

PAPER DETAILS

TITLE: 4-Klorometil-6,8-dimetilkumarin Bilesiginin Sentezi ve Teorik Kimyasal Hesaplamalari

AUTHORS: Kamuran SARAÇ

PAGES: 311-319

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/609121>

Araştırma Makalesi / Research Article

4-Klorometil-6,8-dimetilkumarin Bileşiğinin Sentezi ve Teorik Kimyasal Hesaplamaları

Kamuran SARAÇ*

Bitlis Eren Üniversitesi, Kimya Bölümü, Bitlis

Öz

Bu çalışma, 4-Klorometil-6,8-dimetilkumarin (III)' in kuantum kimyasal hesaplamalar ve spektral tekniklerle karakterizasyonunu sunmaktadır. Bileşiğin temelhalde ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri ve titreşim frekansları 6-31G(d) temel seti ile yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT / B3LYP) metodu kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan titreşim frekansların ve kimyasal kayma değerlerinin deneysel değerler ile uyumlu olduğu görüldü. Bileşiğin kuantum kimyasal hesaplamaları (geometrik yapısı, molekül geometrisi, optimize geometrik parametreler, bağ uzunluğu bağ açısı) 6-31G(d) temel seti ile yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT / B3LYP) metoduyla gerçekleştirildi. HOMO-LUMO enerjileri, iyonizasyon enerjisi, elektron afinitesi, kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklık gibi elektronik özellikler DFT yöntemi kullanılarak hesaplandı. Bileşiğin molekül elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyi elde edildi.

Anahtar kelimeler: Kumarin, Molekül Orbital, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, HOMO-LUMO.

Synthesis and Theoretical Chemical Calculations of 4-Chloromethyl-6,8-dimethylcoumarin Compound

Abstract

This work presents the characterization of 4-Chloromethyl-6,8-dimethylcoumarin (III) by quantum chemical calculations and spectral techniques. The vibrational frequencies and gauge including atomic orbital (GIAO) ^1H and ^{13}C NMR chemical shift values of the title compound in the ground state have been calculated using the density functional method (B3LYP) with the 6-31G(d) basis set. The calculated results show that the optimized geometry can well reproduce the theoretical vibrational frequencies and chemical shift values show good agreement with experimental values. Quantum chemical calculations (geometrical structure, the molecular geometries, optimized geometric parameters, bond lengths, bond angles) of title compound were carried out by density functional theory (DFT/B3LYP) method with 6-31G(d) basis set. The electronic properties such as HOMO–LUMO energies, ionization energy, electron affinity, chemical hardness and chemical softness were calculated by using the DFT method. The molecular electrostatic potential (MEP) surface of the title compound was obtained.

Keywords: Coumarin, Molecular Orbital, Density Functional Theory, HOMO-LUMO.

1. Giriş

Kumarin bileşiklerinin gıda, parfüm, tarım ilacı, ilaç etken maddesi, çok moleküllü ligant oluşturabilme vb gibi potansiyel uygulama alanlarına sahip olması bu maddeleri son derece cazip bir araştırma alanı haline getirmiştir [1-3]. Moleküllerin birçok aktivitelerinin önceden tahmin edilebilmesi, geliştirilmesi ve daha aktif özellikler sergileyebilen yeni molekül yapıların laboratuvar ortamlarında sentezlenmesi temel hedeflerden birini oluşturmaktadır. Bu çerçevede, bilgisayar ortamında gerçekleştirilen çeşitli türden “teorik molekül modelleme” tekniklerini barındıran çalışma alanı, günümüzde giderek hızla büyüyen bir popülerite kazanmış olup, moleküllerin bir çok aktivitelerinin belirlenmesinde temel bir

* Sorumlu yazar: ksarac@beu.edu.tr

Geliş Tarihi: 23.05.2018, Kabul Tarihi: 08.10.2018

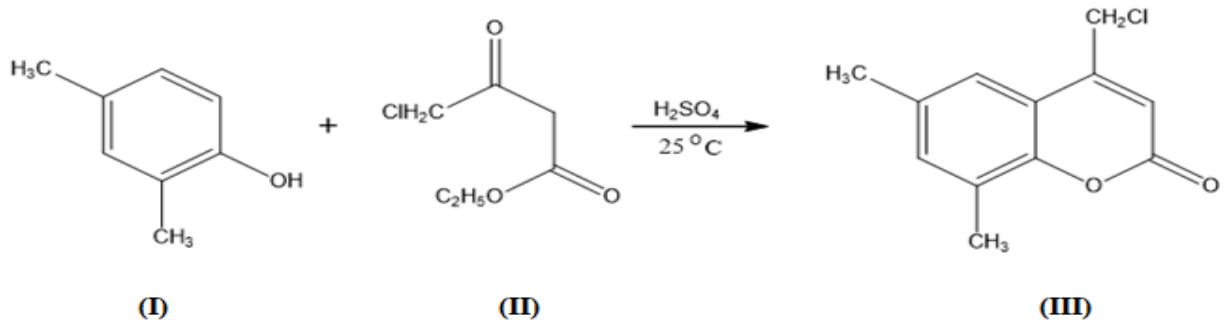
araç haline dönüşmüştür. Bilimsel ve ekonomik değerlere sahip olan bu moleküllerin yapısal ve fonksiyonel özelliklerinin belirlenmesi üzerine olan ilgi büyük olup 4-Klorometil-6,8-dimetilkumarin molekülünün yapı-fonksiyon ilişkilerinin saptandığı teorik hesaplamalara rastlanmamıştır. Bu nedenle 4-Klorometil-6,8-dimetilkumarin bileşiği deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen bilgilerin, kumarin ve türevlerinin daha aktif olarak geliştirilmesine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Deneysel Kısım

2.1.1. 4-Klorometil-6,8-dimetilkumarin Sentezi ve Fiziksel Özellikleri

4-Klorometil-6,8-dimetilkumarin sentez diyagramı Şekil 1’de verilmiştir. Sentez sürecinde % 98’lik sülfürik aside (6 mL), 2,4-Dimetilfenol (1.22g.10mmol) bileşiğin etil 4-kloro-3-oksobütanoat (1,5 mL, 12 mmol) çözeltisi damla damla ilave edildi. Oluşan karışım su banyosunda 75-80 °C de 2 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve buzlu su içine döküldü. Karışımın buzlu su içine dökülmesiyle beraber çökme başladı. Elde edilen çökelek vakumda süzülde, suyla iyice yıkandı ve süzgeç kâğıdı üstünde açık havada kurutulan ham ürün metanolde kristallendirildi. (Verim: %60 kapalı formülü: C₁₂H₁₁ClO₂ MA: 222.67g/mol)

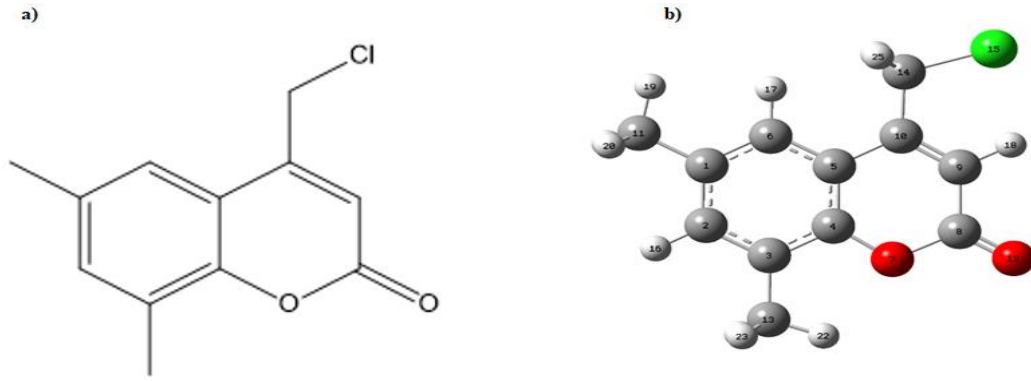


Şekil 1. 4-Klorometil-6,8-dimetilkumarin sentezi

2.2. Teorik Kısım

2.2.1 Teorik Hesaplama Yöntemi

Bu çalışmada Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır [4]. İncelenen bileşiğin teorik hesaplamaları, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) yöntemi kullanılarak yapıldı. Yapılan DFT hesaplamalarında Becke’nin üçparametrelili değiş-tokuş fonksiyoneli [5] ve Lee, Yang ve Parr’ın korelasyon fonksiyoneli [6] içeren ve en yaygın kullanıma sahip değiş-tokuş-korelasyon fonksiyonellerinden biri olan B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmıştır. Bileşiğin geometri optimizasyonları, geometrik parametreleri ve minimum moleküler enerjileri 6-31G(d) baz seti kullanılarak elde edildi. Mulliken yükleri, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri ve sınır orbitalleri B3LYP/6-31G(d) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte aynı yöntem kullanılarak 4-Klorometil-6,8-dimetilkumarin bileşiğinin farklı çözücü ortamlarında (eter, metanol ve su) HOMO ve LUMO enerjileri hesaplandı ve bu verilerden faydalanılarak her bir çözücü için ΔE enerji farkları elde edildi. Sentezlenen 4-Klorometil-6,8-dimetilkumarinin bileşiğinin optimize edilmiş yapısı Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. (a) 4-Klorometil-6,8-dimetilkumarinin deneysel yapısı (b) bileşiğin B3LYP/6-31G(d) metodu ile optimize edilmiş yapısı.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Moleküler Geometri

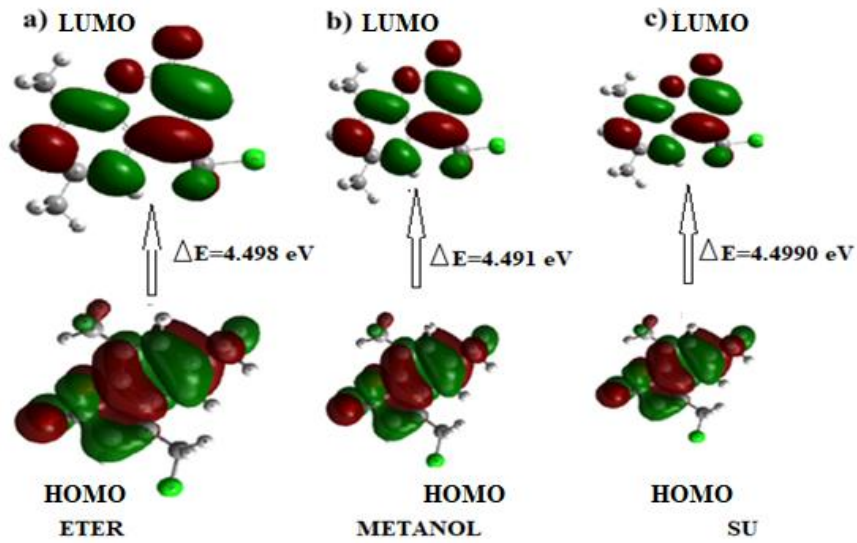
Bir molekülün geometrisi, o molekülün atomları arasındaki bağ açısı ve bağ uzunluğuyla ilişkilidir ve molekülün dipol momentinin büyüklüğünü doğrudan etkileyen en önemli faktörlerden biridir [7]. Heterosiklik halkadaki C-O nun bağ uzunluğu 1.43 Å'dır [8]. Ancak bileşikteki C4-O7'nin bağ uzunluğunda (1.37 Å) önemli bir azalma görülmektedir ki bunun nedeni, benzen halkası ile α piron halkasının kondanse olmasıdır. Kumarin oluşumunu gösteren önemli sayılabilecek C8-O13 atomları arasındaki bağ uzunluğudur bu mesafe 1.22 Å olarak bulundu. Sentezlenen bileşiğin hesaplanan geometrik parametreleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. 4-Klorometil-6,8-dimetilkumarin bileşiğinin hesaplanan geometrik parametreleri

Parametreler	B3LYP	parametreler	B3LYP
Bağ uzunlukları (Å)		Bağ açıları (Å)	
C(1)-C(2)	1.405	C(1)-C(2)-C(3)	121.44
C(1)-C(6)	1.390	C(1)-C(6)-C(5)	120.80
C(2)-C(3)	1.390	C(2)-C(3)-C(4)	118.13
C(3)-C(4)	1.414	C(2)-C(1)-C(6)	119.64
C(3)-C(11)	1.480	C(2)-C(1)-C(12)	119.42
C(4)-C(5)	1.408	C(2)-C(3)-C(11)	120.41
C(4)-O(7)	1.379	C(3)-C(4)-C(5)	121.42
C(5)-C(6)	1.405	C(3)-C(4)-O(7)	115.91
O(7)-C(8)	1.392	C(4)-C(5)-C(6)	118.55
C(8)-C(9)	1.454	C(4)-C(3)-C(11)	121.45
C(8)-O(13)	1.229	C(4)-C(5)-C(10)	118.52
C(9)-C(10)	1.351	C(4)-O(7)-C(8)	118.76
C(10)-C(14)	1.486	C(5)-C(10)-C(9)	118.93
O(14)-Cl	1.750	C(5)-C(10)-C(14)	116.99
		C(5)-C(4)-O(7)	122.65
		C(6)-C(5)-C(10)	122.92
		C(6)-C(1)-C(12)	120.93
		O(7)-C(8)-C(9)	119.88
		O(7)-C(8)-O(13)	110.99
		C(8)-C(9)-C(10)	121.22
		C(9)-C(8)-O(13)	129.12
		C(9)-C(10)-C(5)	118.93
		C(9)-C(10)-C(14)	124.02
		C(10)-C(14)-Cl	115.52
		O(14)-C(16)-C(15)	107.59

3.2. Frontier Molekül Orbitaleri ve Elektronik Özellikler

Moleküler orbital teorisine göre; tüm moleküller En yüksek dolu moleküler orbital olan HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ve En düşük boş moleküler orbital olan LUMO' ya (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sahiptir. HOMO ve LUMO orbitalleri kimyasal reaksiyonlarda önemli rol oynadıkları için bu orbitaller öncü orbitaller olarak da adlandırılabilir. HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki fark molekülün kimyasal kararlılığı olarak tanımlanabilir [9]. Etkileşen moleküler orbitallerin enerji seviyeleri ne kadar birbirine yakınsa yani ΔE enerji farkı ne kadar küçükse reaktantların etkileşimi ve reaksiyon o kadar kolay olacaktır. 4-Klorometil-6,8-dimetilkumarin bileşiğinin çözücüyeye bağlı olarak HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki farkı (ΔE) belirlemek için B3LYP/6-31G(d) seviyesinde hesaplamalar yapılmıştır. Bileşiğin üç farklı çözücünde (eter, metanol ve su) elde edilen HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki fark (ΔE) şekil 3'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi artan çözücü polaritesiyle birlikte molekülün HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki farkta çok az bir değişim gözlemlenmiştir.



Şekil 3. 4-klorometil-6,8-dimeilkumarin bileşiği için B3LYP/6-31G(d) metodu ile farklı çözücü ortamlarında hesaplanan HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki farklar

Bir molekülün HOMO ve LUMO enerji değerleri biliniyorsa bunlardan yararlanılarak aşağıdaki parametreler bulunabilir: İyonizasyon potansiyeli ($I = -E_{HOMO}$), Elektron ilgisi ($A = -E_{LUMO}$) Elektronegatiflik ($X = \frac{I+A}{2}$), Kimyasal sertlik ($\eta = \frac{I-A}{2}$), Kimyasal yumuşaklık ($S = \frac{1}{2\eta}$) [10-11]. Hesaplanan parametreler Tablo 2'de verilmiştir.

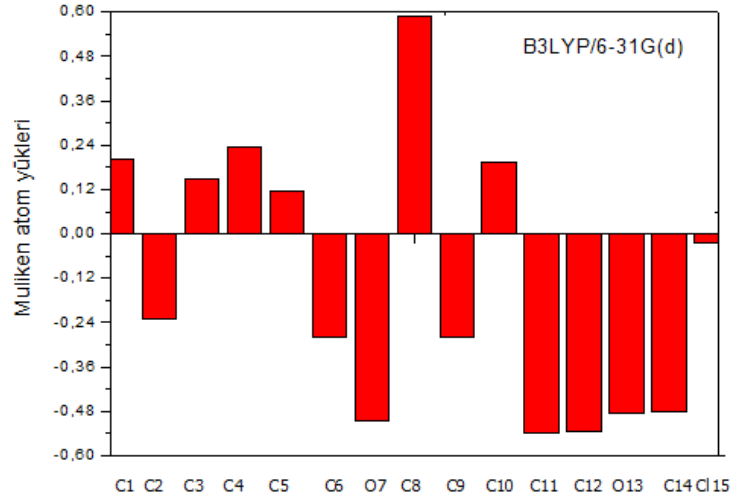
Tablo 2. 4-Klorometil-6,8-dimetilkumarin hesaplanan elektronik parametreleri

	B3LYP/6-31G(d,p)
E_{HOMO} (eV)	-6.2934
E_{LUMO} (eV)	-1.9654
ΔE (eV)	4.3280
I (eV)	6.2934
A (eV)	1.9654
X (eV)	4.1294
η (eV)	2.1640
S (eV ⁻¹)	0.2310

3.3. Atomik Yükdağılımı

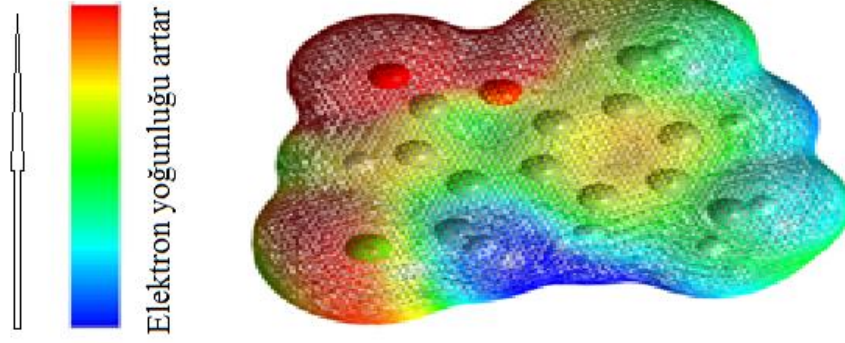
Mulliken yükdağılımı metodu molekülün polarlığı, elektronik yapısı, atomik yapıların dipolmomenti, atomlar üzerindeki yük dağılımı, moleküldeki yük transferini sağlayan donör ve acceptor çiftleri ve moleküler yapıların farklı özellikleri hakkında geniş biçimde bilgi sağladığı için çok yaygın olarak kullanılan bir metodur[12]. C8 karbon atomunun mulliken atomik yükdeğeri diğer karbon atomlarına oranla daha yüksek hesaplanmıştır ki bunun nedeni komşu atomlarının (O₇ ve O₁₃) önemli ölçüde elektronegatif özelliğe sahip olmasıdır. B3LYP/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bileşiğin diğer Mulliken atomik yük değerleri Tablo 3'te gösterilmiştir.

Tablo 3. 4-Kloro-6,8-dimetilkumarinin mulliken atomik yükleri



3.4. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)

MEP birim pozitif yük ile moleküler sistemin yük dağılımı arasındaki etkileşim enerjisi olarak tanımlanabilir. MEP'i tanımlamada renk kodlama sistemi kullanılır. MEP haritası üzerinde en negatif potansiyel (molekülün tamamı üzerinden çekirdeğe göre elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölge) kırmızıyla gösterilirken en pozitif potansiyeli (kısmi pozitif yüklerin bulunduğu bölge) göstermek için mavi renk kullanılır [13]. Moleküller birbirine yaklaştığında her birinin MEP'i moleküller arası etkileşimde anahtar rol oynar. Bir molekülün MEP'inin en negatif olduğu bölgeler elektrofilik atak en yatkın bölgeleri temsil eder [14]. 4-klorometil-6,8-dimetilkumarin molekülüne ait MEP haritası Şekil 4'te verilmiştir. Molekül üzerinde negatif bölge piron halkası üzerinde bulunan oksijen ve klorometil gurubunda klor üzerine yerleşirken bu bölgenin elektrofilik atak için en uygun bölge olduğu söylenebilir. Pozitif bölgenin ise metil gurubu hidrojenleri civarına yerleştiği görülmektedir.



Şekil 4.4-Klorometil-6,8-dimetilkumarin bileşiği için B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyi.

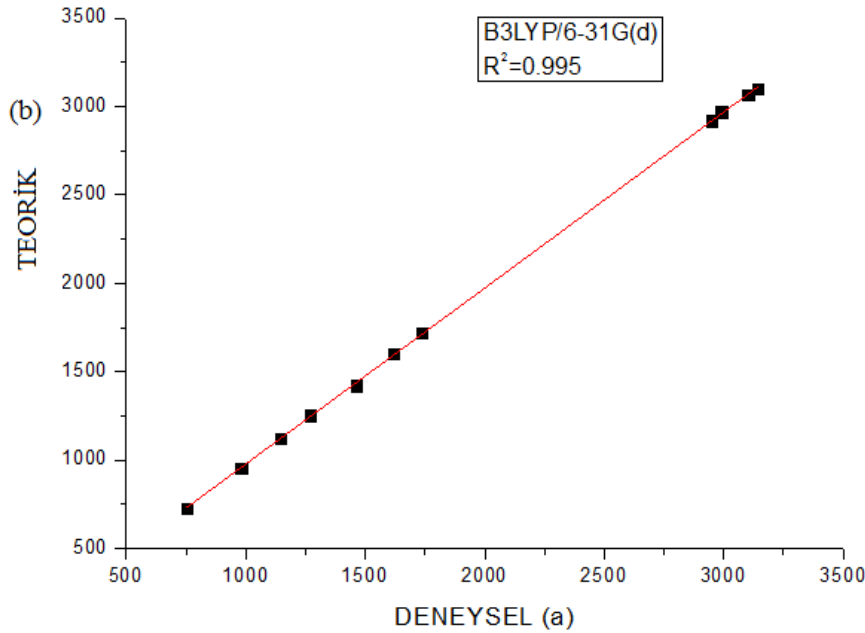
3.5. İnfrared Spektroskopisi (IR)

Bileşiğin titreşim frekansı hesaplamaları B3LYP/6-31G(d) temel seti kullanılarak yapıldı ve elde edilen değerler deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. CO gerilme, CH₃ gerilme (simetrik ve antisimetrik), düzlem içi CH eğilme, düzlem dışı CH eğilme ve aromatik CH gerilme titreşimleri ağırlıklı olarak incelendi. Literatürde, aromatik CH titreşim gerilmeleri 3100-3000 cm⁻¹ frekans aralığında (çoklu bandlar şeklinde), CH₃ titreşimleri 3000-2850 cm⁻¹ aralığında, düzlem içi CH eğilme titreşimleri 1100-1500 cm⁻¹ aralığında keskin pikler şeklinde, düzlem dışı eğilme titreşimlerinin ise 800-1000 cm⁻¹ aralığında verildiği [15-17] görülmektedir. Bileşiğin aromatik halkada teorik olarak hesaplanan CH gerilme titreşimi 3102 cm⁻¹ de deneysel olarak 3067 de, CH₃ asimetrik gerilme titreşimleri teorik olarak 3028 ve 3022 cm⁻¹ de, simetrik gerilme titreşimi 2947 cm⁻¹ de deneysel olarak 2918 cm⁻¹ de, CH düzlem dışı eğilme titreşimi teorik olarak 864 cm⁻¹ de görülmüştür. Ayrıca kumarin halkasının oluşumunu gösteren CH gerilme titreşimi teorikte 3144 cm⁻¹ de, deneysel olarak 3100 cm⁻¹ de görülmektedir. Deneysel olarak 3100 cm⁻¹ bulunması reaksiyonun büyük ölçüde gerçekleştiğinin bir göstergesidir benzer şekilde kumarin halkasının oluşumunu gösteren ve kumarin türevlerinde de yaygınlıkla gözlemlenen en önemli gerilme titreşimi CO gerilme titreşimidir. Kumarinlerde iki farklı CO gerilme titreşimi gözlemlenir, birincisi C=O ikincisi C-O dur. C=O gerilme titreşimleri 1780-1700 cm⁻¹ de C-O gerilme titreşimleri ise 1250-850 cm⁻¹ bölgelerinde gözükür [18-19]. Bileşikte C=O gerilme titreşimi teorik olarak 1734 cm⁻¹ de deneysel olarak 1723 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Ayrıca C₄-O₇-C₈ gerilme titreşimi teorik 1146 cm⁻¹ de deneysel olarak 1124 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Bileşiğin hesaplanan diğer titreşim değerleri Tablo 4'te verilmiştir. Deneysel olarak C=O ve C-O gerilme titreşimlerinin görülmesi bileşiğin oluşumu için önemli bir göstergedir. Deneysel ve teorik olarak hesaplanan değerler arasında farklılıklar bulunmaktadır bunun nedenleri arasında deneysel sonuçların katı fazda, teorik sonuçların ise gaz fazında alınmasından, Gaussian IR hesaplamalarının harmonik frekanslara ait olması fakat gerçekte moleküllerde anharmonik salınımlar olduğu gibi durumlardan kaynaklanmaktadır, ancak genel olarak deneysel ve teorik sonuçların büyük bir uyum içinde olduğu görülmektedir. Deneysel veriler ve teorik hesaplamalar arasındaki ilişkiyi incelemek amacıyla teorik ve deneysel değerler arasında korelasyon grafiği oluşturulmuştur (Şekil 5). Hesaplamalar sonucunda Pearson korelasyon katsayısı 0.995 olarak elde edilmiştir ki bu sonuç hesaplamaların deneysel verilerle büyük bir uyum içinde olduğunu göstermektedir.

Tablo 4: 4-Klorometil-6,8-dimetilkumarin titreşim frekanslarının karşılaştırılması

Semboller	Hesaplanan B3LYP	Deneysel FT-IR(cm ⁻¹)ile KBr
ν CH, prn	3144	3100
ν CH, Ar	3102	3067
ν_{as} CH, klrm	3039	3025
ν_{as} CH ₃ , Ar	3028	-
ν_{as} CH ₃ , Ar	3022	-
ν_s CH, klrm	2989	2969
ν CH, metil	2985	-
ν CH, metil	2982	-
ν_s CH ₃	2947	2918
ν C=O	1734	1723
ν C=C, prn + Ar	1617	1600
δ CH ₃	1468	-
δ CH ₃	1464	1421
δ CH ₂ , klrm	1441	-
δ CH, Ar + CH ₂ , klrm	1271	1254
ν C ₄ -O ₇ -C ₈	1146	1124
α CH ₃	1023	-
α CH ₂ , klrm+ CH, prn	980	957
α CH, (Ar + prn)	864	-
ν C-Cl	752	730

ν , gerilme; δ , düzlem içi eğilme; α , düzlem dışı eğilme; s, simetrik; as, asimetrik; Ar, aromatik; prn, piron; klrm, klorometil



Şekil 5. 4-klorometil-6,8-dimeilkumarin bileşiğinin IR titreşimleri için deneyel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafiği

3.6. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

C₁₂H₁₁ClO₂ molekülü için deneyel ve optimize yapı kullanılarak teorik olarak elde edilen ¹H- ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri Tablo 5'te karşılaştırmalı olarak verilmektedir. ¹H kimyasal kayma değerleri (TMS'referans alınarak) DFT/B3LYP/6-31G(d) seviyesi ile 2.1-7.4 ppm aralığında hesaplanırken deneyel sonuçlar 2.7-7.2 ppm aralığında gözlemlendi. Sentezlenen bileşikteki en karakteristik pik piron halkasındaki (CH) protonudur. Piron halkasındaki (CH) ve klorometildeki

(CH₂Cl) de bulunan protonların çevresindeki oksijen ve klor indüktif olarak elektron çeken atomlardır [20]. Bu indüktif etki protonların etrafındaki elektron yoğunluğunu azaltır, bu da protonların daha düşük alanda rezonansa girmesi ve kimyasal kayma değerlerinin sırasıyla deneysel olarak 6.5 ve 4.0 ppm, teorik olarak 6.8 ve 4.8 ppm'de çıkmasına sebep olmaktadır. Aromatik halkaya hem C1 hem de C3 konumunda bağlı bulunan metil (CH₃) mezomerik olarak elektron veren yapıdır [20]. Bu yapı halkaya elektron verdiğinden, halkanın elektron yoğunluğunu arttırmaktadır, bu da aromatik halkadaki C2 ve C6'ya bağlı protonların daha yüksek alanda rezonansa girmesi ve kimyasal kayma değerlerinin sırasıyla deneysel olarak 7.0 ve 7.4 ppm, teorik olarak 6.8 ve 7.2 ppm'de çıkmasına sebep olmaktadır.

¹³C kimyasal kayma değerleri 16.0-160.1 ppm aralığında deneysel olarak gözlemlenirken karbonlara ait kimyasal kayma değerleri DFT/B3LYP/6-31G(d) seviyesinde ise 12.1-151.6 ppm aralığında hesaplandı.

Piron halkasındaki C8 ve klorometildeki C14 atomların çevrelerindeki elektronegatif atomların (oksijen ve klor) perdeleme azaltıcı etkilerinden dolayı kimyasal kayma miktarları büyük olup sırasıyla deneysel olarak 160.1 ve 54.2 ppm aralığında, teorik olarak 151.6 ve 46.0 ppm'de çıkmasına yol açmıştır. Aromatik halkaya bağlı metil grupların elektron salıcı özelliğinden dolayı halkadaki (C1,C2,C3,C4,C5 ve C6) karbon atomlarının daha yüksek alandarezonansa girmesi ve kimyasal kayma değerlerinin sırasıyla deneysel olarak 135.3, 133.3, 125.4, 147.0, 120.8 ve 124.0 ppm, teorik olarak 124.9, 122.0, 118.4, 135.2, 106.3 ve 111.6 ppm'de çıkmasına sebep olmaktadır.

Tablo 5. 4-klorometil-6,8-dimeilkumarin bileşiğinin deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri

Atom	Deneysel(ppm) (DMSO-d ₆)	Hesaplanan(ppm) B3LYP/6-31G(d)
C1	135.3	124.9
C2	133.3	122.0
C3	125.4	118.4
C4	147.0	135.2
C5	120.8	106.3
C6	124.0	111.6
C8	160.1	151.6
C9	113.9	111.5
C10	157.1	141.3
C11	16.0	12.1
C12	22.0	20.8
C14	54.2	46.0
3H(12C-CH ₃)	2.3	2.8
3H(11C-CH ₃)	2.1	2.7
H(9C-CH)	6.5	6.8
2H(14C-CH ₂)	4.0	4.8
1H(Ar-H)	7.0	6.8
1H(Ar-H)	7.4	7.2

4. Sonuç ve Öneriler

Yapılan çalışmada, 2,4-Dimetilfenol ile etil 4-kloro-3-oksobütanoat %98'lik sülfürik asit çözeltisi ortamında etkileştirilerek 4-klorometil-6,8-dimetilkumarin bileşiği elde edildi elde edilen C₁₂H₁₁ClO₂ bileşiğin deneysel değerleri ve DFT/B3LYP/6-31G(d) baz seti kullanarak hesaplanan infrared spektrum sonuçlarından bazı karakteristik piklere ait titreşim türlerinin hem literatür değerleri ile hem de kendi aralarında uyumlu olduğu gözlemlendi. Örneğin 4-hidroksifenol den gelen O-H gerilimine ait pik 3300 - 3600 cm⁻¹ arasında ve C=O (karbonil) gerilimine ait pik 1648-1688 cm⁻¹ varken, reaksiyon sonucunda oluşan C₁₂H₁₁ClO₂ bileşiğinde bu bantlar kaybolmakta ve bunların yerine 1124 cm⁻¹ C₄-O₇-C₈ ve 1723 cm⁻¹ de C=O (ester) gerilim pikleri görülmektedir. Bu veriler, reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Yapılan moleküler optimizasyon sonucunda, bileşiğin atomlarına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları gibi önemli geometrik verileri elde edilmiştir. Bileşiğinin çözücüye bağlı olarak HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki farkı (ΔE) belirlemek için B3LYP/6-31G(d) metodu kullanıldı. Çözücü polaritesinin artmasıyla HOMO-LUMO arasındaki enerji farkının çok fazla değişmediği görüldü ve bu noktadan hareketle çözücü polaritesinin, reaktanların etkileşimi ve reaksiyon oluşumu için çok önemli bir etkiye sahip olmadığı sonucuna ulaşıldı. Mulliken yükdağılımı metodu ile atomlar

üzerindeki yük dağılımı ve moleküler yapıların farklı özellikleri hakkında bilgiler elde edildi ayrıca $C_{12}H_{11}ClO_2$ bileşiği DFT/B3LYP/6-31G(d) baz seti kullanarak bulunan MEP haritasına göre, negatif potansiyel bölgesi elektronegatif atomlar üzerindeyken pozitif potansiyel bölgesi, metil ve hidrojen atomlarının etrafında olduğu görüldü ve bu özellikler, bileşiğin kovalent olmayan etkileşimlere sahip olabileceği bölgeler hakkında bilgi sahibi olmamızı sağladı.

Kaynaklar

- [1] <http://micro.magnet.fsu.edu/phytochemicals/pages/coumarin> (Erişim Tarihi: 09.07.2016).
- [2] <http://en.wikipedia.org/wiki/Coumarin> (Erişim Tarihi: 09.07.2016).
- [3] Sajan D., Erdogdu Y., Reshmy R., Dereli O., Kurien T., Joe H. 2011. DFT-based Molecular Modeling, NBO Analysis and Vibrational Spectroscopic Study of 3-(bromoacetyl) coumarin, Spectrochim. Acta Part A, 82: 118-125.
- [4] Frisch M.J., Trucks H.B., Schlegel G.E., Scuseria M., Robb J.R., Cheeseman G., Scalmani V., Barone B., Mennucci G.A., Petersson H., Nakatsuji M., Caricato X., Li H.P., Hratchian A.F., Izmaylov J., Bloino G., Zheng J.L., Sonnenberg M., Hada M., Ehara K., Toyota R, Fukuda J, Hasegawa M., Ishida T., Nakajima Y., Honda O., Kitao H., Nakai T., Vreven A., Montgomery J., Peralta F., Ogliaro M., Bearpark J.J., Heyd E., Brothers K.N., Kudin V.N., Staroverov R., Kobayashi J., Normand K., Raghavachari A., Rendell J.C., Burant S.S., Iyengar J., Tomasi M., Cossi N., Rega J.M., Millam M. 2009. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [5] Becke A.D. 1988. Density-Functional Exchange-Energy Approximation With Correctasymptotic Behavior, Phys Rev A Gen Phys., 98: 3098-3100.
- [6] Becke A.D. 1993. A new Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories, Journal of Chem. Phys., 98: 372-1377.
- [7] <http://web.itu.edu.tr/ozcanm/kim/molekuler%20geometri.pdf> (Erişim Tarihi:08.09.2016).
- [8] Raj R.K., Gunasekaran S., Gnanasambandan T., Seshadri V.T. 2015. Combined Spectroscopic and Studies on 6-Bromo-4-cloro-3-formyl Coumarin, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectros. 139: 505-514.
- [9] Günay N., Pir H., Atalay Y. 2011. SCS CN Yağış-Akış Modelinin CBS ve Uzaktan Algılama Yöntemleriyle Uygulanması: Havran Çayı Örneği (Balıkesir). Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Dergisi, 15-32.
- [10] Pearson R. 1989. Absolute Electronegativity and Hardness: Applications to Organic Chemistry, Journal Org. Chem, 54: 1423-1430.
- [11] Pearson R.G. 1986. Absolute Electronegativity and hardness Correlated With Molecular Orbital Theory, Proceeding of the National Academy of Sciences. 83: 8440-8441.
- [12] Koparir P., Sarac K., Orek C., Koparir M. 2016. Molecular structure, Spectroscopic Properties and Quantum Chemical Calculations of 8-t-Buthyl-4-Methyl-2H-Chromen-2-One, Journal of Molecular Structure, 1123: 407-415.
- [13] Cramer C.J. 2004. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models, Computational Chemistry, 596.
- [14] Levine I.N. 2000. Many-Electron Atoms. Quantum chemistry. Prentice- Hall Inc, 739s. New Jersey.
- [15] Varsanyi G. 1973. Molecular Structure and Spectroscopic Properties of 4-Methoxybenzaldehyde Based on Density Functional Theory Calculations, Academic Kiado, Budapest, 2: 15-17.
- [16] Jag M. 2001 Organic Spectroscopy Principles and Applications, second ed. New Delhi.
- [17] Du X.H., Hansell C., Doyle.E.P., Caffrey C.R., Holler T.P., Kerrow J.H., Cohen F.E. 2002. Journal Med. Chem, 45: 2695.
- [18] Sajan D., Erdogdu Y., Reshmy R., Dereli Ö., Kurien Thomas K., Joe H.I. 2011. DFT-Based Molecular Modeling, NBO Analysis and Vibrational Spectroscopic Study of 3-(bromoacetyl)coumarin Spectrochim. Acta Part A, 82: 118-125.
- [19] Erdogdu Y. 2013. Investigations of FT-IR, FT-Raman, FT-NMR Spectra and Quantum Chemical Computations of Esculetin Molecule, Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spec, 106: 25-33.
- [20] Balci M. 2008. *Organik Kimya Reaksiyon Mekanizmaları*, Türkiye Bilimler Akademisi Ders Kitapları, 28s. Ankara.