çoklu elektron sistemleri için çözüme yaklaşmak için sayısız yöntem koleksiyonu geliştirilmiştir. Bu yaklaşımlar çok faydalı olabilir, ancak bu, her yaklaşımın ne zaman geçerli olduğunu ve sonuçların ne kadar doğru olacağını bilmek için araştırmacı tarafından bir miktar karmaşıklık gerektirir.



### 1.3.1.1. Semiempirik (yarı deneysel) yöntemler

Yarı deneysel kuantum mekaniksel hesaplamaları Schrödinger denkleminde dayanmaktadır. Bu bölüm dalga işlevini ve moleküler enerjileri SCF yarı deneysel yöntemlerle ilgilenir. Bu hesaplamalar Ab initio hesaplarından çok daha hızlıdır, çünkü esas olarak ele alınması gereken entegrallerin sayısı, bazılarının göz ardı edilmesi ve başkalarına deneysel niceliklerin veya yüksek seviye Ab initio veya YFT hesaplarından elde edilen değerlerin yardımı ile yaklaştırılarak büyük ölçüde azalmasına neden olmuştur. Artan karmaşıklığın azaltmak için, bazı SCF yarı-mekanik prosedürler geliştirilmiştir: PPP (Pariser-Parr-Pople), CNDO (diferansiyel örtüşme tamamen ihmal), INDO (diferansiyel örtüşme ihmal) ve NDDO (diatomik diferansiyel örtüşme ihmal). Günümüzde en popüler SCF yarı-mekanik metodları AM1 ve PM3'tür. AM1 (RM1) ve PM3 (PM6) 'nın son zamanlardaki uzantıları önemli iyileştirmeler gösteriyor gibi görünmekte ve yakında standart yarı deneysel yöntemler haline gelebilecek gibi görünmektedir (Dewar, 1992).

Aşağıda Tablo 1.1' de bazı yarı deneysel yöntemleri verilmiştir (Young, 2001b).

**Tablo 1. 1. Bazı semiempirik moleküller orbital teorileri ve tanımları**

Kısaltma	Tanım
CNDO	Diferansiyel örtüşmenin tamamen ihmal
INDO	Diferansiyel örtüşmenin yarı yarıya ihmal
MINDO	Değiştirilmiş diferansiyel örtüşmenin yarı yarıya ihmal
NDDO	Diatomik diferansiyel örtüşme ihmal
MNDO	Düzenlenmiş diatomik örtüşme ihmal
ZINDO	Zerner diferansiyel örtüşmenin yarı yarıya ihmal
AM1	Austin Model 1
PM3	Parametrik Model 3

Yarı deneysel yöntemler moleküler mekanikten daha yavaştır ancak Ab initio hesaplarından çok daha hızlıdır. Semiempirik hesaplamalar, moleküler mekanik hesaplamalarından yaklaşık 100 kat, Ab initio hesaplamaları ise semiempirik hesaplamalardan kabaca 100-1000 kat daha fazla zaman alır. Semiempirik yöntemle bir steroide ait geometrik optimizasyon bir bilgisayarda birkaç saniye sürebilir (Lewars, 2011a). Yarı deneysel metodların dezavantajları da bulunmaktadır.

Yarı deneysel yöntemlerin dezavantajları sonuçların değişken olabilmesi ve daha az özelliğin sağlıklı bir şekilde tahmin edilebilmesidir. Eğer hesaplanan molekülün yapısı metodu parametrize etmek için kullanılan moleküllere benzer ise sonuçlar çok iyi olabilir. Eğer molekül parametrizasyondaki moleküllerden oldukça farklıysa sonuç kötüdür (Young, 2001b).

Pople ve ark. (1971)'de orbital yaklaşımına dayanan SCF LCAO ilk semiempirik moleküler orbital yöntemini geliştirdi. Bu metotlar 1975 yılında Dewar tarafından bir çok organik bileşiğin yapısını ve özelliklerini bulmak için kullanıldı. Bu yöntemi geliştirerek tam olarak 10 elementin bağ uzunluklarını, oluşum ısılarını ve iyonlaşma enerjileri bulmuştur. Fakat bulunan sonuçlarda bazı yetersizlikler bulunmaktadır. Diatomik yapılarda bu yöntem yetersiz kalmış ve bu yöntemi geliştirmek oldukça zordur. Dewar, diatomik diferansiyel örtüşme ihmali yaklaşımını geliştirerek düzenlenmiş diatomik örtüşme ihmali yaklaşımını türetmiştir. Düzenlenmiş diatomik örtüşme ihmali yöntemiyle hesaplanan 10 elementteki yetersizlikler oranı azaltmıştır. İlerleyen zaman içinde bu metotlar geliştirilerek 10 elementten 16 elemente çıkarılarak özellikleri hakkında bize AM1 adı verilen yöntemde de Dewar (1992), tarafından geliştirilmiştir. Austin modeli düzenlenmiş diatomik örtüşme ihmali modelinin gelişmiş halidir. Austin modeli moleküldeki büyük itmeleri ortadan kaldırmak için düzenlenmiş diatomik örtüşme ihmali yönteminde değişiklikler yapmıştır. MNDO-PM olarak adlandırılan bu yöntem ise düzenlenmiş diatomik örtüşme ihmalinin üçüncü parametresidir. En son geliştirilen yöntem PM3 olarak gösterilmektedir. Bu metot çok sayıda parametreyi aynı anda optimize edebilmektedir. Son yıllarda birçok çeşit molekül orbital teoremi gibi paket programlar geliştirilmiştir. MOPAC, AMPAC, MNDO88 .... gibi (Özdemir, 2007).

### **1.3.1.2.Yoğunluk fonksiyonel teorisi ( YFT)**

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin (YFT) molekülün enerjisinin bir dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğundan belirlenebileceğidir. Bu teori Hoenburg ve Kohn tarafından ortaya çıkmıştır (Young, 2001b).

Yoğunluk fonksiyonel hesaplamaları (YFT hesaplamaları, yoğunluk fonksiyon teorisi), Schrödinger denkleminin dayanan Ab initio ve semiempirik hesaplamalar gibidir. Ancak, diğer iki yöntemden farklı olarak, YFT geleneksel bir dalga fonksiyonunu hesaplamaz, fakat elektron dağılımını türetir (Lewars, 2011c).

Yoğunluk fonksiyonel hesaplamaları genellikle Ab initio'dan daha hızlıdır, ancak yarı deneysel yöntemlere göre daha yavaştır. YFT nispeten diğer yöntemlere nazaran daha yenidir. YFT hesaplamalı kimyası 1980'lere dayanırken, Ab initio ve semiempirik yaklaşımlarla hesaplamalı kimya 1960'larda yapılmıştır (Lewars, 2011c).

Çok büyük biyolojik moleküller temel olarak moleküler mekanikle çalışılmaktadır, çünkü diğer yöntemler (Schrödinger denkleminin dayanan kuantum mekanik yöntemler: yarı-mekanik, Ab initio ve YFT) çok uzun sürecektir. Olağandışı yapıya sahip yeni moleküller, en iyi şekilde Ab initio veya muhtemelen YFT hesaplamaları ile araştırılır, çünkü MM veya yarı yapısal yöntemlerde doğal olan parametre belirleme, bunları parametre belirleme işleminde kullanılan moleküllerden çok farklıdır (Lewars, 2011c).

Hohenberg ve Kohn tarafından iki teorem bulunmaktadır:

1. Durağan bir kuantum sisteminin gözlenebilirliği, taban durum yoğunluğunun fonksiyonel olarak ifade edilip yazılabilesidir.
2. Taban durum yoğunluğu prensipte sadece yoğunluk içeren varyasyonel teorem kullanılarak doğru bir şekilde hesaplanabilir.

Birinci teorem için N elektronlu bir sistemin  $V(r)$  dış potansiyeli bağımsız olarak  $\rho(r)$  elektron yoğunluğu ifade eder. Taban durumu ve hamiltoniyen dalga fonksiyonu yalnızca elektron yoğunluğuyla ilişkilidir. Bu sistemin enerjisi, elektron yoğunluğunun fonksiyonel olarak ifadesi;

$$E[\rho] = \int \rho(r)V(r)dr + T[\rho] + [\rho]_{ee} V \quad (1.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $T[\rho]$  kinetik enerji,  $[\rho]_{ee} V$  ise elektron-elektron etkileşme enerjisi olarak ifade edilir.

İkinci teorem ise varyasyon prensibine benzetilmektedir. Herhangi bir sistemin  $\rho(r)$  elektron yoğunluğuna benzerlik gösteren  $E[\rho]$  enerjisi, sistemin taban durumuna benzerlik gösteren enerji değerinin bir üst sınırıdır.

$$E[\rho'] \geq E[\rho] \quad (1.2)$$

$E[\rho]$  sistemin taban durumuna karşılık gelen gerçek enerjiyi ifade eder.

YFT yönteminin ana fikri, elektronik enerjinin hesaplanacak olan değerleri ve yoğunlukları arası bağlantıları hesaplamaktır. YFT yöntemi Ab initio yöntemine göre avantajı daha yüksektir. Bir diğer avantajda işlem süresinin daha kısa ve yüksek

doğruluk ta sonuç vermektedir. Gaussian 03 programını B3LYP /6-31G(d) metodunda yürütülmüştür.

### **1.3.1.3. Ab-initio yöntemi**

Ab initio terimi, Latince'dir. Bu yöntem, deneysel veri içermeyen doğrudan teorik ilkelerden türetilen hesaplamalara verilir. Bu yaklaşım bir kuantum mekanik hesaplamasıdır. Yapılan yaklaşımlar, genellikle bir fonksiyon için daha basit bir fonksiyonel form kullanmak veya farklı bir denklem için yaklaşık bir çözüm bulmak gibi matematiksel yaklaşımlardır (Young, 2001a).

Ab initio hesaplamaları Schrödinger denkleminde dayanmaktadır. Bu, modern fiziğin temel denklemlerinden biridir ve diğerlerinin yanı sıra, bir moleküldeki elektronların nasıl davrandığını açıklar. Ab initio yöntemi Schrödinger denklemini bir molekül için çözer ve bize bir enerji ve dalga fonksiyonu verir. Dalga fonksiyonu, elektron dağılımını hesaplamak için kullanılacak matematiksel bir fonksiyondur. Elektron dağılımından molekülün ne kadar polar olduğu ve hangi kısımlarının nükleofiller veya elektrofiller tarafından saldırıya uğraması muhtemel olduğunu verir (Lewars, 2011a).

Ab initio yönteminin ana kullanım alanları moleküler geometrileri, enerjileri, titreşim frekanslarını, spektrumları, iyonlaşma potansiyellerini ve elektron eğilimleri ve elektron dağılımına bağlı dipol momentleri gibi özellikler ve spektroskopi yeni molekülleri tanımlamak ve anlamakta önemli bir rol oynar. Hesaplanan olayların görselleştirilmesi sonuçların yorumlanmasında çok önemli bir yöntemdir. Bu hesaplamalar teorik ve pratik uygulamaları da bulmaktadır (Lewars,2011a).

### **1.3.2. Moleküler mekanik yöntemler**

Moleküler mekanik, (MM) bağlar ile bir araya getirilmiş atomlar topluluğu olan bir molekül modeline dayanmaktadır (Lewars, 2011b). MM yöntemi klasik fizik kanunlarını kullanarak moleküllerin yapılarını ve özelliklerini inceler (Karabulut, 2015). Atomların bağ uzunluklarını ve aralardaki açıları ve atomları germek ve bükmek için ne kadar enerji gerektiğini biliniyorsa, belirli bir molekülün belirli bir bağ ve atom koleksiyonunun enerjisini hesaplanır; En düşük enerji hesaplanana kadar geometriyi değiştirmek, bir geometri optimizasyonu yapmamızı, yani molekül için bir geometri hesaplamamızı olanak sağlar. MM hızlıdır: Steroid (örneğin, kolesterol,  $C_{27}H_{46}O$ ) gibi oldukça büyük bir molekül, iyi bir bilgisayarda saniyeler içinde optimize edilebilir

(Lewars, 2011b). MM yöntemi  $10^4$  kadar olan oldukça büyük organik bileşiklerde hesaplanabilirler. MM, kuantum mekaniksel bir yöntem değildir. Bu yöntem herhangi bir dalga fonksiyonunda kullanılamaz. Bu yöntemde moleküler sistemdeki elektronlarla ilgilenmez.

MM yöntemlerin temeli, farklı bileşiklerdeki yapıları aynı olan (fonksiyonel gruplar) bileşiklerin oluşumunda gözlenmesidir. Moleküler elektronik enerji atomları arasında karşılıklı olarak itme, çekme, gerilme, bükülme ve burulma gibi etkileşimlere karşılık gelen potansiyel enerjilerin toplamıdır (Karabulut, 2015). Moleküler sistemin modellemek için klasik mekanik metodların kullanıldığı bu yöntemde, sistemin enerjisi moleküller arası ve molekül içi etkileşimleri içeren kuvvet alanları bulunmak suretiyle hesaplanır (Young, 2001b).

Potansiyel enerji:  $U$  ile gösterilir

$$U = \sum_{i < j} \sum_{4} \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i < j} \sum \frac{q_i q_j}{4\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{bağlar} \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2$$

$$\sum_{açılar} \frac{1}{2} k_a (\theta - \theta_0)^2 \sum_{torsiyonlar} k_\phi [1 \cos(n\phi - \delta)] \quad (1.3)$$

Bir molekülün potansiyel enerjisi, bağ germe, açı bükme, dihedral açılar ve bağlanmamış etkileşimleri içeren terimlerin toplamı olarak yazılabilir. Bu terimlerin verilmesi, açık matematiksel formlar, bir güç alanı tasarlamayı ve güç alanındaki sabitlerin gerçek sayılarını vermeyi, alanı parametreleştirmeyi oluşturur. Bir MM kuvvet alanının tasarlanması ve parametrelenmesine bir örnek verilmiştir. Biyomoleküller üzerindeki hesaplamalar MM'nin çok önemli bir uygulamasıdır ve ilaç endüstrisi MM yardımıyla yeni ilaçlar tasarlamaktadır. Şimdi organik sentez, kimyagerlerin hangi ürünlerin tercih edilebileceğini tahmin etmelerini ve hedef moleküle daha gerçekçi yollar belirlemelerini mümkün kılan önemli ölçüde MM kullanıyor. Moleküler dinamiklerde, MM, moleküller üzerinde etkili kuvvetleri üretmek ve böylece hareketlerini hesaplamak için kullanılır (Lewars, 2011b).

---

Moleküler Mekanik Örneklerin uygulamalarını, kullananların hedefleri açısından ele alınırsa:

---

1. Daha uzun hesaplamalar için makul girdi geometrileri elde etmek
2. Küçük ve orta ölçekli moleküller için iyi geometriler (ve belki de enerjiler) elde etmek.
3. Çok büyük moleküllerin, genellikle polimerik biyomoleküllerin (proteinler ve nükleik asitler) geometrilerini ve enerjilerini hesaplamak.
4. Moleküler dinamik veya Monte Carlo hesaplamaları için moleküllerin hareket ettiği potansiyel enerji fonksiyonunu oluşturmak
5. Organik sentezdeki reaksiyonların uygulanabilirliğine veya muhtemel sonuçlarına bir rehber olarak (Lewars, 2011b).

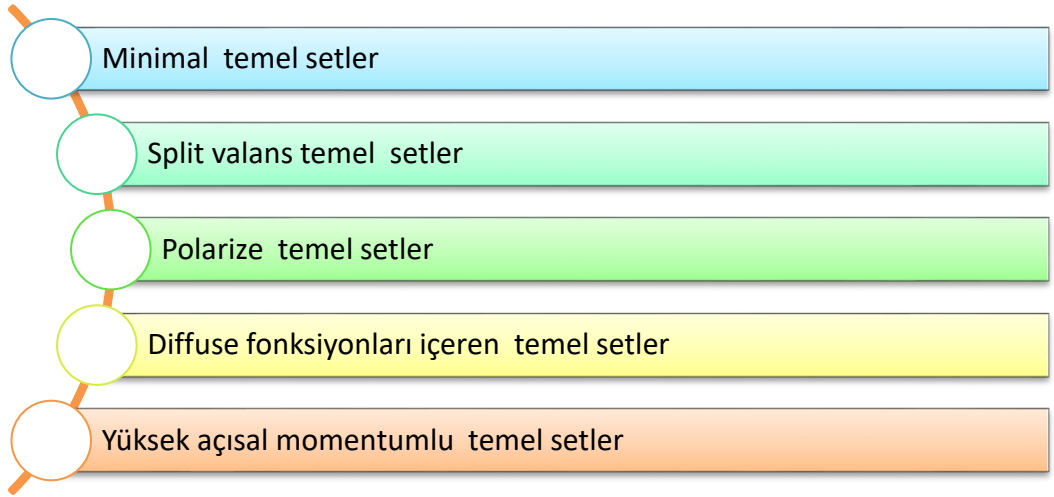
#### 1.4. Temel Setler

Temel setler, teorik hesaplamalarda bir sistemin orbitallerin matematiksel olarak belirlenmesi ile ifade edilir. Moleküler bir yapıda, moleküller orbitallerin oluşması için, molekülleri oluşturan atomların temel fonksiyonla belirterek temel setleri oluştururlar. Başka bir deyişle; molekülü oluşturan atomları atomik orbitaller temel fonksiyonlarda ifade edilir. Temel fonksiyonlar, Slater tipi orbitaller (STO) veya Gaussian tipi orbitaller (GTO) olarak ifade edilir. Bu temel setlerden doğrusal bileşiminde temel setler oluşur. Slater tipi orbitaller moleküler orbital hesaplamalarında matematiksel olarak kullanılmak için uygun olmadıkları için daha fazla Gaussian tipi orbital fonksiyonları tercih edilmektedir. Temel fonksiyon, Gaussian tipi atomik fonksiyonların doğrusal keşişimin den oluşur ve bu tip fonksiyonlar Gaussianlar olarak ifade edilirler. Elektronik yapıya sahip hesaplamalarda ifade edilen Gaussian paket programında bulunan temel fonksiyon çeşitleri ve sayısına göre birçok temel set bulunur. Temel setler, temel fonksiyonların ve türüne göre çeşitleri bunlardır; STO-3G, 3-21G, 6-31G\*, 6\*311+G(d,p)...gibi çeşitli sembollerle gösterilir. Bir temel sette fonksiyon sayısını çeşitliliği ne kadar fazla ise yapılan hesaplamalar doğruluğa o derece yakın ve güzel sonuçlar verir. Bir sonraki sayfa temel set çeşitleri verilip bu setlerin tanımları hakkında Tablo 1.2 'de kısaca bilgi verilmiştir (Şen, 2011).

**Tablo 1. 2. Gaussian 09 programında kullanılan temel setlerin bazıları**

Temel Set	TANIMI
STO-3G	Büyük moleküllerin nicel sonuçlarını elde etmek için kullanılan minimal temel bir settir.
6-31G(d)	Büyük moleküllerde d- fonksiyonlarının eklendiği polarize temel bir settir.
6-31G(d,p)	Büyük moleküllerde d- fonksiyonlarının eklenmesi dışında H atomlarının da p- fonksiyonuna eklendiği polarize temel bir settir.
6-31+G(d)	6-31G(d) temel bir settir. Diffuse fonksiyonların ilave edildiği anlamına gelir.
6-31++G(d)	Büyük moleküllerin diffuse fonksiyonlarının ilave edilmesi dışında H atomlarının da diffuse eklenmesi anlamına gelir.
6-311+G(d,p)	H atomlarının diffuse fonksiyonlarını ekler, 6-31+G(d) temel setine s ve p tipi valans fonksiyonlarının katıldığını belirtir.
6-311+G (2d,p)	Ağır atomlardan 2 tane d fonksiyonunun ve hidrojen atomlarına 1-tane p- fonksiyonunun ilave edildiğini belirten diffuse fonksiyonlardır.
6-311+G (2df,2p)	Diffuse fonksiyonlarla birlikte ağır atomlara 2 tane d fonksiyonu ve 1 tane fonksiyonun eklendiğini, hidrojen atomlarına ise 2 tane p- fonksiyonunun ilave edildiğini belirtir (Dirlik, 2013; Pople ve ark., 1971).

Bu temel setler çeşitleri ne kadar fazla ise yapılan hesaplamalar doğru sonuçları bulmaya o kadar yakın sonuçlar verir. Bu setlerle beraber fonksiyon sayısı artıkcı daha gelişmiş bilgisayarların kullanılması gerekir. Temel set çeşitleri aşağıda Şekil 1.2 'de verilmiştir (Şen, 2011).



Şekil 1.2. Temel Setlerin Sınıflandırılması

#### 1.4.1. Minimal temel setler

Minimal temel setler, moleküler olarak sistemdeki her atom için gerekli olan temel fonksiyonların minimum sayısını içerir. Örneğin; CH<sub>4</sub> (metan) molekülü bir tane C ve dört tane hidrojen atomundan oluşur (Şen, 2011).

H: 1s

C: 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>

Hidrojen atomu bir tane fonksiyondan oluşur. Karbon atomunda ise beş tane temel fonksiyondan oluşur. Molekülün sonucunda altı tane temel set fonksiyonundan oluşmaktadır. Minimum temel sette STO-3G temel setindeki 3G ifadesi temel fonksiyon başına 3 tane ilkel Gaussian fonksiyonunda kullanılan STO terimi olarak ifade edilir. CH<sub>4</sub> molekülü STO-3G temel seti, her set için kullanılan hesaplamalarda, dört tane H atomu için 1 temel fonksiyon, C atomu içinde beş temel fonksiyon kullanılarak toplam da 9 tane fonksiyon bulunur. STO-3G temel seti, her temel set içinde 3 tane ilkel Gaussian fonksiyondan oluşur ve 27 tane ilkel Gaussian fonksiyonu oluşur. Minimal temel sette iki tane noksanlığı vardır. Birinci eksikliği molekülün dağılımının küresel simetri olmayan yönlerini açıklayamamaktadır. Molekülü oluşturan atomlara ait temel setler fonksiyonları yalnız başına küresel (s-tipi) veya (p-tipi) küresel olarak ifade edilir.

Periyodik tabloda ikinci periyotta bulunan bir element için 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> ve 2p<sub>z</sub> temel fonksiyonuna eşit olarak kabul edilir. Ama bu ifade yaklaşımı doğru değildir. Örnek olarak asetilen molekülü C-H  $\sigma$  bağları, H atomlarının s orbitalleri ile C atomları p<sub>z</sub> orbitallerinde oluşur. Karbon atomları arasında  $\pi$  bağları C atomlarının p<sub>x</sub> ve p<sub>y</sub> orbitallerinden oluşur.  $\pi$  Bağları  $\sigma$  bağlarından daha fazla elektron bulunur. Asetilen



molekülünde  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  orbitallerine eşit değerde değiller. İkinci noksanlığı ise molekülde bağlar arasında elektron dağılımı yetersiz kalmaktadır. Bunun sebebi temel fonksiyonların atom merkezli olmasından kaynaklanmaktadır. Bu eksiklikler her atoma ait bir orbital için temel fonksiyon sayısını arttırmaktadır (Şen, 2011).

#### **1.4.2. Split valans temel setler**

Minimal temel setlerin ilk noksanlığı, valans orbitallerinin sayısı kadar temel fonksiyonu hesaba ilave etmek suretiyle bu eksiklik ortadan kaldırılabilir. Yani minimal temel sette temel fonksiyon sayısı iki kat artırılır ve bu tür temel setler split valans double zeta temel setler 3-21G, 6-31G olarak da gösterilebilir. Split valans double zeta temel setlerin oluşumunda, atomun iç kabuk orbitalleri bir temel fonksiyonu valans orbitalleri 2 temel fonksiyonla tanımlanır. 6-31G temel seti her kabuk için (s-tipi) temel fonksiyonu 6 tane ilkel Gaussian fonksiyonu doğrusal olarak birleşir, geri kalan 3 ilkel gaussian fonksiyonu da doğrusal olarak birleşir. Valans orbital için 3 temel fonksiyon tanımlayarak (6-31G gibi) mevcut bir temel set kullanılır ve bu temel sete üçlü zeta (triple zeta) olarak tanımlanır (Şen, 2011).

#### **1.4.3. Polarize temel setler**

Minimal temel setlerin ikinci noksanlığı atomun temel hali için gerekli olan fonksiyonların dışındaki orbitalleri hesaplayarak noksanlık giderilebilir. Split valans temel setler, orbitallerin yapılarının değişmesine izin verirken, şeklini değiştirmemektedir. Polarize temel setler, molekül ağırlığı büyük olan atomlara (C, N, O, ...) d-fonksiyonlarını, geçiş metallerine f-fonksiyonlarını ve hidrojen atomlarına ise p-fonksiyonlarını ilave ederek sınırlamayı ortadan kaldırır. Örnek olarak 6-31D (d) temel seti polarize bir settir. Ağır atomlar d-fonksiyonlarının ilave edilir. Bu temel set 6-31G\* sembolü ile gösterilir. Başka polarize temel setler 6-31G (d,p) (6-31G\*\*'dir. Bu temel sette ağır atomların d fonksiyonları, hidrojen atomları p fonksiyonlarına ilave edilebilir. Temel setler artıkça çoklu polarize temel setler 6-31G(2d), 6-31(2p), 6-31G(2d,2p)... gibi temel setlerde bulunmaktadır. 6-31G (2d,2p) temel setinde ağır atom başına bir yerine iki tane d-fonksiyonu, her bir H atomu başına iki p-fonksiyonu eklenmelidir (Şen, 2011).

#### 1.4.4. Diffuse fonksiyonları içeren temel setler

Diffuse fonksiyonlar s ve p ortalleri büyük boyutlu fonksiyonlardır. Diffuse fonksiyonlu setler, elektronlar çekirdekten uzaklaştıkça negatif yük içeren sistemler, uyarılmış sistemler, yani radikaller, düşük polarizasyon sahip sitemlerdir. Temel setlere diffuse fonksiyonların dahil edilmesi + işaretiyle gösterilir. Örneğin 6-31G (d,p) 6-31+G\*\* temel seti 6-31G (d,p) hidrojen atomlarına diffuse eklenir. Fonksiyonlarda kullanılan ‘++’ çift işaret (6-31+G(d,p) hidrojen atomlarının diffuse gösterir. Hidrojen atomunun diffusesi hesaplama sonuçlarını değiştirmez (Karakuş, 2006; Şen, 2011).

#### 1.4.5. Yüksek açısız momentumlu temel setler

Elektromanyetik dalgalar, enerjinin yanı sıra doğrusal ve açısız momentumları da taşır. Bir ışık atımı bir malzeme ortamı tarafından yansıtıldığında, içinden geçirildiğinde veya absorbe edildiğinde, enerji ve momentum (hem doğrusal hem de açısız) genellikle değiş tokuş edilirken, her bir varlığın toplam miktarı değişmeden kalır.

Işık ve madde arasındaki bu tür değişimlerin kapsamı, diğer yöntemlerin yanı sıra, Doppler kayma fenomeni yardımıyla çıkarılabilir. Bu yazının ana odağı açısız momentumun monokromatik bir ışık darbesinden ayna, emici bir dielektrik veya çift kırılğan bir plaka gibi dönen nesnelere aktarılmasıdır (Mansuripur, 2012).

#### 1.5. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu

HF teorisi değişimi yapılan korelasyon enerjisi doğru sonuçlar vermemesine rağmen kinetik enerji için doğru sonuçlar vermektedir. YFT için yapılan yorum HF için yapılan yorumun tersidir. Korelasyon için doğru sonuçlar elde edebilmektedir fakat kinetik enerji için bu yorum yapılamamaktadır. Bu sebepten dolayı sistemin tam enerji hesabı için, YFT veya HF metotları yerine, elektronik enerji ifadeleri kullanılarak karma modeller elde edile bilir. YFT ve HF metotları sayesinde moleküller için hesaplanan bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri ve toplam enerjileri gibi özelliklerin daha verimli sonuçlar alınmaktadır.

Yapılan çalışmalarda sıklıkla kullanılan enerji fonksiyonelleri; Kinetik enerji fonksiyonları; H28, TF27... değişim korelasyonu; F30, D30, B88.... Korelasyon enerji fonksiyonları; LYP, VWN... gibi enerji fonksiyonları teorik çalışmalarda sıklıkla kullanılır. Becke (1993), yapmış olduğu çalışmada değişim ve korelasyon enerjisi için aşığıdaki ifadeyi oluşturmuştur (Axel, 1993; Sakarya 2015).

$$E_{\text{karma}}^{\text{XC}} = c_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^{\text{X}} + c_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^{\text{XC}} \quad (1.4)$$

Yukarıdaki ifadede kullanılan c'ler sabit değerlerdir. Becke (1993), oluşturduğu bu metotlarda B3LYP ve BLYP modellerini kullanmıştır. Bu metotlarda arasında doğru sonuçları veren: LYP korelasyon enerjisi 3 parametrelili modeli olan B3LYP'dir. B3LYP metodunun değişim ve korelasyon enerjisi (Sakarya, 2015; Stephens ve ark., 1994; Stephens ve ark., 1996).

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = E_{\text{LDA}}^{\text{X}} + C_0 (E_{\text{HF}}^{\text{X}} - E_{\text{LDA}}^{\text{X}}) + C_1 \Delta E_{\text{B88}}^{\text{X}} + E_{\text{VWN3}}^{\text{C}} + C_2 (E_{\text{LYP}}^{\text{C}} + E_{\text{VWN3}}^{\text{C}}) \quad (1.5)$$

Şeklinde ifade edilir. Burada kullanılan  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  deneysel verilerden elde edilen sonuçlardır (Axel, 1993). Burada B3LYP metodunun bir molekül için elektron enerji toplamı aşağıdaki gibi ifade edilmiştir (Sakarya, 2015).

$$E_{\text{B3LYP}} = E^{\text{T}} + E^{\text{V}} + E^{\text{J}} + E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} \quad (1.6)$$

## 1.6. Çok Elektronlu Atomlar

Katıların yapılarının kuantum mekaniği hızlı bir şekilde gelişim göstermektedir. Bu gelişime karşın denklemlerin sayısal sonuçları bulunmasında birçok engelle karşılaşılmaktadır. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonu, sistem üzerindeki birçok bilgiyi gösterebilmektedir. Örneğin; hidrojen atomu için Schrödinger denklemi yardımıyla hidrojenin dalga fonksiyonu bulunabilir. Ayrıca tüm enerji durumları da belirlenebilmektedir. Kuantum mekaniği hidrojen atomu için çözülebilen atomik sistemlerdir. Hartree; çok elektronlu atomların kendi dalga fonksiyonunu oluşturmakla beraber iyonlar için toplam dalga fonksiyonunu, elektron koordinatlarına göre simetrik olmayan yapılar olduğunu söylemiştir. Pauli'nin dışlama ilkesi ile ortaya atılan asimetric olmaları dikkate alan Hartree yöntemini genelleştirilmesi ve 1930'larda Fock ve Slater tarafından ortaya atılmıştır. Hartree-Fock yaklaşımında, parçacık yaklaşımında ve bağımsız parçacık yaklaşımında Pauli'nin dışlama ilkesine uygun olarak, N elektronlu dalga fonksiyonu, başka bir ifadeyle bireysel elektron spin yörüngelerin asimetric bir çarpımı olduğu söylenmektedir. Daha sonra elektron spin yörüngelerinin bulunması için önemli adımlar atılmıştır. Hartree fock yöntemi uygulama alanları atomlarla sınırlı bırakılmamıştır. Bu yöntem moleküler ve katılardaki elektron ve başka sistemlerde de kullanılmıştır.

### 1.6.1. Hartree yaklaşımı

1928’de Hartree atomların dalga fonksiyonlarını bularak ilk başarılı adımı atmıştır. Hartree yaklaşımı elektronu çok olan dalga fonksiyonunu tek elektronu olan dalga fonksiyonuyla çarpımı olarak belirlemiştir. Hartree –Fock yönteminde temel amaç, atomların elektronik enerjilerini elde etmeye dayanır. Schrödinger denkleminde göre elektron-elektron etkileşimlerinin toplamı sonuç olarak ilave edilmez. Bunun yerine elektronlar üzerine elektronların ortalama etkisi denkleme ilave edilir. Adyabatik yaklaşımında, ortamdaki elektron ve çekirdek ağırlıkları farklıdır. Dolayısıyla yapılan işleme cevap verme süreleri birbirinden çok farklı olduğundan, ortamdaki atomların dalga fonksiyonları elektronlara bağlıdır. Elektronlara göre çekirdekler hareket etmemektedirler. Bu sebeple sistemin dalga fonksiyonu  $N$  elektronu dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade edilir. Atomlar içindeki elektronlardan bağımsız olarak hareket ederler. Yani hareketler birbirinden bağımsızdırlar ve etkileşimler çiftler halinde olmamaktadırlar. Her bir elektron diğer elektronlardan kaynaklı ortalama bir alana sahiptir. Bu yaklaşım doğru bir bilgi değildir fakat mükemmel bir fikirdir. Elektronların yükleri bir birlerinden farklı oldukları için elektronlar bir birlerinden uzaklaşmaktadırlar.

### 1.6.2. Hartree-Fock yaklaşımı

En yaygın ab-initio hesaplaması, merkezi alan yaklaşımı olarak bilinen Hartree-Fock (HF) yöntemidir. Bu yöntem Coulomb yasasından faydalanarak elektron elektron itmesinin, itme terimini bütünleştirerek bulunmuştur. Bu itmenin ortalama etkisini verir ancak itmenin etkileşimini hesaplayamaz. Bu yöntem değişken bir hesaplamadır, yani hesaplanan yaklaşık enerjiye eşit veya ondan büyük olduğu anlamına gelir. Enerji Hartree cinsinden (1 Hartree: 27.2116 eV) olarak hesaplanmıştır. Merkezi alan yaklaşımı nedeniyle, HF hesaplamalarında elde edilen enerjiler her zaman olması gereken enerji değerinden daha büyüktür ve temel set iyileştirilirken Hartree Fock sınır değere eğilim gösterir (Young, 2001a).

Bu yöntemin avantajlarından biri, birçok elektron Schrödinger denklemini daha basit bir elektron denklemine bölmektedir. Her bir elektron denklemi, bir yörünge denilen tek bir elektron dalga fonksiyonu ve bir yörünge enerjisi denilen bir enerji verecek şekilde çözülmüştür. Yörünge, bir elektronun davranışını diğer tüm elektronların net alanındaki tanımlamaktadır.

HF hesaplamalarındaki ikinci yaklaşım, dalga fonksiyonunun tam olarak birkaç elektron sistemi için bilinen bazı matematiksel fonksiyonlarla tanımlanması gerektiği gerçeğinden kaynaklanmaktadır. En sık kullanılan işlevler, GTO olarak kısaltılmış olan Gauss tipi orbitallerin doğrusal kombinasyonlarıdır.

Dalga fonksiyonu, atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonlarından veya daha doğru ifade edildiğinde temel fonksiyonların lineer kombinasyonlarından oluşur. Bu yaklaşım nedeniyle, çoğu HF hesaplamaları Hartree Fock limitinden daha büyük hesaplanmış bir enerji verir. Kullanılan temel fonksiyonların tam seti genellikle STO-3G veya 6-311 ++ G \*\* gibi kısaltmalar ile belirlenir (Young, 2001a).

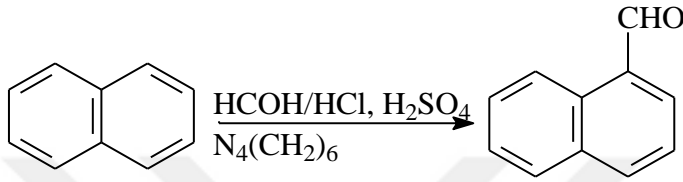
Bu orbitaller daha sonra bir determinantta birleştirilir. Bu kuantum mekaniğinin iki gereksinimi karşılamak için yapılır. Bunlardan birincisi, elektronların ayırt edilemez olması gerektiğidir. Her bir elektronun her bir yörüngede görüldüğü doğrusal bir yörünge kombinasyonuna sahip olarak, yalnızca bir elektronun belli yörüngeye konulduğunu ancak hangi elektronun verildiğini söylemek mümkündür. İkinci gereklilik için dalga fonksiyonunun, iki parçacığın birbiriyle değiştirilmesine göre anti simetrik olmasıdır. Bu nedenle, eğer birinci ve ikinci elektron değiştirilirse, toplam dalga fonksiyonunun işareti değişir. Bu olay bir determinant tarafından gerçekleştirilir, çünkü iki elektronun değiştirilmesin, işaretini değiştiren determinantın iki sütununu birbiri yerine geçmesine eşdeğerdir.

Bu yaklaşım kısaca özetlenirse;

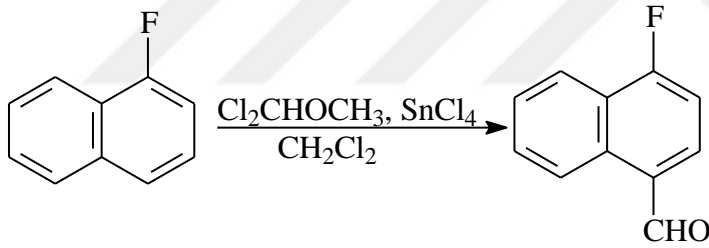
1. Sistemdeki elektronların tümü, ortalama orbitallerin takımıyla tanımlanır.
2. Elektron belirlenir ve potansiyel diğer elektronların durgun olarak alınmasıyla hesaplanır.
3. Schrödinger denkleminde göre orbitallerin potansiyel hesaplamaları yeni bir orbital ortaya çıkarır.
4. Döngünün sonunda başlangıç takımının yeni orbitalleri verir.
5. Orbitaller için değişim çok küçük olduğundan dolayı bu işlem sürekli tekrar edilir.
6. Potansiyel kaynağı olarak orbitaller sabitlenmiş elektronların hareketlerini kullanırlar.

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

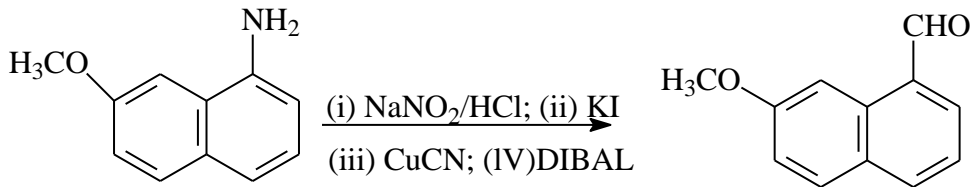
En sık kullanılan stratejilerden biri, formil grubunun mevcut naftalen iskelesine veya diğer fonksiyonel grupların aldehite dönüştürülmesi yoluyla regio seçici olarak sokulmasını içerir. Buna ait örneklerden birinde, 1-naftaldehit,  $\alpha$ -klorometilnaftalenin heksametilentetramin ile işlenmesiyle sentezlenmiştir ve gerekli  $\alpha$ -klorometilnaftalenin, naftalenin formaldehit ve hidroklorik asit ile reaksiyona sokulması, ardından derişik sülfürik asit ile muamele edilmesiyle elde edilmiştir (Coles ve Dodds, 1938).



Başka bir çalışmada, Boswell ve arkadaşları, 4-floro-1 naftaldehitin, dikloro metil metil eter ve kalay (IV) klorür ile 1-floronaftalenin formüle edilmesiyle iyi verimlerle elde edilebileceğini bildirmektedir (Boswell ve Licause, 1995).

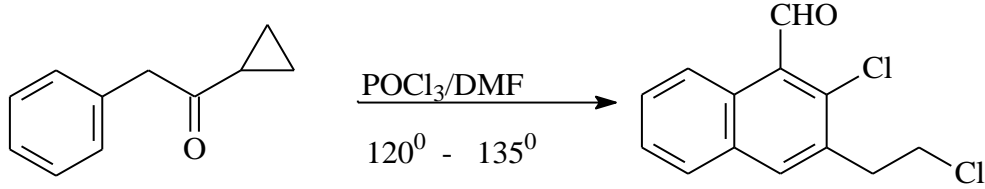


Üçüncü örnek, karşılık gelen aminden 7-metoksi-1-naftaldehitin hazırlanmasını içermektedir (Kandagatla ve ark., 2012).

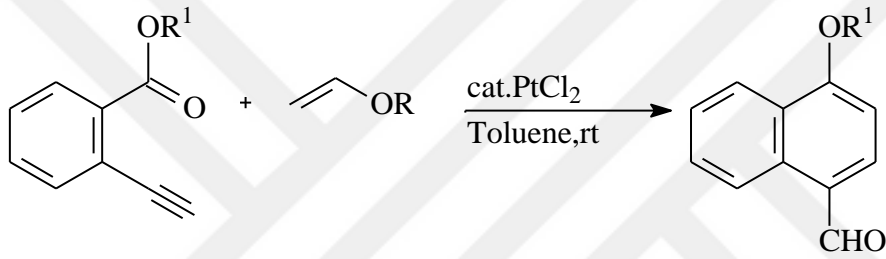


Böylece, 7-metoksinaftalin-1-aminin diazotizasyonu ve ardından potasyum iyodür ile muamele edilerek 1-naftil iyodür elde edilmiştir. Aşırı miktarda bakır (I) siyanür ile siyanürleme, ardından DIBAL (diazobütillamonyum hüdrür) ile indirgeme, 7-metoksi-1-naftaldehit elde edilmiştir. İkinci strateji olarak, fonksiyonelleştirilmiş benzenlerin anulasyon reaksiyonları ile 1-naftaldehitler hazırlanmış. Bu bağlamda, Shi,

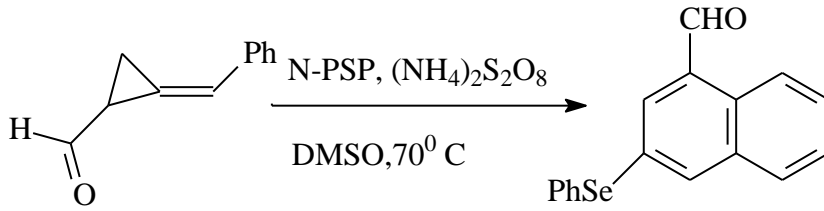
1-siklopropil-2-ariletillerin Vilsmeier-Haack reaksiyonu yoluyla 2- kloro-3- (2-kloroetil) -1-naftaldehidleri sentezlemek için uygun bir yöntem bildirmiştir (Tang ve Shi, 2008).



Daha yakın bir zamanda, Iwasawa, PtCl<sub>2</sub> varlığında o-etinilbenzoatları veya benzotiyotları vinil eterlerle reaksiyona sokarak 4-alkoksi veya 4-alkil sülfanil-1-naftaldehidlerin hazırlanması için kısa bir metot bildirmişlerdir (Kusama ve ark., 2004).



Ek olarak, 1-naftaldehitler, organo selenyum reaktiflerinin aracılık ettiği intramoleküler alkilasyonu ve (E)-2(arilmetilen) siklopropilaldehidin siklizasyonu yoluyla da hazırlanmıştır (Miao ve Huang, 2009).



Bu literatür protokolleri genel olarak verimli ve güvenilir olsa da, bazıları hala sıkıcı işlem prosedürleri, sert reaksiyon koşulları ve toksik veya pahalı reaktiflerden muzdariptir. Bu nedenle, hali hazırda mevcut başlangıç malzemelerinden ve hafif koşullar altında 1-naftaldehitler hazırlamak için yeni sentetik yöntemler geliştirmek cazip fakat yine de zorlu bir görev olmaya devam etmektedir. Genel olarak naftaldehitlerle ilgili teorik çalışmalar spektroskopik özelliklerinin araştırılması yönündedir.

### **3. MATERYAL VE METOD**

#### **3.1.Kullanılan Bilgisayar Programları**

Bu çalışmada ele alınan yapılar, Gauss-View 05 programı ile çizilmiş, geometrik optimizasyonları Gaussian 09 ile yapılmıştır. Moleküllerin iki boyutlu yapılarının çizimi için Chem Windows programı kullanılmıştır. CYLview, Molden, Gaussian 09 ile yapılan hesaplama sonuçlarının moleküler ve elektronik özellikleri görselleştirmek amacıyla yardımcı bir program olarak kullanılmışlardır.

#### **3.2. Kullanılan Bilgisayar Donanımları**

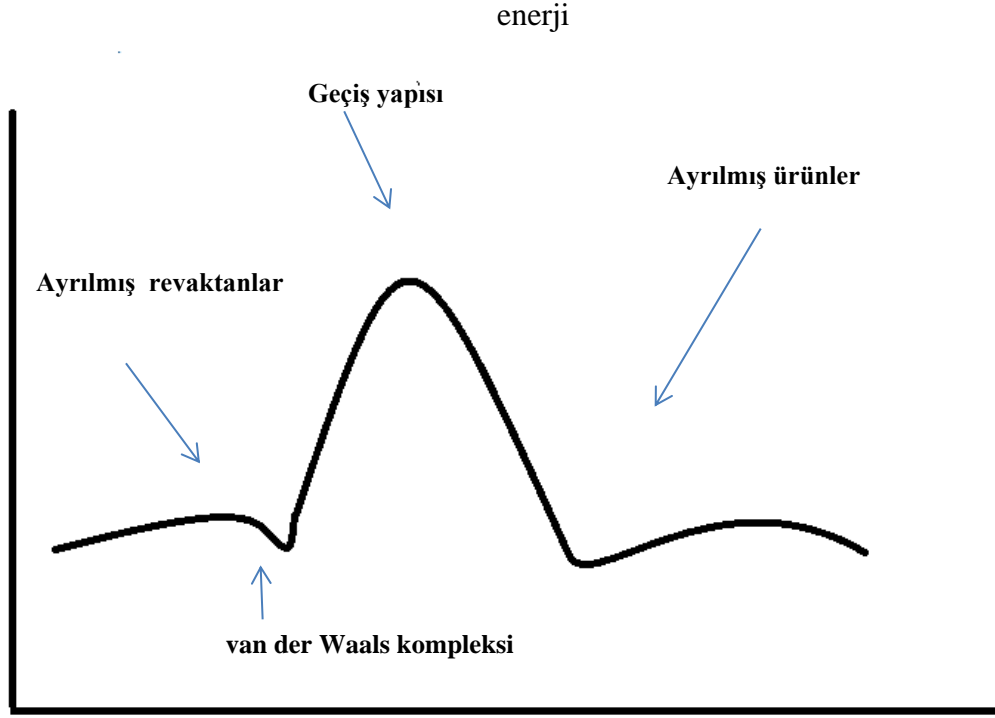
İşlemci: Inter(R) Core (TM) İ5 CPU M 480 @ 2.67 GHz 64 bit işletim sistemi  
yükü bellek 4.00 GB

#### **3.3. Geçiş Hali**

Molekülün geçiş hali basit, tek boyutlu bir reaksiyon koordinat diyagramında potansiyel enerji eğrisinin tepesine karşılık gelen moleküler türdür. Reaksiyona karşı enerji bariyerini ve dolayısıyla reaksiyon hızını belirlemek için bu türün enerjisine ihtiyaç vardır. Genel bir kural, 21 kcal / mol veya daha az bir enerjiye sahip olan reaksiyonların oda sıcaklığında kolayca tepkime verebilmektedir. Molekülün geometrisi reaksiyon mekanizmasını tanımlamak için önemlidir (Young, 2001c). Moleküllerin geçiş yapılarını tahmin etmek (bilgisayar yardımı olmadan) çeşitli nedenlerden dolayı zordur. Geçiş yapılarını yıllarca hesaplamalı olarak belirlemek mümkün olmuştur. Deneysel olarak, yalnızca yakın zamanda femtosaniye darbeli lazer spektroskopisi kullanarak reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi mümkün olmuştur. Bu tekniklerin hesaplamalı olarak erişilebilen tüm bileşiklere uygulanmasından önce biraz zaman almaktadır. Ayrıca, bu deneysel teknikler geçiş yapısı için gerçek bir geometriden ziyade titreşimsel bilgi sağlar.

Bir geçiş yapısını doğrulamanın birincil yolu, titreşim frekanslarını hesaplamaktır. Bir eyer noktası bir negatif frekansa sahip olmalıdır. Bu negatif frekansla ilişkili titreşim hareketi, bir yönde reaktantlara ve diğer yönde ürünlere doğru hareket eder.





**Şekil 3.1.** Basit bir reaksiyon koordinatına işaret eder

Geçiş yapısı, reaktantları ve ürünleri birbirinden ayıran moleküler bir düzenlemedir. Tek serbestlik dereceli bir sistemde bu nokta potansiyel enerji fonksiyonunun maksimumuna karşılık gelir. Bu maksimum enerji ve kararlı reaktan konfigürasyonu ile ilişkili minimum enerji arasındaki fark, reaksiyonun aktivasyon enerjisidir ve en önemli parametre olan reaksiyon hızını belirler.

Bir geçiş yapısının geometrisi, reaksiyon mekanizmasını tanımlamak için önemli bir bilgidir. Geçiş yapısı matematiksel olarak, bu çok boyutlu moleküler potansiyel yüzeyinde bir eyer noktası olarak tanımlanmaktadır. Böyle bir noktada, herhangi bir nükleer koordinata göre potansiyelin ilk türevi sıfırdır ve ikinci türev, bir koordinat dışındaki hepsi için pozitifdir. Böylece, böyle bir nokta, potansiyel enerji yüzeyindeki minimum hariç her yöne doğru görünür. Belirli bir yön boyunca (aslında geçiş durumundaki reaksiyon koordinatını tanımlayan) bu nokta potansiyelin maksimumudur. Ancak verilen bir reaksiyon için geçiş yapısı olmayan birçok eyer noktası vardır. Amacımız doğru geçiş yapısını bulmak ve ona ait özelliklerini hesaplamaktır (Young, 2001c).

Bir geçiş yapısının neye benzeyeceğini tahmin etmek bilgisayar yardımı olmadan zordur. Yapıyı tahmin etmek için, reaksiyon mekanizması hakkındaki varsayılan bilgilerimizden yola çıkarak elde ettiğimiz fiziksel sezgilerimizi kullanabiliriz. Bir zorluk kaynağı, geçiş yapısı etrafındaki potansiyel enerji yüzeyinin genellikle sabit

bir geometri etrafındaki yüzeyden çok daha düz olması gerçeğinden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla, geçiş yapısı geometrisinde, benzer görünen ve enerji açısından çok küçük farklılıklar bulunan iki reaksiyon arasındaki büyük farklılıklar olabilir. Bir geçiş durumuna veya daha üst düzey bir referans noktasına en iyi duruma getirilir.

Gaussianda hesaplama yapmak için bazı anahtar kelimeler kullanmamız gerektiği ve anahtar kelimeler aracılığı ile program ne tür bir iş yapacağı konusunda yönlendirileceği hakkında bilgi vermektedir.

**Senkron Transit Kılavuzlu Quasi-Newton (STQN) Yöntemleri Kullanarak Geçiş Durumu Optimizasyonları.** Gaussian geçiş yapılarını bulmak için STQN yöntemini içerir. H. B. Schlegel ve arkadaşları tarafından uygulanan bu yöntem, geçiş durumunun ikinci dereceli bölgesine yaklaşmak için ikinci dereceden senkronize bir geçiş yaklaşımı kullanır ve daha sonra optimizasyonu tamamlamak için yarı-Newton veya öz vektör takip eden bir algoritma kullanır. QST2, girdi olarak reaktifler ve ürünler için iki molekül spesifikasyonu gerektirirken, QST3, üç sıralı spesifikasyon gerektirir: reaktifler, ürünler ve geçiş durumu için bir başlangıç yapısını, içeren atomların sırası, tüm molekül spesifikasyonlarında aynı olmalıdır.

Bir geçiş durumunu hesaplamak için kullanılan bazı Gaussian anahtar kelimeleri şunlardır:

**Opt = TS:** Berny optimizasyon yöntemini kullanarak yerel bir minimum değil bir geçiş durumu için optimizasyon yapar..

**Ops = QST2:** STQN yöntemini kullanarak bir geçiş yapısı arayın. Bu seçenek, iki ardışık başlık ve molekül spesifikasyonu bölümü grubunda belirtilen girdi ve reaktif ürün yapılarını gerektirir. İki yapıda atomların aynı sırada belirtilmesi gerekir (Peng ve Schlegel, 1994). Opt = QST2: reaktifler ve ürünler arasında ortadaki geçiş yapısı için bir tahmin oluşturur. Daha sonra bu başlangıç yapısını otomatik olarak birinci dereceden bir referans noktasına optimize etmek için devam eder. TS, QST2 ile birlikte kullanılamaz.

**Opt = QST3:** STQN yöntemini kullanarak bir geçiş yapısı arayın. Bu seçenek, ardışık üç grup başlık ve molekül spesifikasyon bölümlerinde belirtilen girdi olarak reaktan, ürün ve başlangıç TS yapılarını gerektirir. Atomların üç yapı içerisinde aynı sırada belirtilmesi gerekmektedir.

**CalcFC:** Güç sabitlerinin ilk noktada geçerli yöntem kullanılarak hesaplandığını belirtir (yalnızca HF, MP2, CASSCF, DFT ve yarı deneysel yöntemler için kullanılabilir) (Peng ve Schlegel, 1994).

**IRC yöntemi;** anahtar sözcüğü takip edilmesi istenen reaksiyon yolunu ifade eder. Başlangıç geometrisi (molekül özellikleri bölümünde verilen) geçiş haline karşılık gelir ve bu noktada tek bir yöne veya iki yönde reaksiyon yolu takip edilebilir. Varsayılan olarak, ileri yön tanımlanmıştır. Varsayılan olarak, bir IRC hesaplaması yol boyunca 0,1 amu<sup>1/2</sup> bohr'luk adımlarla ileri yönde 6, ters yönde 6 basamak kullanır (Peng ve Schlegel, 1994).

### **3.4. Çözücü Etkisi**

Tüm geometri optimizasyonları, frekans hesaplamaları ve tek nokta enerji hesaplamaları gaz aşamasında yapıldı. Bununla birlikte, enzimatik reaksiyonlar organizmaların içindeki su ortamında meydana gelir. Bu çerçevede, hesaplanan enerji bariyerleri, atom yükleri ve diğer termodinamik özellikler, gerçek hayattaki sulu değerlerden farklı olabilir. Bu nedenle gelecekteki bir çalışma olarak, Sonuçlar ve Tartışma bölümünde açıklanan reaksiyon yolu analizlerinin tümü solvent varlığında tekrarlanabilir.

### **3.5. Hesaplamalar ile ilgili genel bilgiler**

#### **3.5.1. Yük**

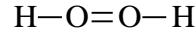
Molekül üzerindeki toplam yükü pozitif veya negatif tamsayıdır. Buna nazaran yüklenmiş bir anyon için (-1), kation için (+1) ve nötr bir molekül için ise (0)'ı gösterir.

#### **3.5.2. Geometrik optimizasyon**

Moleküllerin en kararlı duruma denk gelir. Başka bir ifadeyle en düşük enerjili molekülün geometrisidir. Geometrik optimizasyon atomik koordinatlarına göre molekülün birinci türevine yani gradyenine dayanmaktadır.

#### **3.5.3. Dihedral açılar**

İlk üç atom tarafından oluşturulan düzlemlerle, ikinci, üçüncü ve dördüncü atomların oluşturduğu düzlemlerin yaptığı açı olarak tanımlanır. Değeri ( -180, 180 ) derece veya (0, 360) derece arasında değişkenlik gösterir. Newman projeksiyonu kullanılarak molekülleri uzaydaki görünüşleri canlandırılarak bilinmektedir.



Hidrojen peroksit molekülü için Newman projeksiyonuyla, O-O bağ ekseninde aşağı doğru yöneldiği görülür. Pozitif dihedral açıları saat yönünde dönmeye denk gelir.

#### 3.5.4. Frekans hesabı

Moleküllerin yapı içerisindeki atomların hareketlerinin göz önünde bulundurulmasıyla moleküllerin titreşim frekansının hesaplanmasıdır. Frekans hesaplanması enerjinin atomik koordinatlara göre 2. türevine bağlıdır.

#### 3.5.5. Bağ uzunluğu

Moleküllerin birbirleriyle örtüşme integrali arttıkça, çekirdekler arasında elektronların bulunmama değeri artar, bağ uzunluğu artıkça atomlar arasındaki bağ kuvveti azalır.

Bağdaki s karakteri artıkça bağ uzunluğu azalır ve bağ örtüşmesi azalır.

$$sp > sp^2 > sp^3 > s-s \gg p-p$$

#### 3.5.6. Bent kuralı

Elektronegatif süstitüentler daha az s karakterine sahip orbitallerine yerleşirler ve elektropozitif süstitüentler daha çok s karakterine sahip orbitalleri seçerler.

$$\cos\theta = \frac{s}{s-1} = \frac{p-1}{p} \quad (2.1)$$

$\cos\theta$  = Bağ Açısı S: Hibritteki s karakteri P: Hibritteki p karakteri  $\theta = 115.5$

#### 3.5.7. Bağ enerjisi

Atomlar arasındaki bağlar kısaldıkça bağlar kuvvetlenir, bağ enerjisi artar.

#### 3.5.8. Kuvvet sabiti

İki atomlu moleküllerde titreşim frekansı aşağıda gösterildiği gibi hesaplanabilmektedir:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.2)$$

k: kuvvet sabiti  $\mu$ : indirgenmiş kütle

Bağ kuvveti sabiti artıkça, titreşim frekansı artar. İndirgenmiş kütle artıkça, titreşim frekansı da artar.

### **3.5.9. Bağ polarlığı**

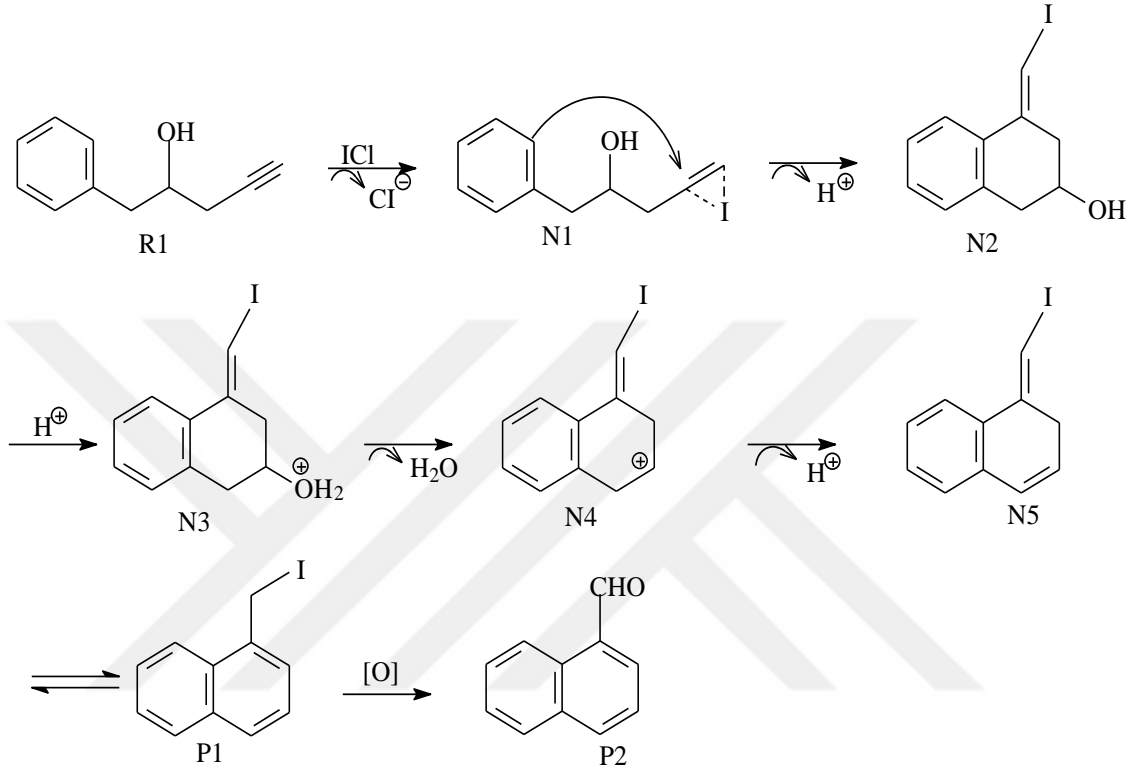
Bağların polarlığı, bağ elektronlarının eşit olarak paylaşılmamasından kaynaklanır. Birbirinden farklı olan atomlarda, bir miktar polariteye sahiptir. Atomlar arasındaki elektronegatiflik farkı artıkça ( $\chi\Delta$ ) polarite artar.

### **3.5.10. Dipol moment ( $\mu$ )**

Polariteyi tanımlamak için en yaygın şekilde kullanılan nicelik, bir molekülün dipol momentidir (Kikuchi, 1987). Dipol moment, polar bir kovalent bağın polaritesinin ölçümüdür. Birbirine bağlı iki atom arasındaki uzaklık ile bu atomlar üzerindeki yükün çarpımı şeklinde ifade edilir

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

1-naftaldehitlerin, 1-fenilpent-4in-2ol ile iyotmonoklorürden kaskad reaksiyonları ile sentezine ait mekanizma (Li ve ark., 2016) aşağıda Şekil 4.1.'de verilmiştir.

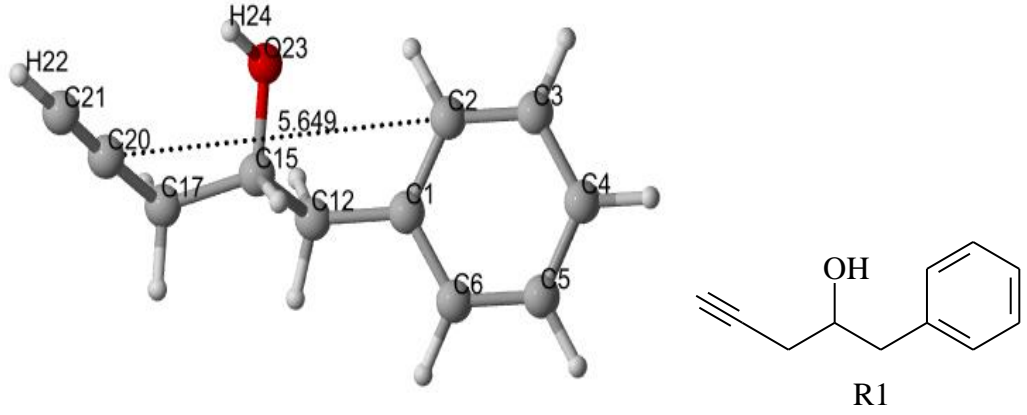


**Şekil 4. 1.** 1-naftaldehitlerin, 1-fenilpent ile iyotmonoklorürden Li ve arkadaşları tarafından önerilen mekanizma

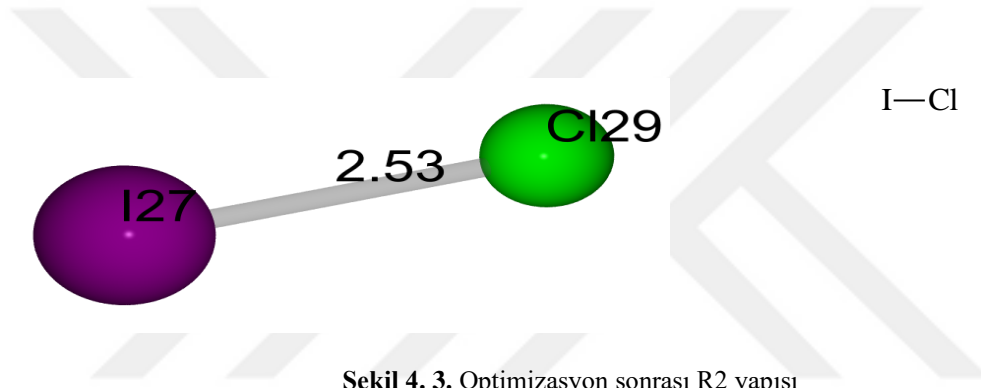
Reaksiyon iyotmonoklorürün (R2), 1-fenilpent-4in-2ol (R1) bileşiğindeki alkin grubuna saldırısı ile başlar ve N1 ara ürününü oluşturur. Daha sonra N2 ara ürününü oluşturmak üzere molekül içi bir Friedel-Crafts türü reaksiyon verir. Dehidrasyon, tautomerizasyon ve aromatikleşme ile N3, N4 ve N5 ara ürünleri oluşur. Reaksiyon koşulları altında oksidasyonu ise son ürünü (P) verir.

Yukarıdaki mekanizmada verilen reaktanlar (R1, R2), ara ürünler(IN1-IN5), geçiş halleri (TS) ve ürünlere ait yapılar DFT/B3LYP yöntemi ile 6-31G düzeyinde optimize edilmiştir. Ele alınan reaksiyonda çözücü olarak  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kullanılmıştır. Fakat hesaplamalar gaz fazında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın ileriki adımları olarak hesaplamaların çözücü ortamında gerçekleştirilmesi planlanmaktadır.

Reaksiyonda yer alan reaktanların (R1 ve R2) geometrik optimizasyon sonucu elde edilen üç boyutlu yapıları Şekil 4.2. ve 4.3.'te gösterilmiştir. Karbona bağlı hidrojenler kolaylık olması açısından gösterilmemiştir.



Şekil 4. 2. Optimizasyon sonrası R1 yapısı



Şekil 4. 3. Optimizasyon sonrası R2 yapısı

Bileşikler arasındaki etkileşimi açıklamak için Tablo 4.1.'de verilen atomlara ait yük değerlerini incelediğimizde R1 bileşiğinin uç alkin grubundaki C<sub>20</sub> ve C<sub>21</sub> atomlarının yükleri sırasıyla 0.161 ve -0.468 dir. R2 bileşiğindeki iyot ve klor atomlarının yükleri ise sırasıyla 0.234 ve -0.234 tür. Buradan görülmektedir ki C≡C grubunun polarlaşmasından dolayı R2'nin elektrofilik kısmı olan iyot atomu C≡C grubuna köprülü yapı oluşturarak katılır ve alkin grubunun uç karbonu olan C<sub>21</sub> atomu ile daha fazla etkileşir. Bu durum geçiş halinde oldukça belirgindir. R1 ve R2 etkileşmesi sonucunda oluşan geçiş haline (TS1) ait yapı Şekil 4.4.'de verilmiştir. Geçiş halindeki I<sub>27</sub> ile C<sub>21</sub> arasındaki mesafe 2.26Å ve I<sub>27</sub>-C<sub>20</sub> mesafesi ise 3.16Å'dur. İyot atomunun C<sub>20</sub> ve C<sub>21</sub> atomlara olan mesafesi iyot atomunun köprülü yapı oluşturarak alkin grubuna katıldığını ve daha negatif yüklü olan C<sub>21</sub> atomuna daha yakın olduğunu göstermektedir. Elektrofilik saldırı öncesinde pozitif yüklü olan C<sub>20</sub> atomunun geçiş halinde daha da pozitif hale gelirken negatif yüklü olan C<sub>21</sub> atomu ise daha negatif hale gelmiştir. TS1 yapısı göstermektedir ki iyot atomunun alkin grubuna katılması ile halka kapanması eş zamanlı gerçekleşmektedir. Halka kapanmasının gerçekleştiği C<sub>2</sub>

atomunun negatif yüklü (-0.136) ve C<sub>20</sub> atomunun da pozitif yüklü (0.161) olması bu durumu doğrular niteliktedir. C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> mesafesi geçiş halinde 5.648Å' den 1.830Å düşmektedir.





Tablo 4. 1. Optimize olmuş yapılara ait atom yükleri

Parametre	R1	R2	N1	Ts1	N2	Ts2	N3	Ts3	N4	Ts4	N5	Ts5	P1	P2
C1	0.09	-	0.16	0.16	0.07	0.10	0.05	-0.23	0.06	0.11	0.03	0.03	0.03	0.05
C2	-0.13	-	-0.31	-0.30	0.04	-0.37	0.07	0.17	0.07	0.04	0.04	0.10	0.10	0.04
C3	-0.13	-	-0.05	-0.05	-0.15	-0.09	-0.14	-0.10	-0.14	-0.15	-0.16	-0.12	-0.12	-0.15
C4	-0.12	-	-0.10	-0.11	-0.12	-0.20	-0.11	-0.10	-0.11	-0.12	-0.12	-0.13	-0.13	-0.12
C5	-0.12	-	-0.10	-0.10	-0.11	-0.15	-0.11	-0.10	-0.10	-0.11	-0.12	-0.11	-0.11	-0.12
C6	-0.16	-	-0.12	-0.12	-0.17	-0.21	-0.16	-0.10	-0.10	-0.16	-1.17	-0.16	-0.16	-0.15
C12	-0.31	-	-0.30	-0.30	-0.32	-0.36	-0.40	-0.23	-0.44	-0.44	-0.09	-0.10	-0.10	-0.14
C15	0.11	-	0.10	0.10	0.09	0.18	0.37	0.03	0.11	0.07	-0.11	-0.11	-0.11	-0.13
C17	-0.30	-	0.31	-0.31	-0.31	-0.41	-0.44	-0.32	-0.49	-0.41	-0.38	-0.33	-0.33	-0.15
C20	0.16	-	0.18	0.18	0.21	0.29	0.19	0.16	0.21	0.23	0.22	0.05	0.05	0.04
C21	-0.46	-	-0.57	-0.54	-0.62	-0.68	-0.60	-0.61	-0.61	-0.60	-0.60	-0.57	-0.57	0.14
H7	0.15	-	0.19	0.19	-	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-
H8	0.12	-	0.17	0.17	0.13	0.22	0.16	0.18	0.16	0.13	0.13	0.14	0.12	0.12
H9	0.12	-	0.16	0.16	0.12	0.22	0.16	0.19	0.17	0.13	0.12	0.13	0.12	0.12
H10	0.12	-	0.17	0.16	0.12	0.22	0.16	0.18	0.17	0.13	0.12	0.13	0.12	0.12
H11	0.11	-	0.16	0.16	0.12	0.22	0.15	0.18	0.16	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
H13	0.15	-	0.18	0.18	0.16	0.20	0.21	0.22	0.27	0.19	0.12	0.13	0.13	0.13
H14	0.13	-	0.16	0.16	0.13	0.20	0.18	0.21	0.24	0.25	0.12	0.13	0.13	0.12
H16	0.13	-	0.15	0.15	0.13	0.20	-	0.23	0.24	0.21	-	-	-	-
H18	0.17	-	0.18	0.19	0.16	0.21	0.18	0.20	0.26	0.20	0.16	0.18	0.14	0.15
H19	0.16	-	0.15	0.16	0.16	0.22	0.23	0.22	0.29	0.23	0.17	0.21	0.21	0.19
H22	0.23	-	0.16	0.17	0.17	0.18	0.20	0.20	0.21	0.18	0.17	0.17	0.21	0.19
H24	0.36	-	0.37	0.37	0.35	0.40	0.49	0.39	-	-	-	-	-	-
H25	-	-	-	-	-	0.18	0.49	0.39	-	-	-	-	-	-
O23	-0.61	-	-0.60	-0.60	-0.61	-0.75	-0.66	-0.73	-	-	-	-	-	-
O28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0.30
I27	-	0.23	0.34	-	0.25	0.29	0.35	0.36	0.23	0.19	0.11	0.11	-	-
Cl29	-	-0.23	-	-	-0.23	-	-	-	-0.52	-	-	-	-	-

**Tablo 4. 2. Optimize edilen yapılardaki bazı bağ uzunlukları/ atomlar arasındaki mesafe**

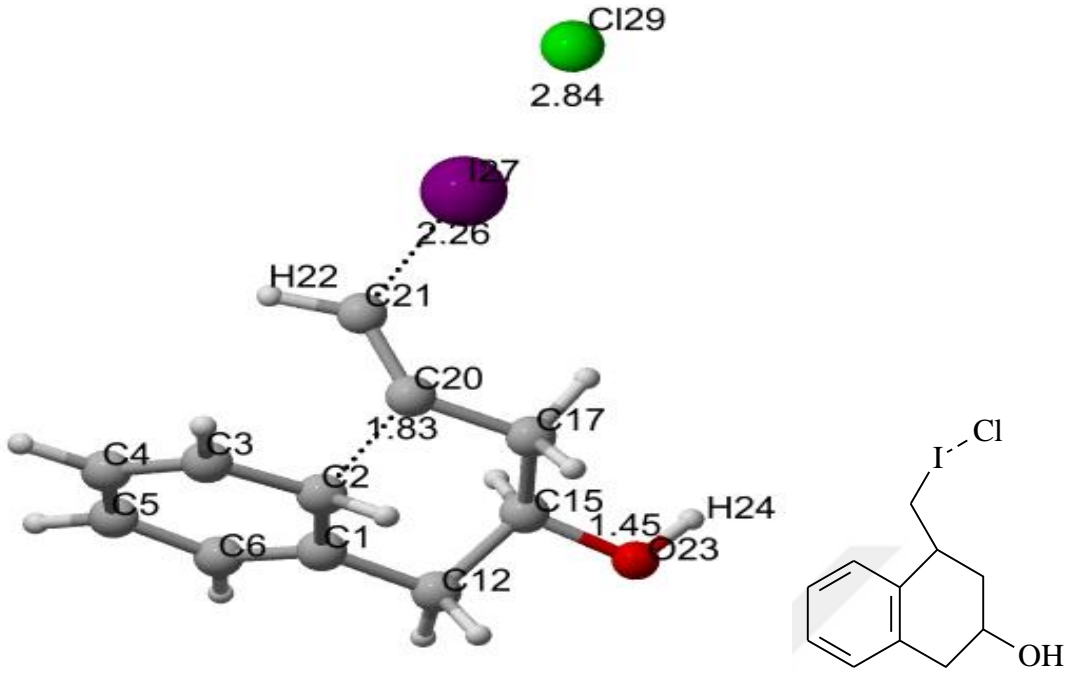
<b>Parametre</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>Ts1</b>	<b>N1</b>	<b>Ts2</b>	<b>N2</b>	<b>Ts3</b>	<b>N3</b>	<b>Ts4</b>	<b>N4</b>	<b>Ts5</b>	<b>N5</b>	<b>P1</b>	<b>P2</b>
<b>C1-C12</b>	1.51	-	1.50	1.49	1.50	1.51	1.58	1.52	1.49	1.52	1.44	1.46	1.42	1.42
<b>C2-C20</b>	5.64	-	1.83	-	-	1.49	1.47	1.48	1.48	1.48	1.43	1.49	1.44	1.43
<b>C12-C15</b>	1.53	-	1.54	1.54	1.52	1.53	1.43	1.48	1.42	1.45	1.30	1.34	1.37	1.37
<b>C15-C17</b>	1.55	-	1.54	1.54	1.53	1.52	1.50	1.48	1.48	1.44	1.45	1.50	1.41	1.41
<b>C17-C20</b>	1.46	-	1.49	1.50	1.48	1.51	1.52	1.53	1.51	1.50	1.45	1.52	1.38	1.38
<b>C20-C21</b>	1.21	-	1.31	1.33	1.30	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.43	1.34	1.51	1.51
<b>C21-H22</b>	1.06	-	1.08	1.08	1.06	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	1.09	1.08	1.09	1.08
<b>C15-O23</b>	1.45	-	1.44	1.44	1.43	1.45	-	-	-	-	-	-	-	1.08
<b>C21-I27</b>	-	-	-	-	2.13	2.14	2.11	2.13	2.13	2.12	-	2.14	2.21	-
<b>C21-O28</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.41
<b>C21-H19</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.09	-
<b>Cl29-I30</b>	-	2.52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

**Tablo 4. 3. Optimize edilmiş yapılardaki bazı açı değerleri**

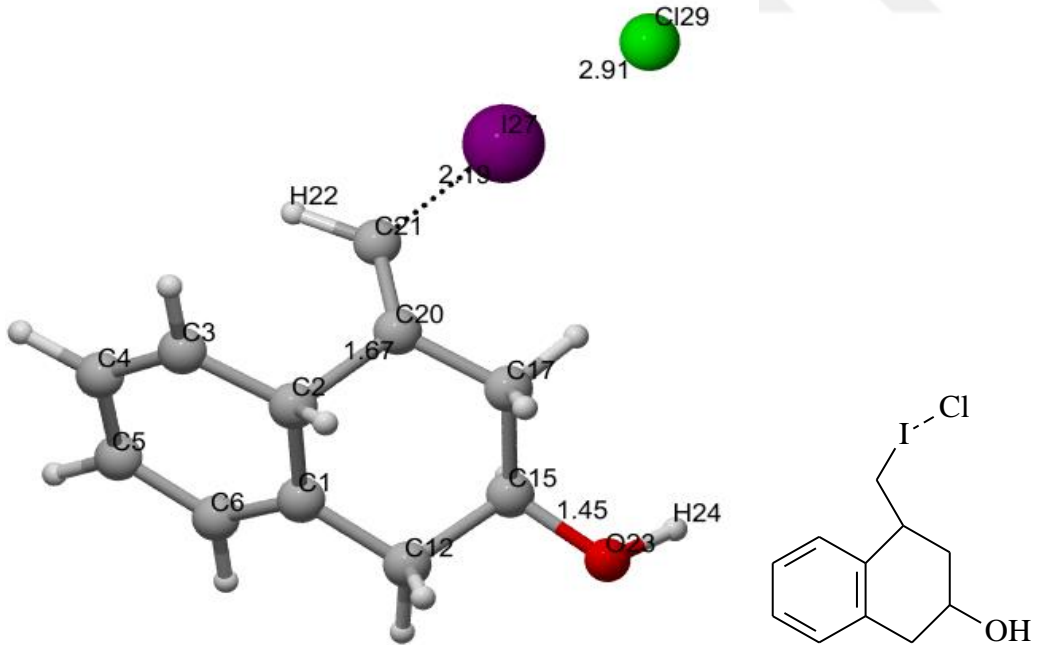
<b>Parametre</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>Ts1</b>	<b>N1</b>	<b>Ts2</b>	<b>N2</b>	<b>Ts3</b>	<b>N3</b>	<b>Ts4</b>	<b>N4</b>	<b>Ts5</b>	<b>N5</b>	<b>P1</b>	<b>P2</b>
<b>C1-C12- C15</b>	114.48	-	111.13	111.16	114.26	112.91	076.90	106.99	117.97	114.59	122.49	121.86	120.34	120.57
<b>C12 -C15- O23</b>	106.69	-	105.23	105.30	109.76	111.28	109.61	112.10	-	-	-	-	-	-
<b>O23-C15- C17</b>	109.91	-	111.77	112.20	109.78	106.22	090.56	110.30	-	-	-	-	-	-
<b>C12-C15-C17</b>	111.76	-	110.70	110.20	113.16	110.01	117.98	125.09	127.02	122.18	118.45	122.35	120.41	120.30
<b>C15-C17-C20</b>	112.07	-	111.55	110.97	112.60	110.53	108.12	110.88	115.13	117.65	117.76	114.29	121.65	121.07
<b>C17-C20-C21</b>	177.21	-	133.22	128.59	133.35	123.53	125.93	120.75	122.17	121.01	105.22	122.52	123.95	119.93
<b>I27-C20- C21</b>	-	-	122.61	125.13	124.78	126.85	125.47	126.21	126.37	126.19	119.89	126.03	117.79	-
<b>C20-C21- O28</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	115.79

**Tablo 4. 4. Optimize olmuş yapıların dipol momentleri**

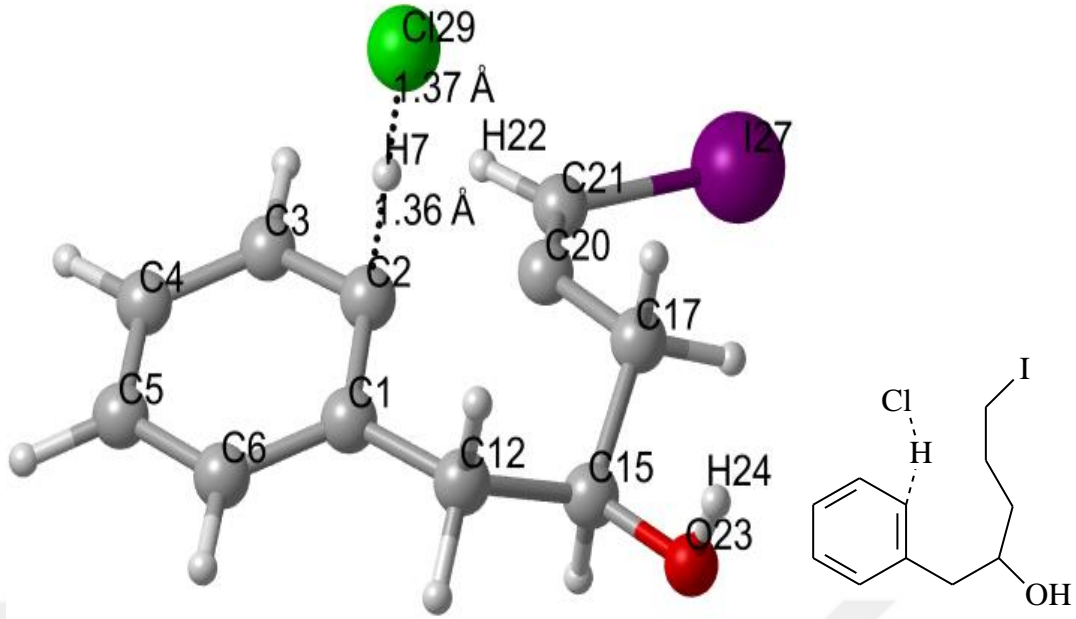
<b><u>Paramtre</u></b>	<b><u>R1</u></b>	<b><u>R2</u></b>	<b><u>Ts1</u></b>	<b><u>N1</u></b>	<b><u>Ts2</u></b>	<b><u>N2</u></b>	<b><u>Ts3</u></b>	<b><u>N3</u></b>	<b><u>Ts4</u></b>	<b><u>N4</u></b>	<b><u>Ts5</u></b>	<b><u>N5</u></b>	<b><u>P1</u></b>	<b><u>P2</u></b>
<b>Dipol Momet</b>	1.63	2.07	16.37	16.78	4.07	3.10	8.85	13.02	7.36	8.5	2.18	1.48	1.88	2.18



Şekil 4. 4. TS1 geçiş yapısının optimize olmuş yapısı

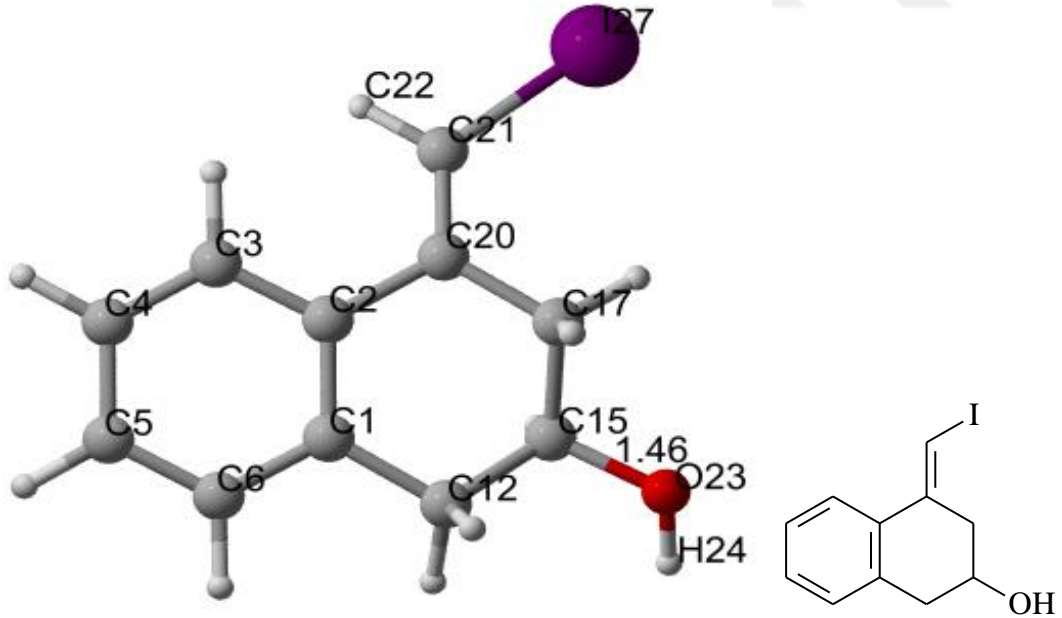


Şekil 4. 3. Optimizasyon sonrası N1 ara ürünün yapısı



Şekil 4. 4. TS2 geçiş yapısının optimize olmuş yapısı

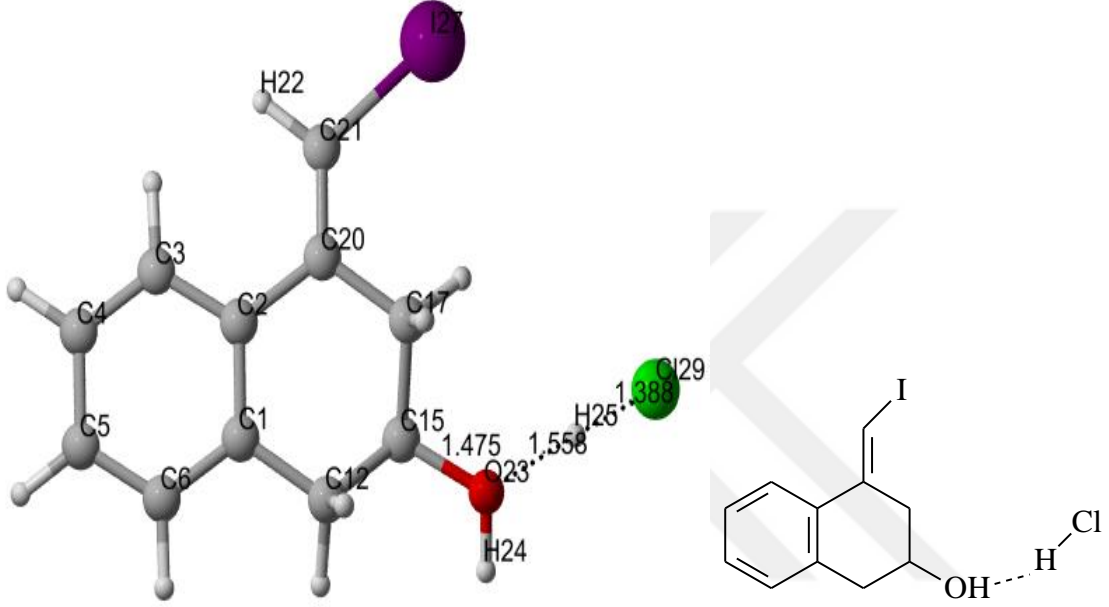
Şekil 4.7.'de N2 ara ürünü için optimize edilmiş yapı verilmiştir. Halka kapanması sonucunda meydana gelen N2'de, benzen halkasına konjuge yapıda bir çift bağ bulunmaktadır. Bir sonraki basamakta, N2 bileşiğindeki hidroksil grubu dehidrasyon vermek üzere protonlanmaktadır.



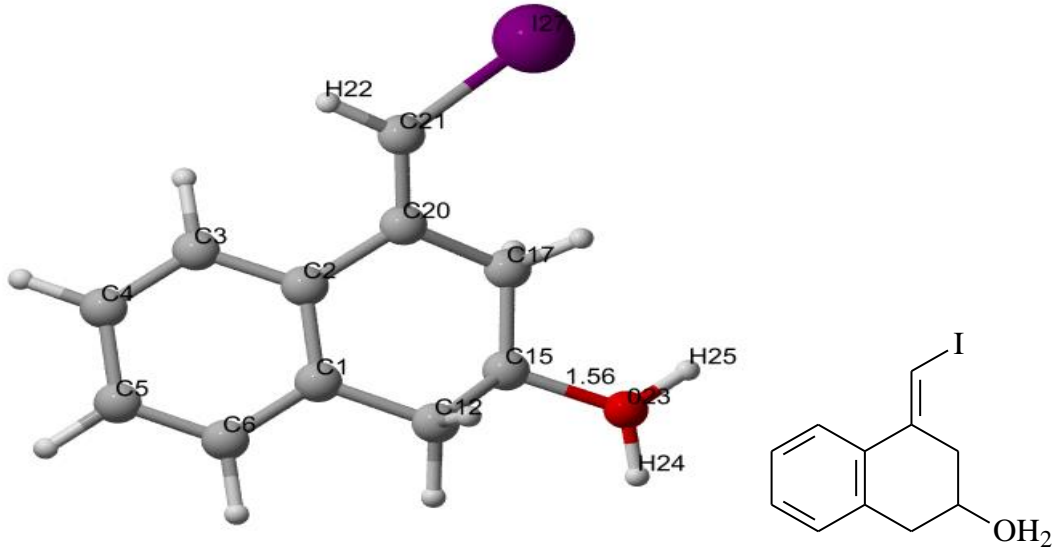
Şekil 4. 5. Optimize edilen N2 ara ürününün yapısı

N2 bileşiğinin protonlanmasına ait geçiş hali TS3 ile temsil edilmiştir ve Şekil 4.8.'de gösterilmiştir. Ortamda bulunan Cl<sup>-</sup> iyonu kendisine bağlı H<sup>+</sup> iyonunu O atomuna transfer ederek hidroksil grubunun protonlanmasını sağlar. N2 yapısında

1.46Å olan C<sub>15</sub>-O<sub>23</sub> bağı, TS3 geçiş halinde daha da uzamaktadır (1.475Å). H atomu ise O<sub>23</sub> atomuna iyice yaklaşmıştır (1.55Å). H-Cl arası mesafe ise bağ uzunluğu değeri olan 1.27Å'den daha yüksektir (1.388Å). O<sub>23</sub> atomu ise TS3 yapısında daha da negatif yüke (-0.73) sahip olmaktadır. Bu durum C<sub>15</sub>-O<sub>23</sub> bağının uzayarak zayıflamasından kaynaklanmaktadır. Bunun sonucu olarak da C<sub>15</sub> atomu da daha pozitif (0.110) hale gelmektedir. TS3 geçiş hali üzerinden protonasyon sonucu meydana gelen ara ürün N3 ile verilmektedir (Şekil 4.9.).



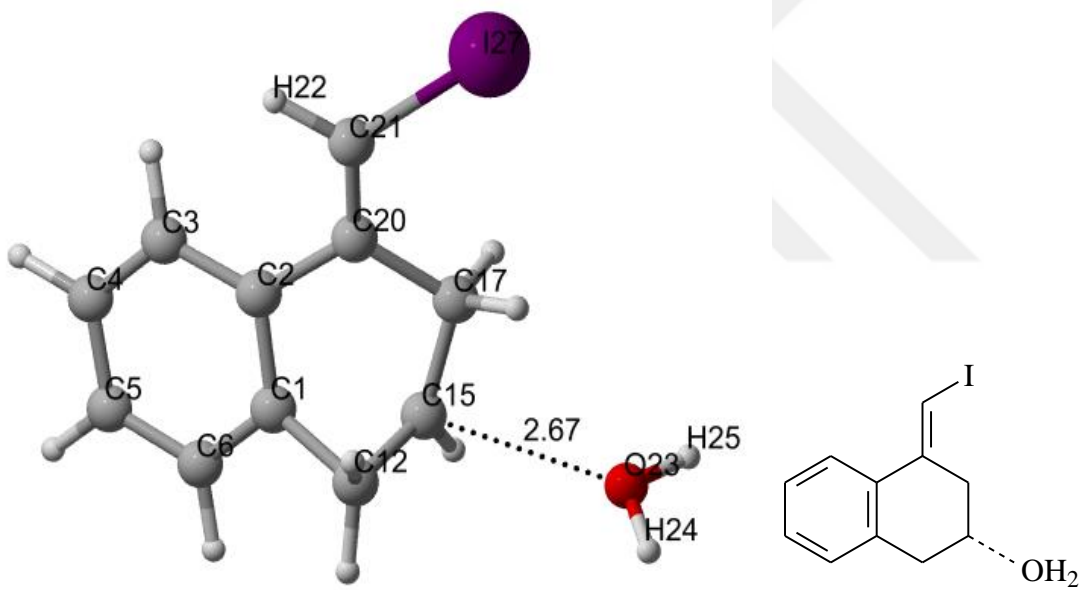
Şekil 4. 6. TS3 geçiş yapısının optimize olmuş yapısı



Şekil 4. 7. Optimizasyon sonrası N3 ara ürününün yapısı

Hidroksil grubunun protonlanması C<sub>15</sub>-O<sub>23</sub> bağını zayıflatmakta ve bağ uzunluğunun 1.475Å'den 1.56Å'e uzamasına neden olmaktadır. Bu durum

protonlanmış hidroksil grubunun su molekülü olarak ayrılmasına zemin oluşturmaktadır. N3 yapısının dehidrasyonuna ait geçiş hali (TS4) Şekil 4.10. ile gösterilmiştir. Bu basamakta, C<sub>15</sub>-O<sub>23</sub> mesafesi artarak 2.67Å olmuştur. Yani C-O bağı koparak su molekülü ayrılmaya başlamıştır. Buna bağlı olarak O atomunun negatif yükü artmıştır (-0.736). Diğer taraftan C<sub>15</sub> atomunun pozitif yükünde azalma olmuştur (0.370'den 0.035'e düşüş). Yükteki bu değişimin nedeni, oksijen atomunun karbon atomundan kopmasını takiben C<sub>15</sub>'e komşu C<sub>12</sub> ve C<sub>17</sub> atomlarındaki elektron yoğunluğunun kısmen C<sub>15</sub> üzerine kayması ile açıklanabilir. C<sub>12</sub> (-0.223) ve C<sub>17</sub> (0.326) atomlarının negatif yük değerlerindeki azalma bu durumu doğrulamaktadır (bkz. Tablo 4.1). Bunlara ilave olarak, C<sub>15</sub>-C<sub>12</sub> atomları arasındaki bağ uzunluğu (1.44 Å) C-C tekli bağı (1.54Å) ile C=C ikili bağı için bilinen uzunluklar arasındadır. Buradan yola çıkarak C<sub>15</sub> ile C<sub>12</sub> arasında ikili bağ oluşmaya başladığını söyleyebiliriz.

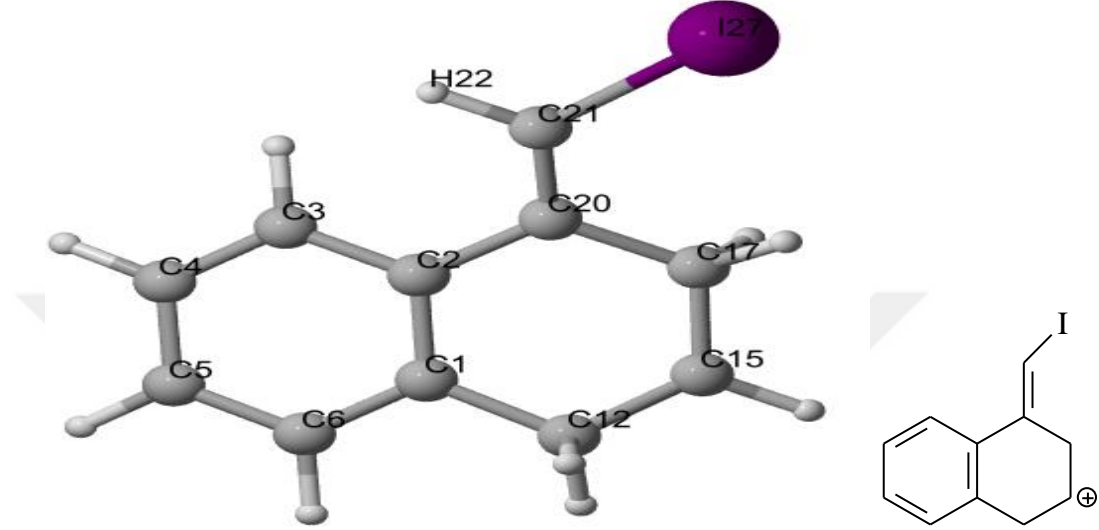


Şekil 4. 8. Dehidrasyon basamağına ait geçiş hali (TS4)

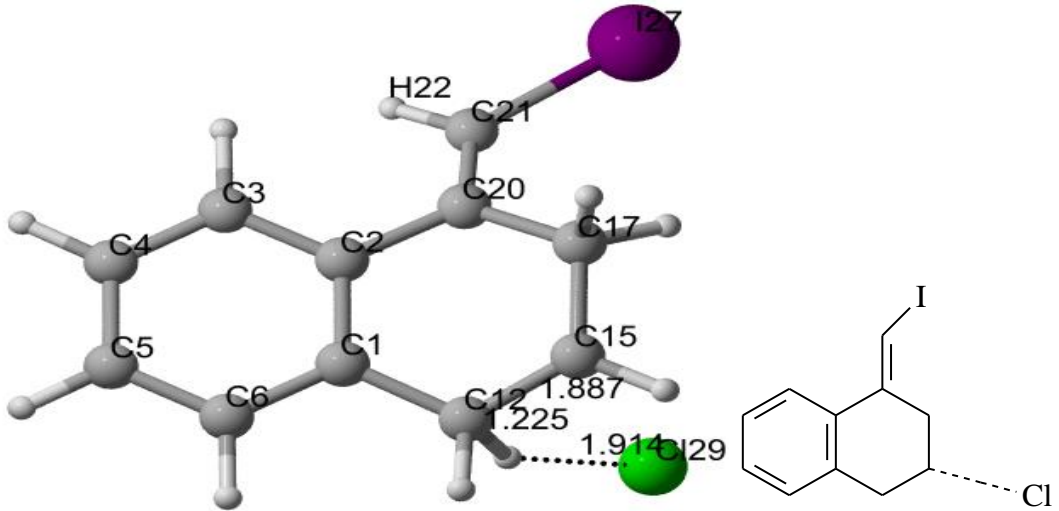
N3 ara ürününün dehidrasyonunu takiben oluşan bir sonraki ara ürün Şekil 4.11.'de gösterilen ve bir karbokatyon olan N4 yapısıdır. N4 ara ürününde su molekülün ayrılması sonucu C<sub>15</sub>'in pozitif yüklü olduğu bir karbokatyon oluşur. Tablo 4.2.'ye bakıldığında C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub> bağ açısının 122° ve C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub>-C<sub>20</sub> düzlemine ait dihedral açısının 0.55° olması, sp<sup>3</sup> hibritleşmesi yapmış olan C<sub>15</sub> atomu bu aşamadan sonra sp<sup>2</sup> hibrit yapısına dönmekte olduğunu gösterir. Diğer taraftan C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> ve C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub> bağ uzunlukları sırasıyla 1.45Å ve 1.44Å'dur (bkz. Tablo 4.2.). Bağ uzunluğu değerleri ikili bağ ile tekli bağ arasında bir uzunluğa sahiptir. Buradan C<sub>15</sub> atomunun kısmen ikili bağ oluşturmaya çalışarak pozitif yükün delokalize olmasına yardımcı olduğu söylenebilir.

C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> bağ uzunluğu 1.48Å'dur. Bahsedilen bağ uzunlukları dikkate alındığında halkanın arenyum iyonuna benzer bir yapı aldığı görülmektedir.

Bir sonraki basamakta ortamda bulunan klorür iyonu, karbokasyon ara ürününden hidrojen kopararak ikili bağ oluşumuna yol açacaktır. Reaksiyonun bu adımına ait geçiş hali (TS5) Şekil 4.12.'de verilmiştir.



Şekil 4. 9. Optimizasyon sonrası N4 ara ürününün yapısı



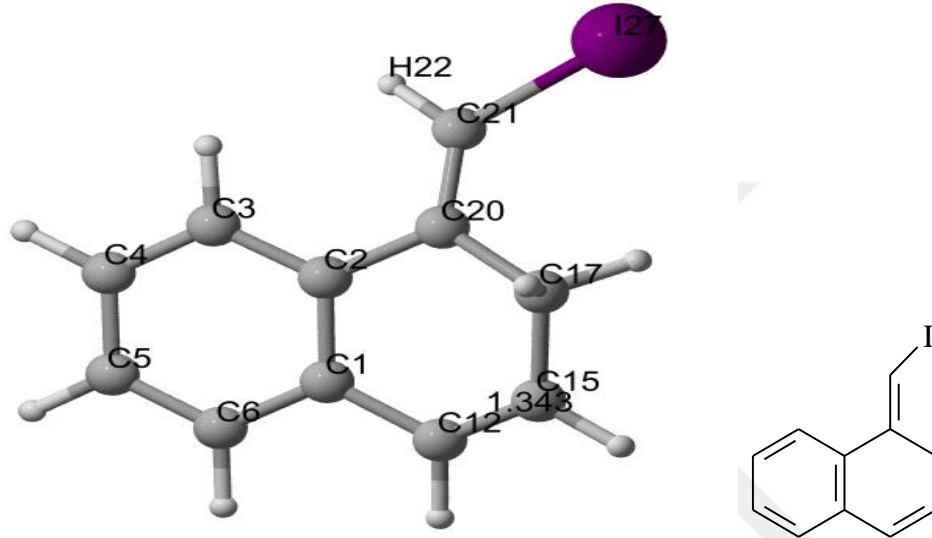
Şekil 4. 10. TS5 Geçiş yapısının optimize olmuş yapısı

TS5 geçiş halinde, ortamda bulunan klorür iyonu C<sub>12</sub> atomuna bağlı olan hidrojenlerden birini koparmak suretiyle C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> atomları arasında bir çift bağ oluşumuna yol açar. Tablo 4.2.'de görüldüğü üzere C<sub>12</sub>-H bağı uzayarak 1.225Å olmuştur. H-Cl arası mesafe ise 1.914Å'dur. Burada C-H bağının kopmakta, Cl atomunun ise bağ oluşturmak üzere H atomuna yaklaştığı belli olmaktadır. C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> bağ



uzunluğu biraz daha kısalarak 1.42Å olmuş ve kısmen çift bağ oluşmaya başlamıştır. C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub>, C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub>-C<sub>20</sub> ve C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> bağ açıları sırasıyla 127°, 115° ve 117°'dir. Açı değerlerine göz önüne alındığında halka gittikçe düzlemsel bir hal almaktadır. Oluşmakta olan çift bağ benzen halkası ile konjuge durumdadır. Bu ise yapıya elektron delokalizasyonu ile rezonans kararlılığı kazandırmaktadır.

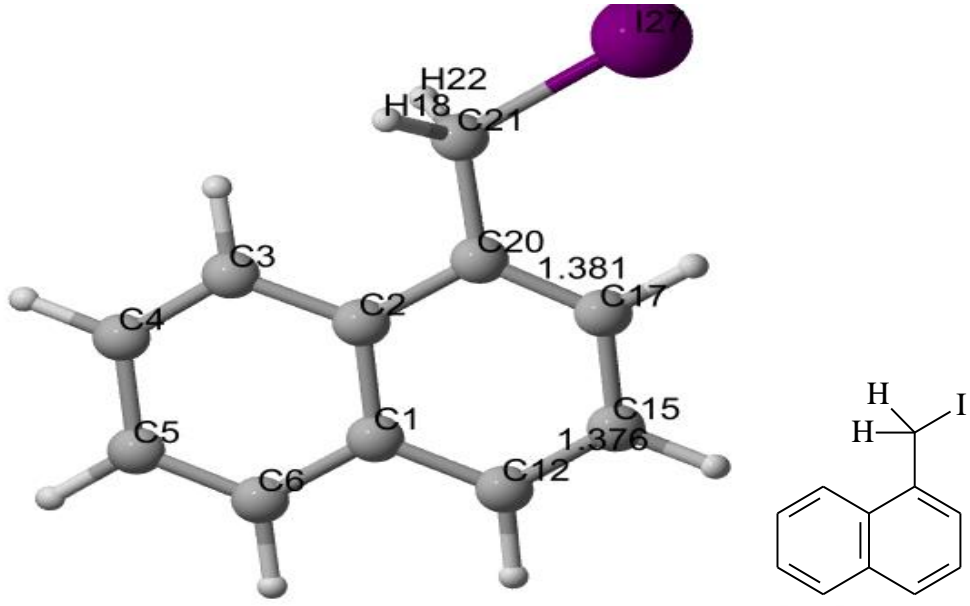
TS5'te açıklandığı gibi klorür iyonun hidrojen atomunu koparması sonucu Şekil 4.13.'deki ara ürün yapısı N5 meydana gelmektedir.



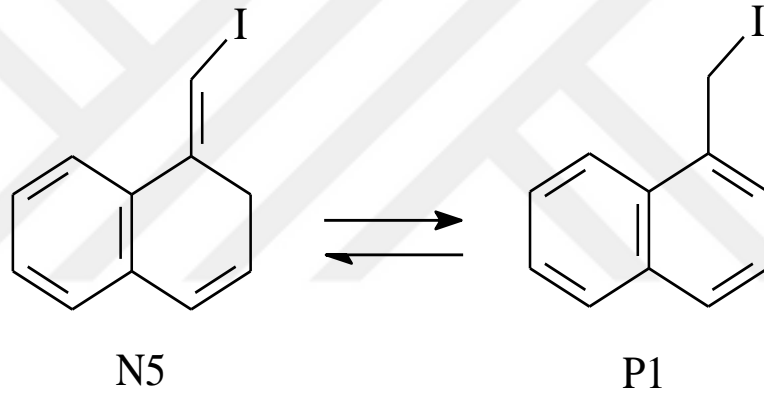
Şekil 4.13. Optimizasyon sonrası N5 ara ürününün yapısı

Şekil 4.13.'de C<sub>12</sub> ve C<sub>15</sub> atomları sp<sup>2</sup> hibrit yapısını almış ve aralarında çift bağ (1.34Å) tamamen oluşmuştur. C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> (1.42), C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> (1.49), C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> (1.46) ve C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> (1.49) bağ uzunlukları da dikkate alındığında halkanın neredeyse genelinde bağların tekli bağdan kısa, çift bağdan biraz uzun karakterde olması elektron delokalizasyonunun halkaya yayılmakta olduğunu gösterir. C<sub>17</sub> atomu hariç diğer karbonlar sp<sup>2</sup> hibrit yapısındadır. Halkanın aromatikleşme yolunda ilerlediği gözlenmektedir.

Bir proton (H<sup>+</sup>) veya elektronun molekül içindeki göçü ile kolayca birbirine dönüşen bir bileşiğin dengede bir arada bulunan iki ya da daha fazla izomerinin her birine tautomer adı verilir. N5 yapısı da tautomer göstermektedir ve naftalin formunda bulunan diğer tautomeri P1 Şekil 4.14.'de yer almaktadır. N5 ve P1'nin enerji ve bağlı enerji değerleri Tablo 4.4.'te verilmiştir. Enerji değerlerine baktığımızda naftalin formunun daha düşük enerjili ve 22,9 kcal/mol daha kararlı olduğu görülmektedir. Bunun nedeni yapının aromatiklik kazanması ve pi elektronlarının halka sistemine dağılmış olmasıdır.



Şekil 4. 14. Optimizasyon sonrası P1 yapısı (N5'in tautomeri)

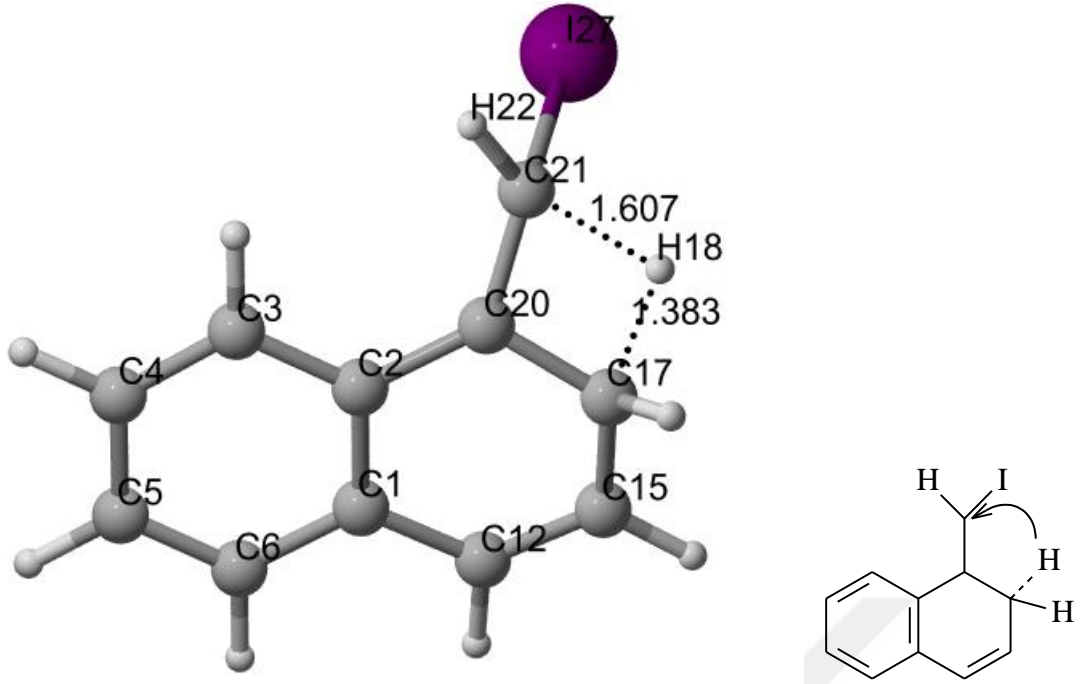


Şekil 4. 15. N5 ve P1 tautomer yapıları

Tablo 4. 5. N5 ve P1 tautomerlerinin enerji değerleri

	E (Hartree)	E(kcal/mol)	$\Delta E_{rel}$ (kcal/mol)
<b>P1 formu</b>	-7314.523556	4589929.36	0.00
<b>N5 formu</b>	-7314.487030	4589906.44	22.9

N5 ve P1 tautomerlerinin H göçü ile birbirine dönüşümünü içeren geçiş hali TS6 aşağıda Şekil 4.16.'te belirtilmiştir.



Şekil 4. 16. N5-P1 tautomerizasyonuna ait H<sup>+</sup> göçü (TS6)

Reaksiyon mekanizmasının önerildiği, Li tarafından yapılan çalışmada tautomerizasyondan sonra yükseltgenme ile son ürün olarak 1-naftaldehit oluşmaktadır. Fakat çalışmada yükseltgenmenin reaksiyon koşullarında olduğu belirtilmiş fakat detayı açıklanmamıştır. Bu nedenle son ürünün oluşumuna ait geçiş hali/halleri incelenmemiştir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada 1-naftaldehitlerin tandem reaksiyonları ile sentezine ait mekanizma yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile incelenmiştir. İlk kısımda moleküllerin başlangıç geometrileri Gauss View5.0 programı ile oluşturuldu. Oluşturulan bu geometriler Gaussian 09 paket programı ile DFT/B3LYP metodu 6-31G temel set düzeyinde optimize edilip hesaplandı. Optimizasyon sonucunda, optimize enerjiler, moleküllerin bağ açıları bağ uzunlukları, atom yükleri, dipol momentleri ve ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$  ve  $\Delta S$ ) enerji değerleri incelenmiştir. Sonuçlar tablolar halinde hazırlandı. Tablo 4.1. de atom yükleri 4.2.'de bağ uzunlukları, 4.3.'te bağ açıları 4.5.'te ( $\Delta S$ - $\Delta G$ - $\Delta H$ ) enerjileri, 4.4.'te dipol momentleri gösterilmiştir. Ayrıca molekül yapılarında iyot atomunun olduğu yapılarda DFT/B3LYP metodu 3-21G temel seti kullanılarak deneylerle ile daha uyumlu sonuçlar verdiği görüldü.

Teorik hesaplamalarımız; başlangıç maddesi, reaktifler ve ürünün optimizasyonu ile başlamıştır ve bu yapıların enerjileri hesaplanmıştır. Bir sonraki aşamada halka kapanma reaksiyonu için tarama hesaplaması başlatılmıştır. İlk teorik çalışmada 1-fenilpent-4in-2ol bileşiği ile iyotmonoklorürünün alkin grubuna saldırısıyla üçlü bağı kırarak I (iyot) atomunun katılması için uygun zemin hazırlanmıştır. Bu reaksiyon sonucunda HCl molekülü yapıdan ayrılmıştır. I atomunun uygun pozisyon almasıyla halka kapanması için köprülü yapı oluşturur ve ara ürün basamakları oluşur. Bu basamakta R1 yapısındaki C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> (bkz Tablo 4.1.) arasındaki uzaklık 5.65Å, TS1 yapısında bu mesafe 1.83Å düşmüş ve son olarak N1 ara ürün basamağında ise bu mesafe azalarak halka oluşturmuş ve C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> arasındaki mesafe 1.67Å, düşmüş TS1 yapısına uygun N1 ara ürün yapısı oluşmuştur. N2 yapısının protonlanması sonucunda TS2 yapısına geçiş sağlanmış ve Cl<sup>-</sup> iyonları kendisine bağlı H<sup>+</sup> iyonuna O atomuna transfer edilerek OH<sup>-</sup> grubunun protonlanması sağlanır ve yapıda H<sub>2</sub>O molekülü oluşarak C<sub>15</sub>-O<sub>23</sub> bağını 1.45Å dan 1.47Å yükselmiş ve bu bağın zayıflamıştır. N3 yapısının dehidrasyonuna ait geçiş hali TS3 yapısında C<sub>15</sub>-O<sub>23</sub> bağının kopmasıyla mesafenin 2.67Å olmuş ve yapıdan H<sub>2</sub>O molekülü kopmuştur. N4 yapısında kopan H<sub>2</sub>O molekülünün bağlı olduğu C atomu karbokatyon oluşturur. C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> ve C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub> bağ uzunlukları 1.45Å ve 1.44Å dur. Bağ uzunlukları değerleri ikili bağ ile tekli bağ arasında bir uzunluğa sahiptir. C<sub>15</sub> atomunun kısmen ikili bağ oluşturmak isteyerek pozitif yükün delokalize olmasına yardımcı olur. C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> arasında ikili bağın oluşması sağlanmış olur. N5 yapısının bağ oluşumundan sonra halka düzlemsel bir hal alarak çift

bağın konjuge durumuna geçmiş olur. Bu konjugasyon yapıya kararlılık sağlamıştır. C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> atomları arasındaki bağ uzaklığı 1.34Å dönüşüp tamamen ikili bağa dönüşmüştür. C<sub>17</sub> de bulunan H iyonu C<sub>21</sub>'re göç ederek yapının tamamen aromatikleştiği göstermektedir. C<sub>17</sub>'de H<sup>+</sup> iyonu C<sub>21</sub> atomuna göç etmesi durumu kolayca birbirine dönüşe bilen yapılara tautomer yapılar denilir.

Son olarak oluşan P1 yapısının yükseltgenmesiyle 1-naftaldehit yapısı elde edilmiştir. Yapılan bu çalışmada TS geçiş yapılarının enerji değerleri  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  ve  $\Delta S$  Hartree cinsinden kcal/mol çevrilerek gerekli hesaplamalar yapılmıştır.



## 6. KAYNAKLAR

- Axel, B. D., 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange, *Journal of Chemical Physics* 98(7), 5648-5652.
- Becke, A. D., 1993. Journal of Molecular Modeling Computational Chemistry - Life Science - Advanced Materials - New Methods, *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648-5652.
- Boswell, G. E. and Licause, J. F. J., 1995. A Convenient Large-Scale Synthesis of 4-Fluoro-1-naphthaldehyde and Its Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions, *The Journal of Organic Chemistry*, 60, 6592.
- Chang, J. H. and Shin, H., 2008. Practical One-Pot Syntheses of Ethyl 4-Substituted-1H-Pyrrole-3-Carboxylates from Aldehydes, *Organic Process Research & Development, Dev*, 12, 291.
- Coles, H. and Dodds, W. L. M. J., 1938. Alpha-Naphthaldehyde and Certain of its Derivatives, *Journal of the American Chemical Society, Soc*, 60, 853.
- Dewar, M.S.J., 1992. Current "ab initio" methods were limited to very inaccurate calculations for very small molecules, *A Semiempirical Life*, 391.
- Dirlik, O., 2013. 3-Bromofenil Boronik Asit Molekülünün Moleküler Yapı Parametreleri ve Titreşim Frekanslarına Çözücü Etkisinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı*, Kırşehir, 28-35.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Schlegel, G. E., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A., Bloino, J., Janesko, G. B., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V.G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B., Fox, D.J., 2016. Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT. Gijss Schaftenaar, Elias Vlieg and Gerrit Vriend, "Molden 2.0: quantum chemistry meets proteins", *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 31, 789.
- Kandagatla, B., Raju, V. V. N. K. V. P., Reddy, G. M., Rao, S. C., Iqbal, J., Bandichhor, R., Oruganti, S., 2012. A facile synthesis of melatonergic antidepressant agomelatine, *Tetrahedron Letters*, 53, 7125.

- Karabulut, O., 2015. Bazı 1-Süstitüefenil-3-(P-Metoksikarbonil) Fenil-5-Fenilformazanların Yapısal Ve Spektral Özelliklerinin Dft Ve Td-Dft Yöntemleriyle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 6-7.
- Karakuş, N., 2006. Atmosfere Karışan Bazı Organik Bileşiklerin Yapısal Özelliklerinin ve Tepkimelerinin Moleküler Orbital Yöntemleriyle incelenmesi, Doktora tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sivas, 8-9.
- Kikuchi, O., 1987. Systematic QSAR procedures with quantum chemical descriptors, *Quantitative Structure-Activity Relationships*, 6, 179-184.
- Kusama, H., Funami, H., Takaya, J., Iwasawa, N., 2004. Platinum(II)-Catalyzed Reaction of 2-Alkynylbenzoates or Benzothioates with Vinyl Ethers: A Concise Method for Synthesis of 1-Acyl-4-alkoxy- or 1-Acyl-4-alkylsulfanylnaphthalene Derivatives, *Organic Letters*, 6, 605.
- Lewars, E. G., 2011a. Computational Chemistry Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics Chapter 5 Ab initio Calculations, *Kluwer Academic Publishers*, Canada-1600, 175-391.
- Lewars, E. G., 2011b. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, *Kluwer Academic Publishers*, Second Edition, Canada, 1-4.
- Lewars, E. G., 2011c. Computational Chemistry Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, Peterborough Ontario, *Kluwer Academic Publishers*, Canada-1600, 2-5.
- Li, B., Shen, N., Fan, X., Zhang, X., 2016. Synthesis of 1-naphthaldehydes via the cascade reactions of 1-phenylpent-4-yn-2-ols promoted by iodine monochloride, *Tetrahedron Letters*, 57, 1843–1846.
- Mansuripur, M., 2012. Angular Momentum Exchange Between Light and Material Media Deduced from the Doppler Shift, *College of Optical Sciences, The University of Arizona*, Tucson, Arizona, 85721.
- Miao, M. and Huang, X. J., 2009. Organo-Selenium Induced Radical Ring-Opening Intramolecular Cyclization or Electrophilic Cyclization of 2-(Arylmethylene)cyclopropylaldehyde: A Tunable Synthesis of 1-Naphthaldehydes or 3-Oxabicyclo[3.1.0]hexan-2-ols, *Organic Chemistry*, 74, 5636.
- Nicolaou, K. C., David, J., Edmonds, G., Paul, G., 2006. Bulger Cascade Reactions in Total Synthesis, *Angewandte Chemie*, Ed. 45, 7134-7186.
- Özdemir, M., 2007. Benzensülfonikasıit Hidrazit'in Konformasyon Analizi, Titreşim ve Kimyasal Kayma Değerlerinin DFT Metodu ile Hesaplanması, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 10-15.
- Peng, C. and Schlegel, H. B., 1994. Ethylene adsorption and transformation on zeolite Ga<sup>+</sup>/ZSM-5, *Journal Chemistry*, 33, Israel, 449.

- Pople, J. A., Ditchfield, R., Hehre, W.J., 1971. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules, *The Journal of Chemical Physics*, 54(2), 724–728.
- Pulay, P., 1969. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules, *The I Theory of Money*, Volume 17, 197-204.
- Reddy, B. V. S., Reddy, P. S., Reddy, Y. J., Yadav, J. S., 2011. InBr<sub>3</sub>-catalyzed three-component, one-pot synthesis of imidazo[1,2-*a*]pyridines, *Tetrahedron Letters*, 52.
- Reddy, L. V. R., Kumar, V., Sagar, R., Shaw, A. K., 2013. Glycol-Derived  $\delta$ -Hydroxy  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes (Perlin Aldehydes), Versatile Building Blocks in Organic Synthesis, *Chemical Reviews*, 113, 3605.
- Rotstein, B. H., Zaretsky, S., Rai, V., Yudin, A. K., 2014. Small Heterocycles in Multicomponent Reactions, *Chemical Reviews*. 114, 8323.
- Sakarya, H., 2015. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi Yardımı İle 2,2'-ethylenedianiline Molekülünün Ft-ır, Ft-raman ve NMR Hesaplamalarının Deneysel ve Teorik Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, *Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı*, Kırşehir, 44-49.
- Stephens, P. J., Devlin F. J., Ashvar C. S., Bak K. L., Taylor P. R., Frisch M. J., 1994. Comparison of local, nonlocal, and hybrid density functionals using vibrational absorption and circular dichroism spectroscopy, *Chemical Applications of Density-Functional Theory*, Chapter 7, 105-113.
- Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski C. F., Frisch, M. J., 1996. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields, *Journal of Physical Chemistry*, 98(45):11623-11627.
- Sundar, C. S., Reddy, M. R., Sridhar, B., Kumar, S. K., Reddy, C. S., Reddy, B. V. S., 2014. Pressure dependence of free-volume hole properties in an epoxy polymer, *Tetrahedron Letters*, 55, 4236.
- Suprana, P., Tsoungas, P. G., Varvounis, G., 2000. A novel one-pot synthesis of isomeric naphtho[1,2-*d*]isoxazole 2-oxide and naphtho[1,8-*de*][1,2]oxazine ring systems, A case of simultaneous o- and peri-cyclisation in naphthalene, *Tetrahedron Letters*, 41, 1845.
- Szostak, M., Fazakerley, N. J., Parmar, D., Procter, D. J., 2014. Cross-Coupling Reactions Using Samarium(II) Iodide, *Chemical Reviews*, 114.
- Şen, İ., 2011. Bazı Aromatik Amit Bileşiklerinin Ve Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Hesapsal Yöntemlerle İncelenmesi Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, 19-22.
- Tang, X. and Shi, M. J., 2008. Vilsmeier–Haack Reaction of 1-Cyclopropyl-2-arylethanones, *The Journal of Organic Chemistry*, 73, 8317.



- Tietze, L. F. and Steck, P. L., 2002. High Pressure in Organic Synthesis. Influence on Selectivity, in: *High Pressure Chemistry*, (Eds.: R. van Eldik, F.-G. Klärner), Wiley-VCH, Weinheim, pp. 239–283; F.-G. Klärner, F. Wurche, *Journal für praktische Chemical* 342, 609–636.
- Tietzel, L. T. and Rackelman, N., 2004. Domino reactions in the synthesis of heterocyclic natural products and analogs, *Chemical*, Vol. 76, No. 11, pp. 1967–1983
- Tietze, L. F., 2014. Domino Reactions: Concepts for Efficient Organic Synthesis, 1st edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. İarı, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, *Georg-August University*, Germany, 267-292.
- Url-1 <<http://slideplayer.biz.tr/slide/2759424/>>, [Ziyaret Tarihi: 5 Temmuz 2019].
- Url-2 <[http://www.gaussian.com/Tech\\_Support/Keywords/DFT](http://www.gaussian.com/Tech_Support/Keywords/DFT)>, [Ziyaret Tarihi: 10 Haziran 2018].
- Url-3 <<http://www.cylview.org>. CYLview, 1.0b; Legault, C. Y., Université de Sherbrooke, 2009, >, [Ziyaret Tarihi: 23 Kasım 2018].
- Young David C., 2001a. Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems Ab initio Methods, *A John Wiley & Sons, Inc.*, New York, 19-20.
- Young David C., 2001b. Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems common basis sets, *A John Wiley & Sons, Inc.*, New York, 85-89.
- Young David C., 2001c. Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems Transition Structures, *A John Wiley & Sons, Inc.*, New York, 147-148.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** :Gülcan KARATAŞ  
**Doğum Yeri ve Tarihi** :Siirt 05.06.1986  
**Telefon** :0542669 5232  
**E-posta** :karatasgulcan05@gmail.com

### EĞİTİM

<b>Derece</b>	<b>Adı, İlçe, İl</b>	<b>Bitirme Yılı</b>
Lise	: 14 Eylül Atatürk Anadolu Lisesi	2005
Üniversite	: Siirt Üniversitesi	2013
Yüksek Lisans	: Siirt Üniversitesi	2019

### İŞ DENEYİMLERİ

<b>Yıl</b>	<b>Kurum</b>	<b>Görevi</b>
2014-2018	MEB	Öğretmen
2019	Özel Boğaziçi Eğitim Kurumu	Öğretmen