



3-HALOJENBENZALDEHİT MOLEKÜLLERİNİN  
YAPISAL, TİTREŞİM VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE  
HALOJEN VE ÇÖZÜCÜ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Berna Sümeyra ATAN

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Mayıs - 2018

3-HALOJENBENZALDEHİT MOLEKÜLLERİNİN YAPISAL, TİTREŞİM VE  
ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE HALOJEN VE ÇÖZÜCÜ ETKİLERİNİN  
İNCELENMESİ

Berna Sümeyra ATAN

Dumlupınar Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca

Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Cemal PARLAK

Mayıs - 2018

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Berna Sümeyra ATAN'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “3-Halojenbenzaldehit Moleküllerinin Yapısal, Titreşim ve Elektronik Özellikleri Üzerine Halojen ve Çözücü Etkilerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

11/05/2018

Prof. Dr. Önder UYSAL  
**Enstitü Müdürü, Fen Bilimleri Enstitüsü**

Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA  
**Bölüm Başkanı, Fizik Bölümü**

Doç. Dr. Cemal PARLAK  
**Danışman, Fizik Bölümü**

### Sınav Komitesi Üyeleri

Doç. Dr. Cemal PARLAK  
Fizik Bölümü, Ege Üniversitesi

Doç. Dr. Özgür ALVER  
Fizik Bölümü, Anadolu Üniversitesi

Doç. Dr. Orhan Murat KALFA  
Fizik Bölümü, Dumlupınar Üniversitesi

## ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının % 22 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Doç. Dr. Cemal PARLAK

Berna Sümeyra ATAN

### 3-HALOJENBENZALDEHİT MOLEKÜLLERİNİN YAPISAL, TİTREŞİM VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE HALOJEN VE ÇÖZÜCÜ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Berna Sümeyra ATAN

Fizik, Yüksek Lisans Tezi, 2018

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cemal PARLAK

#### ÖZET

Gaz fazında ve çözücü içindeki 3-halojenbenzaldehitlerin [ $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ ; X = F (3FB), Cl (3CB) ve Br (3BB)] konformasyon analizleri yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) ve zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (ZBYFT) ile incelendi. Gaz fazı hesaplamalarında B3LYP fonksiyoneli ve MP2 yöntemi ile aug-cc-pVDZ baz seti kullanıldı. Çözücü içindeki hesaplamalarda ise B3LYP fonksiyoneli ve 6-311+G(3df,p) baz seti ele alındı. Hesaplamalar moleküllerin cis ve trans konformasyonları için 18 farklı çözücü içinde polarize süreklilik modeli ile yürütüldü. Bu tez konformasyonel tercih, yapısal parametre, dipol moment, karbonil gerilme frekansı, moleküler sınır orbitalleri, soğurma bandı ve durum yoğunluğu üzerinde halojen ve çözücü etkilerini incelemeyi amaçlamıştır. Konformasyon tercihi ve soğurma bandı için klor ve brom atomlu yapılar tipik olmayan karakteristikler göstermektedir. Ayrıca, çalışmada Kirkwood-Bauer-Magat (KBM), akseptör sayısı (AS), Swain parametreleri ve lineer çözünme enerji ilişkisi (LÇEİ) gibi bazı çözücü modelleri ile karbonil gerilme frekanslarının korelasyon analizi yapılmıştır. Bu tezin tüm bulguları tek-süstitüte benzaldehytlerin konformasyonları ile ilgili gelecek çalışmalar için yararlı olacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** 3-Halojenbenzaldehyt; YFT; ZBYFT; Halojen etkisi; Çözücü etkisi.

# HALOGEN AND SOLVENT EFFECTS ON STRUCTURAL, VIBRATIONAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF 3-HALOGENOBENZALDEHYDE MOLECULES

Berna Sümeyra ATAN

Fizik, M. S. Thesis, 2018

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Cemal PARLAK

## SUMMARY

Electronic computations on the conformers of 3-halogenobenzaldehydes, [ $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ ; X = F (3FB), Cl (3CB) and Br (3BB)] in the gas phase and solutions were run by the density functional theory (DFT) and time-dependent density functional theory (TDDFT), using the B3LYP functional and MP2 level of theory with the 6-311+G(3df,p) or aug-cc-pVDZ basis sets. C=O stretching frequencies were correlated with several empirical solvent parameters such as the Kirkwood-Bauer-Magat (KBM), acceptor number (AN), Swain and linear solvation energy relationships (LSER). Electronic properties of the compounds were also examined. The present study aims exploration of halogen and medium effects on the conformation stability, structural parameter, dipole moment, carbonyl stretching frequency, frontier molecular orbital, absorption band and density-of-states of the compounds. The atypical characteristics of chlorine and bromine affecting the conformational preference and absorption band are observed correspondingly. The findings of this research can be useful for monosubstituted benzaldehydes.

**Keywords:** 3-halogenobenzaldehydes; DFT; TDDFT; Halogen effect; Solvent effect.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde değerli bilgilerini benimle paylaşan, saygıdeğer danışman hocam; Doç. Dr. Cemal PARLAK'a, teorik hesapların yapılmasında kullandığım HP DL380G7 E bilgisayar sistemi için Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümüne teşekkür ederim.

Son olarak çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



## İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET .....	v
SUMMARY .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ .....	1
2. HESAPLAMA YÖNTEMLERİ .....	5
2.1. Moleküler Mekanik Yöntemler.....	5
2.2. Kuantum Mekaniksel Yöntemler .....	5
2.2.1. Yarı-deneysel yöntemler .....	9
2.2.2. Ab-initio yöntemler.....	9
2.2.3. YFT yöntemleri .....	9
2.3. Baz Setleri.....	12
2.4. Moleküler Sınır Orbitaleri.....	12
3. HESAPLAMALAR .....	14
3.1. Denge Sabiti ve Mol Kesri Hesabı.....	15
3.2. Çözücü Model ve Parametreleri.....	15
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	18
4.1. Yapısal Analiz.....	18
4.2. Karbonil Frekans Analizi .....	22
4.3. Elektronik Özelliklerin İncelenmesi .....	27
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	35
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	36
ÖZGEÇMİŞ	



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Benzaldehit molekülü.....	1
1.2. 3-florobenzaldehit, 3-klorobenzaldehit ve 3-bromobenzaldehit molekül yapıları.....	2
4.1. 3FB molekülü için enerji – çözücü dielektrik sabiti ilişkisi.....	22
4.2. Çözücü ortamında karbonil bağ uzunluğu – gerilme frekansı ilişkisi.....	24
4.3. 3FB molekülü için karbonil gerilme frekansı ve arasındaki korelasyon.....	25
4.4. 3FB molekülü için karbonil gerilme frekansı ve AS arasındaki korelasyon.....	26
4.5. Moleküllerin en yüksek dolu ve en düşük boş moleküler orbitalleri.....	31
4.6. 3FB, 3CB ve 3BB moleküllerinin toplam durum yoğunluğu spektrumları.....	32
4.7. 3FB, 3CB ve 3BB moleküllerinin kısmi durum yoğunluğu spektrumları.....	33
4.8. 3FB, 3CB ve 3BB moleküllerinin üst üste binme popülasyon durum yoğunluğu spektrumları.....	34

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Çözücü parametreleri .....	17
4.1. Gaz fazındaki 3CB, 3FB ve 3BB molekülerinin enerjileri ve mol kesirleri. ....	20
4.2. Çözücü içindeki 3CB, 3FB ve 3BB molekülerinin enerjileri (Hartree) ve mol kesirleri (%). ....	21
4.3. Moleküllerin karbonil bağ uzunlukları (Å) ve frekansları (cm <sup>-1</sup> ) ile dipol momentleri (Debye). ....	23
4.4. Ççü ortamında karbonil gerilme frekans denklemleri. ....	24
4.5. Moleküllerin HOMO (H) – LUMO (L) geçiş katkılarıyla birlikte UV verileri. ....	28
4.6. Moleküllerin en kararlı konformasyonları için bazı elektronik özellikleri (eV). ....	29

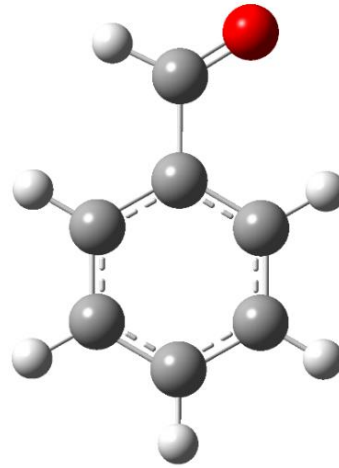
## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b><u>Simgeler</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
$\hbar$	Planck sabiti
$\psi$	Dalga fonksiyonu
$\chi_n$	Nükleer dalga fonksiyonu
$E_{XC}$	Değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli
$m$	Kütle
$\epsilon$	Çözücünün dielektrik sabiti
$\nu$	Frekans

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
HF	Hartree-Fock
YFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
ZBYFT	Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
LÇEİ	Lineer Çözünme Enerji İlişkisi
3BB	3-Bromobenzaldehit
3CB	3-Klorobenzaldehit
3FB	3-Florobenzaldehit
3IB	3-İyotbenzaldehit
KBM	Kirkwood-Baver-Magat
HBA	Hidrojen Bağ Alıcısı
HBD	Hidrojen Bağ Donörü
UV	Ultraviyole

## 1. GİRİŞ

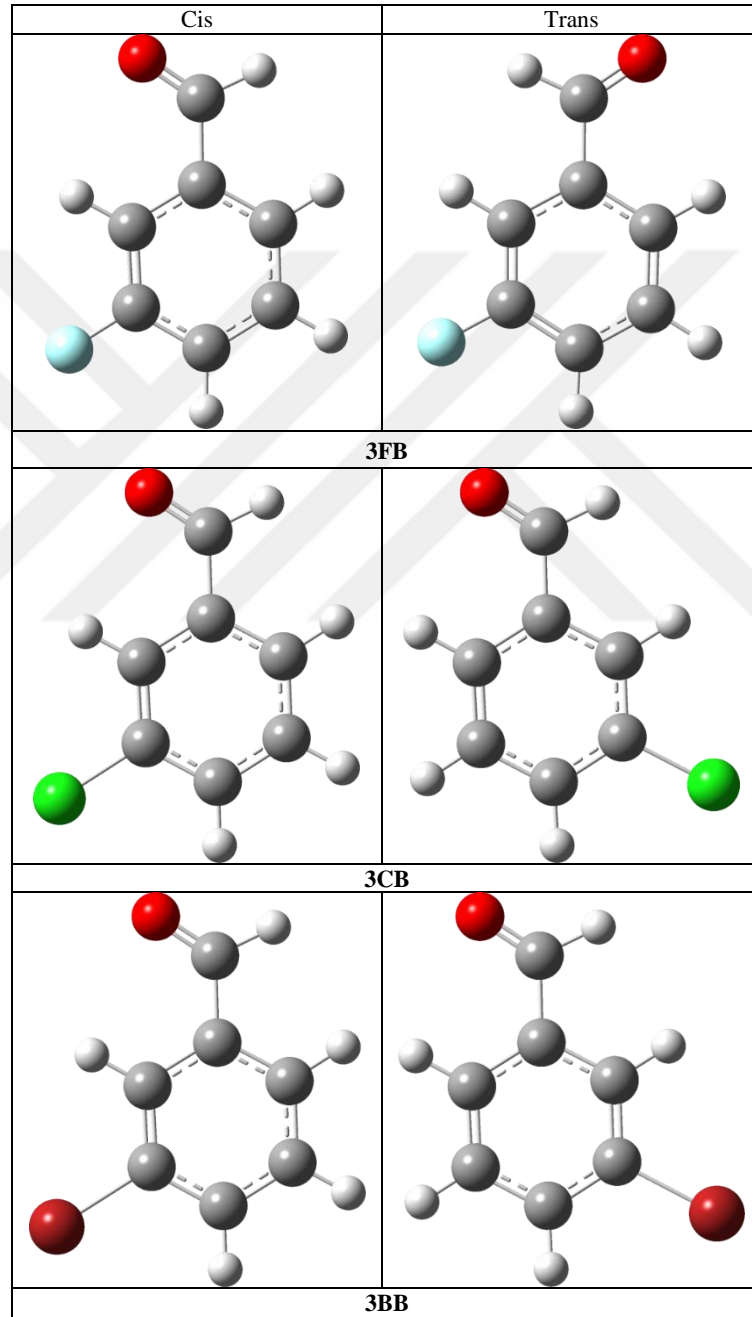
Benzaldehit ( $C_6H_5CHO$ ) bir benzen halkası ve formil grubundan oluşan en basit aromatik aldehittir (Şekil 1.1). Doğada birçok bitkisel yağda bulunur. Ayrıca, erik-şeftali gibi meyvelerin çekirdeklerinde siyanhidrinin bir glikositi şeklinde de bulunmaktadır. Benzaldehit trifenil metan ve akrinin boyaları üretiminde bir ara ürün olarak da önemli bir materyaldir. Organik bileşik sentezinde çözücü olarak, parfümeri ve fotoğrafçılıkta yaygın bir şekilde kullanılır (Kenawy vd., 2005). Sübstitüe benzaldehitler ise farmasötik kimya alanında yaygın kullanıma sahiptir. Ayrıca bunlar insan hemoglobinin oksijen ilgisini geliştirmek için de kullanılmaktadırlar (Beddell vd., 1984).



Şekil 1.1. Benzaldehit molekülü.

Şekil 1.2’de bir benzaldehit türevi olan ve  $ClC_6H_4CHO$  molekül yapısı ile 3-klorobenzaldehit (3CB) molekülü görülmektedir. Moleküler ağırlığı 140,566 g/mol’ dür. Erime noktası 9-18 °C, kaynama noktası 213-215°C ve yoğunluğu 1,241 g/mL’dir. Bu molekül tahriş edici, kokusuz, berrak ve açık sarı bir sıvıdır. Yine şekilde görüldüğü gibi 3-florobenzaldehit (3FB) molekül formülü  $FC_6H_4CHO$  olan bir bileşiktir. Moleküler ağırlığı 124,112 g/mol’ dür. Erime noktası 173°C, kaynama noktası 66-68°C ve yoğunluğu 1,17 g/mL’dir. Bu molekül renksiz, yanıcı, açık sarı ve sıvı haldedir. Diğer bir benzaldehit türevi ise 3-bromobenzaldehit (3BB)  $BrC_6H_4CHO$  kimyasal formülüne sahip olup, moleküler ağırlığı 185,02 g/mol’ dür. Erime noktası 18-21°C’dir. Kaynama noktası 233-236°C ve yoğunluğu 1,587 g/mL’dir. Bu molekül ise kahverengimsi sarı renkte, tahriş edici ve sıvı halde olan bir yapıdadır.

Süstitüte benzaldehitler veya benzaldehit türevleri süstitüte atom ya da grupların benzaldehit molekülünün formil grubundaki oksijen atomu ile aynı yönde ve zıt yönde olmasına göre sırasıyla cis ve trans konformasyonda bulunabilirler. Bu durumlara ait yapılar da Şekil 1.2’ de açık bir şekilde görölmektedir.



Şekil 1.2. 3-florobenzaldehit, 3-klorobenzaldehit ve 3-bromobenzaldehit molekül yapıları.

Literatüre bakıldığında, farklı tipteki süstitüte benzaldehitler üzerine çok çeşitli deneysel ve kuramsal çalışmalar yapılmıştır. 1999 yılında, 4-, 3- ve 2-florobenzaldehit, -klorobenzaldehit ve -bromobenzaldehit moleküllerinin titreşim spektrumları alınmış ve titreşim işaretlemeleri üzerine incelemeler yapılmıştır (Anjaneyulu ve Rao, 1999). 2002 ve 2005 yıllarında B3LYP fonksiyoneli kullanarak 6-31++G(d,p) ve 6-311+G(d,p) baz setleri ile 2-klorobenzaldehit molekülünün konformasyon analizi yapılmış ve trans konformasyonu en kararlı form olarak bulunmuştur (Akai, vd., 2002; Rogojerov, vd., 2005). 2006 yılında 4-, 3- ve 2-florobenzaldehitlerin (FB) yapıları deneysel ve teorik (B3LYP/6-31++G(d,p)) olarak incelenmiş, 3FB molekülü için cis formun trans yapıdan 0.6 kJ/mol kadar daha karalı yapıda olduğu görülmüştür (Itoh vd., 2006). Yine son yıllarda 4-kloro-3-florobenzaldehit (CFB), 2-floro-4-bromobenzaldehit (FBB) ve 3-iodobenzaldehit (3IB) moleküllerinin yapısal özellikleri üzerine deneysel ve kuramsal çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmalarda, CFB molekülünün cis formu tercih ederken, molekülün klor ve brom analoglarının trans formu tercih ettiği görülmüştür. Üstelik bu durumların daha detaylı ve üst düzey hesapları içeren HF/aug-cc- pVDZ, MP2/aug-cc- pVDZ veya B3LYP/6-311+G (3df,p) yöntemleri için de değişmediği gözlenmiştir (Parlak vd., 2014). Diğer yandan, FBB ve kendisinin klor ve brom türevleri trans yapıda bulunmaktadır. (Tursun vd., 2015). B3LYP fonksiyoneli kullanarak Lan12dz ve 6-311+G(3df,p) baz setleri ile yapılan hesaplamalar ise 3IB, 3CB ve 3BB moleküllerinin trans formunu, 3FB molekülünün ise cis yapısını tercih ettiğini ortaya koymuştur (Kumar vd., 2015). Literatüre bakıldığında yapılan tüm bu teorik hesaplamaların gaz fazı için yürütüldüğü gözlenmektedir.

Bu çalışmada teorik olarak 3FB, 3CB ve 3BB moleküllerinin yapısal, titreşim ve elektronik özellikleri araştırılmakta ve moleküllerin bu özellikleri üzerindeki halojen ve çözücü etkileri incelenmiştir. Bu amaçla önce bu moleküllerin gaz fazındaki konformasyon tercihleri ağır bir baz seti olan aug-cc- pVDZ kullanılarak, MP2 ve B3LYP yöntemleri ile yeniden incelenmiştir. Daha sonra, B3LYP fonksiyoneli ve 6-311+G(3df,p) baz seti kullanarak bu moleküllerin çözücü ortamda konformasyon analizleri yapılmıştır. Yöntem olarak yoğunluk fonksiyonel teori (YFT) ve zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teori (ZBYFT) kullanılmıştır. Hesaplamalarda n-heksan, sikloheksan, dietil eter, tolüen, tetrahidrofuran, benzen, tetraklorometan, 1,4-dioksan, asetonitril, diklorometan, kloroform, 2-butanol, 2-propanol, etanol, metanol, aseton, n-heptan, dimetilsülfoksit olmak üzere 18 farklı polar veya apolar çözücü kullanılmıştır. Bununla birlikte, 3FB, 3CB ve 3BB moleküllerinin karbonil gerilme titreşimleri ele alınmış ve çözücü ortamındaki C=O gerilme frekansları Kirkwood-Bauer- Magat (KBM), akseptör sayısı, Swain parametreleri ve lineer çözünme enerji ilişkisi gibi çözücü parametreleri ile korelasyon yapılmıştır. Son olarak, bu moleküllerin UV spektrumları, soğurma bandı, en yüksek dolu ve en düşük boş moleküller

orbitalleri, elektriksel band aralıkları, kimyasal sertlikleri, elektronegatiflikleri ve durum yoğunluk spektrumları gibi elektronik özellikleri incelenmiş ve bu özellikler üzerindeki halojen ve çözücü etkileri ortaya konmuştur.



## 2. HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Molekülleri incelemek atomları incelemekten daha zor ve karmaşıktır. Günümüzde bu zorluğu aşmak için bazı programlar ya da yazılımlar geliştirilmiştir. Bunlar sayesinde molekülün veya reaksiyonun birçok özelliği teorik olarak belirlenmektedir. Bu özellikler; moleküler enerji düzeyleri ve geçiş durumları, bağ ve reaksiyon enerjileri, moleküler orbitaller, elektronik özellikler, titreşim özellikleri, manyetik rezonansa ait bilgiler, lineer olmayan optik özellikler ve termo-kimyasal özellikler şeklinde özetlenebilir.

Hesaplama yöntemleri için iki ana yöntem mevcuttur. İlki moleküler mekanik yöntemler, ikincisi ise kuantum mekaniksel hesaplamalar şeklinde de ifade edilen elektronik yapı yöntemleridir. Bu iki yöntemde benzer temel işlemler üzerine kurulmuştur. Bu işlemlerden biri yapının en düşük enerjili yerini bulmak için yapılan geometri optimizasyonudur. Diğeri ise molekül içinde ki atomların hareketlerine bakılarak bu moleküllerin titreşim frekanslarının hesaplanmasıdır (Parlak, 2009; Foresman ve Frisch, 1996).

### 2.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Moleküler mekanik yöntemler klasik fizik yasalarını (Newton mekaniği) kullanarak moleküllerin yapılarını ve özelliklerini belirlemektedir. Hyperchem, Quanta, Namd gibi bir çok program moleküler mekanik yöntemleri uygulamaktadır. Mekanik yöntem çekirdekler arasındaki etkileşimlere bakarak hesaplama yapar ve elektronları göz önüne almazlar. Elektronik etkileşimler dolaylı bir şekilde hesaba katılır. Bu yaklaşım mekanik hesaplamaları hız ve zaman açısından daha uygun bir hale getirir. Böyle uygun olması binlerce atom içeren protein, enzim, polimer gibi büyük yapıli sistemlerin incelenmesini maliyet açısından daha uygun ve mümkün kılmaktadır (Foresman ve Frisch, 1996).

### 2.2. Kuantum Mekaniksel Yöntemler

Moleküler dinamik yöntemler klasik mekanik kanunlarını kullanarak hesaplama yapan yöntemler olduğundan sistemin elektronik özelliklerini belirleyemezler. Herhangi bir sistemin elektronik özelliklerini belirlemek için kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri kullanılmalıdır. Spartan, Gaussian, Cache, Mopac, Vasp ve bunun gibi daha birçok yazılımla kullanılabilen bu yöntemler hesaplamaları kuantum mekaniğini esas alarak yapmaktadır. Kuantum mekaniği denklem 2.1' de en basit formu ile verilen Schrödinger denklemini kullanarak molekülün enerjisini ve diğeri tüm özelliklerini bu denklemin çözülmesi üzerine işlemektedir.

$$\hat{H}\Psi_n = E\Psi_n \quad n = 1,2,3 \dots \quad (2.1)$$



Bu denklem bir özdeğer denklemidir. Hamiltoniyen operatörünün özdeğer ve özfonksiyonlarını ifade eder. Bu operatörün detaylı tanımı ilgili fiziksel sisteme bağlıdır. Moleküler bir sistemde bu operatör çekirdeklerin ve elektronların kinetik enerjisi ile çekirdek-çekirdek, elektron-çekirdek ve elektron-elektron etkileşme enerjilerinden oluşur;

$$H = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{e-n} + V_{e-e} \quad (2.2)$$

Büyük moleküller günümüzde kesin ve tam bir çözüme Schrödinger denklemi ile ulaşamadığından farklı yaklaşımlar yaparak bu türdeki denklemlerin yaklaşık çözümüne bakılır. Genel anlamda Schrödinger denkleminin çözümü için yapılan yaklaşımlar rölativistik terimlerin ihmal, orbital yaklaşım ve Born – Oppenheimer yaklaşımı şeklindedir.

Born - Oppenheimer yaklaşımında sistemin hareketi elektronik ve nükleer olarak ikiye ayrılır. Schrödinger denklemi için elektronların ve çekirdeğin hareketleri ayrı ayrı değerlendirilir. Toplam dalga fonksiyonu elektronik ve nükleer dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak ifade edilir.

$$\psi_T = \chi_n \psi_e \quad (2.3)$$

Burada  $\chi_n$  nükleer,  $\psi_e$  ise elektronik dalga fonksiyonlarıdır. Elektronun kütesinin çekirdeğin kütesinden çok küçük olmasından dolayı çekirdeğin hareketi elektronların hareketi yanında ihmal edilebilir. Bu durumda toplam dalga fonksiyonu sadece elektronik dalga fonksiyonuyla verilir. Burada elektronların çekirdeği hareketsiz olarak gördüğü kabul edilir ve elektronik hareket sabit olduğu kabul edilen çekirdek alanına göre belirlenir. Bu durumda elektronik Schrödinger denklemi ve Hamiltoniyen;

$$H_{el} \psi_{el}(r, R) = E_{el} \psi_{el}(r, R) \quad (2.4)$$

$$H_{el} = T_e + V_{e-N} + V_{e-e} \quad (2.5)$$

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{R_j - r_i} + \sum_i \sum_{K>j} \frac{1}{r_K - r_i} \quad (2.6)$$

ile verilir. Denkleminde atomik birim sisteminde ilk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim çekirdek ile elektronlar arasındaki etkileşim potansiyel enerjisini, son terim ise elektronlar arasındaki etkileşim potansiyel enerjisini ifade eder. Toplam enerji elektronik enerjiye çekirdekler arasındaki etkileşim potansiyel enerjisinin eklenmesi ile;

$$E_T = E_{el} + E_n \quad (2.7)$$

şeklinde verilir. Burada  $E_n$ ;

$$E_n = \sum_{i < j}^N \frac{Z_j Z_i}{R_j - R_i} \quad (2.8)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımından sonra Hartree-Fock yöntemini inceleyelim. N tane elektrondan oluşan bir sistemde, elektronlar arası etkileşimi göz ardı ederek elektronik Hamiltoniyeni yazarsak:

$$H = \sum_{i=1}^N h_i \quad (2.9)$$

$$h_\chi = E_\chi \quad (2.10)$$

denklemini sağlamalıdır. Burada  $\chi$  öz fonksiyonlarına spin yörüngeleri (orbitalleri) denir. Her bir tek elektron denklemi için, çok sayıda öz fonksiyon vardır, bu nedenle bu,  $\chi_j \chi_i$   $j = 1, 2, \dots$  şeklinde spin orbital seti tanımlar. Burada,  $\chi_i$ ,  $i$ . elektronunun konumunu ve spinini tanımlayan koordinat vektörüdür.

Bu halde toplam Hamiltonyen basitçe tek elektron operatörlerinin ( $h_i$ ) bir toplamıdır ve H'nin öz fonksiyonları tek elektron spin orbitallerinin çarpımına eşittir.

$$\psi \chi_1 \dots \chi_N = \chi_{j_1} \chi_1 \chi_{j_2} \chi_2 \dots \chi_{j_N} \chi_N \quad (2.11)$$

N-tane elektrondan oluşan sistemin dalga fonksiyonunu, her bir elektronun dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazabiliriz. Buna Hartree çarpımı denir. Ancak elektronlar fermiyon olduklarından iki elektron birbiriyle yer değiştirdiğinde dalga fonksiyonu işaret değiştirmek zorundadır. Bu anti-simetri prensibi olarak bilinir. İki elektronun değiş tokuş edilmesi Hartree çarpımının işaretini değiştirmez bu ciddi bir eksikliklerdir.

Dalga fonksiyonuna daha iyi bir yaklaşımı Slater determinantını kullanarak elde edebiliriz. İki elektron sistemi için Slater determinantı:

$$\begin{aligned} \psi(x_1 x_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) - \chi_1(x_2) \chi_2(x_1) \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (2.12)$$

olarak yazılır.

Burada  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  normalizasyon katsayısıdır. Ayrıca Slater determinanı Pauli dışarlama ilkesine uyar. Slater determinanı kullanıldığında Schrödinger denklemini çözmek için kullandığımız metodun değiş tokuşu içermesi sağlanır. Ancak bu bir elektron korelasyonu değildir. HF hesabında N-tane etkileşen elektronun dalga fonksiyonunu belirlemek için, atomik çekirdeklerin konumları sabit kabul edilir. Her bir elektron için Schrödinger denklemi:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_r + V_H r \chi_j x = E_j \chi_j x \quad (2.13)$$

Burada  $V_H R$  ;

$$V_H R = e^2 \frac{n(r')}{r-r'} d^3 r' \quad (2.14)$$

şeklinde ifade edilir.

HF yaklaşımı, tam dalga fonksiyonunun tek bir Slater determinanı kullanarak yaklaştırbileceğini varsayar. Bunun anlamı; tek elektron denkleminin N-tane en düşük enerjili spin orbitalleri bulunur. ( $\chi_j$ ,  $j = 1, \dots, N$ ) ve toplam dalga fonksiyonu bu spin orbitallerinin Slater determinanı aracılığıyla yapılandırılır.

Hesaplamada tek elektron denklemini gerçekten çözmek için, spin orbitallerini tanımlamak zorundayız. Bunu yapmak için gerçek spin orbitallerine yaklaşmak amacıyla birbirine eklenebilen sonlu bir fonksiyon seti tanımlarız sonlu fonksiyon seti  $\phi_1 \chi \phi_2 \chi, \dots \phi_K \chi$  şeklinde yazılırsa, spin yörüngelerini

$$\chi_j x = \sum_{i=1}^K a_{j,i} \phi_i x \quad (2.15)$$

olarak yaklaştırbiliriz. Bu denklem kullandığında HF metodunda kullanılan bütün spin orbitallerini tam olarak tanımlamak için, sadece açılım katsayılarını  $a_{j,i}$   $i = 1, \dots, K$  ve  $j = 1, \dots, N$  bulmamız gerekir,  $\phi_1 x, \phi_2 x, \dots, \phi_K x$  fonksiyon setine baz seti denir (Sholl ve Steckel, 2009).

Bu hesaplamaları yaptıktan sonra spin orbitallerini bulmak için, tek elektron denklemlerini çözmek gerekir. Kuantum mekaniksel yöntemler yarı deneysel, ab-initio yöntemleri ve yoğunluk fonksiyonel yöntemleri olarak üç grupta incelenebilir. Ayrıca en çok tercih edilen yöntemlerin YFT ve ab-initio yöntemlerinin birleşimi ile oluşan hibrit yöntem olduğunu ifade etmek gerekir (Parlak, 2009; Foresman ve Frisch, 1996).

### 2.2.1. Yarı-deneysel yöntemler

Bu yöntemler Hartree-Fock teorisinin basit bir versiyonudur. HF teorisi Born-Oppenheimer yaklaşımını kullanır. Bu yöntemler HF teorisindeki Coulomb ve değiş-tokuş integrallerini ihmal eder ya da bunların deneysel parametrelerini kullanır. Bunun yanı sıra, yarı-deneysel hesaplamalar genelde tüm orbitalleri küresel simetrik olarak değerlendirir ve sadece valans elektronlarını göz önüne alırlar. Yarı-deneysel yöntem binlerce atom bulunduran büyük moleküllerin optimizasyonu ve inceleme için en yaygın kullanılan yöntemdir.

### 2.2.2. Ab-initio yöntemler

Ab-initio Latince “başlangıçtan itibaren” anlamına gelmektedir. Ab-initio yöntemlerde HF teorisini kullanırlar. Bu yöntemlerin yarı-deneysel yöntemlerden farkı yapılan hesaplamalarda herhangi bir hazır deneysel parametreye ihtiyaç duymamasıdır. Yalnızca kuantum mekanik yasalarına ve bazı fiziksel sabitlerin değerlerine bağlı kalınarak yapılır. Bu sabitler Planck sabiti, ışık hızı, elektronların ve çekirdeğin kütlesi ile yüküne bağlı sabitlerdir. Her elektron için bir ortalama elektron yoğunluğu vardır. HF teorisini kullanan ab-initio yöntemleri bu elektron korelasyonlarını ihmal edip, elektron yoğunluğunu ortalama bir değeri olarak hesaba katar. Ab-initio maliyet bakımından yarı-deneysel yöntemle göre daha fazladır. Buna rağmen birçok sistemde yüksek kaliteli sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

### 2.2.3. YFT yöntemleri

YFT yöntemleri kuantum mekaniksel yöntemlerin üçüncüsü olarak karşımıza çıkar. Bu yöntemler sistemlerin taban durum özelliklerini belirler ve elektron yoğunluğunu temel değişken olarak ele alırlar. Bu teori sayesinde çoklu elektron sistemlerinin özellikleri fonksiyonlar yardımıyla belirlenebilir. Yöntemin adının yoğunluk fonksiyon teorisi olması, elektronun yoğunluğundan gelmektedir.

Yoğunluk Fonksiyonel teorisi, Kohn ve Hohenberg tarafından ispatlanmış olan iki temel teorem ve 1960'ların ortalarında türettikleri bir dizi denklem üzerine inşa edilmiştir (Kohn ve Sham, 1965). Hohenberg ve Kohn tarafından ispatlanan ilk teorem şudur: Schrödinger denkleminde elde edilen taban-durum enerjisi elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyoneldir.

Bu teoremi anlamak için öncelikle fonksiyonel kavramının ne anlama geldiği bilinmelidir. Fonksiyonel kavramı, fonksiyon kavramı ile çok yakından ilişkilidir. Örneğin;  $f(x) = x^2 + 1$  tek değişkenli bir fonksiyondur. Fonksiyonel buna benzer, ancak o bir fonksiyonu

alır ve fonksiyondan bir sayı tanımlar. Yani, fonksiyon bir sayıdan başka bir sayı üretirken, fonksiyonel bir fonksiyondan başka bir sayı üretir. Örneğin;

$$F[f] = \int_{-1}^1 f(x) dx \quad (2.16)$$

(2.16) denkleminde  $F[f]$ ,  $f(x)$  fonksiyonunun bir fonksiyoneli.

Şimdi Hohenberg ve Kohn'un sonucuna dönecek olursak,  $n(r)$  elektron yoğunluğu olmak üzere, taban-durum enerjisi  $E$ ,  $E[n(r)]$  şeklinde yazılır ve bu ifadeden dolayı yoğunluk fonksiyonel teorisi olarak bilinir.

Birinci Hohenberg-Kohn teoremi, Schrödinger denklemini çözmek için kullanılabilecek bir elektron yoğunluğu fonksiyonelinin mevcut olduğunu söyler, ancak fonksiyonelin gerçekte ne olduğu hakkında bir şey söylemez. İkinci Hohenberg-Kohn teoremi bu fonksiyonelin önemli bir özelliğini tanımlar: Toplam fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğudur.

Hohenberg-Kohn teoremi ile tarif edilen fonksiyoneli yazmanın yararlı bir yolu,  $\psi_i(r)$  tek-elektron dalga fonksiyonlarını kullanmaktır. Bu fonksiyonlar  $n(r)$  elektron yoğunluğunu toplu bir şekilde tanımlarlar. Bu halde, enerji fonksiyoneli;

$$E[\{\psi_i\}] = E_{bilinen}[\psi_i] + E_{XC}[\psi_i] \quad (2.17)$$

Burada;

$$\begin{aligned} E_{bilinen}[\{\psi_i\}] = & -\frac{\hbar^2}{m} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V(r) n(r) d^3r \\ & + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{iyon} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Eşitliğin sağ tarafında ki ifadeler sırasıyla, elektronların kinetik enerjileri, elektronlar ve çekirdekler arasında ki Coulomb etkileşimleri, elektron çiftleri arasındaki Coulomb etkileşimleri ve çekirdek çiftleri arasındaki Coulomb etkileşimleridir.

Toplam enerji fonksiyonelindeki terim olan  $E_{XC}[\psi_i]$ , değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli olarak adlandırılır ve bilinen terimlerin içermediği diğer bütün kuantum mekaniksel etkileşimleri kapsar. Değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli  $[E_{XC}]$  ilerde kapsar.

Buraya kadar ki kısımda dalga fonksiyonunu elde etmek için elektron yoğunluğunun kullanılmasının, Schrödinger denkleminin tam olarak çözülmesinden daha kolay olacağından bahsedildi. Ancak bunun nasıl yapılacağından bahsedilmedi. Buradaki zorluk Kohn ve Sham tarafından çözülmüştür (Sholl ve Steckel, 2009). Kohn ve Sham doğru elektron yoğunluğunu

bulma işinin, her biri sadece tek bir elektron içeren denklemlerin bir araya gelmesiyle oluşan denklem setinin çözümünü içerecek şekilde ifade edileceğini göstermişlerdir. Yani, elektron yoğunluğunun bulunması için tek elektron denklemleriyle oluşturulan denklem setinin çözülmesi gerekir.

Kohn-Sham denklemleri;

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.19)$$

formuna sahiptir. Bu denklem yüzeysel olarak Schrödinger denklemine benzer. Tam Schrödinger denkleminde görülen toplamlar Kohn-Sham denkleminde yoktur. Bunun nedeni; Kohn-Sham denkleminin çözümlerinin, sadece üç uzaysal değişkene bağlı olan tek elektron dalga fonksiyonları,  $\psi_i(r)$  olmasıdır. Kohn-Sham denkleminin sol tarafında  $V(r)$ ,  $V_H(r)$  ve  $V_{XC}(r)$  olmak üzere üç tane potansiyel terimi vardır.  $V(r)$  potansiyeli, elektron ve atomik çekirdekler topluluğu arasındaki etkileşmeyi tanımlar. İkinci potansiyel terimi  $V_H(r)$  Hartree potansiyelidir. Bunu bölüm 2.1.2'deki (2.14) denkleminde yazmıştık. Bu potansiyel, Kohn-Sham denklemlerinden biriyle dikkate alınan elektron ve problemdeki bütün elektronlar tarafından tanımlanan toplam elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb itmesini tanımlar. Hartree potansiyeli, toplam elektron yoğunluğunun bir parçası olduğundan, kendisiyle etkileşme hatası olarak adlandırılan bir etki içerir. Böylece  $V_H$ 'nin bir kısmı, elektron ve kendisi arasında bir Coulomb etkileşimi barındırır. Bu kendisiyle etkileşme hatası fiziksel değildir ve düzeltilmesi, Kohn-Sham denklemindeki en son potansiyel olan  $V_{XC}$  içerisinde yapılır.  $V_{XC}$ , tek elektron denklemlerine yapılan değiş-tokuş ve korelasyon katkılarını tanımlar. Biçimsel olarak değiş-tokuş korelasyon enerjisinin fonksiyonel türevi olarak tanımlanabilir.

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}(r)}{\delta n(r)} \quad (2.20)$$

Bir fonksiyonelin türevinin matematiksel tanımını, bir fonksiyonun türev tanımından çok daha zordur. Ancak kavramsal olarak sıradan türevmiş gibi düşünülebilir.

Kohn-Sham denklemini çözmek için Hartree potansiyelini tanımlamamış ve Hartree potansiyelini tanımlamamız ve Hartree potansiyelini tanımlamak için de elektron yoğunluğunu bilmemiz gerekir. Elektron yoğunluğunu bulabilmek için tek elektron dalga fonksiyonlarını bilmeliyiz ve onları bilmek içinde Kohn-Sham denklemlerini çözmeliyiz. Bu döngüyü kırmak için problem genelde aşağıdaki algoritmada özetlendiği gibi iteratif bir yolla ele alınır.

1. Başlangıç olarak, deneme elektron yoğunluğu tanımlanır,  $n(r)$ .

2. Tek parçacık dalga fonksiyonlarını,  $\psi_i(r)$  bulmak için bu deneme elektron yoğunluğu kullanılarak tanımlanan Kohn-Sham denklemi çözülür.

3. Adım 2'den elde edilen Kohn-Sham tek parçacık dalga fonksiyonları ile tanımlanan elektron yoğunluğu hesaplanır.

$$n_{KS}(r) = 2 \sum_i \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (2.21)$$

4. Hesaplanan elektron yoğunluğu  $n_{KS}(r)$ , Kohn-Sham denklemlerini çözmek için kullanılan elektron yoğunluğu  $n(r)$  ile karşılaştırılır. Eğer her iki yoğunluk aynı ise, o zaman bu taban-durum elektron yoğunluğudur ve toplam enerjisi hesaplamak için kullanılabilir. Eğer iki yoğunluk birbirinden farklı ise, o zaman deneme elektron yoğunluğu bir şekilde güncellenmelidir. Bu işlem yapıldığında, süreç ikinci adımdan tekrar başlar ve her iki yoğunluk aynı olana kadar iteratif olarak devam eder.

### 2.3. Baz Setleri

Bir baz seti moleküldeki moleküler orbitallerin matematiksel bir temsili olup, her bir elektronun özel bir bölgeyi sınırlandırması olarak açıklanır (Foresman ve Frisch, 1996). Her moleküler orbitalin (MO) temel baz seti olarak bilinen atomik orbital (AO) ifadelerinin lineer kombinasyonlarıdır. Bu setler orbitallerin şekline göre Gaussian-tip fonksiyonlarının lineer kombinasyonu olarak kullanılır. Bir s-tipi kabuk tek, p-tipi kabuk üç, sp-tipi kabuk ise bir tane s ve üç tane p-tipi olmak üzere dört tane baz fonksiyonu içerir. Gaussian-tipi fonksiyonların lineer kombinasyonlarından oluşan baz setleridir. Bu şekilde olan baz fonksiyonlarına kısaltılmış Gaussian fonksiyonları denir. Eğer tek bir Gaussian-tip fonksiyonundan oluşuyorsa bu baz fonksiyonuna kısaltılmamış Gaussian-tipi fonksiyon denir. Büyük baz setleri büyük ve daha çok baz fonksiyonu içerir. Bu yüzden bu baz setleri daha fazla hesaplama kaynakları gerektirir ve doğru moleküler dalga fonksiyonu için daha iyi bir yaklaşım sağlayacaktır (Parlak, 2009). Minimum baz seti, yarılmış valans baz seti, polarize baz seti, difüze baz seti ve yüksek açıl momentum baz seti kullanılmakta olan baz setleridir.

### 2.4. Moleküler Sınır Orbitalleri

Moleküllerin kendi aralarında ki ilişkileri açıklarken sınır orbitallerinden faydalanılır. Sınır orbitalleri yani en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO) ile en düşük enerjili boş molekül (LUMO) orbitalleridir. Kimyasal reaksiyonların çoğu elektron alınarak veya verilerek gerçekleştiğinden moleküllerin davranışları sınır orbitalleri ile incelemek mümkündür. Alınan elektronun yerleşeceği yer en düşük enerjili boş molekül orbitalinin (LUMO) enerjisi ne kadar

düşük olursa elektronun alınması ve molekülde barındırılması daha mümkündür. Aynı şekilde elektron verilirken de en yüksek enerjili dolu molekül orbitalinden (HOMO) verileceğinden bu orbitalin enerjisi ne kadar yüksek ise elektron verme eğilimi de o kadar fazla olacaktır.

Bazı programlar ve yaklaşımlar sayesinde moleküllerin en düşük enerjili halini tahmin edebiliriz ve bu sayede elektron dağılımını da çıkarabiliriz. İyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi açısından elektron dağılımı çok önemlidir. Molekülden koparılacak olan elektronun hangi orbitalden geldiği, bu orbitalin enerjisi ve hangi atomlar üzerinde olduğunu elektron dağılımı sayesinde öğrenebiliriz. İyonlaşma esnasında ilk kopacak elektron HOMO' da ki elektronlar olur. Elektronun sonsuzdaki enerjisi sıfır ve molekülde iyonlaşmadan sonra orbital düzeyinde çok fazla bir yeni düzenleme olmadığı da kabul edilirse, iyonlaşma enerjisi=-HOMO ve elektron ilgisi=-LUMO olduğu görülür. İyonlaşma enerjisi ya da elektron ilgisi hakkında herhangi bir deneysel sonuç olmadığından özellikle teorik kimyacı ve fizikçiler için çok önemli bilgiler bulunmaktadır (Güneş, 2012).



### 3. HESAPLAMALAR

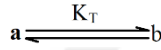
Bu çalışmada 3FB, 3CB ve 3BB moleküllerinin yapısal, titreşim ve elektronik özellikleri ve yapıların bu özellikleri üzerindeki halojen ve çözücü etkileri incelenmiştir. Yürütülen tüm teorik hesaplamalar için Gaussian 09 programı kullanılmıştır (Frisch, vd, 2009). Bu program 1970'li yıllardan beri kullanılan ve sürekli gelişim içinde olan hem molekül hem kristal sistemler için kullanılabilen geniş yelpazeli ve içerikli bir yapıdadır. Yapısal ve görsel çizimler için Gaussview (Dennington, vd, 2008), durum yoğunluğu spektrumları için ise GausSum (Tenderholt, vd, 2008) programları kullanılmıştır. Hesaplamalar Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Teorik Fizik Araştırma Laboratuvarında bulunan HPDL38067E cluster bilgisayar sistemi ile yapılmıştır. MP2 gibi ab-initio yönteminin yanında, çoğunlukla yoğunluk fonksiyonel teori (YFT) ve zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teori (ZBYFT) içeren yöntemler kullanılmıştır.

3FB, 3CB ve 3BB molekülleri klor, flor ve brom atomlarının benzaldehit molekülünün formil grubundaki oksijen atomu ile aynı yönde ve zıt yönde olması durumuna göre cis ve trans konformasyonda bulunabilirler. Moleküllerin gaz fazındaki konformasyon tercihleri aug-cc-pVDZ baz seti ile MP2 ve B3LYP yöntemleri ile incelenerek, tercih ettikleri konformasyonların itibar edilen ve güvenilir olan böyle bir baz seti ile tescillenmesi amaçlanmıştır. Daha sonra, B3LYP fonksiyoneli ve 6-311+G(3df,p) baz seti kullanarak bu moleküllerin çözücü ortamda konformasyon analizleri yapılmıştır. Hesaplamalarda n-heksan, sikloheksan, dietil eter, tolüen, tetrahidrofuran, benzen, tetraklorometan, 1,4-dioksan, asetonitril, diklorometan, kloroform, 2-butanol, 2-propanol, etanol, metanol, aseton, n-heptan, dimetilsülfoksit olmak üzere 18 farklı polar veya apolar çözücü kullanılmıştır. Çözücü etkisini değerlendirmek için polarize süreklilik modeli kullanılmıştır. Hem gaz hem çözücü ortamında moleküllerin  $C_s$  nokta grubunda simetrisi ele alınmıştır.

Çalışmanın diğer kısmında, 3FB, 3CB ve 3BB moleküllerinin en kararlı konformasyonları için karbonil (C=O) gerilme titreşimleri ele alınmış ve çözücü ortamındaki C=O gerilme frekansları Kirkwood-Bauer-Magat (KBM), akseptör sayısı, Swain parametreleri ve lineer çözünme enerjisi ilişkisi gibi çözücü parametreleri ile korelasyon yapılmıştır. Son olarak, bu moleküllerin yine en kararlı konformasyonları için UV spektrumları, soğurma bandı, en yüksek dolu ve en düşük boş moleküller orbitalleri, elektriksel band aralıkları, kimyasal sertlikleri, elektronegatiflikleri ve durum yoğunluk spektrumları gibi elektronik özellikleri incelenmiştir. Bu elektronik özellikler üzerindeki halojen ve çözücü etkileri de ortaya konmuştur. Elektronik özellikler için gaz fazı, benzen ve metanol ortamlarında hesaplamalar yürütülmüştür.

### 3.1. Denge Sabiti ve Mol Kesri Hesabı

Molekülde sigma bağları etrafında dönme serbest bir şekilde olurken ikili (=) veya üçlü ( $\equiv$ ) bağların etrafında dönme olmaz. Molekülde sigma bağı etrafında grupların rahatça dönmesi, çok sayıda molekül şekilleri elde edilmesini sağlar. Bu şekillere molekülün konformasyonları, bu izomeriye ise konformasyon izomeri denir. Başka bir deyişle, bir molekülde molekülün kovalent yapısında değişiklik olmaksızın, tek bağlarda atomların dönüşüyle üç boyutlu düzenlenmez. Bir molekülün dengede olan konformasyon izomerleri için denge sabiti ve mol kesri hesabı aşağıda şekilde açıklanabilir.



Yukarıdaki dengeye göre;

$$K_T = \frac{N_a}{N_b} \text{ ve } N_a + N_b \quad (3.1)$$

yazılabilir. Burada  $K_T$  denge sabiti,  $N_a$  ve  $N_b$  ise bileşenlerin mol kesirleridir. Bu denklemler düzenlendiğinde ikili bir sistem her bir bileşenin mol kesirleri aşağıdaki gibi hesaplanabilir (Parlak, 2010):

$$N_a = \frac{1}{1+K_T} \text{ ve } N_b = \frac{K_T}{1+K_T} \quad (3.2)$$

Bu denklemlerde,

$$K_T = e^{-\delta\Delta G/RT}, R = 1,987 \times 10^{-3} \frac{\text{kcal}}{\text{mol} \cdot ^\circ K}, T = 298 \text{ } ^\circ K \text{ ve } \delta\Delta G = \Delta G_b - \Delta G_a \quad (3.3)$$

şeklinde olup, G serbest enerjidir. 3FB, 3CB ve 3BB moleküllerinin cis ve trans konformasyonları yukarıda açıklanan hesaplamalar ile bulunmuştur.

### 3.2. Çözücü Model ve Parametreleri

3FB, 3CB ve 3BB moleküllerinin çözücü ortamındaki en kararlı konformasyonları için karbonil gerilme frekansları KBM, akseptör sayısı, Swain parametreleri ve lineer çözünme enerji ilişkisi gibi çözücü parametreleri ile korelasyon yapılmıştır (Tursun ve Parlak, 2015). Bunlardan KBM modeli için aşağıdaki eşitlik geçerlidir;

$$\frac{\nu_0 - \nu_s}{\nu_0} = A \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} = A f(\epsilon) \quad (3.4)$$

Burada  $\nu_0$  ve  $\nu_s$  sırasıyla çözünen maddenin gaz fazı ve çözücü içindeki titreşim frekansdır.  $\epsilon$  çözücünün dielektrik sabitidir.  $A$  ise çözen dipolünün boyutuna ve elektrik özelliklerine bağlı olan bir sabittir (Kirkwood ve Edwards, 1937; Bauer ve Magat, 1938). Bu denklem aşağıdaki şekilde de uygulanabilir:

$$\nu_s = \nu_0 - C (\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1) \quad (3.5)$$

Burada,  $C$  terimi  $A\nu_0$  ifadesine eşittir.  $\nu_s$  ve  $f(\epsilon)$  arasındaki korelasyon lineer olduğunda, eğim  $C$  ve  $\nu_0$ 'ın kesişme noktasıdır. Diğer bir model akseptör sayısıdır. Bu model aşağıdaki şekilde verilir;

$$\nu = \nu_0 + K AN \quad (3.6)$$

Denklemden  $\nu_0$  heksan içindeki çözenin titreşim frekansdır.  $K$  ise titreşim frekansı ile akseptör sayısı arasındaki duyarlılıktır (Gutmann ve Resch, 1978).

Başka bir model ise Swain denklemdir;

$$\nu = \nu_0 + aA_j + bB_j \quad (3.7)$$

Bu denklemden  $\nu$  bir çözücü içindeki çözenin titreşim frekansdır.  $\nu_0$  ise referans çözücü olarak alınan n-heptan tahmin edilen değeri temsil eder.  $A_j$  çözücü hidrojen bağı donörü (HBD) asitlik derecesinin bir ölçüsüdür. Benzer şekilde,  $B_j$  ise çözücü hidrojen bağı alıcı (HBA) bazlık derecesinin bir ölçüsüdür. Son olarak,  $a$  ve  $b$  bir çözücü değişimi için çözenin duyarlılığını temsil ederler (Swain vd., 1983).

Son olarak oldukça başarılı bir model olan lineer çözünme enerji ilişkisi modelini inceleyelim. Bu model aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$\nu = \nu_0 + (s\pi^* + d\delta) + a\alpha + b\beta \quad (3.8)$$

Bu denklemden  $\nu$  bir çözücü içindeki çözenin titreşim frekansdır.  $\nu_0$  referans çözücü olarak sikloheksandaki frekans değeridir.  $\pi^*$  çözücü dipolarlığının / kutuplanabilirliğinin bir indeksidir.  $\delta$  poliklorlanmış alifatik hidrokarbon ve aromatik çözücüler için süreklilik olmayan bir polarizasyon düzeltimidir.  $\alpha$  ve  $\beta$  sırasıyla çözücü HBD asitlik ve HBA bazlık derecelerinin

birer ölçüsüdür.  $s$ ,  $d$ ,  $a$  ve  $b$  regresyon katsayıları ise belirtilen parametrelerin katkılarının nicel ölçümlerini açıklamaktadır (Kamlet vd., 1983). Çalışmada kullanılan tüm çözücüler için bu model veya denklemlerde kullanılan parametreler Çizelge 3.1’de listelenmektedir (Marcus, 1993: 409-416; Katritzky vd., 2005; Tursun ve Parlak, 2015).

**Çizelge 3.1.** Çözücü parametreleri.

Çözücü	$f(\epsilon)$	AN	$\pi^*$	$\delta$	$\alpha$	$\beta$	$A_j$	$B_j$
n-heksan	0,186	0,0	-0,04	0,0	0,00	0,00	0,01	-0,01
Sikloheksan	0,203	1,6	0,00	0,0	0,00	0,00	0,02	0,06
Dietil eter	0,345	3,9	0,27	0,0	0,00	0,47	0,12	0,34
Toluen	0,245	6,8	0,54	1,0	0,00	0,11	0,13	0,54
Tetrahidrofuran	0,405	8,0	0,58	0,0	0,00	0,55	0,17	0,67
Benzen	0,231	8,2	0,59	1,0	0,00	0,10	0,15	0,59
Tetraklorometan	0,226	8,6	0,28	0,5	0,00	0,10	0,09	0,34
1,4-dioksan	0,223	10,8	0,55	0,0	0,00	0,37	0,19	0,67
Asetonitril	0,479	18,9	0,75	0,0	0,19	0,40	0,37	0,86
Diklorometan	0,422	20,4	0,82	0,5	0,13	0,10	0,33	0,80
Kloroform	0,359	23,1	0,58	0,5	0,20	0,10	0,42	0,73
2-Butanol	0,454	32,0	0,40	0,0	0,69	0,80	-	-
2-Propanol	0,460	33,6	0,48	0,0	0,76	0,84	0,59	0,44
Etanol	0,471	37,9	0,54	0,0	0,86	0,75	0,66	0,45
Metanol	0,478	41,5	0,60	0,0	0,98	0,66	0,75	0,50
Aseton	0,465	12,5	0,62	0,0	0,08	0,48	0,25	0,81
n-heptan	0,190	0,0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
Dimetilsülfoksit	0,484	19,3	0,76	0,0	1,00	0,00	0,34	1,08

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde tezde incelenen 3CB, 3FB ve 3BB moleküllerinin konformasyonları, karbonil gerilme titreşimleri ve elektronik özellikleri ile bu özellikler üzerindeki halojen atom veya çözücü etkileri ortaya konmaktadır.

### 4.1. Yapısal Analiz

2015 yılında yapılan bir çalışmada, bu tezde ele alınmayan fakat 3-halojenbenzaldehit türevi olan 3-iyotbenzaldehit (3IB) molekülünün deneysel olarak trans konformasyonda kristallendiği ve teorik olarak da gaz fazında molekülün trans konformasyonun cis formundan daha kararlı olduğu ortaya konmuştur (Kumar vd., 2015). Aynı çalışmada, sadece kıyas için, bu tezde ele alınan 3CB, 3FB ve 3BB moleküllerinin de teorik olarak gaz fazında B3LYP/6-311+G(3df,p) yöntemi ile konformasyonları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan 3BB molekülünün trans, 3FB molekülünün ise cis formunu tercih ettikleri görülmüştür. 3CB molekülü için ise %50 cis, %50 trans oranı olup, ondalık basamaklarda oluşan bir fark ile trans formunun çok az önde olduğu bulunmuştur. Diğer yandan, bu konformasyonlar arasındaki serbest enerji farkının çok küçük, fakat dönme bariyer enerjisinin yaklaşık 8 kcal/mol olduğu hesaplanmıştır. Ayrıca, deneysel ve teorik olarak yürütülen bu çalışmada B3LYP/6-311+G(3df,p) yönteminin incelenen tüm deneysel işlemler için uygun olduğu ortaya konmuştur (Kumar vd., 2015).

Bu tezde ele alınan moleküllerin ilk olarak gaz fazı hesaplamaları göz önüne alınmış ve daha önce elde edilen gaz fazındaki B3LYP/6-311+G(3df,p) sonuçlarının B3LYP/aug-cc-pVDZ gibi çok daha ağır baz setli bir hesap ile desteklenmek istenmiştir. Tablo 4,1'den görüldüğü gibi moleküllerin konformasyon tercih yüzdeleri B3LYP yöntemi ile 6-311+G(3df,p) ve aug-cc-pVDZ baz setlerinin kullanıldığı hesaplarda hemen hemen aynıdır. B3LYP/6-311+G(3df,p) yöntemine destek olan bu hesaptan sonra, aynı inceleme çok daha yüksek, maliyet isteyen ve literatürde güvenilirliği kabul edilmiş MP2/aug-cc-pVDZ yöntemi ile de desteklenmek istenmiştir. Tablo 4.1'den görüldüğü gibi, yine sonuçlar neredeyse değişmez kalmaktadır. Sonuç olarak gaz fazında 3FB molekülü yaklaşık %42 ile trans, %58 oranla cis formunda bulunurken, 3BB molekülü bunun tam aksine yaklaşık %52 ile trans ve %42 oranla cis formunu tercih etmektedir. 3CB molekülü ise %50 oranlarda cis ve trans konformasyonda bulunmaktadır. Gaz fazındaki 3CB, 3FB ve 3BB moleküllerinin enerjileri, konformasyon tercihlerini veren mol kesirleri ve dipol momentleri Tablo 4,1' de yer almaktadır. Elde edilen bu sonuçlar incelenen moleküller yapıların kullanılan MP2/aug-cc-pVDZ, B3LYP/aug-cc-pVDZ ve B3LYP/6-

311+G(3df,p) hesaplama yöntemlerinden neredeyse hiç etkilenmediğini göstermektedir. Bundan dolayı, hesaplamalar diğerlerine göre çok daha hafif ve ucuz maliyetli olan B3LYP/6-311+G(3df,p) yöntemi ile devam etmektedir.

On sekiz çözücü içinde 3FB, 3CB ve 3BB moleküllerinin hem trans hem cis konformasyonları için optimize enerjileri ve bu enerjiler ile elde edilen mol kesirleri Tablo 4.2’de verilmiştir. Bu tablodan görüldüğü gibi 3FB ve 3BB moleküllerinin çözücü ortamındaki cis formu trans formuna göre daha karardır. Çözücü içindeki enerji ve mol kesri hesaplamalarında 3FB ve 3BB sırasıyla yaklaşık %58-54 ve %56-52 oranları arasında cis konformasyonunda bulunmaktadır. 3CB molekülünün konformasyonu ise kullanılan çözücüye göre trans veya cis formunu tercih etmektedir. Dielektrik sabiti 4.81 olan kloroforma kadar molekül trans formunu tercih ederken, daha büyük dielektrik sabitine sahip çözücüler için yapı cis formunu tercih etmektedir. Başka bir ifade ile polar olmayan çözücülerde trans, polar çözücülerde cis formunu tercih ettiği söylenebilir. Bunun yanında bu molekül için gaz fazında olduğu gibi trans ve cis konformasyonu için mol kesirleri %50 değere çok yakın durumdadır. Sonuç olarak, halojen atomun büyüklüğü ve kullanılan çözücünün dielektrik sabiti arttıkça moleküllerin minimum enerjileri ve kararlılıkları yükselmektedir. Örnek olarak, Şekil 4,1’ de 3FB molekülünün çözücü içindeki enerjisi ile o çözücünün dielektrik sabiti arasındaki ilişki verilmiştir. Gaz fazındaki sonuçlar da ele alındığında, 3FB molekülünün konformasyonu üzerinde ortam ve çözücü etkisi olmadığı görülmektedir. 3BB molekülünün en kararlı formunun da kullanılan çözücüden bağımsız olduğu görülürken, gaz fazına yani ortama göre ise konformasyon değıştirdiğı ortaya çıkmaktadır. 3CB için ise yine gaz fazında olduğu gibi cis ve trans konformasyonların birbirine çok yakın değerlerde olduğu, fakat bu yapının çok küçük değerlerle polar olmayan çözücülerde trans, polar çözücülerde cis formunu tercih ettiği görülmektedir.

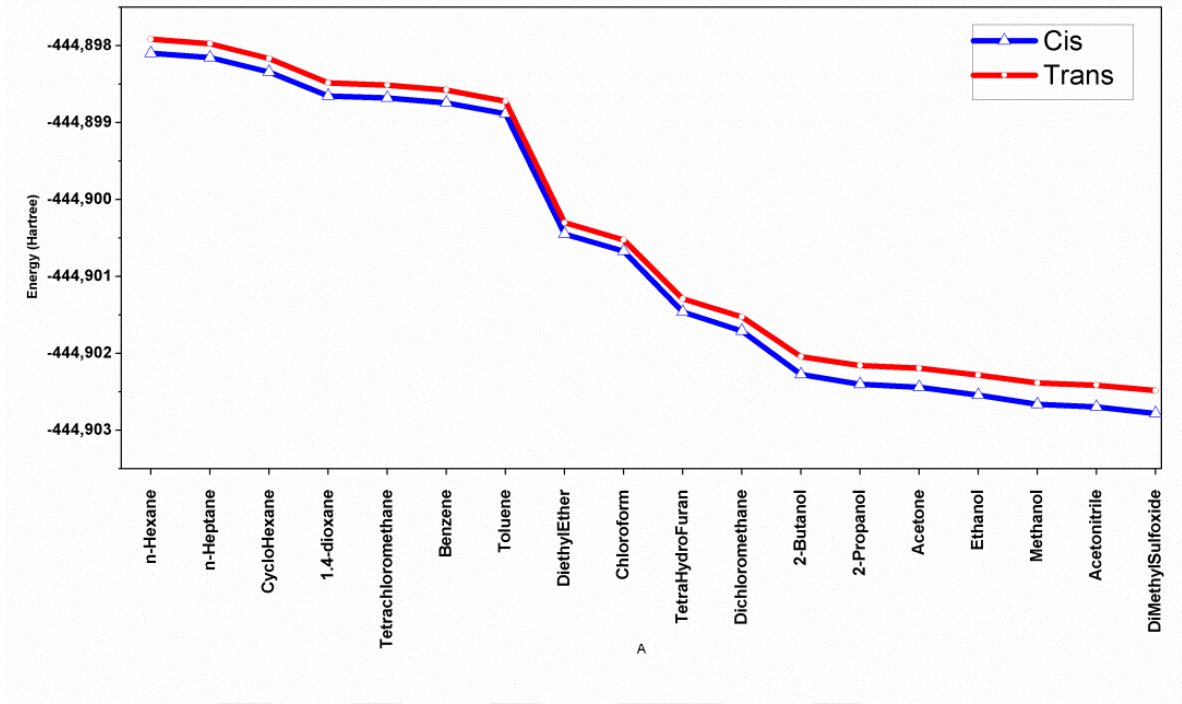
**Çizelge 4.1.** Gaz fazındaki 3CB, 3FB ve 3BB molekülerinin enerjileri ve mol kesirleri.

Parametreler	3FB		3CB		3BB	
	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis
	MP2/aug-cc-pVDZ					
Serbest Enerji (Hartree)	-443,592609	-443,592898	-803,603308	-803,603313	-2916,483062	-2916,482992
Mol Kesri (%)	42,40	57,60	49,87	50,13	51,85	48,15
Dipol Moment (Debye)	2,13	4,33	2,14	4,30	2,14	4,29
	B3LYP/aug-cc-pVDZ					
Serbest Enerji (Hartree)	-444,796692	-444,796925	-805,167989	-805,167999	-2919,105538	-2919,105498
Mol Kesri (%)	43,85	56,15	49,73	50,27	51,06	48,94
Dipol Moment (Debye)	2,12	3,80	2,04	3,80	2,06	3,77
	B3LYP/6-311+G(3df,p) (Kumar vd., 2015).					
Serbest Enerji (Hartree)	-444,895283	-444,895525	-805,250785	-805,250781	-2919,170352	-2919,170291
Mol Kesri (%)	43,62	56,38	50,11	49,89	51,62	48,38
Dipol Moment (Debye)	2,14	3,76	2,08	3,74	2,07	3,73

**Çizelge 4.2.** Çözücü içindeki 3CB, 3FB ve 3BB molekülerinin enerjileri (Hartree) ve mol kesirleri (%).

Çözücü	Dielektrik Sabiti	3FB				3CB				3BB			
		Enerji		Mol Kesir		Enerji		Mol Kesir		Enerji		Mol Kesir	
		Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans
n-hekzan	1,89	-444,898097	-444,897915	54,81	45,19	-805,253237	-805,253262	49,34	50,66	-2919,172824	-2919,172748	52,01	47,99
Sikloheksan	1,92	-444,898153	-444,897972	54,78	45,22	-805,253290	-805,253315	49,34	50,66	-2919,172879	-2919,172800	52,09	47,91
Dietil eter	2,02	-444,898341	-444,898165	54,65	45,35	-805,253470	-805,253495	49,34	50,66	-2919,173065	-2919,172977	52,33	47,67
Toluen	2,21	-444,898652	-444,898483	54,47	45,53	-805,253766	-805,253791	49,34	50,66	-2919,173371	-2919,173269	52,70	47,30
Tetrahidrofuran	2,24	-444,898679	-444,898510	54,47	45,53	-805,253792	-805,253817	49,34	50,66	-2919,173397	-2919,173295	52,70	47,30
Benzen	2,28	-444,898741	-444,898574	54,42	45,58	-805,253851	-805,253876	49,34	50,66	-2919,173459	-2919,173353	52,81	47,19
Tetraklorometan	2,38	-444,898885	-444,898721	54,34	45,66	-805,253988	-805,254013	49,34	50,66	-2919,173600	-2919,173489	52,94	47,06
1,4-dioksan	4,26	-444,900446	-444,900300	53,86	46,14	-805,255476	-805,255483	49,81	50,19	-2919,175134	-2919,174960	54,60	45,40
Asetonitril	4,81	-444,900671	-444,900523	53,92	46,08	-805,255690	-805,255691	49,97	50,03	-2919,175354	-2919,175173	54,78	45,22
Diklorometan	7,52	-444,901461	-444,901290	54,52	45,48	-805,256442	-805,256417	50,66	49,34	-2919,176123	-2919,175918	55,41	44,59
Kloroform	9,08	-444,901707	-444,901524	54,84	45,16	-805,256678	-805,256642	50,95	49,05	-2919,176362	-2919,176151	55,57	44,43
2-Butanol	17,26	-444,902272	-444,902042	56,07	43,93	-805,257216	-805,257149	51,78	48,22	-2919,176907	-2919,176683	55,91	44,09
2-Propanol	18,60	-444,902401	-444,902157	56,43	43,57	-805,257340	-805,257265	51,99	48,01	-2919,177031	-2919,176804	55,99	44,01
Etanol	21,01	-444,902439	-444,902191	56,54	43,46	-805,257376	-805,257298	52,07	47,93	-2919,177067	-2919,176840	55,99	44,01
Metanol	24,60	-444,902543	-444,902282	56,87	43,13	-805,257476	-805,257391	52,25	47,75	-2919,177168	-2919,176938	56,07	43,93
Aseton	32,60	-444,902662	-444,902384	57,32	42,68	-805,257589	-805,257495	52,49	47,51	-2919,177281	-2919,177050	56,09	43,91
n-heptan	36,64	-444,902695	-444,902412	57,45	42,55	-805,257621	-805,257525	52,54	47,46	-2919,177313	-2919,177081	56,12	43,88
Dimetilsülfoksit	47,00	-444,902779	-444,902483	57,78	42,22	-805,257701	-805,257598	52,73	47,27	-2919,177393	-2919,177159	56,17	43,83





Şekil 4.1. 3FB molekülü için enerji – çözücü dielektrik sabiti ilişkisi.

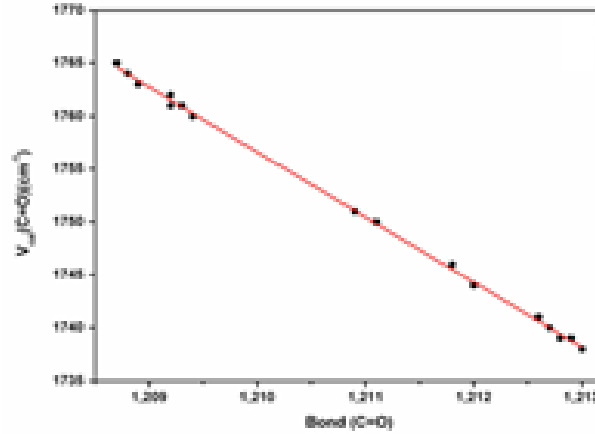
## 4.2. Karbonil Frekans Analizi

3FB, 3CB ve 3BB moleküllerinin en önemli titreşim modlarının yapılarındaki formil grubuna ait karbonil gerilme titreşimlerini olduğunu söylemek yanlış olmaz. Bundan dolayı bu kesimde moleküllerin karbonil gerilme titreşimlerine ait frekanslar ve bunların üzerine çözücü etkileri ele alınmıştır. Bu amaçla ilk önce bu moleküllerin dipol momentleri, karbonil gerilme frekansları ve bu titreşimle ilgili karbonil bağ uzunlukları Çizelge 4.3’de listelenmiştir. Bu inceleme için moleküllerin ilgili çözücü içindeki en kararlı konformasyonları göz önüne alınmıştır.

**Çizelge 4.3.** Moleküllerin karbonil bağ uzunlukları (Å) ve frekansları (cm<sup>-1</sup>) ile dipol momentleri (Debye).

Çözücü	3FB			3CB			3BB		
	Dipol Moment	Bağ Uzunluğu	$\nu$	Dipol Moment	Bağ Uzunluğu	$\nu$	Dipol Moment	Bağ Uzunluğu	$\nu$
n-heksan	4,20	1,2087	1765	2,32	1,2084	1767	4,19	1,2084	1766
n-heptan	4,21	1,2088	1764	2,33	1,2085	1766	4,20	1,2085	1765
Sikloheksan	4,24	1,2089	1763	2,35	1,2086	1765	4,23	1,2086	1764
Dietil eter	4,30	1,2092	1762	2,37	1,2089	1764	4,29	1,2089	1763
Toluen	4,30	1,2092	1761	2,38	1,2089	1764	4,30	1,2089	1763
Tetrahidrofuran	4,31	1,2093	1761	2,38	1,2090	1763	4,31	1,2090	1762
Benzen	4,34	1,2094	1760	2,40	1,2091	1763	4,33	1,2091	1761
Tetraklorometan	4,62	1,2109	1751	2,54	1,2105	1754	4,63	1,2105	1753
1,4-dioksan	4,66	1,2111	1750	2,56	1,2107	1753	4,68	1,2107	1752
Asetonitril	4,81	1,2118	1746	4,84	1,2115	1747	4,83	1,2114	1747
Diklorometan	4,86	1,2120	1744	4,88	1,2118	1745	4,88	1,2117	1746
Kloroform	4,96	1,2126	1741	5,00	1,2123	1742	5,00	1,2122	1742
2-Butanol	4,99	1,2127	1740	5,02	1,2124	1741	5,02	1,2123	1742
2-Propanol	5,00	1,2127	1740	5,03	1,2125	1741	5,03	1,2124	1741
Etanol	5,02	1,2128	1739	5,05	1,2126	1741	5,05	1,2125	1741
Metanol	5,04	1,2129	1739	5,07	1,2127	1740	5,08	1,2126	1740
Aseton	5,04	1,2130	1738	5,08	1,2127	1740	5,08	1,2126	1740
Dimetilsülfoksit	5,06	1,2130	1738	5,10	1,2128	1739	5,10	1,2127	1739

Dipol momentin çözücü içinde gaz fazına göre daha yüksek olması beklenir. Çizelge 4.1 ve 4.3'den bu durum açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, çözücü içinde dipol momentin çözücünün dielektrik sabiti yükseldikçe arttığı ve yüksek dipol momente düşük karbonil gerilme frekanslarının karşılık geldiği görülmektedir. Çizelge 4.3'de listelenen verileri daha iyi analiz etmek için çözücü içindeki karbonil bağ uzunluğu ile karbonil gerilme titreşimlerine ait ilişkiler grafiklerle incelenebilir. Örneğin, 3FB molekülünün çözücü içindeki karbonil bağ uzunluğu – karbonil gerilme frekanslarına ait grafik Şekil 4.2'de verilmiştir. İki veri arasında lineer bir korelasyon olup, korelasyon değerleri ( $R^2$ ) 3FB, 3CB ve 3BB için sırasıyla 0,99917, 0,99761 ve 0,99843 şeklindedir. Şekilden ve tablodan görüldüğü üzere, karbonil bağ uzunlukları çözücünün dielektrik sabitinin artmasıyla artmakta ve buda karbonil gerilme frekansında azalmaya neden olmaktadır.



**Şekil 4.2.** Çözücü ortamında karbonil bağ uzunluğu – gerilme frekansı ilişkisi.

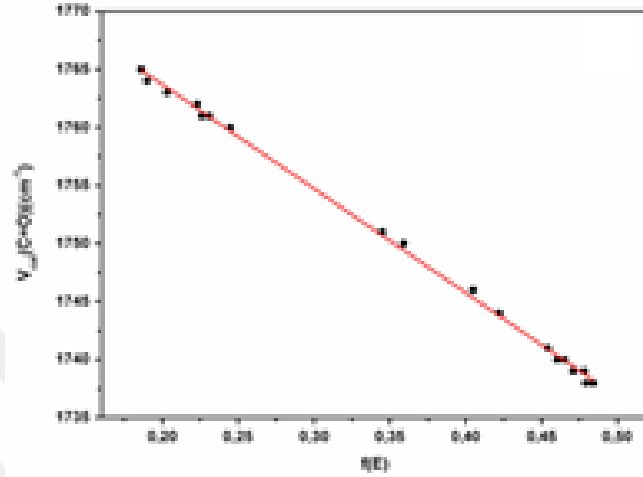
Moleküllerin çözücü içindeki karbonil gerilme titreşimine ait frekans değerleri Çizelge 4,3’de listelenmişti. Her üç molekül içinde en yüksek karbonil gerilme frekansı n-heksan içinde ortaya çıkmaktadır. Reaksiyonlara katılmayan (inert) bir çözücü olan n-heksan içinde önemli bir çözücü-çözünen etkileşimi olmadığından, bu değer karbonilin serbest monomer durumuna eşit olduğu söylenebilir. Karbonil bağ uzunlukları çözücünün polaritesi ile arttığından, karbonil frekansları düşer. Zaten bu durumda Çizelge 4.4’de açık bir şekilde gözlenmektedir.

**Çizelge 4.4.** Çözücü ortamında karbonil gerilme frekans denklemleri.

Molekül	KBM	R <sup>2</sup>	AS	R <sup>2</sup>
3FB	1781,63 – 89,68 $f(\epsilon)$	0,99851	1760,15 – 0,63 AN	0,57901
3CB	1784,83 – 93,58 $f(\epsilon)$	0,99505	1762,40 – 0,66 AN	0,57443
3BB	1782,58 – 88,43 $f(\epsilon)$	0,99706	1761,36 – 0,62 AN	0,57203
	LÇEİ		Swain	
3FB	1763,97 – 23,95 $\pi^*$ + 9,38 $\delta$ – 8,29 $\alpha$ – 7,27 $\beta$	0,81629	1765,84 – 29,86 $A_j$ – 13,67 $B_j$	0,72766
3CB	1766,24 – 25,06 $\pi^*$ + 10,40 $\delta$ – 8,74 $\alpha$ – 7,28 $\beta$	0,82574	1768,28 – 30,91 $A_j$ – 14,20 $B_j$	0,71711
3BB	1765,09 – 23,63 $\pi^*$ + 9,49 $\delta$ – 8,39 $\alpha$ – 6,91 $\beta$	0,82507	1767,05 – 29,00 $A_j$ – 13,73 $B_j$	0,72502

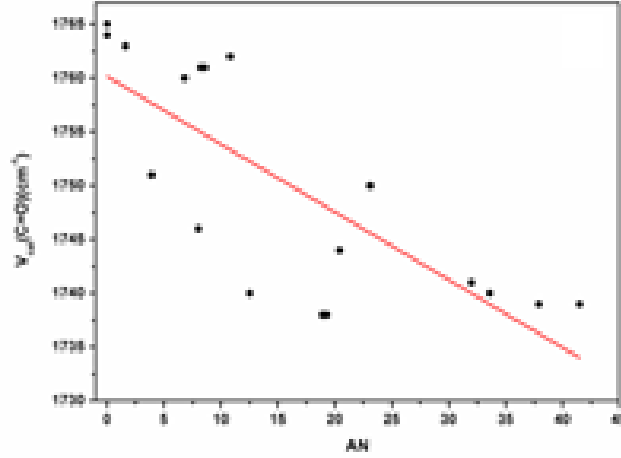
Çözücü ortamındaki C=O gerilme frekanslarının KBM, akseptör sayısı (AS), Swain ve lineer çözünme enerji ilişkisi (LÇEİ) gibi çözücü parametreleri ile korelasyonları incelenmiştir. Elde edilen denklemler ve bunlara ait korelasyon değerleri Çizelge 4.4’de verilmektedir. Karbonil gerilme frekansları ile çözücü dielektrik sabitlerinin arasında ters bir oran vardır. KBM denklemi için  $\nu(C=O)$  ve  $f(\epsilon)$  değerleri arasında doğrusal bir korelasyon vardır. Örneğin, bu Şekil 4,3’de 3FB molekülü için çizilen grafikten de açık bir şekilde görülebilir. KBM denklemi için çıkan korelasyon değerleri 3FB, 3CB ve 3BB için sırasıyla 0,99851, 0,99505 ve 0,99706 şeklindedir. KBM denklemlerindeki negatif eğim değeri karbonil frekanslarının çözücünün dielektrik

sabitinin artmasıyla kırmızı bölgeye kaydığını ifade etmektedir. Çözücü çözünen ilişkisindeki etkileşime hem özel hem özel olmayan çözücü etkileri katkıda bulunmasına rağmen, KBM modeli sadece dielektrik sabitini göz önüne alır.



**Şekil 4.3.** 3FB molekülü için karbonil gerilme frekansı ve  $\epsilon$  arasındaki korelasyon.

KBM denklemi göz önüne alındığında, hesaplamalarda kullanılan polarize süreklilik modelin titreşim frekansları üzerindeki dielektrik sabiti – çözücü etkisinin belirlenmesinde çok başarılı olduğu görülmektedir. Diğer yandan, Şekil 4.4'den görüldüğü gibi AS denklemi için kötü korelasyonlar söz konusudur ( $\sim 0,57$ ). Bu çözücü içinde titreşim frekanslarının belirlenmesinde önemli bir role olmadığını göstermektedir. KBM ve AS denklemleri için buna benzer sonuçlar daha önceki çalışmalarda da gözlenmiştir (Tursun ve Parlak, 2015; Sowula vd., 2014; Chen vd., 2014).



**Şekil 4.4.** 3FB molekülü için karbonil gerilme frekansı ve AS arasındaki korelasyon.

Swain çözücü etkilerini çözücünün anyon (asitlik) çözücü eğilimi ve katyon (bazik) çözücü eğilimi olarak ikiye ayırmıştır. Bu nedenle sadece özel çözücü – çözünen etkileşimleri dikkate alınır. Swain denklemlerinin korelasyonları ( $\sim 0,72$ ) AS denklemlerinin korelasyonları gibi zayıftır (Çizelge 4.4). Swain çözücünün hem Lewis asiditesini hem bazını göz önüne alırken, AS denklemleri çözücünün sadece Lewis asiditesini hesaba katar. Swain denklemlerinde  $A_j$  ve  $B_j$  için bulunan negatif değerler, çözücünün hidrojen bağı donörü (HBD) asitlikliğinin ve çözücünün hidrojen bağı alıcı (HBA) bazlık derecesinin karbonil gerilme titreşimlerinin kırmızı bölgeye kaymasına neden olduğu anlamındadır. Üstelik bu katsayıların oranı yaklaşık 2'ye eşittir. Yani, kırmızıya kaymada çözücü asiditesinin etkisi baziklik tarafından oluşturulandan daha büyüktür.

Çok parametrelili lineer çözünme enerji ilişki denklemi için, sadece özel etkileşim parametreleri ( $\alpha$  ve  $\beta$ ) değil, aynı zamanda özel olmayan etkileşim parametresi de ( $\pi^*$ ) söz konusudur. Benzer şekilde negatif  $\pi^*$  katsayıları kırmızıya kaymanın özel olmayan çözücü etkilerinin ile gerçekleştiğini söylemektedir.  $\pi^*$  ve  $\delta$  katsayıları en büyük mutlak değere sahip katsayılardır. Bu özel olmayan çözücü etkilerinin etkileşimlerde baskın olduğunu desteklemektedir. Üstelik,  $\alpha$  ve  $\beta$  katsayıları Swain denklemlerinde aynı durumları ifade eden katsayılar ile uyumlu ve negatiftir (Çizelge 4.4). Bu çözücü HBD asitliği ve HBA bazlığı ile kırmızıya kaymada aynı etkiyi göstermektedir.  $\alpha$  katsayıları  $\beta$  değerlerinden daha büyüktür ve bu karbonil gerilme frekansları için çözücü HBD asiditesinin çözücü HBA bazlığından daha hassas olduğunu ifade etmektedir. Bu denklem için korelasyon değerleri yaklaşık olarak 0,82 civarındadır. Sonuç olarak, KBM ile karşılaştırıldığında LÇEİ ve Swain'in zayıf korelasyon değerleri, incelenen moleküller için polarize süreklilik modelinin özel çözücü etkilerinin ihmal ettiğini de göstermiştir.

### 4.3. Elektronik Özelliklerin İncelenmesi

Bu son kısımda moleküllerin elektronik özellikleri ve bu özellikler üzerindeki çözücü etkileri ortaya konmaktadır. Çözücü etkisi gaz ortamı, polar metanol ve polar olmayan benzen çözücülerini ele alınarak incelenmiştir. Birçok molekülün UV-Vis spektral özellikleri çözücüye bağlıdır. İlgili ortamlarda moleküllerin en kararlı konformasyonlarının absorpsiyon dalga boyu ( $\lambda$ ), uyarılma enerjisi (E) ve osilatör şiddetleri (f) ve HOMO(H) – LUMO(L) geçişlerindeki katkılar Çizelge 4.5’de verilmiştir. Gaz fazı için 3FB, 3CB ve 3BB moleküllerinin absorpsiyon bantları, daha yüksek H>L katkısı nedeniyle, sırasıyla 291 nm, 299 nm ve 306 nm olarak işaretlenir. 3FB molekülü için ortamın dielektrik sabiti arttıkça bu absorpsiyon dalga boylarının değeri artmaktadır. Diğer yandan, ortamın dielektrik sabiti yükseldiğinde, 3CB ve 3BB moleküllerinin absorpsiyon dalga boyları farklı davranışlar göstermektedir. Sonuç olarak, absorpsiyon bantlarının, optik band aralıklarının ve geçişlerin hem çözücü hem de halojen atom etkilerine bağlı olduğu gözlenmektedir.

**Çizelge 4.5.** Moleküllerin HOMO (H) – LUMO (L) geçiş katkılarıyla birlikte UV verileri.

Molekül	Çözücü	$\lambda$ (nm)	E (eV)	f	H>L (%)
3FB	Gaz	355,5	3,488	0,000	0
		291,1	4,260	0,026	90
		250,6	4,947	0,227	3
	Benzen	348,6	3,557	0,000	0
		294,2	4,214	0,037	92
		257,2	4,822	0,321	3
	Metanol	340,1	3,646	0,000	0
		295,3	4,200	0,032	91
		257,9	4,809	0,301	4
3CB	Gaz	356,1	3,482	0,000	0
		299,0	4,146	0,023	91
		253,1	4,899	0,186	3
	Benzen	336,2	3,688	0,000	0
		287,4	4,314	0,046	89
		248,3	4,994	0,222	8
	Metanol	340,8	3,638	0,000	0
		300,9	4,121	0,029	91
		259,7	4,774	0,262	4
3BB	Gaz	356,2	3,481	0,000	0
		306,3	4,048	0,021	93
		242,8	5,107	0,000	0
	Benzen	349,4	3,548	0,000	0
		307,8	4,028	0,032	93
		241,3	5,138	0,000	0
	Metanol	341,0	3,637	0,000	0
		307,2	4,037	0,027	93
		261,1	4,749	0,239	3

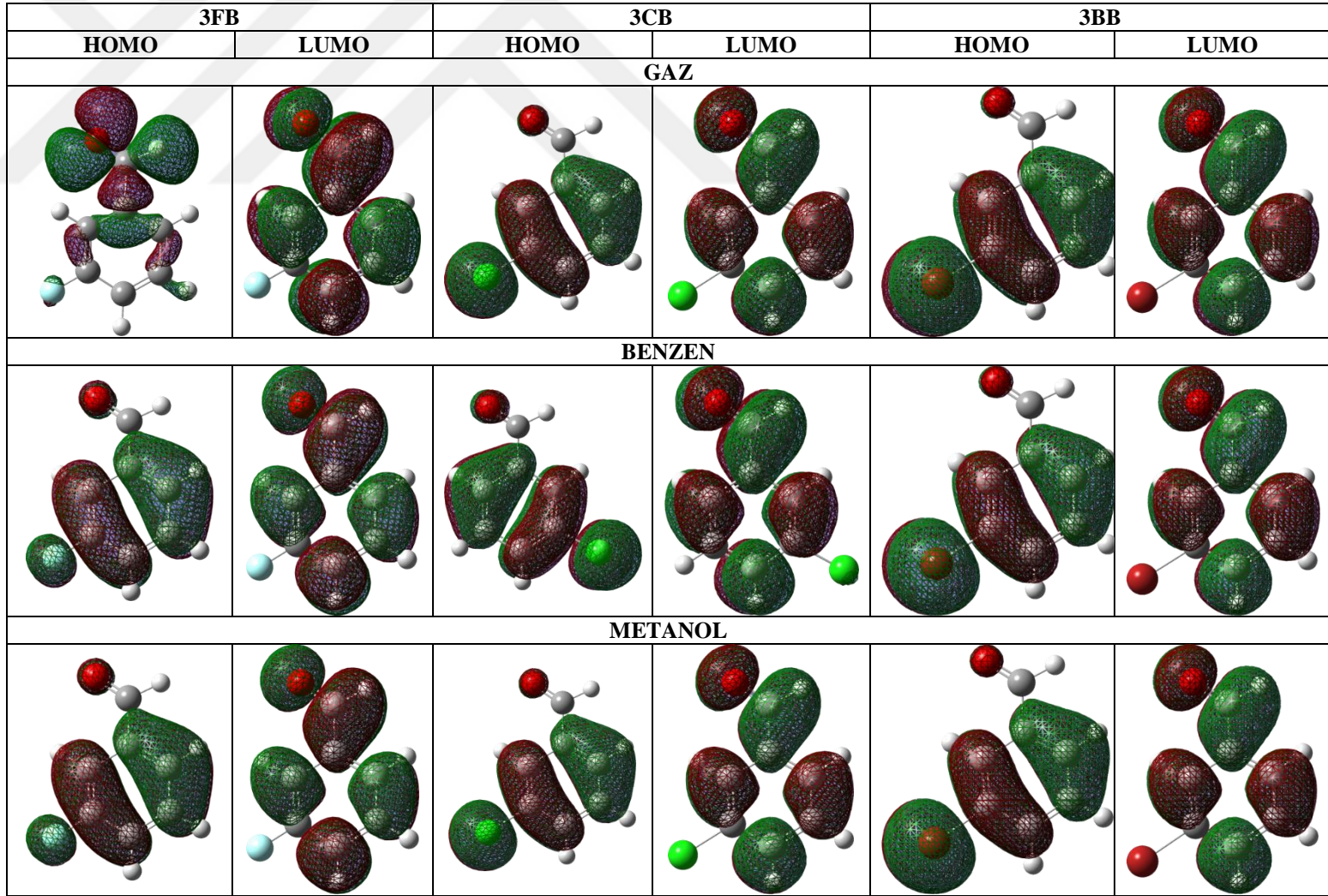
**Çizelge 4.6.** Moleküllerin en kararlı konformasyonları için bazı elektronik özellikleri (eV).

Molekül	Ortam	HOMO	LUMO	Band Aralığı	Kimyasal Sertlik (n)	Elektro-negativite ( $\chi$ )	Kimyasal Potansiyel ( $\mu$ )	Elektrofilik İndeks ( $\omega$ )
3FB	Gaz	-7,541	-2,406	5,135	2,568	4,974	-4,974	4,817
	Benzen	-7,502	-2,385	5,117	2,559	4,944	-4,944	4,776
	Metanol	-7,452	-2,386	5,066	2,533	4,919	-4,919	4,776
3CB	Gaz	-7,428	-2,427	5,001	2,501	4,928	-4,928	4,855
	Benzen	-7,347	-2,400	4,947	2,474	4,874	-4,874	4,801
	Metanol	-7,340	-2,399	4,941	2,471	4,870	-4,870	4,799
3BB	Gaz	-7,316	-2,439	4,877	2,439	4,878	-4,878	4,878
	Benzen	-7,272	-2,412	4,860	2,430	4,842	-4,842	4,824
	Metanol	-7,247	-2,407	4,840	2,420	4,827	-4,827	4,814

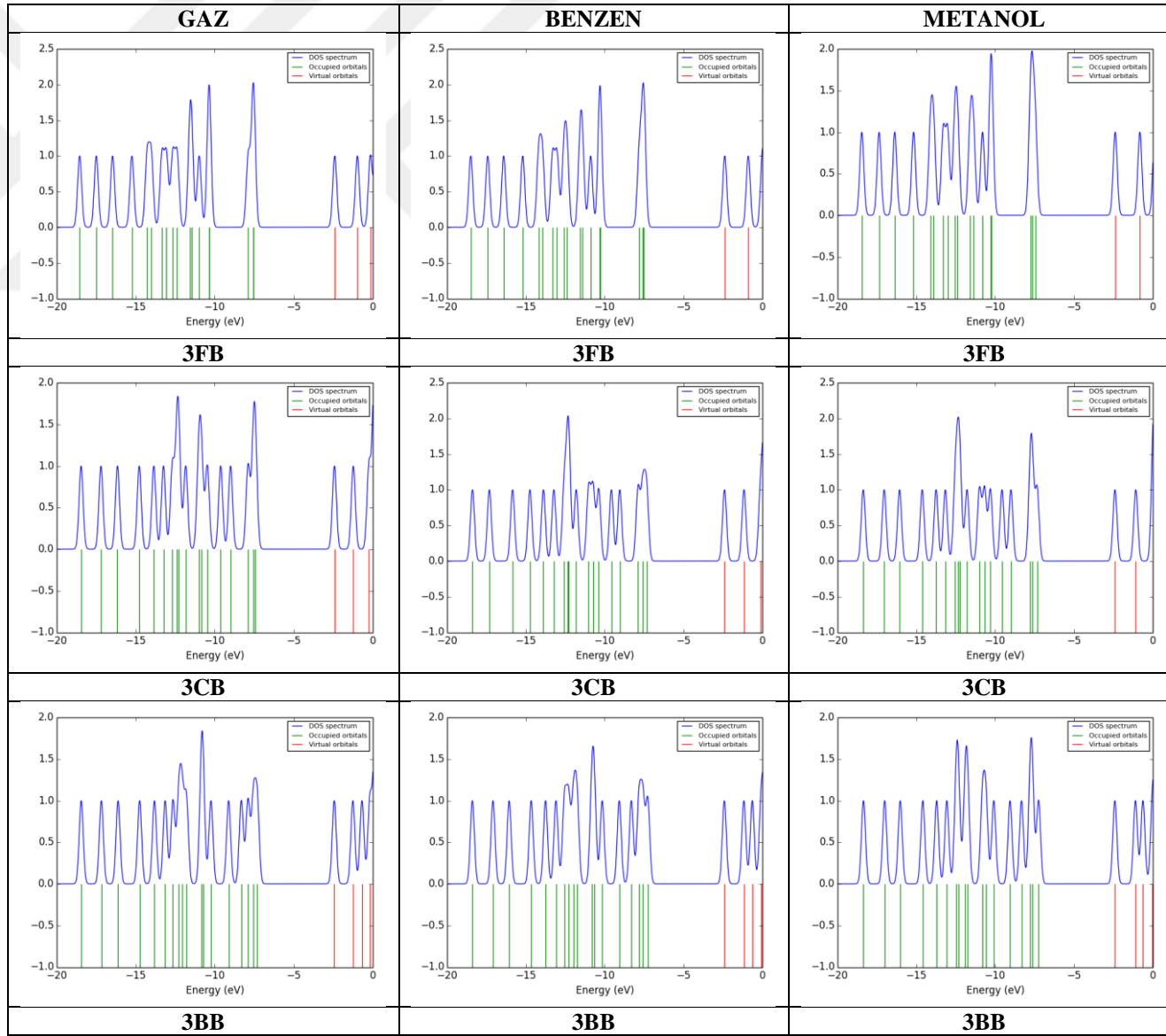


Moleküllerin en yüksek dolu ve en düşük boş moleküler orbital enerjileri, band aralıkları, kimyasal sertlikleri, elektronegatiflikleri, kimyasal potansiyelleri ve elektrofilik indekslerine (elektron alma eğilimleri) ait değerler Çizelge 4.6'da verilmektedir. Coulomb etkileşimi nedeniyle optik band aralığı, HOMO - LUMO arasındaki enerji aralığı olarak bilinen elektriksel band aralığından genellikle küçüktür. Bu durum Tablo 4.5 ve 4.6'da görülmektedir. Elektriksel band aralığı tüm moleküller için gaz fazından polar çözücü ortamına gidildikçe azalmaktadır. Moleküllerin kimyasal sertlikleri de elektriksel band aralıkları ile aynı eğilimleri göstermektedirler. Sınır moleküler orbitalleri olarak da bilinen en yüksek dolu ve en düşük boş moleküler orbitallerin yoğunluk grafikleri Şekil 4,5'de gösterilmiştir. 3FB molekülünün gaz fazı ortamı hariç tüm ortamlarda, moleküllerin HOMO grafikleri formil grubunun C ve H atomları dışındaki hemen tüm atomlar üzerinde yoğunlaşmıştır. Diğer yandan, 3FB molekülünün gaz fazında HOMO grafiği halojen F atomu ve halkanın bazı C atomları dışındaki hemen tüm atomlara dağılmıştır. Moleküllerin LUMO grafiklerinde ise tüm ortamlarda halojen atomlar dışındaki hemen tüm atomlarda yoğunluk görülmektedir.

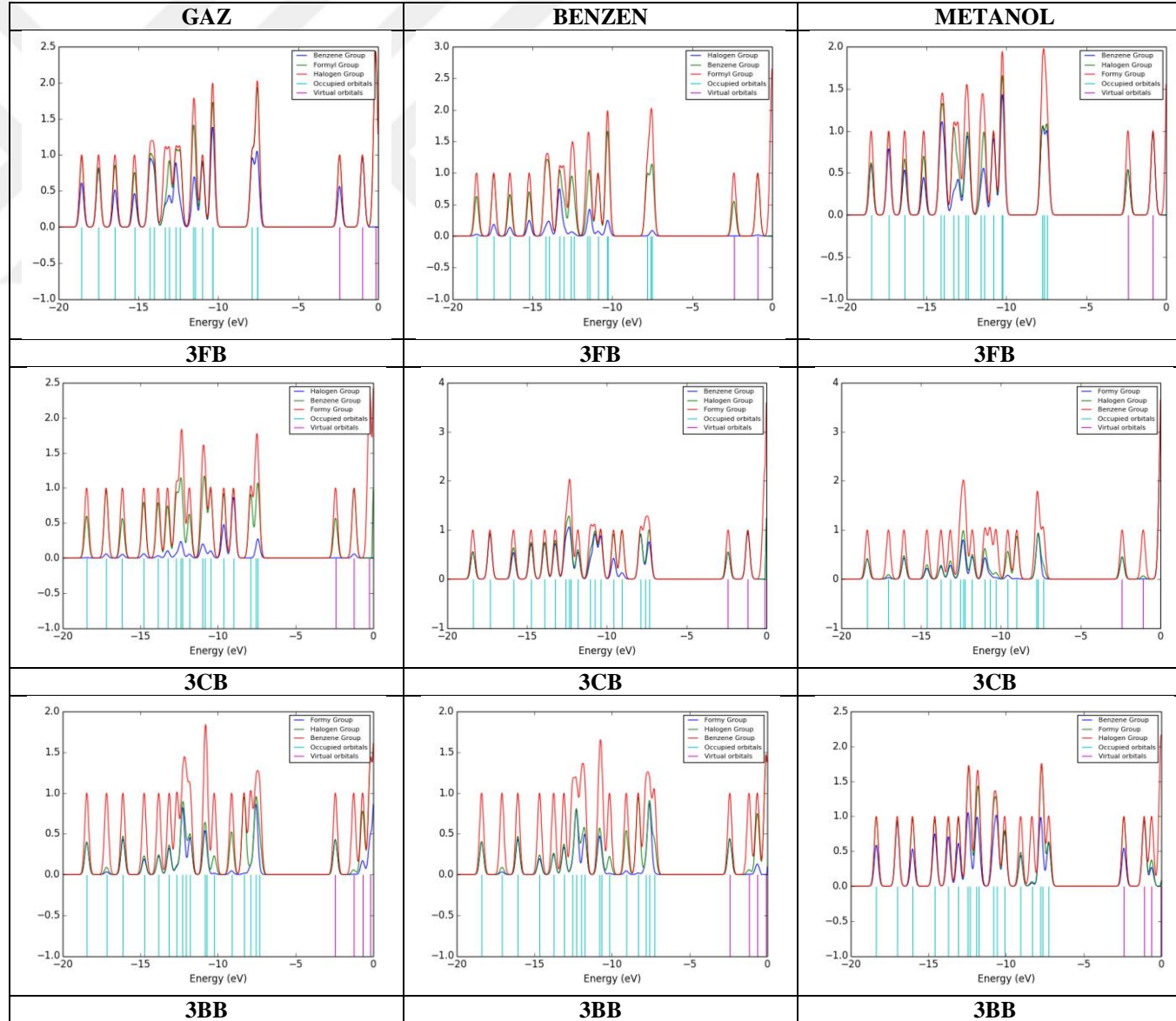
Moleküllerin orbital bilgilerini taşıyan ve Gaussian tipi eğriler ile ortaya çıkan toplam, kısmi ve üst üste binme popülasyon durum yoğunlukları ait spektrumlar Şekil 4.6-4.8'de verilmektedir. Toplam durum yoğunluğu grafikleri orbital başına popülasyon analizini vermektedir. Kısmi durum yoğunluğu incelendiğinde ise moleküllerin HOMO ve LUMO orbitallerine halkadan, formil grubundan ve halojen atomdan çok farklı katkıların geldiği görülmektedir. Tüm moleküller ve ortamlar incelendiğinde bu grupların katkı sırası rastgele bir değişim gösterir. Bu nedenle, tüm moleküllerin kısmi durum yoğunluğu spektrumları üzerinde hem halojen atom hem çözücü etkisi vardır. Üst üste binme popülasyon durum yoğunlukları spektrumlarında, formil grubu – halka, formil grubu – halojen atom ve halka – halojen atom ilgili enerji aralığında önemli bağ, anti-bağ ya da bağ yapmayan durumlara sahiptir. Tüm ortamlarda 3FB molekülünün formil grubu – halojen atom ve halka – halojen atom arasındaki etkileşimleri sıfır, yani bağ yapmayan durumdayken, formil grubu – halka etkileşimi negatif olup, anti-bağ ifade etmektedir. 3CB ve 3BB moleküllerinin tüm ortamlar için formil grubu – halojen atom etkileşimi hariç diğer tüm etkileşimleri anti-bağ özelliğine sahiptir. Diğer yandan, 3BB molekülünün formil grubu – halojen atom etkileşimi pozitif değere sahip olup, bağ özelliği gösterir. Üst üste binme popülasyon durum yoğunlukları spektrumları üzerinde halojen atom etkisi gözlenirken, çözücü ve ortam etkisi gözlenmemektedir.



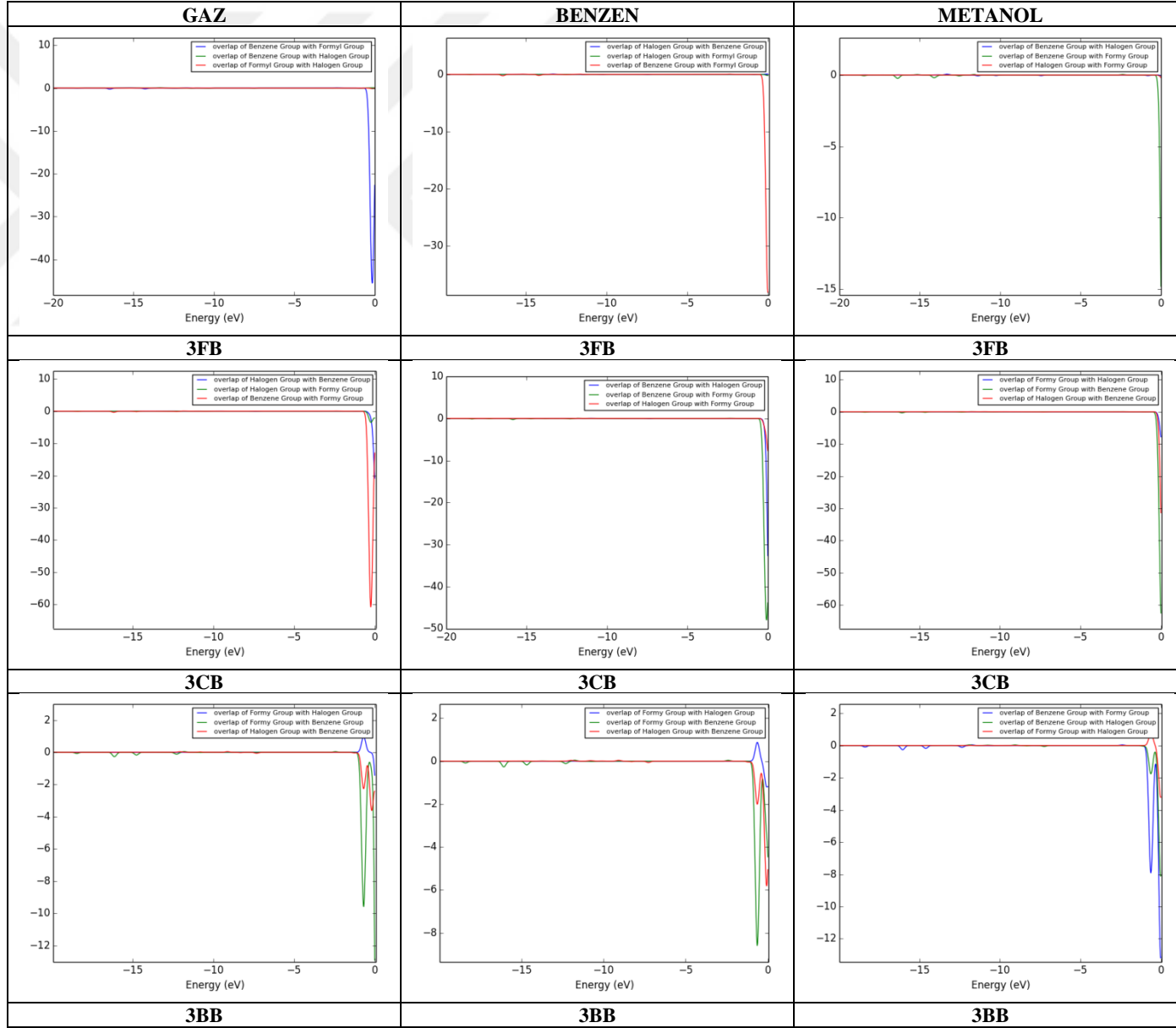
Şekil 4.5. Moleküllerin en yüksek dolu ve en düşük boş moleküler orbitalleri.



Şekil 4.6. 3FB, 3CB ve 3BB moleküllerinin toplam durum yoğunluğu spektrumları.



Şekil 4.7. 3FB, 3CB ve 3BB moleküllerinin kısmi durum yoğunluğu spektrumları.



Şekil 4.8. 3FB, 3CB ve 3BB moleküllerinin üst üste binme popülasyon durum yoğunluğu spektrumları.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

3FB, 3CB ve 3BB moleküllerinin yapısal analizleri yapılarak, bu moleküllerin konformasyonları üzerinde çözücü ve halojen atom etkileri ortaya konmuştur. Bununla birlikte, bu mono-benzaldehit türevlerinin titreşim ve özellikleri de araştırılmıştır. Bu incelemelerde zamana bağlı ve zamandan bağımsız yoğunluk fonksiyonel teorileri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar benzer yapıların analizlerinde yararlı olabilecek niteliktedir. Bu araştırmanın genel sonuçlarını maddeler halinde aşağıdaki gibi toplayabiliriz;

1. Çözücünün dielektrik sabitinin ve halojen atomun boyutunun artması ile optimize edilmiş yapıların minimum enerjileri azalmakta, yani moleküllerin kararlılıkları artmaktadır. 3FB ve 3BB moleküllerinin konformasyon enerji bariyerleri çözücünden bağımsızdır. Tüm moleküller düşünüldüğünde konformasyon üzerinde halojen atom etkisi açıkça görülmektedir.
2. Karbonil bağ uzunluğu, dipol moment ve çözücünün dielektrik sabiti gibi parametreler küçüldükçe moleküllerin karbonil gerilme titreşimlerine ait frekanslar artmaktadır. Bununla birlikte, çözücü içinde hesaplanan dipol momentlere büyüktür. Bu ilaç reseptörü etkileşiminde önemli bir kriterdir.
3. Karbonil gerilme titreşim frekansları için incelenen çözücü modellerinden KBM modeli, sadece dielektrik sabiti etkisini dikkate aldığından, oldukça başarılıdır. Ayrıca KBM modelinin hesaplamalarda kullanılan polarize süreklilik modeli ile uyumlu bir korelasyonu olduğunu görülmektedir.
4. Moleküllerin elektriksel band aralıkları 5 eV civarındadır. Bu değer canlı olma kriterini karşılamak için yeterli büyüklüktedir. Tüm moleküllerin elektriksel band aralıkları, kimyasal sertlikleri ve elektrofilik indeksleri gibi elektronik özellikleri üzerinde hem çözücü hem halojen atom etkileri olduğu görülmektedir.
5. Yapılan uyarılmış durum hesaplamalarında, moleküllerin absorpsiyon bantları ve optik band aralıkları üzerinde de hem çözücü hem de halojen atom etkileri açık bir şekilde gözlenmektedir.
6. 3FB molekülünün gaz fazı ortamındaki HOMO grafiği hariç, tüm moleküllerin HOMO ve LUMO grafikleri çözücü ve halojen atom etkisinden bağımsız davranış sergilemektedir.
7. Moleküllerin orbital bilgilerini taşıyan toplam, kısmi ve üst üste binme popülasyon durum yoğunlukları ait spektrumlar ile HOMO – LUMO analizi daha detaylı yapılmıştır. Kısmi durum yoğunlukları üzerinde hem çözücü hem halojen atom etkisi ortaya çıkarken, üst üste binme popülasyon durum yoğunlukları üzerinde sadece halojen etkisi görülmüştür.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

Akai N., Kudoh S., Takayanagi M., Nakata M., (2002). Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 150, 93–100.

Anjaneyulu A., Rao G.R., (1999). Vibrational analysis of substituted benzaldehydes Part I. Vibrational spectra, normal co-ordinate analysis and transferability of force constants of monohalogenated benzaldehydes, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 55, 749–760.

Bauer E., Magat M., (1938). Journal de Physique et Le Radium, 9, 319-330.

Beddell C.R., Goodford P.J., Kneen G., White R.D., Wilkinson S., Woottont R., (1984). British Journal of Pharmaceutical Sciences, 397-407.

Chen Y., Zhang H., Liu Q., (2014). Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 126, 122-128.

Dennington, Keith T.A., Millam J.M., (2008). GaussView 5.0.8, Gaussian Inc.

Foresman J.B. ve Frisch A., (1996). Exploring chemsitry with electronic structure methods. Second edition dü. Pittsburgh.: Gaussian, Inc.

Frisch, M. J. (2009). Gaussian 09 A1. s.l.:Gaussian, Inc., Wallingford CT

Gutmann V., Resch G., (1978). The Donor-Acceptor Interactions, Plenum Press, New York.

Güneş E., (2012). 2-hidroksi-5-metoksibenzoik asitin yapısının titreşim spektroskopisi ile deneysel ve teorik olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi.

Itoh T., Akai N., Ohno K., (2006). Infrared spectra of p-, m- and o-fluorobenzaldehyde in low temperature argon matrices, Journal of Molecular Structure, 786, 39–45.

Kamlet M.J., Abboud J.L.M., Abraham M.H., Taft R.W., (1983). Journal of Organic Chemistry, 48, 2877–2887.

Katritzky A.R., Fara D.C., Kuanar M., Hur E., Karelson M., (2005). Journal of Physical Chemistry A, 109, 10323-10341.

Kenawy E.R., Abdel-hay F.I., El-Magd A.A., Mahmoud Y. (2005). Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 20, 95-111

Kirkwood J.G., Edwards R.T., (1937). Journal of Chemical Physics, 5, 14-22.

Kohn W. and Sham L.J., (1965). Self- Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects Physical Review Letters. 140, 1133.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Kumar C.S.C., Parlak C., Tursun M., Fun H.K., Rhyman L., Ramasami P., Keşan G., Chandraju S., Quah C.K., (2015). 3-Iodobenzaldehyde: Combined XRD, FT-IR, Raman and DFT studies, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 145, 90-97.

Marcus Y., (1993). *Chemical Society Reviews* Home, 22, 409-416.

Parlak C., (2010). *Journal of Molecular Structure*, 966, 1 – 7.

Parlak C., Kumar C.S.C., Fun H.K., Keşan G., Rhyman L., Ramasami P., Chandraju S., Quah C.K., (2014). 4-Chloro-3-fluorobenzaldehyde: Experimental (XRD, FT-IR and Raman) and DFT studies, *Journal of Fluorine Chemistry*, 164, 7-15.

Parlak C., (2010). Theoretical and experimental vibrational spectroscopic study of 4-(1-Pyrrolidinyl) piperidine, *Journal of Molecular Structure*, 966, 1 – 7.

Parlak, C., (2009), 1-Fenilpiperazin molekülünün titreşim bantlarının kuantum kimyasal hesaplamalarla belirlenmesi ve bu moleküle ait Hofmann tipi kompleks ve klatratların titreşim spektroskopisiyle incelenmesi, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi.

Sholl D.S., Steckel J.A., (2009). *Density Functional Theory: A Practical Introduction* Wiley.

Swain C.G., Swain M.S., Powell A.L. and Alunni S., (1983). *Journal of the American Chemical Society*, 105, 502-513.

Tenderholt, O'Boyle N.M., Langner K.M., (2008). *Journal of Computational Chemistry*, 29, 839-845.

Tursun M., Kumar C.S.C., Bilge M., Rhyman L., Fun H.K., Parlak C., Ramasami P., Chandraju S., Quah C.K., (2015). Crystal structure, vibrational spectra and DFT simulations of 2-fluoro-4-bromobenzaldehyde, *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 146, 342-349.

Tursun M., Parlak C., (2015a). Conformation stability, halogen and solvent effects on C=O stretching of 4-chloro-3-halogenobenzaldehydes, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 141, 58-63.

Tursun M., Parlak C., (2015b). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 141, 58-63.



## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : : Atan, Berna Sümeyra  
Doğum tarihi ve yeri : : 18.06.1991 Erzurum  
e-mail : : bernatan2008@hotmail.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Atatürk Üniv. Fen Fak. Fizik Bölümü	Haziran 2013
Lise	Nene Hatun Kız Lisesi	Haziran 2009

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
Eylül- Kasım 2017	Frigya Tıp Merkezi	İnsan Kaynakları Sorumlusu
Eylül 2016 – Haziran 2017	MEB	Fizik Öğretmeni
Şubat – Haziran 2014	MEB	Matematik Öğretmeni