

PAPER DETAILS

TITLE: CONFORMATION ANALYSIS OF THE COMPOUND C₇H₈Br₄ AND OPTIMIZATION BY QUANTUM MECHANICAL METHODS, COMPARING THE ELECTRONIC AND STRUCTURAL PARAMETERS OBTAINED WITH THE RESULTS OF X-RAY STRUCTURE ANALYSIS

AUTHORS: Ismail ÇELİK, Mehmet AKKURT, Semra IDE, Ahmet TUTAR, Osman ÇAKMAK

PAGES: 27-35

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/83241>

C₇H₈Br₄ MOLEKÜLÜNÜN KONFORMASYON ANALİZİ VE KUANTUM MEKANİK YÖNTEMLE OPTİMİZASYONU, ELDE EDİLEN ELEKTRONİK VE YAPISAL PARAMETRELERİN X-IŞINLARI YAPISAL ANALİZ SONUÇLARI İLE KARŞILAŞTIRILMASI

İsmail ÇELİK

Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 58140 Sivas, TÜRKİYE

Mehmet AKKURT

Erciyes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 38039 Kayseri, TÜRKİYE

Semra İDE

Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, 06532 Beytepe, Ankara

Ahmet TUTAR ve Osman ÇAKMAK

*Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü,
60100 Tokat, TÜRKİYE*

ÖZET

Bu çalışmada, X-ışınları tek kristal kırınımı ile moleküler yapısı belirlenen bileşiğin geometrisi, moleküler ve kuantum mekanik metodlarla optimize edildi. Elde edilen elektronik ve yapısal parametreler deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Konformasyon analiz, exo,endo,exo,exo-2,3,5,6-tetrabromonor-bornan, elektronik ve yapısal parametreler

CONFORMATION ANALYSIS OF THE COMPOUND C₇H₈Br₄ AND OPTIMIZATION BY QUANTUM MECHANICAL METHODS, COMPARING THE ELECTRONIC AND STRUCTURAL PARAMETERS OBTAINED WITH THE RESULTS OF X-RAY STRUCTURE ANALYSIS

ABSTRACT

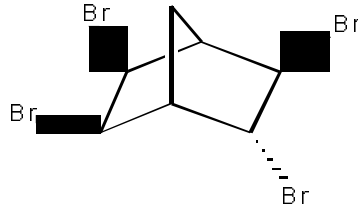
In this study, the geometry of the compound whose structure was determined by X-ray single crystal diffraction was optimized by the molecular and quantum mechanical methods. The electronic and structural parameters obtained were compared with the experimental results.

Key words: Conformation analysis, exo,endo,exo,exo-2,3,5,6-tetrabromonorbornane, electronic and structural parameters

1. GİRİŞ

İncelenen bileşik (exo, endo, exo, exo- 2, 3, 5, 6- tetrabromonorbornane), bir norbornadien türevidir (şekil 1). Norbornadien türevleri, güneş enerjisini depolama, fotokimyasal reaksiyonlar verme gibi özellikleri dolayısıyla büyük öneme sahiptir. Norbornadien molekülünün iskelet yapısının birçok doğal üründe bulunması, bu bileşiğe olan ilgiyi daha da artırmaktadır (1).

X-ışınları tek kristal kırınımı ile moleküler yapısı belirlenen bileşiğin moleküler mekanik ve kuantum mekanik metodlarla optimize edilip elektronik ve yapısal parametrelerinin hesaplanıp deneysel verilerle karşılaştırılması ilginç olacaktır.



Şekil 1. C₇H₈Br₄ molekülün kimyasal formülü.

2. MATERYAL VE METOD

Şekil 1'deki bileşiğin öncelikle moleküler mekanik MM2P metodu ile PM (PC MODEL) programı kullanılarak konformasyon analizi yapıldı (2,3). Buradan elde edilen optimize edilmiş verilerle Mopac 6.0 paket programı kullanılarak, kuantum mekaniksel hesaplamaları yapıldı. CNDO/2(Complete Neglect of Differential Overlap), MNDO(Modified Neglect of Diatomic Overlap), PM3(MNDO yönteminin üçüncü parametrizasyonudur. En son geliştirilen semiempirical moleküler orbital yöntemidir) ve AM1 (Austin Model 1, MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklik ile oluşturuldu) yaklaşımları kullanıldı (4,5) Yapılan teorik hesaplamalarda, bileşik vakumda tek başına, statik durumda, net yükü sıfır (kapalı kabuk) olarak kabul edildi. Bütün hesaplamalar ve çizimler IBM uyumlu Pentium III işlemcili 500 megahertz 'lik ACER marka bir PC bilgisayarda yapıldı.

2.1. Konformasyon Analizi

Bu çalışmada incelenen bileşiğin konformasyon analizi Moleküler Mekanik metodu ile yapıldı. Bir molekülün enerjisini ve yapısını belirlemek için kullanılan hesaplama metodudur. Bu metotta, molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı bulunur. Moleküler mekanik hesaplamalarında elektronlar dikkate alınmazlar. Bir molekül yaylarla birbirine bağlanmış ağırlıklardan oluşan bir sisteme benzer tarzda harmonik kuvvetlerle birbirleriyle etkileşen kütleler topluluğu olarak ele alınır. Burada kütleler, elektronların etrafında küresel olarak dağıldığı atom çekirdeklerini, yaylar ise atomlar arası kimyasal bağları temsil eder.

Atomlar arası etkileşimler iki kısma ayrılır;

1-Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşimler

a- Gerilme, b- Düzlemde bükülme, c- Burkulma, d- Düzlem dışı bükülme.

2-Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşimler

a- Van der Waals etkileşimleri, b- Elektrostatik etkileşimler.

Bunların dışında moleküldeki bağlar ve açılar birbirlerinden bağımsız olmadıklarından verilen bir gerilme, bükülme veya burkulma hareketi komşu bağlara ve bağ açılara da bağlıdır. Bu tür çiftleşme ile oluşan etkileşimlerin enerjisi genelde saf etkileşimlerden daha küçüktür. Bu etkileşimler burkulma-bükülme, gerilme-bükülme gibi etkileşimlerdir.

Atomlar arası etkileşimlerin herbiri potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi bu etkileşimlere karşılık gelen potansiyel enerjilerin toplamıdır.

$$E_{\text{topl}} = E_b + E + E + E + E_{nb} + E_{bb'} + E_b + \dots$$

Burada E_b : gerilme enerjisi, E : düzlemde bükülme enerjisi, E : burkulma (torsiyon) enerjisi, E : düzlem dışı bükülme enerjisi, E_{nb} : Van der Waals ve elektrostatik enerji, $E_{bb'}$: gerilme-gerilme enerjisi, E_b : gerilme-düzlem dışı bükülme enerjisidir.

2.2. Kuantum Kimyasal Hesaplamalar

Bu çalışmada semiempirical (yarı deneysel) metodlardan CNDO/2, MNDO, AM1 ve PM3 yaklaşım metodları kullanıldı. Hesaplanan elektronik parametreler; HOMO-LUMO enerjileri, molekül orbital katsayıları, elektronik enerjiler, dipol moment, yük yoğunluğu, bağ enerjisi, bağ uzunluğu ve bağ mertebesidir.

Deneysel çalışmaları desteklemek yada deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla hesaplamalı yöntemleri kullanacak olan araştırmacılar için üç farklı seçenek vardır. Bunlar moleküler mekanik, ab initio ve semiempirical moleküler orbital yöntemleridir. Bu yöntemlerin herbirinin iyi yada kötü olduğu durumlar mevcuttur.

Moleküler mekanik yöntemleri arasında AMBER ve CHARM gibi programları sayabiliriz. Bu programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilirler. Enzimler gibi büyük yapıli sistemler için bile tepkime ısısı ve konformasyon kararlılıkları gibi nicelikler hesaplanabilir. Bununla birlikte bu yöntemlerle elektronik yapıya bağlı olan özellikler yada elektronik yapı hakkında bilgi edinilebilmektedir. Bir tepkime sistemi modellenerek bağ oluşumu yada parçalanması içeren işlemler yapılamaz.

Ab initio moleküler orbital yöntemleri (STO-3G, 4-31G gibi) kuantum mekaniksel temellere dayanır ve bu yöntemler ile yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Teoride bir tepkime sistemi tam olarak modellenebilir. Hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre binlerce kere daha fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için geometrilerde ve kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak bu basitleştirmeler kesin olmayan sonuçların elde edilmesine neden olur.

Semiempirical moleküler (SE-MO) yöntemler ise bu iki ekstrem durum arasında yer alır. Ab initio moleküler orbital yöntemleri gibi SE-MO yöntemleri de kuantum mekaniksel esaslara dayanır. Bu yöntemlerde, moleküler özelliklerin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceği parametreler mevcuttur. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi ab initio yöntemlerin hesaplama süresi ile karşılaştırılamayacak kadar azdır. Çok küçük sistemler için kullanılabileceği gibi büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilir.

Ab initio ve semiempirical moleküler orbital yöntemlerin herikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater veya Gaussian tipi orbitaller kullanılır.

Bir sistemin değişim (variation) yöntemi ile hesaplanması aşağıdaki basamakları içerir; a- sistem için bir Hamiltoniyen (H) yazılır, b- Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu (ψ) seçilir, c- Enerji minimumlaştırılır.

Değişik yaklaşımları anlayabilmek için SCF (Self Consistent Field) yönteminin açıklanması gerekir. Moleküler orbitaller (ψ), atomik orbitallerin (ϕ) doğrusal bileşimi olarak yazılır (LCAO yaklaşımı) $\psi = \sum_v c_v \phi_v$ ve $H\psi = E\psi$ Schrodinger denklemi çözülür. Burada H tek elektron işlemcisidir.

SCF LCAO moleküler orbital yaklaşımına dayanan ilk semiempirical moleküler orbital yöntemi Pople ve arkadaşları (1965) tarafından geliştirilen CNDO 'dur. Austin Model 1 adı verilen AM1 yöntemi de yine Dewar ve arkadaşları (1985) tarafından, MNDO yönteminden geliştirilmiştir. Bu yöntem esas olarak moleküldeki büyük itmeleri ortadan kaldırmak için MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklik yapılmasıyla oluşturulmuştur. MNDO-PM olarak

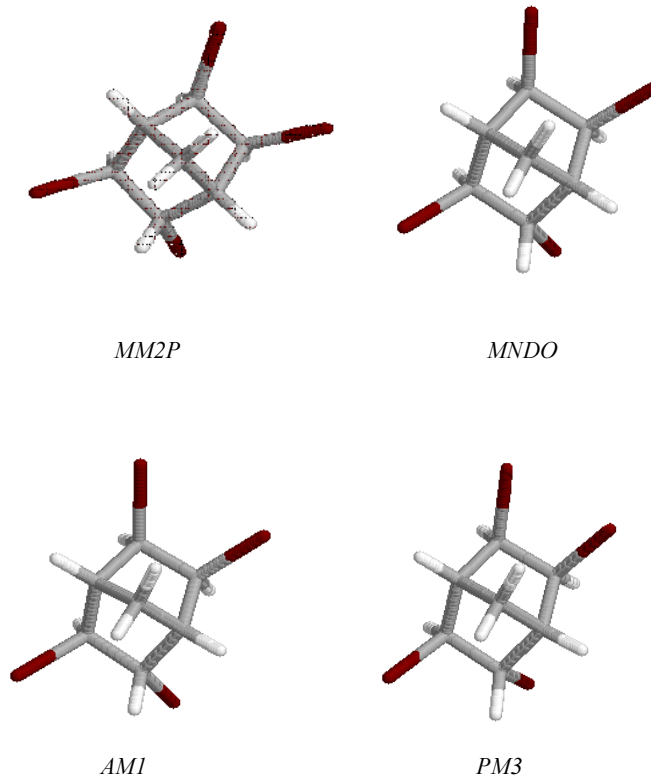
adlandırılan ve MNDO'nun üçüncü parametrizasyonu olduğunu göstermek için PM3 şeklinde gösterilen program ise en son geliştirilen yöntemlerden birisidir. Çok sayıda element için parametreleri aynı anda optimize edebilen bir yaklaşımdır.

Son yıllarda MOPAC, AMPAC ve MNDO88 gibi çeşitli moleküler orbital yöntemlerini yapısında bulunduran paket programlar geliştirilmiştir. Bunlardan MOPAC, James J.P. Stewart tarafından geliştirilen en son paket programdır ve diğer iki paket programın önemli özelliklerini de bünyesinde toplamıştır.

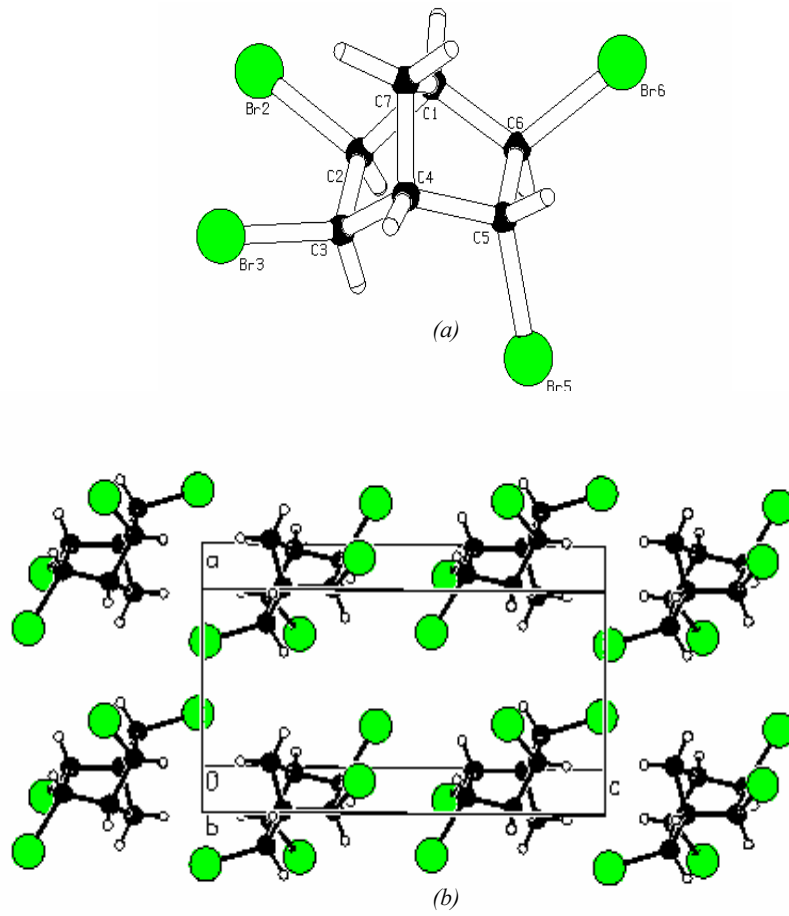
Çizelge 1. Hesaplanan molekülde atomlardaki etkin yükler (e-).

<i>Atomlar</i>	<i>CNDO/2</i>	<i>MNDO</i>	<i>PM3</i>	<i>AM1</i>
<i>Br2</i>	-0.119	-.0787	-.0619	.0028
<i>Br3</i>	-0.124	-.0783	-.0555	.0020
<i>Br5</i>	-0.120	-.0949	-.0912	-.0133
<i>Br6</i>	-0.124	-.0956	-.0954	-.0131
<i>C1</i>	0.023	-.0493	-.0931	-.0994
<i>C2</i>	0.094	-.0070	-.0818	-.1761
<i>C3</i>	0.093	-.0070	-.0758	-.1706
<i>C4</i>	0.024	-.0500	-.1004	-.1006
<i>C5</i>	0.090	-.0058	-.0649	-.1705
<i>C6</i>	0.096	-.0082	-.0593	-.1748
<i>C7</i>	0.013	-.0152	-.1296	-.1705

Çizelge 1'de atomların yük değerleri oldukça küçüktür. Molekülün toplam yüküne bakıldığında, başlangıçtaki molekülün net yükünü sıfır alma kabulümüzü doğrular şekilde sıfıra yakındır.



Şekil 2. C₇H₈Br₄'in MM2P ve yarı-deneyssel kuantum mekanik MNDO, AM1 ile PM3 yaklaşım yöntemleri ve X-ışınları analizi sonucu elde edilen deneyssel verilerle çizilen uzaysal görünüşleri.



Şekil 3. (a) Molekülün X-ışını kırınımı ile tayin edilen modelinin perspektif görünüşü, ve (b) YO doğrultusundan birim hücrede moleküllerin düzenlenişi.

Çizelge 2. Bileşiğin bağ uzunlukları (Å).

Bağlar	MM2P	MNDO	PM3	AMI	X-IŞINI
Br2-C2	1.96	1.88	1.93	1.93	1.951(8)
Br3-C3	1.97	1.88	1.93	1.93	1.942(8)
Br5-C5	1.95	1.88	1.94	1.93	1.957(9)
Br6-C6	1.96	1.89	1.94	1.93	1.954(8)
C1-C2	1.55	1.56	1.53	1.55	1.547(1)
C1-C6	1.55	1.57	1.53	1.55	1.531(1)
C1-C7	1.54	1.56	1.55	1.55	1.540(1)
C2-C3	1.55	1.56	1.52	1.55	1.555(1)
C3-C4	1.55	1.57	1.53	1.55	1.539(1)
C4-C5	1.55	1.57	1.53	1.55	1.549(19)
C4-C7	1.54	1.56	1.56	1.55	1.527(1)
C5-C6	1.54	1.56	1.52	1.54	1.523(1)

Çizelge 2'deki bağ uzunlukları Çizelge 4'deki Wiberg indisleri ile uyumludur. Çizelge 2 ve Çizelge 3'deki teorik ve deneysel bağ uzunlukları ile bağ ve torsiyon açıları deneysel ve teorik yaklaşım hatalarının sınırları içinde kabul edilebilir değerlere sahiptirler.

Çizelge 3. Bileşiğin Bağ ve Torsiyon Açılırları (°)

Açılar	<i>MMZP</i>	<i>MNDO</i>	<i>PMB</i>	<i>AMI</i>	<i>X-İŞİNİ</i>
<i>C1-C6-Br6</i>	111.46	112.49	105.24	112.96	110.9(6)
<i>C1-C2-C3</i>	102.52	102.89	103.93	103.06	103.2(7)
<i>C1-C2-Br2</i>	110.35	111.72	105.79	112.08	108.9(6)
<i>C2-C3-Br3</i>	117.41	116.41	108.21	116.04	117.3(6)
<i>C3-C2-Br2</i>	117.55	116.64	108.74	116.35	116.2(6)
<i>C3-C4-C5</i>	112.54	111.21	109.38	109.09	110.4(7)
<i>C4-C3-C2</i>	102.81	103.22	104.72	104.13	102.7(7)
<i>C4-C3-Br3</i>	109.88	111.57	105.31	112.00	109.9(6)
<i>C4-C5-Br5</i>	114.32	115.67	110.12	115.49	114.9(6)
<i>C4-C7-C1</i>	92.53	93.03	94.24	94.36	94.3(7)
<i>C5-C6-C1</i>	102.08	103.15	104.33	103.46	103.8(7)
<i>C5-C6-Br6</i>	111.68	112.64	107.14	112.89	111.6(6)
<i>C6-C5-C4</i>	103.36	102.89	104.19	103.45	103.1(7)
<i>C6-C5-Br5</i>	114.26	113.62	107.66	113.92	111.8(6)
<i>C6-C1-C7</i>	103.18	102.18	100.99	102.43	102.2(7)
<i>C6-C1-C2</i>	108.26	108.15	106.72	105.58	105.5(7)
<i>C7-C1-C2</i>	102.15	101.89	101.11	101.49	101.8(7)
<i>C7-C4-C3</i>	101.79	101.81	100.43	101.66	102.4(7)
<i>C7-C4-C5</i>	99.78	100.16	99.14	99.51	99.4(7)
<i>C2-C3-C4-C5</i>	69.21	70.47	68.52	71.32	-69.2(9)
<i>C2-C1-C6-Br6</i>	-163.95	-163.20	-174.05	-160.60	163.5(5)
<i>C2-C1-C7-C4</i>	-56.86	-56.41	-55.03	-55.69	54.8(8)
<i>C2-C1-C6-C5</i>	76.71	75.16	73.31	77.01	-76.6(8)
<i>C2-C3-C4-C7</i>	-36.73	-35.47	-35.12	-33.15	35.8(8)
<i>C4-C5-C6-Br6</i>	-125.96	-126.96	-115.82	-130.33	126.5(6)
<i>C4-C5-C6-C1</i>	-6.78	-5.42	-4.56	-7.89	7.0(9)
<i>C6-C1-C2-C3</i>	-72.34	-70.82	-70.16	-69.87	72.2(8)
<i>C6-C1-C2-Br2</i>	161.66	163.29	175.38	164.28	-163.7(6)
<i>C6-C1-C7-C4</i>	55.44	55.37	54.65	53.31	-54.1(7)
<i>C7-C1-C2-C3</i>	36.11	36.40	35.02	36.67	-34.2(8)
<i>C7-C1-C2-Br2</i>	-89.89	-89.49	-79.44	-89.18	89.9(7)
<i>C7-C1-C6-C5</i>	-31.04	-31.86	-31.95	-28.85	29.5(8)
<i>C7-C1-C6-Br6</i>	88.30	89.79	80.68	93.54	-90.4(7)
<i>Br3-C3-C4-C7</i>	89.02	90.28	78.88	93.01	-89.7(7)
<i>Br3-C3-C4-C5</i>	-165.04	-163.79	109.38	-162.52	165.2(6)
<i>Br5-C5-C6-C1</i>	-131.63	-131.23	-121.49	-134.05	131.0(6)
<i>Br5-C5-C6-Br6</i>	109.19	107.23	107.14	103.51	-109.5(6)

Çizelge 4. CNDO/2 yaklaşımına göre hesaplanan Wiberg indisleri

Bağ	W_{ij}	Bağ	W_{ij}
<i>Br2-C2</i>	0.943	<i>C1-C7</i>	0.978
<i>Br3-C3</i>	0.943	<i>C2-C3</i>	1.019
<i>Br5-C5</i>	0.943	<i>C3-C4</i>	0.990
<i>Br6-C6</i>	0.943	<i>C4-C5</i>	0.996
<i>C1-C2</i>	0.996	<i>C4-C7</i>	0.978
<i>C1-C6</i>	0.989	<i>C5-C6</i>	1.019

CNDO/2 yaklaşımına göre yapılan kuantum mekaniksel optimizasyon sonrası bileşiğin HOMO ve LUMO enerji düzeylerine karşı gelen enerjiler, bu düzeylerin moleküler orbital katsayıları ile bu düzeylerin reaksiyon merkezleri Çizelge 5'de verilmiştir. Reaksiyon merkezi bu bileşikler ile yapılacak yeni sentezlerin hangi atom üzerinden yürüyeceğini göstermektedir.

Çizelge 5. CNDO/2 yaklaşımına göre HOMO ve LUMO enerji düzeyleri moleküler orbital katsayıları, bu düzeylerin enerjileri ve düzeyler reaksiyon merkezleri.

Düzey	Moleküler Orbital Katsayıları	Enerji (eV)
HOMO	$\Psi \approx .22p_xC^1 + .19p_xC^3 + .20p_xC^4 - .15p_xC^6 + .24p_xBr^2 - .26p_yBr^2 + .24p_zBr^2 - .34p_xBr^5 + .19p_yBr^5 - .31p_xBr^5 + .25p_yBr^5 + .33p_xBr^6 - .20p_yBr^6$	-12.34
Reaksiyon Merkezleri	Br ² (.18), Br ³ (.15), Br ⁵ (.17), Br ⁶ (.11)	
LUMO	$\Psi \approx -.22sC^2 + 22p_xC^2 - .26p_zC^3 - .26sC^5 - .21p_xC^5 - .23p_zC^5 - .29p_zC^6 + .27p_xBr^2 - .22p_zBr^3 - .28p_xBr^5 - .19p_zBr^5 - .25p_zBr^6$	2.77
Reaksiyon Merkezleri	C2(.12), C5(.17), C6(.11), Br2(.10), Br5(.16), Br6(.11)	

HOMO en üst dolu düzeyin enerjisini, LUMO ise en düşük boş enerji düzeyini temsil etmektedir. Bu iki düzey arasındaki enerji aralığı çok küçük olursa molekülün kararsız olduğu dengede olmadığı, uyarılmış durumda bulunduğu söylenir. Burada ele alınan bileşikte bu enerji aralığı oldukça yüksek kabul edilebilir.

Geometrisi kuantum mekaniksel optimize edilmiş olan molekülün, MNDO yaklaşımında, x, y ve z-eksenleri etrafındaki eylemsizlik momentleri sırasıyla; A = 0.0139 cm⁻¹, B = 0.007 cm⁻¹ ve C = 0.0052 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. y-eksenine göre olan eylemsizlik momenti diğer iki eksene göre olandan daha küçüktür. Dolayısıyla molekül y-ekseni etrafında diğer eksenlere göre daha kolay döndürülebilecektir (Şekil-3a'deki molekülün C₁ ve C₄ atomlarından geçen doğrultu x, C₂-C₃ ve C₅-C₆ bağlarının ortasından geçen doğrultu y ve bunları oluşturduğu düzleme dik C₇ atomunun yer aldığı dik doğrultuda z eksenidir).

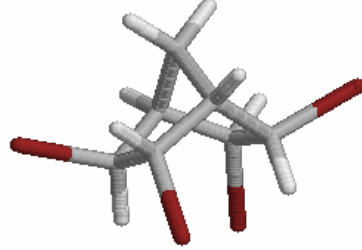
MNDO, PM3 ve AM1 yaklaşımlarına göre hesaplanan bazı elektronik parametre değerleri çizelge 5'de verilmiştir. Molekülün 293 K oda sıcaklığında hesaplanan termodinamik parametreleri; oluşum ısı 14.60 kkal/mol (çizelge 5'deki MNDO ve AM1 yaklaşımları ile bulunan değerle çok güzel uyumaktadır.), molekülün ısı kapasitesi 7065.4 cal/mol entropisi ise 109.97 cal/K/mol bulunmuştur. Bileşiğin deneysel olarak ölçülecek ısı sığa değerinin, burada teorik olarak bulunan değerle karşılaştırılması ilginç olacaktır.

Molekülün, MM2P metodu ile, ard arda yapılan zorlamalı minimizasyon işlemleri sonrası daha düşük enerjili bir durumun olduğu belirlendi. Bunun verileri ile, MNDO yaklaşımı ile kuantum mekaniksel optimizasyon yapıldı. Optimizasyon sonucu molekülün uzaysal görünüşünün şekil 4'deki gibi olduğu saptandı.

Çizelge 6. Bazı Parametrelerin toplu listesi

	MNDO	PM3	AM1
Oluşum Isısı (Kcal)	14.79	7.91	15.91
Toplam enerji (eV)	-2399.4	-2367.6	-2420.0
E _{el} (eV)	-10913.7	-11019.0	-10919.2
Çekirdek-çekirdek itme (eV)	8514.3	8651.4	8499.2
I _p (eV)	11.5	10.1	10.6
??(Debye)	0.76	0.72	0.84
HOMO (eV)	-11.52	-10.12	-10.57
LUMO (eV)	-0.40	-1.08	-0.11
Dolu düzey sayısı	32	32	32
SCF hesaplamaları	42	41	35

Şekil 4'deki molekülün 32 dolu düzey üzerinden 41 SCF ile yapılan MNDO hesaplamaları ile, molekülün oluşum ısısı = 13.8 kkal, toplam enerjisi = -2399.5 eV, elektronik enerjisi = -10938.5 eV, çekirdek-çekirdek itmesi = 8539.0 eV, dipol moment = 1.75 Debye, iyonlaşma potansiyeli = 11.6 eV, HOMO/LUMO enerji düzeyi



Şekil 4. MNDO yaklaşımına göre molekülün uzaysal geometrisinin optimizasyonunun gidebilen son basamaktaki görünüşü.

-11.6 eV / -0.32 eV olarak elde edilmiştir. Şekil 4'deki molekülde, Br atomları altı Şekil 4'deki molekülün 32 dolu düzey üzerinden 41 SCF ile yapılan MNDO hesaplamaları ile, molekülün oluşum ısısı = 13.8 kkal, toplam enerjisi = -2399.5 eV, elektronik enerjisi = -10938.5 eV, çekirdek-çekirdek itmesi = 8539.0 eV, dipol moment = 1.75 Debye, iyonlaşma potansiyeli = 11.6 eV, HOMO/LUMO enerji düzeyi -11.6 eV / -0.32 eV olarak elde edilmiştir. Şekil 4'deki molekülde, Br atomları altı atomlu halka düzlemine göre, çapraz köşelerde aynı yönde, toplam iki yukarı ve iki aşağı brom atomu şeklinde yönelmiştir. Bu durum için MNDO yöntemine göre hesaplanan veriler tablo 5'dekilerle karşılaştırılırsa şekil 4'deki durumun biraz daha kararlı durumu gösterdiği görülür. Kristal yapı analizi ile elde edilen uzaysal molekül geometrisine karşı gelen Şekil 2'deki durum, gaz fazdaki ara kararlı bir duruma karşı gelmektedir. Buda kristal yapıda moleküllerin kendi içi ve moleküller arası etkileşmelerinin ne denli kuvvetli ve molekülün uzaysal düzenlenişini belirlediğini göstermektedir. Molekülün Br atomlarının yönelimi, bu bileşiğin bir enerji depolayıcı madde olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

3. SONUÇ VE TARTIŞMA

$C_7H_8Br_4$ molekülünün önce moleküler mekaniksel olarak (MM2P yaklaşımı ile) PC MODEL programı kullanılarak geometrisi optimize edildi. Buradan elde edilen verilerle gaz fazda, vakum ortamda net yükü sıfır kabul edilen molekülün, CNDO/2 yaklaşımı, MOPAC 6.0 programı kullanılarak MNDO, PM3 ve AM1 yaklaşımları ile kuantum mekaniksel olarak geometrik optimizasyonları yapıldı ve molekülün elektronik parametre değerleri hesaplandı. Optimizasyon sonrası, bu değişik yaklaşım metodlarına göre elde edilen moleküldeki atomların yükleri tablo 1'de, geometrik parametreler kıyaslamalı olarak Çizelge 2 ve Çizelge 3'de verilmiştir. Optimizasyon sonrası kullanılan yaklaşım metodlarının sonuçlarına göre çizdirilen molekülün uzaysal görünüşü ve deneysel X-ışını sonucu şekil 2'de verilmiştir. Molekülün atomlarının adlandırılması X-ışını sonucuna göre çizdirilen şekle göre yapılmıştır.

Kristal yapı analizi oda sıcaklığında, MoK_α radyasyonu kullanılarak Enraf Nonius CAD-4 difraktometresinde toplanan verilerle yapıldı. $C_7H_8Br_4$ bileşiği triklinik $P\bar{1}$ uzay grubunda kristalleşir, $M_r = 411.77$ a.k.b., birim hücre parametreleri; $a = 6.280(2)\text{\AA}$, $b = 6.646(3)\text{\AA}$, $c = 12.385(6)\text{\AA}$, $\alpha = 96.58(4)^\circ$, $\beta = 90.50(3)^\circ$, $\gamma = 101.10(2)^\circ$, $V = 503.65(4)\text{\AA}^3$, $Z = 2$, $D_x = 2.715 \text{ g.cm}^{-3}$ 'dür. Patterson ağır atom yöntemi ile çözülen yapıda F 'e göre, $I > 2\sigma(I)$ kriterine uyan 1542 yansıma ve 125 parametre ile yapılan en-küçük kareler arıtımı sonucu $R = 0.048$ değerine inildi. $[R_w(F^2) = 0.091$, $S = 1.3$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.144$, $\Delta\rho_{\max} = 0.81\text{e}\text{\AA}^{-3}$, $\Delta\rho_{\min} = -0.61 \text{ e}\text{\AA}^{-3}]$ (6-7).

Kristal yapıda moleküllerin üç boyutta periyodik paketlenmeleri Şekil 3(b)'de verilmiştir. Kristal yapıda moleküllerin düzenli şekilde birbirlerinin yakınında yer alması küçükte olsa etkileşmeye neden olmuş ve deneysel ve teorik sonuçların bir miktar sapması bundan ve yaklaşım metodlarının kendilerinden kaynaklanmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Tutar, A., Taşkanlıgil, Y., Çakmak, O., Abbasoğlu, R. and Balcı, M., "High temperature bromination. 7. bromination of norbornadiene" *J. Org. Chem.*, 61: 8297 (1996)
2. Burket, U. and Allinger, N.L., "Molecular mechanics", ACS Monograph 177, *American Chemical Society*, Washington D.C. (1982)
3. Eliel, E.L., Allinger, N.L., Angyal, S.J. and Morrison, G.A., "Conformational analysis", *Wiley Interscience*, New York (1965)
4. Pople, J. A. and Segal, G. A., "Approximate self-consistent molecular orbital Theory. III. CNDO Results for AB2 and AB3 Systems" *J. Chem. Phys.*, 44(9): 3289 (1966)
5. Stewart, J., In "Quantum chemistry program exchange catalog", *Indiana University*: Blumington, 14: 455 (1983)
6. Sheldrick, G. M., "Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures", *Acta Cryst.* A46: 467 (1990)
7. Çelik, I., Akkurt, M., İde, S. and Çakmak, O., "Structure of exo, endo, exo, exo- 2,3,5,6-tetrabromonorbornane" *Z. Kristallogr.*, 214(7): 410 (1999).

Geliş Tarihi: 21.03.2002

Kabul Tarihi: 02.12.2002

