

Atf İçin: Yıldırım, M. H. ve Özek Yıldırım, A. (2023). m- ve p-nitro Bromoasetofenon Bileşiklerinin Deneysel (FT-IR, NMR) ve Teorik Yaklaşımlarla Yapılarının Belirlenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1663-1675.

To Cite: Yıldırım, M. H. & Özek Yıldırım, A. (2023). Determination of the Structures of m- and p-nitro Bromoacetophenone Compounds by Experimental (FT-IR, NMR) and Theoretical Approaches. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1663-1675.

m- ve p-nitro Bromoasetofenon Bileşiklerinin Deneysel (FT-IR, NMR) ve Teorik Yaklaşımlarla Yapılarının Belirlenmesi

Muhammet Hakkı YILDIRIM^{1*}, Arzu ÖZEK YILDIRIM²

Öne Çıkanlar:

- Moleküler yapıları hesaplamalı yöntemlerle modellendi
- Burulma açısı enerji taramaları ve doğrusal olmayan optik özellikleri tartışıldı
- Sınır moleküler orbital analizleri gerçekleştirildi
- Deneysel FTIR ve NMR spektrumları hesaplamalı yöntemler yardımıyla detaylıca analiz edildi

ÖZET:

Birbirlerinin yapısal izomerleri olan 2-Bromo-3-nitroasetofenon (I) ve 2-Bromo-4-nitroasetofenon (II) bileşikleri proton/karbon NMR, FT-IR ve yoğunluk fonksiyoneli yöntemleri kullanılarak karakterize edildi. Hesaplamalı yöntemlerle elde edilen en iyileştirilmiş moleküler yapıları ortalama hata kare kökü hesapları ile karşılaştırılarak sübstitüentlerin konumlarının moleküler geometri parametreleri üzerindeki etkileri araştırıldı. Bromoaseton grubu ile halka arasındaki burulma açısının potansiyel enerji yüzey taraması yapılarak en düşük enerjili şekillenimin 110°'de olduğu belirlendi. Farklı çözücüler içinde sınır moleküler orbital analizleri ile moleküllerin kimyasal reaktiviteleri ve kinetik kararlılıkları araştırıldı. NMR'da yapılan çekirdek atamaları ve IR'de yapılan titreşim atamaları izomerler arasındaki benzerlikleri ortaya çıkardı. Moleküler geometri ve spektrum hesaplamalarında yeterli doğruluk ve hassasiyette olduğunu belirlediğimiz hesaplama seviyesinde, bileşiklerin doğrusal olmayan optik özellikleri teorik olarak hesaplandığında referans bileşiğe göre ortalama kutuplanabilirliklerinin yaklaşık dört kat, toplam yüksek mertebeye kutuplanabilirliklerinin yaklaşık beş kat fazla olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler:

- Spektroskopi
- YFT
- Doğrusal olmayan optik
- Moleküler modelleme

Determination of the Structures of m- and p-nitro Bromoacetophenone Compounds by Experimental (FT-IR, NMR) and theoretical approaches

Highlights:

- Molecular structures were modeled using computational methods
- The torsion angle energy scan and nonlinear optical properties were discussed
- Frontier molecular orbital analyses were carried out
- Experimental FTIR and NMR spectra were thoroughly analyzed with the help of computational methods

ABSTRACT:

2-Bromo-3-nitroacetophenone (I) and 2-Bromo-4-nitroacetophenone (II), which are structural isomers of each other, were characterized using proton/carbon NMR, FT-IR, and density functional methods. The effects of the substituents on the molecular geometry parameters were investigated by comparing the optimized molecular structures obtained by computational methods with root mean square error calculations. The potential energy surface scan of the torsion angle between the bromoacetone group and the ring revealed that the lowest energy conformation is at 110°. The molecules' chemical reactivity and kinetic stability in different solvents were studied using frontier molecular orbital analyses. NMR core assignments and IR vibration assignments revealed similarities between the isomers. At the computational level that we determined to be sufficient in accuracy and precision for molecular geometry and spectrum calculations, it was found that the average polarizability of the compounds are approximately five times, and the total high-level polarizability are approximately four times greater than the reference compound when their nonlinear optical properties are theoretically calculated.

Keywords:

- Spectroscopy
- DFT
- Non-linear optic
- Molecular modelling

¹Muhammet Hakkı YILDIRIM ([Orcid ID: 0000-0001-6576-0252](https://orcid.org/0000-0001-6576-0252)), Giresun Üniversitesi, Dereli Meslek Yüksekokulu, Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Giresun, Türkiye

²Arzu ÖZEK YILDIRIM ([Orcid ID: 0000-0002-2185-7009](https://orcid.org/0000-0002-2185-7009)), Giresun Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Giresun, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Muhammet Hakkı YILDIRIM, e-mail: hakki.yildirim@giresun.edu.tr

GİRİŞ

Alfa-halojenli ketonlar, keton fonksiyonel grubunun alfa-karbonuna klor veya brom gibi bir halojen atomu içeren organik bileşiklerdir. Alfa-haloketonların yapısal özellikleri, organik sentezde önemli bir yapıtaş olarak kullanılmalarına sebep olur. Alfa-haloketonların önemli yapısal özelliklerinden biri, reaktiflikleridir. Alfa-karbon üzerindeki halojen atomunun varlığı, bileşiğin daha elektrofilik hale gelmesine neden olur, bu da nükleofillerle tepkimeye daha yatkın hale getirir. Bu reaktiflik, daha kompleks organik moleküllerin sentezinde kullanılabilir (De Kimpe ve Verh 1988). Hem karbonil gruplarına nükleofilik ilavesinde hem de S_N2 nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarında oldukça yüksek aktiviteye sahip olduğu için α -halojenli ketonlar organik sentezlerde elektrofil olarak oldukça yaygın kullanılırlar (Erian ve ark., 2003). Alfa-haloketonların bir diğer önemli özelliği, enolatlar oluşturma yetenekleridir. Enolatlar, ketonun güçlü bir bazla işlenmesiyle de oluşabilen reaktif ara ürünlerdir. Halojen atomunun varlığı, halojen metal değişimi yöntemiyle, α -haloketonlardan çeşitli metal enolatların oluşturulmasında alternatif bir yol sunarlar (Aoki ve ark., 1995).

En basit aromatik keton olan asetofenon elma, kayısı, muz, karnabahar gibi bitkilerde bulunmaktadır (Garcia-Salas ve ark., 2010). Hem değiştirmek için basit bir yapıya sahip olmaları hem de anti mantar, böcek/parazit öldürücü ve bitki büyümesini düzenleyici aktivitelere sahip olmaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Céspedes ve ark., 2002; Foster ve Weinhold, 1980; Kim ve ark., 2004; Ma ve ark., 2013; Oh ve ark., 2012). Yi ve ark. (Yi ve ark., 2020), 30 tane α -haloasetofenon bileşiklerini ve benzerlerini sentezleyerek, pirinç bakteriyel yaprak yanıklığına sebep olan *Xanthomonas oryzae* pv. *oryzae* bakterisi ve turuncgillerde bakteriyel kanser hastalığına sebep olan *Xanthomonas axonopodis* pv. *citri* bakterilerine karşı anti-bakteriyel etkinlikleri hem in-vitro hem de in-vivo çalışmalarla gösterilmiştir. İki bakteriye karşı m- ve p- nitro bromoasetofenon bileşiklerinin 50 mg/L konsantrasyonda %100 inhibisyon oranına sahip olduğu, 5 mg/L konsantrasyonda ise p-nitro bromoasetofenonun %100 m-nitro bromoasetofenonun ise %81 inhibisyon oranına sahip olduğu bulunmuştur.

2-Bromo-3'-nitroasetofenon (2Br3NA) bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınımı ile moleküler ve kristal yapı analizi Jasinski ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir (Jasinski ve ark., 2011). Bileşiğin daha yüksek doğruluktaki tek kristal moleküler yapısı Mounir ve Gandour (Mounir ve Gandour, 2013) tarafından (Jasinski'nin wR_2 değeri 0.2478 iken Mounir'in kristalinin wR_2 değeri 0.1615) Cambridge kristalografik yapı veri tabanına CCDC 969067 referans kodu ile eklenmiştir. Bu nedenle 2Br3NA bileşiğinin çalışmalarında Mounir ve ark. tarafından bildirilen tek kristal kırınım verileri kullanılmıştır. Literatür taramasında m- ve p-nitro bromoasetofenon bileşiklerinin yapısal analizi için teorik ve deneysel spektroskopik çalışmalar bulunamamıştır. Bu çalışmada 2-Bromo-3'-nitroasetofenon (2Br3NA) ve 2-Bromo-4'-nitroasetofenon (2Br4NA) bileşiklerinin hem deneysel hem de hesaplamalı yöntemlerle moleküler yapı analizleri, FT-IR ve ¹H/¹³C NMR spektroskopik analizleri gerçekleştirildi ve doğrusal olmayan optik özellikleri hesaplamalı yöntemlerle belirlendi.

MATERYAL VE METOT

Bileşiklerin deneysel IR ve NMR spektrum verileri Japonya Ulusal Gelişmiş Endüstriyel Bilim ve Teknoloji Enstitüsü Organik Bileşik Spektrum Veritabanı'ndan (AIST Database) (2Br3NA: AIST, 2022a ve 2Br4NA: AIST, 2022b) alınmıştır. Bu çalışmada yer alan tüm teorik hesaplamalar kişisel bilgisayarda, GaussView moleküler görselleştirme (GaussView, 2009) ve Gaussian 09W (Frisch ve ark., 2009) hesaplama programı kullanılarak gerçekleştirildi. Bileşiklerin optimizasyonları, titreşim

frekansları, ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kaymaları 6–311++G(d,p) baz seti ile DFT/B3LYP (Becke, 1993) yöntemi kullanılarak hesaplandı. Kare ortalama karekök hesapları (RMSE) Eşitlik 1.'de verilen

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i^{den.} - x_i^{hes.})^2}{n}} \quad (1)$$

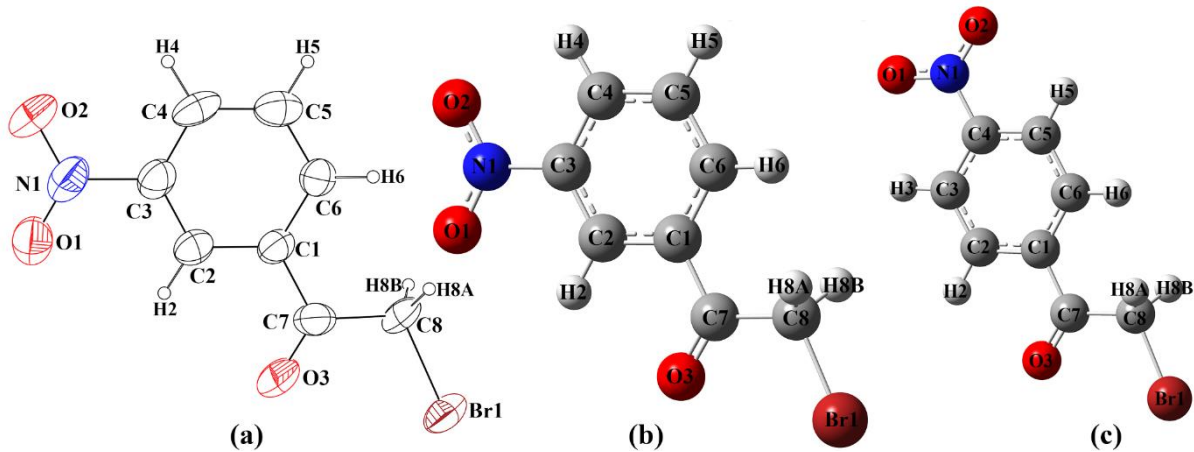
formülü ile hesaplanmıştır (Karunasingha, 2022).

Ayrıca aynı hesaplama seviyesinde, bileşiklerin doğrusal olmayan optik özellik hesaplamaları, sınır orbitalleri ve potansiyel enerji yüzey tarama hesaplamaları yapıldı. Sınır orbitalleri ve NMR hesaplamalarında çözücü modellemesi için Polarizable Continuum Model (PCM) (Cancès ve ark., 1997) yöntemi kullanıldı. NMR perdeleme tensörlerinin hesaplanmasında GIAO (Gauge-Independent Atomic Orbital) (Wolinski ve ark., 1990) yöntemi kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Moleküler Yapı Analizi

2Br3NA ve 2Br4NA bileşiklerinin molekülleri, birbirlerinin yapısal izomerleri olup aralarındaki fark nitro (NO_2) süstitüentinin konumudur. Nitro süstitüenti 2Br3NA'da meta (m-) konumundayken, 2Br4NA'da para (p-) konumundadır. 2Br3NA'nın tek kristal X-ışını verilerinden elde edilen molekül şeklinin ORTEP-3 çizimi ve optimizasyon hesaplamalarından elde edilen her iki molekülün GausView çizimi Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Bileşiklerin deneysel ve hesaplanan moleküler yapıları ((a): 2Br3NA deneysel, (b): 2Br3NA hesaplanan, (c): 2Br4NA hesaplanan)

2Br3NA bileşiğine benzer şekilde, optimize edilen 2Br4NA bileşiği de metilen grubunun hidrojenlerini hariç tuttuğumuzda tamamen düzlemsel olup, bağ uzunlukları ve açıları 2Br3NA'dan anlamlı sayılacak bir farka sahip değildir. Moleküler yapılar üzerindeki süstitüent etkilerini daha detaylı analiz etmek için, deneysel ve optimize edilen yapıların geometrik parametreleri karşılaştırılarak Ortalama Hata Kare Kökü (Root Mean Square Error, RMSE) değerleri hesaplandı ve seçilen bağ parametreleri Çizelge 1'de verildi.

Çizelge 1'den görüleceği üzere, optimize edilen iki molekülün eşdeğer bağ uzunlukları neredeyse aynı olup, bağ uzunlukları için RMSE değeri 0.0021 \AA 'dur. Bağ uzunluklarındaki en büyük fark nitro süstitüentinin konumundan dolayı C4–C3 bağında 0.04 \AA 'dur. Benzer şekilde optimize bağ açıları için RMSE değeri 0.5° olup, en büyük fark 1.4° 'lik sapma ile C1–C6–C5 bağ açısındadır. Her iki molekülün düzlemselliğini gösteren burulma açıları arasındaki RMSE değeri 0.01° 'dir. Her iki molekülde de aromatik halkaya bağlı olan süstitüentler düzlemseldir.

Çizelge 1. Bileşiklerin seçili bağ parametrelerinin deneysel ve hesaplanan değerleri

Bağ Uzunlukları (Å)	XRD*	2Br3NA	2Br4NA	Bağ Açılı (°)	XRD*	2Br3NA	2Br4NA
C8-Br1	1.922	1.949	1.949	N1-C3-C2	119.18	118.89	-
C7-C8	1.505	1.527	1.527	N1-C3-C4	118.09	118.67	118.94
O3-C7	1.189	1.207	1.207	C1-C7-C8	116.35	116.39	116.54
C1-C7	1.507	1.508	1.509	C1-C7-O3	120.58	120.81	120.71
C1-C6	1.398	1.401	1.402	O3-C7-C8	123.06	122.79	122.76
C5-C6	1.383	1.394	1.391	C8-Br1-H8A	109.16	106.88	106.91
C4-C5	1.369	1.39	1.389	C8-Br1-H8B	109.18	106.88	106.91
C3-C4	1.382	1.393	1.392	C7-C8-Br1	112.26	113.62	113.63
C2-C3	1.368	1.385	1.387	C8-C7-H8A	109.13	110.32	110.29
N1-C3	1.469	1.485	-	C8-C7-H8B	109.13	110.32	110.29
N1-C4	-	-	1.484	O1-N1-C3	118.17	117.61	-
C1-C2	1.382	1.4	1.402	O1-N1-C4	-	-	117.47
O1-N1	1.206	1.222	1.223	O2-N1-C3	118.14	117.31	-
O2-N1	1.198	1.224	1.224	O2-N1-C4	-	-	117.49
				O2-N1-O1	123.68	125.08	125.03
Burulma Açılı (°)	Burulma Açılı (°)						
C2-C1-C6-H6	-179.0	180.0	-180.0	C6-C1-C7-C8	-3.0	0	0
N1-C3-C2-C1	-179.0	180.0	-	O1-N1-C3-C2	8.0	0	-
N1-C4-C3-C2	-	-	180.0	O1-N1-C4-C3	-	-	0
C5-C6-C1-C7	-178.0	-180.0	180.0	O2-N1-C3-C4	9.0	0	-
O2-N1-C3-C2	-172.0	-179.9	-	C1-C7-C8-H8A	52.0	60.0	59.9
O2-N1-C4-C3	-	-	180.0	O3-C7-C8-H8B	114.0	119.9	120.0
O1-N1-C3-C4	-170.0	-179.9	-	C1-C7-C8-Br1	173.0	-179.9	-180.0
O1-N1-C4-C5	-	-	-180.0	O3-C7-C8-Br1	-8.0	0	0
O3-C7-C8-H8A	-129.0	-119.9	-120.02	C6-C1-C7-O3	178.0	179.9	-180.0
C1-C7-C8-H8B	-66.0	-60.01	-59.97	C2-C1-C7-C8	178.0	179.9	180.0

*Bağ parametreleri Mounir ve ark. tarafından sağlanan kristal verilerinden elde edilmiştir (Fouad Mounir, Richard D. Gandour, 2013)

Aromatiklik organik kimyada önemli kavramlardan biridir. Moleküler yapıda aromatikliği tanımlamada pek çok indis tanımlanmıştır. Literatürde en popüler olarak kullanılan indislerden birisi de molekülün geometrik yapısına bağlı olan HOMA (Harmonik Osilatör Aromatiklik Modeli) indisidir. Kruszewski ve Krygowski tarafından öne sürülen HOMA, bağ uzunluğu değişim derecesi kullanılarak tanımlanmaktadır (Kruszewski ve Krygowski, 1972; Krygowski, 1993).

Geometrik parametrelere bağlı olan HOMA indisi Eşitlik 2.'de verilen

$$HOMA = 1 - \left[\frac{\alpha}{n} \sum_{i=1}^n (R_i - R_{opt})^2 \right] \quad (2)$$

formülü ile hesaplanır (Krygowski, 1993). Burada n halkadaki bağların sayısı, α normalizasyon katsayısı (C-C bağları için $\alpha = 257.7 \text{ 1/\AA}^2$), R_{opt} optimal bağ uzunluğu (C-C bağları için $R_{opt} = 1.388 \text{ \AA}$) ve R_i deneysel veya hesaplanan bağ uzunluğudur. Hesaplanan HOMA indisleri eğer 0.900-0.990 aralığında ise aromatik, 0.500-0.800 aralığında ise aromatik olmayan olarak kabul edilir (Filarowski ve ark., 2008). Bu çalışmada, C1-C6 halkası için 2Br3NA X-ışını geometrisinden, 2Br3NA ve 2Br4NA optimize edilen yapılardan hesaplanan HOMA indisleri sırasıyla 0.9621, 0.9836 ve 0.9828'dir. Bu sonuç molekül 2Br3NA ve 2Br4NA'nın halkasının yüksek derecede aromatik yapıda olduğunu göstermektedir.

Titreşim Spektrum Analizi

Bileşiklerin harmonik titreşim frekansları, FT-IR spektrumun 4000-400 1/cm frekans bölgesi temel alınarak DFT/B3LYP yöntemi 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplandı. Titreşim Enerjisi Dağılım Analiz Programı (VEDA 4) (Jamróz, 2010) ile hesaplanan potansiyel enerji dağılım (PED) değerleri yardımıyla, bileşiklerin titreşim spektrumlarının daha detaylı bir yorumu ve tartışması yapılmıştır. Hesaplanan harmonik titreşim frekansları sistematik hatalar içerdiğinden dolayı deneysel sonuçlarla uyumu sağlamak için skala düzeltme çarpanı kullanıldı. 1700 1/cm'den daha küçük frekanslarına 0.983 düzeltme çarpanı, 1700 1/cm'den daha büyük frekanslarına 0.958 düzeltme çarpanı kullanılarak

ölçeklendirildi (Sundaraganesan ve ark., 2005). Deneysel ve ölçeklendirilerek hesaplanan titreşim frekansları Çizelge 2 ve 3’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Aromatik bileşiklerde C–H gerilme titreşim frekansları, 3000–3100 1/cm karakteristik bölge aralığında görülmektedir (Stuart, 2004). Bu çalışmada 2Br3NA ve 2Br4NA bileşiklerin hesaplanan aromatik C–H gerilme titreşimleri sırasıyla 3091–3052 1/cm ve 3091–3063 1/cm bölge aralığındayken, deneysel değerleri 3087–3063 1/cm ve 3102–3047 1/cm bölge aralığında gözlemlendi.

Çizelge 2. 2Br3NA bileşiğinin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerden elde edilen IR titreşimlerinin potansiyel enerji dağılım yöntemi ile atanması

Deney.	Hesap.	Ölçek.	Atamalar (%Potansiyel Enerji Dağılımı)
3087	3226	3091	$\nu_s(\text{CH})$ R (100)
–	3224	3089	$\nu_s(\text{CH})$ R (95)
–	3202	3068	$\nu_s(\text{CH})$ R (31) + $\nu_s(\text{CH})$ R (66)
3063	3186	3052	$\nu_{as}(\text{CH})$ R (65) + $\nu_{as}(\text{CH})$ R (33)
2996	3133	3001	$\nu_{as}(\text{C}_{\text{methylene}}\text{H})$ (50) + $\nu_{as}(\text{C}_{\text{methylene}}\text{H})$ (50)
2944	3078	2949	$\nu_s(\text{C}_{\text{methylene}}\text{H})$ (50) + $\nu_s(\text{C}_{\text{methylene}}\text{H})$ (50)
1702	1778	1703	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (91)
1610	1654	1626	$\nu(\text{CC})$ R (19) + $\nu(\text{CC})$ R (20)
1581	1617	1590	$\nu(\text{CC})$ R (15) + $\nu(\text{CC})$ R (15) + $\nu(\text{CC})$ R (23)
1527	1592	1565	$\nu_{as}(\text{NO})$ (37) + $\nu_{as}(\text{NO})$ (34)
1476	1506	1480	$\delta(\text{HCC})$ R (12) + $\delta(\text{HCC})$ R (29) + $\delta(\text{HCC})$ R (19)
–	1461	1436	$\nu(\text{CC})$ R (19) + $\nu(\text{CC})$ R (13) + $\delta(\text{HCC})$ R (10) + $\delta(\text{HCC})$ R (12)
1437	1439	1415	$\alpha(\text{H}_{\text{methylene}}\text{H})$ (88)
1363	1373	1350	$\nu_s(\text{NO})$ (38) + $\nu_s(\text{NO})$ (44) + $\delta(\text{ONO})$ (11)
1321	1353	1330	$\nu(\text{CC})$ R (17) + $\nu(\text{CC})$ R (21) + $\nu(\text{CC})$ R (17) + $\nu(\text{CC})$ R (25)
1282	1305	1283	$\delta(\text{HCC})$ R (35) + $\delta(\text{HCC})$ R (11) + $\delta(\text{HCC})$ R (13) + $\delta(\text{HCC})$ R (20)
1202	1292	1270	$\tau(\text{H}_{\text{methylene}}\text{CCC})$ (20) + $\tau(\text{H}_{\text{methylene}}\text{CCC})$ (35)
–	1206	1185	$\nu(\text{C}_{\text{methylene}}\text{C})$ (13) + $\delta(\text{HCC})$ R (11) + $\delta(\text{HCC})$ R (19)
1170	1191	1171	$\nu(\text{CC})$ R (10) + $\nu(\text{CC})$ (10) + $\delta(\text{HCC})$ R (20) + $\delta(\text{HCC})$ R (27)
1104	1158	1138	$\delta(\text{HBr})$ (72) + $\delta(\text{H}_{\text{methylene}}\text{C})$ (11) + $\delta(\text{H}_{\text{methylene}}\text{C})$ (11)
1085	1114	1095	$\nu(\text{CC})$ R (25) + $\nu(\text{CC})$ R (19) + $\delta(\text{HCC})$ R (17) + $\delta(\text{HCC})$ R (12)
1024	1094	1075	$\nu(\text{CC})$ R (11) + $\nu(\text{CC})$ R (10) + $\nu(\text{CN})$ (10) + $\delta(\text{HCC})$ R (29) + $\delta(\text{HCC})$ R (14)
1009	1028	1011	$\nu(\text{CC})$ R (14) + $\nu(\text{C}_{\text{methylene}}\text{C})$ (27) + $\delta(\text{OCC}_{\text{methylene}})$ (13)
1000	1016	999	$\nu(\text{CC})$ R (10) + $\nu(\text{CC})$ R (10) + $\delta(\text{CCC})$ R (14) + $\delta(\text{CCC})$ R (15) + $\delta(\text{CCC})$ R (28)
–	1010	993	$\tau(\text{HCCC})$ R (19) + $\tau(\text{HCCC})$ R (35) + $\tau(\text{HCCC})$ R (13) + $\tau(\text{CCCC})$ R (21)
959	972	955	$\tau(\text{HCCC})$ R (61) + $\tau(\text{CCCC})$ R (11)
927	959	943	$\tau(\text{HCCC})$ R (37) + $\tau(\text{HCCC})$ R (42)
920	894	879	$\tau(\text{HCCC})$ (23) + $\tau(\text{HCCC})$ (20) + $\gamma(\text{OCCC})$ (23)
875	884	869	$\nu(\text{C}_{\text{methylene}}\text{C})$ (12) + $\nu(\text{CN})$ (13) + $\delta(\text{ONO})$ (40)
820	807	793	$\tau(\text{HCCC})$ R (13) + $\tau(\text{HCCC})$ R (45) + $\tau(\text{HCCC})$ R (20)
786	792	779	$\nu(\text{CC})$ (10) + $\nu(\text{C}_{\text{methylene}}\text{C})$ (12) + $\delta(\text{ONO})$ (18) + $\delta(\text{CCC})$ R (15)
740	735	723	$\nu(\text{BrC})$ (23) + $\delta(\text{OCC}_{\text{methylene}})$ (21) + $\delta(\text{BrC}_{\text{methylene}}\text{C})$ (18)
735	725	713	$\gamma(\text{OCON})$ (75)
–	680	668	$\nu(\text{BrC})$ (15) + $\delta(\text{CCC})$ R (10) + $\delta(\text{CCC})$ R (14) + $\delta(\text{CCC})$ R (14)
–	672	661	$\tau(\text{HCCC})$ R (13) + $\tau(\text{HCCC})$ R (11) + $\tau(\text{HCCC})$ R (16) + $\tau(\text{CCCC})$ R (20) + $\tau(\text{CCCC})$ R (15)
671	627	616	$\nu(\text{BrC})$ (24) + $\delta(\text{OCC})$ (19) + $\delta(\text{CCC})$ R (19) + $\delta(\text{CCC})$ R (10)
621	571	561	$\tau(\text{CCCC})$ R (12) + $\tau(\text{BrCCCC})$ (17) + $\tau(\text{OCCC})$ (24) + $\gamma(\text{CCCC})$ R (14)
538	537	528	$\delta(\text{ONC})$ (59) + $\delta(\text{NCC})$ R (16)

Deney.: Deneysel frekans (Advanced Industrial Science and Technology, 2022a), Hesap.: Hesaplanan frekans, Ölçek.: Ölçeklendirilmiş frekans, ν : Gerilme, δ : düzlem içi bükülme, γ : düzlem dışı bükülme, τ : burulma, s: simetrik, as: asimetrik, R: C1–C6 halkası.

Metilenin asimetrik gerilme titreşimleri 3100–3000 1/cm aralığında gözlemlenirken, simetrik gerilme titreşimleri 3000 ve 2800 1/cm arasında gözlemlenmektedir (Kemp, 1991). Bileşik 2Br3NA’nın deneysel ve hesaplanan asimetrik CH₂ gerilme titreşimi sırasıyla 2996 ve 3001 1/cm’de gözlemlenirken, simetrik gerilme titreşimi sırasıyla 2944 ve 2949 1/cm’de gözlemlendi. Benzer olarak bileşik 2Br4NA’nın deneysel ve hesaplanan asimetrik CH₂ gerilme titreşimleri sırasıyla 3004/3002 1/cm, simetrik gerilme titreşimleri 2938/2950 1/cm’de gözlemlendi.

Çizelge 3. 2Br4NA bileşiğinin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerden elde edilen IR titreşimlerinin potansiyel enerji dağılım yöntemi ile atanması

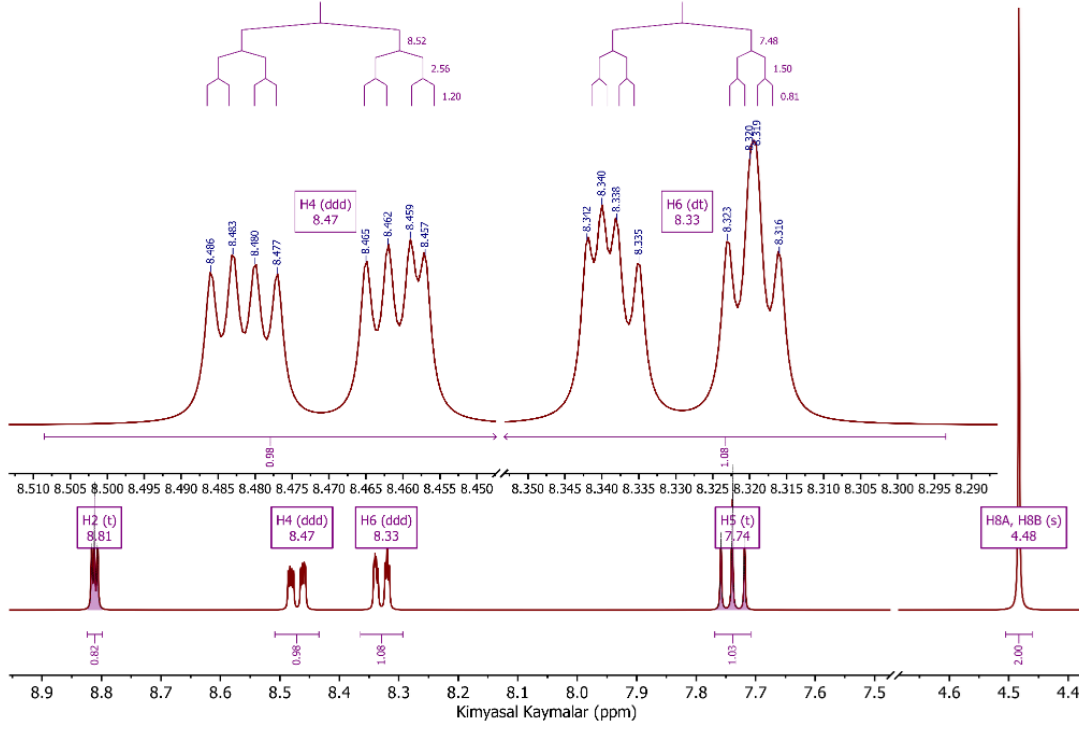
Deney.	Hesap.	Ölçek.	Atamalar (%Potansiyel Enerji Dağılımı)
3102	3226	3091	$\nu_s(\text{CH})$ R (93)
3083	3224	3089	$\nu_s(\text{CH})$ R (10) + $\nu_s(\text{CH})$ R (88)
3071	3206	3071	$\nu_{as}(\text{CH})$ R (89) + $\nu_{as}(\text{CH})$ R (10)
3047	3197	3063	$\nu_{as}(\text{CH})$ R (94)
3004	3134	3002	$\nu_{as}(\text{CmethyleneH})$ (50) + $\nu_{as}(\text{CmethyleneH})$ (50)
2938	3079	2950	$\nu_s(\text{CmethyleneH})$ (50) + $\nu_s(\text{CmethyleneH})$ (50)
1704	1776	1701	$\nu(\text{C=O})$ (91)
1600	1644	1616	$\nu(\text{CC})$ R (26) + $\nu(\text{CC})$ R (12) + $\nu_{as}(\text{NO})$ (10) + $\nu_{as}(\text{NO})$ (10)
-	1635	1607	$\nu(\text{CC})$ R (11) + $\nu(\text{CC})$ R (32)
1527	1584	1557	$\nu_{as}(\text{NO})$ (33) + $\nu_{as}(\text{NO})$ (35)
1519	1517	1491	$\delta(\text{HCC})$ R (19) + $\delta(\text{HCC})$ R (16) + $\delta(\text{HCC})$ R (15) + $\delta(\text{HCC})$ R (16)
1404	1440	1416	$\alpha(\text{HCmethyleneH})$ (81)
1387	1432	1408	$\nu(\text{CC})$ R (12) + $\nu(\text{CC})$ R (13) + $\delta(\text{HCC})$ R (10)
1345	1372	1349	$\nu_s(\text{NO})$ (40) + $\nu_s(\text{NO})$ (40) + $\delta(\text{ONO})$ (11)
1320	1356	1333	$\nu(\text{CC})$ R (16) + $\nu(\text{CC})$ R (18) + $\nu(\text{CC})$ R (20) + $\nu(\text{CC})$ R (21)
1308	1326	1303	$\delta(\text{HCC})$ R (19) + $\delta(\text{HCC})$ R (17) + $\delta(\text{HCC})$ R (16) + $\delta(\text{HCC})$ R (22)
1278	1292	1270	$\tau(\text{HmethyleneCCC})$ (20) + $\tau(\text{HmethyleneCCC})$ (34)
1193	1202	1182	$\nu(\text{CC})$ R (18) + $\nu(\text{CC})$ R (10) + $\delta(\text{HCC})$ R (14) + $\delta(\text{HCC})$ R (17) + $\delta(\text{HCC})$ R (18) + $\delta(\text{HCC})$ R (12)
-	1195	1175	$\nu(\text{CC})$ R (27) + $\delta(\text{CCC})$ R (12) + $\delta(\text{HCC})$ R (13) + $\tau(\text{HCmethyleneCC})$ (10)
1148	1158	1138	$\delta(\text{HCC})$ R (74) + $\tau(\text{HCmethyleneCC})$ (11) + $\tau(\text{HCmethyleneCC})$ (10)
1110	1129	1110	$\nu(\text{CC})$ R (16) + $\nu(\text{CC})$ R (13) + $\delta(\text{HCC})$ R (23) + $\delta(\text{HCC})$ R (16)
-	1115	1096	$\nu(\text{CC})$ R (19) + $\nu(\text{CC})$ R (20) + $\nu(\text{CN})$ (23)
-	1030	1012	$\delta(\text{CCC})$ R (22) + $\delta(\text{CCC})$ R (34) + $\delta(\text{CCC})$ R (16)
999	1015	998	$\tau(\text{HCCC})$ R (47) + $\tau(\text{HCCN})$ R (36)
966	995	978	$\nu(\text{CmethyleneC})$ (32) + $\delta(\text{CCC})$ R (11) + $\delta(\text{OCC})$ (13) + $\tau(\text{CCCC})$ R (11)
-	988	971	$\tau(\text{HCCC})$ R (30) + $\tau(\text{HCCN})$ R (44) + $\tau(\text{CCCC})$ R (11)
-	917	901	$\tau(\text{HCCN})$ (11) + $\tau(\text{HCmethyleneCC})$ (14) + $\tau(\text{HCmethyleneCC})$ (14) + $\gamma(\text{OCCC})$ (21)
866	871	856	$\nu(\text{CN})$ (10) + $\delta(\text{ONO})$ (53)
845	865	850	$\tau(\text{HCCC})$ R (30) + $\tau(\text{HCCC})$ R (41)
834	842	828	$\tau(\text{HCCC})$ R (40) + $\tau(\text{HCCC})$ R (33)
779	783	770	$\nu(\text{CC})$ (10) + $\nu(\text{CmethyleneC})$ (26) + $\delta(\text{CCC})$ R (15)
745	726	714	$\nu(\text{BrC})$ (23) + $\delta(\text{OCmethyleneC})$ (15) + $\delta(\text{CCC})$ R (12) + $\delta(\text{BrCmethyleneC})$ (14)
719	724	712	$\tau(\text{CCCC})$ R (11) + $\gamma(\text{OCON})$ (51) + $\gamma(\text{NCCC})$ (14)
685	692	680	$\tau(\text{HCCC})$ R (11) + $\tau(\text{HCCC})$ R (11) + $\tau(\text{CCCC})$ R (13) + $\tau(\text{CCCC})$ R (20) + $\gamma(\text{OCON})$ (25)
663	657	646	$\nu(\text{BrC})$ (38) + $\delta(\text{CCC})$ R (13) + $\delta(\text{OCC})$ R (10)
-	641	630	$\delta(\text{CCC})$ R (10) + $\delta(\text{CCC})$ R (34) + $\delta(\text{CCC})$ R (21)
549	553	544	$\tau(\text{CCCC})$ R (10) + $\tau(\text{BrCCC})$ (15) + $\gamma(\text{OCCmethyleneC})$ R (26) + $\gamma(\text{CCCC})$ (11)
505	538	529	$\delta(\text{ONC})$ (45) + $\delta(\text{NCC})$ R (14)
499	506	497	$\nu(\text{CC})$ (14) + $\nu(\text{CN})$ (17) + $\delta(\text{OCC})$ R (16) + $\delta(\text{ONC})$ (19)

Deney.: Deneysel frekans (Advanced Industrial Science and Technology, 2022b), Hesap.: Hesaplanan frekans, Ölçek.: Ölçeklendirilmiş frekans, ν : Gerilme, δ : düzlem içi bükülme, γ : düzlem dışı bükülme, τ : burulma, s: simetrik, as: asimetrik, R: C1-C6 halkası.

CH_2 makaslama titreşimleri 1380–1455 $1/\text{cm}$ bölgesinde orta şiddetli bantlarda oluşur (Socrates, 2004). 2Br3NA ve 2Br4NA bileşiklerinin deneysel CH_2 makaslama titreşimleri sırasıyla 1437 ve 1404 $1/\text{cm}$ 'de, hesaplanan değerleri 1415 $1/\text{cm}$ ve 1416 $1/\text{cm}$ 'de gözlemlendi. Ketonlarda karbonil grubu (C=O) 1700 $1/\text{cm}$ 'lerde güçlü bir gerilme titreşimi sergilemektedir (Kemp, 1991). 2Br3NA ve 2Br4NA bileşikleri için C=O gerilme titreşimleri sırasıyla 1702/1704 $1/\text{cm}$ (deneysel) ve 1703/1701 $1/\text{cm}$ (teorik) modlarında gözlemlendi. Genellikle aromatik bileşiklerin C-C gerilme titreşimleri 1650–1200 $1/\text{cm}$ aralığında gözlemlenmektedir (Yıldırım ve ark., 2016). Bu çalışmada 2Br3NA bileşik için aromatik C-C gerilme titreşiminin deneysel modları 1610–1000 $1/\text{cm}$ bölge aralığında, hesaplanan modları ise 1626–999 $1/\text{cm}$ bölge aralığında gözlemlendi. 2Br4NA bileşik için bu gerilmenin deneysel ve hesaplanan bölge aralıkları sırasıyla 1600–1110 $1/\text{cm}$ ve 1616–1110 $1/\text{cm}$ 'dir. Aromatik nitro bileşiklerinde NO_2 grubu, 1625–1540 $1/\text{cm}$ da asimetrik gerilme titreşimleri ve 1400–1360 $1/\text{cm}$ 'lerde simetrik gerilme titreşimleri göstermektedir (Socrates, 2004). 2Br3NA ve 2Br4NA bileşiklerin deneysel asimetrik NO_2 gerilme titreşimleri 1527 $1/\text{cm}$ 'de, hesaplanan değerleri 1565 $1/\text{cm}$ ve 1557 $1/\text{cm}$ olarak bulundu. Benzer şekilde deneysel simetrik NO_2 gerilme titreşimleri 1363 $1/\text{cm}$ ve 1345 $1/\text{cm}$ gözlemlenirken, hesaplanan değerleri 1350 $1/\text{cm}$ ve 1349 $1/\text{cm}$ olup, literatür ile uyumludur (Alaşalvar ve ark., 2021). Bromometanit gruplarında ($-\text{CH}_2\text{Br}$) C-Br gerilme titreşimi orta-yüksek şiddette 730–550 $1/\text{cm}$ aralığında beklediğinden (Socrates, 2004), deneysel spektrumlarında 2Br3NA ve 2Br4NA için 671 ve 663 $1/\text{cm}$ 'de bulunan pikler bu gruplara atanmıştır ve hesaplanan değerleri 616 ve 646 $1/\text{cm}$ 'dir.

¹H ve ¹³C NMR Spektroskopileri

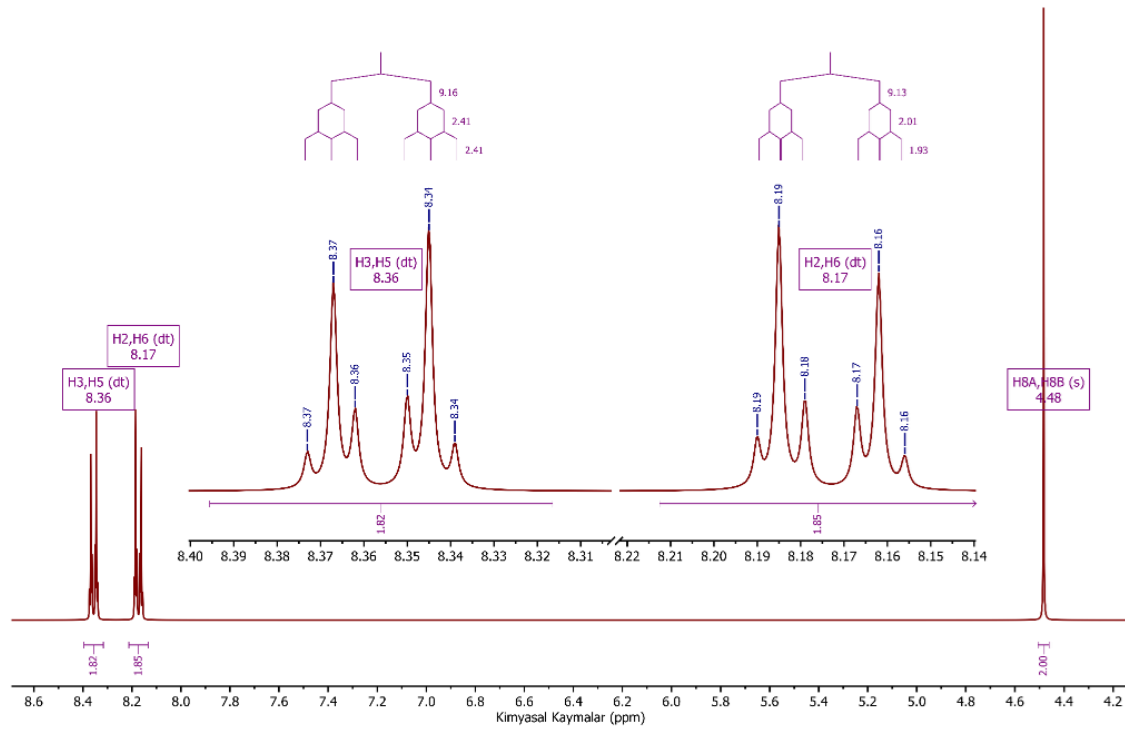
Döteryumlanmış kloroform (CDCl₃) içinde çekilen NMR spektrumları, perdelenen atomların elektron çevreleri ve komşuları hakkında detaylı bilgi vermesinin yanında, katı pellet tekniğiyle çekilen FT-IR ve tek kristal X-ışınları tekniklerinden farklı olarak sıvı fazda gerçekleştirildiği için moleküller arası etkileşimlere daha az duyarlıdır. Bileşiklerin d-kloroform içinde çekilmiş deneysel ¹H spektrumları, pik atamaları ve spin-spin yarılmaları analizleri ile beraber Şekil 2 ve 3’de verilmiştir.



Şekil 2. 2Br3NA bileşiğinin ¹H NMR spektrumu, pik atamaları ve spin-spin yarımla analizi

2Br3NA bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda, nitro ve α -bromoketone gruplarının elektron çekici özelliği nedeniyle, halkada bu gruplara komşu protonlar (H2, H4 ve H6) düşük alana kaymıştır. Merkezi 8.81 ppm’de yer alan ve 1.9 Hz’lik yarımla sabitine sahip triplet pik, uzak ve özdeş H4 ve H6 komşulara sahip H2’den kaynaklanmaktadır. H4 protonunun sinyali; komşu H5 nedeniyle 8 Hz, H6 nedeniyle 2.2 Hz’lik ve H2 nedeniyle 1 Hz’lik spin-spin yarımlarına uğrayarak merkezi 8.47 Hz’de olan *ddd* biçimindeki bir pik vermiştir. Benzer şekilde H6’nın piki 7.6 Hz, 1.6 Hz ve 1 Hz’lik üç yarımla ile merkezi 8.33 ppm’de bulunmaktadır. Sübsitüentlerden en uzak konumda bulunan ve özdeş iki proton komşusu bulunan H5 8 Hz’lik yarımla ile merkezi 7.74 ppm’de bulunan bir triplet vermiştir. 2Br4NA bileşiğinde nitro grubunun para konumunda olması sebebiyle simetrik hale gelen protonlar, Şekil 3’de görüldüğü üzere aralarında 0.2 ppm olan 8.35 ppm civarında *dt* biçiminde yarılmış pikler vermişlerdir. Karbonil grubundaki oksijenin yüksek elektron çekiciliği nedeniyle karbon spektrumlarında en yüksek kimyasal kayma değerleri, karbonil karbonunda gözlenmiştir. Nitro grubu 2Br3NA için C3, 2Br4NA için C4 atomlarında düşük alana doğru kaymaya sebep olmuştur.

Bileşiklerin kloroform içinde optimize edilmiş elektronik yapıları kullanılarak, ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri materyal ve metotta bahsedilen yöntemlerle hesaplanmıştır. Hem deneysel hem de B3LYP ve APFD fonksiyonelleri (Austin ve ark., 2012) kullanılarak TMS’ye göre hesaplanan kimyasal kayma değerleri Çizelge 4’de verilmiştir.

Şekil 3. 2Br4NA bileşiğinin ¹H NMR spektrumu, pik atamaları ve spin-spin yarımla analizi

Çizelge 4. Bileşiklerin deneysel ve hesaplanan NMR pik atamaları (ppm)

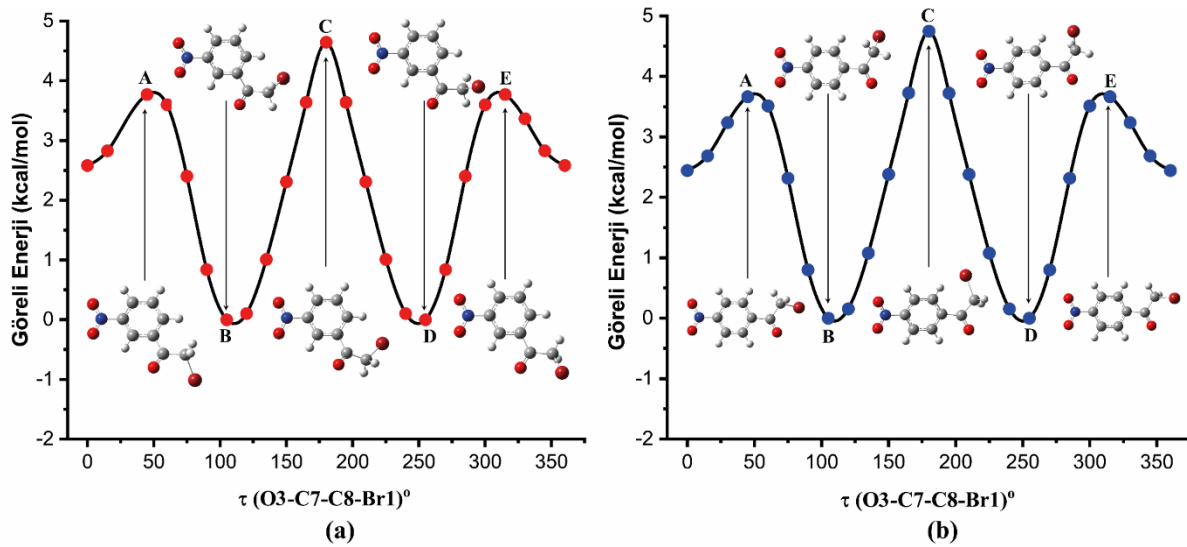
	I			II		
	Deneysel	B3LYP	APFD	Deneysel	B3LYP	APFD
H2	8.81	9.43	9.66	H5	8.35	8.72
H4	8.47	8.66	8.88	H3	8.35	8.62
H6	8.33	8.28	8.55	H6	8.17	8.51
H5	7.74	7.84	8.08	H2	8.17	8.11
H8B	4.48	4.93	5.05	H8B	4.48	5.00
H8A	4.48	4.93	5.05	H8A	4.48	5.00
RMSE	–	0.15	0.22		–	0.15
C7	189.4	195.1	188.9	C7	189.9	196.1
C3	148.6	155.9	148.2	C4	150.9	156.2
C1	135.2	139.8	133.3	C1	138.6	144.1
C6	134.5	140.7	135.2	C2	130.1	135.3
C5	130.2	135.0	130.2	C6	130.1	134.4
C4	128.1	134.4	129.5	C5	124.0	129.7
C2	123.9	128.8	123.9	C3	124.0	129.7
C8	29.9	53.8	46.8	C8	30.1	54.0
RMSE	–	4.1	2.4		–	4.0

2Br3NA için RMSE değerleri B3LYP’de 0.15 (¹H)/4.05 (¹³C) ve APFD’de 0.22 (¹H)/2.44 (¹³C) olarak hesaplanmıştır. 2Br4NA için ise proton NMR RMSE değerleri deneysel/B3LYP için 0.15 ve deneysel/APFD için 0.23 iken karbon NMR için bu değerler sırasıyla 3.98 ve 2.44 olarak hesaplandı. Hesaplanan değerlerin deneysel değerler ile uyum içinde olması hesaplanan dalga fonksiyonunun elektronik yapıyı temsil etmede başarılı olduğunu ortaya çıkarırken, B3LYP’nin proton kimyasal kaymalarında deneyselle daha uyumlu iken APFD’nin karbon kimyasal kaymalarında daha uyumlu olması ise APFD fonksiyoneline B3LYP’de olmayan dağılım (dispersion) düzeltilmesinden kaynaklanabilir.

Potansiyel Enerji Yüzeyi Analizi

α -haloketonların reaktivliğinin moleküler konformasyona bağlı olduğu Pattison (Pattison, 2017) tarafından iddia edilmiştir. Pattison α -haloasetofenon (halo=klor, flor, brom) için yaptığı

sodyumborhidrit indirgeme deneyi ve bileşiklerdeki C=O grubu ile C-X grubu arasındaki dihedral açı için yaptığı tarama hesapları sonunda α -bromoasetofenon için en düşük enerji ve en yüksek aktifliğin 110° civarında olduğunu öne sürmüştür. Nitro sübstitüentli α -bromoasetofenon moleküllerin en düşük enerjili konformasyonlarını elde etmek için potansiyel enerji yüzey taraması yapıldı. DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde, O3-C7-C8-Br1 burulma açısı 0° 'den 360° 'ye kadar 15° 'lik adımlarla değiştirilerek, her iki molekül için de potansiyel enerji eğrileri elde edildi. İki molekül içinde en düşük enerjili konformerin enerjisine göre fark alınarak elde edilen görel enerji grafikleri Şekil 4'de verilmiştir. Grafik üzerinde, minimum ve maksimum enerji konformasyonlarına karşılık gelen moleküler şekillenimler de verilmiştir. Grafikte her iki molekülde 105° (şekilde B noktası) ve 255° (D noktası)'de olmak üzere iki adet eş-global minimuma sahip olup moleküllerin en kararlı konformasyonlarını göstermektedirler. Eğrilerde 180° 'de (C noktası) yani görünen global maksimumlar, 2Br3NA için 4.6443 kcal/mol ve 2Br4NA için 4.7514 kcal/mol değerlerine sahip olup, geçiş yapılarına yani en kararsız konformasyonlarına karşılık gelmektedir.



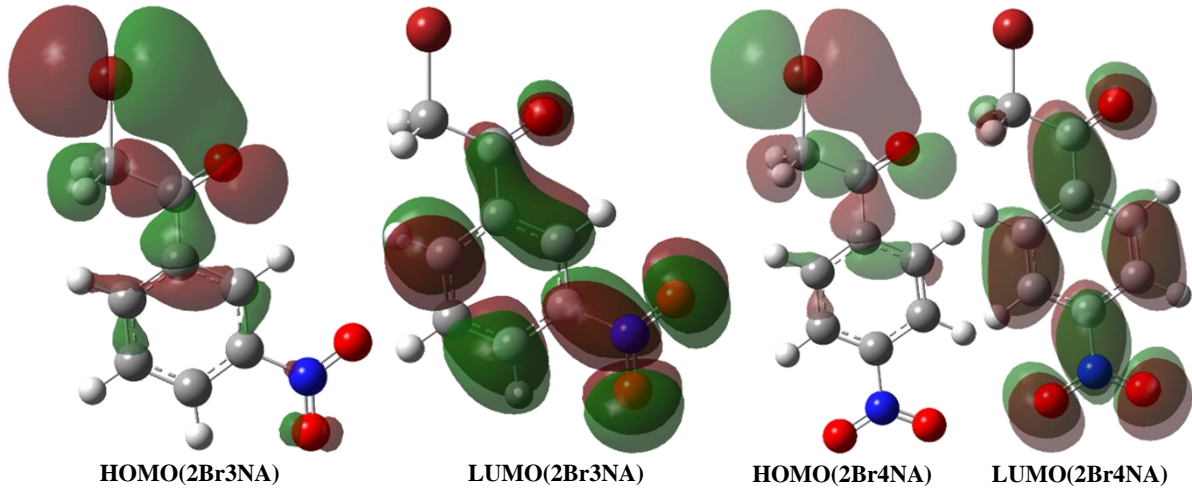
Şekil 4. (a) m- ve (b) p-nitrobromoasetofenon moleküllerinin burulma açısına karşılık potansiyel enerji yüzey taraması

Sınır Moleküler Orbital Analizi

Sınır moleküler orbitalleri olarak bilinen HOMO ve LUMO, kuantum kimyasal parametreler arasında en yaygın parametrelerdir. Bu orbitaller, bileşikler arasındaki kimyasal reaksiyonlarda ve bir molekülün hem optik hem de elektronik özelliklerinin belirlenmesinde anahtar role sahip olduklarını tanımlar. Sınır moleküler orbitaller enerji aralığı ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) molekülün kimyasal reaktivitesini ve kinetik kararlılığını belirler. Büyük sınır moleküler orbitaller aralığı, molekülün kararlılığının yüksek olduğunu, kimyasal reaksiyonlarda ise düşük reaktiviteye sahip olduğunu gösterir. 2Br3NA ve 2Br4NA moleküllerinin HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki farkı (ΔE) belirlemek için B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır ve sırasıyla 4.746 eV ve 4.469 eV olarak bulunmuştur (Şekil 5). Bu değerler bize bileşiklerin kararlı yapıda ve düşük kimyasal reaktiviteye sahip olduklarını göstermektedir. Şekil 3'den de anlaşılacağı gibi, moleküllerin LUMO orbitali nitrobenzen kısmı üzerine lokalize olurken, HOMO orbitali bromoaseton kısmı üzerine lokalize olmaktadır. Yani HOMO-LUMO geçişinin molekül içi yük transferiyle olacağı söylenebilir.

Moleküllere çözücülerin etkilerini değerlendirmek için, farklı polaritelere sahip dört farklı çözücüde (kloroform, etanol, DMSO ve su) toplam enerji (E_{top}), dipol moment (μ) ve HOMO-LUMO enerji değerleri hesaplandı ve Çizelge 5'de karşılaştırıldı. 2Br3NA ve 2Br4NA için sırasıyla HOMO-

LUMO enerji aralığı; kloroform için 4.7473/4.5005 eV, etanol için 4.7258/4.5027 eV, DMSO için 4.7217/4.5016 eV ve su için 4.7195/4.5008 eV olarak hesaplandı.



Şekil 5. Moleküllerin sınır moleküler orbitalleri

Çizelgeden görüldüğü gibi artan çözücü dielektrik sabiti (ϵ) ile molekülün toplam enerjisi ve HOMO–LUMO enerji aralığı azalırken, dipol moment değeri artmaktadır.

Çizelge 5. Bileşiklerin farklı çözücülerde hesaplanan toplam enerji (E_{top}), dipol moment (μ), HOMO–LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı değerleri

	Vakum ($\epsilon=1$)	Kloroform ($\epsilon=4.81$)	Etanol ($\epsilon=24.3$)	DMSO ($\epsilon=46.7$)	Su ($\epsilon=78.4$)
2Br3NA					
E_{top} (a.u.)	-3163.0965	-3163.1077	-3163.1120	-3163.1126	-3163.1128
μ (D)	6.2251	7.8687	8.5681	8.6607	8.7040
E_{LUMO} (eV)	-3.2692	-3.2371	-3.2422	-3.2433	-3.2439
E_{HOMO} (eV)	-8.0151	-7.9844	-7.9680	-7.9650	-7.9634
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (eV)	4.7459	4.7473	4.7258	4.7217	4.7195
2Br4NA					
E_{top} (a.u.)	-3163.0967	-3163.1072	-3163.1112	-3163.1117	-3163.1119
μ (D)	2.3380	2.9769	3.2828	3.3250	3.3449
E_{LUMO} (eV)	-3.5854	-3.507	-3.4901	-3.4882	-3.4874
E_{HOMO} (eV)	-8.0548	-8.0075	-7.9928	-7.9898	-7.9882
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (eV)	4.4695	4.5005	4.5027	4.5016	4.5008

Doğrusal Olmayan Optik Özellikler

Bileşiklerin doğrusal olmayan optik özellik gösteren malzeme olup olmayacağını araştırmak için; dipol moment, kutuplanabilirlik ve birinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik değerleri B3LYP/6-311G++(d,p) baz seti kullanılarak teorik olarak hesaplandı. Bu parametreler, özellikle konjuge π -elektronlu moleküler yapılarda ve bu gruplar üzerinde meydana gelebilecek olası moleküler içi yük transferi sonucunda yüksek değerlere sahiptir (Lalama & Garito, 1979). Yüksek dipol moment ve kutuplanabilirlik sergileyen moleküllerin de doğrusal olmayan optik malzeme olma potansiyeli taşıdığı bilinmektedir. Organik doğrusal olmayan optik malzemeler, günümüzün gelişen teknolojisine paralel olarak optik veri işleme ve depolama alanlarından organik ışık yayan diyot (OLED) uygulamalarına kadar geniş bir yelpazede birçok opto elektronik sistem tasarımında kullanılmaktadır (Vijayalakshmi ve Kalyanaraman, 2014). Bileşikler için hesaplanan doğrusal olmayan optik özellik değerleri Çizelge 6'da verilmiştir.

2Br3NA için hesaplanan dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik (α), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) ve toplam yüksek mertebeye kutuplanabilirlik (β_{top}) değerleri sırasıyla 6.23 Debye,

19.78x10⁻²⁴ esu, 51.46x10⁻²⁴ esu ve 1.205x10⁻³⁰ cm⁵/esu'dir. Benzer olarak 2Br4NA için bu değerler sırasıyla 2.34 Debye, 20.06x10⁻²⁴ esu, 55.48x10⁻²⁴ esu ve 2.496x10⁻³⁰ cm⁵/esu'dir.

Çizelge 6. Bileşiklerin hesaplanan dipol moment (μ), kutuplanma (α) ve hiper kutuplanabilirlik (β) değerleri

	2Br3NA	2Br4NA		2Br3NA	2Br4NA
μ_x	1.10 Debye	-1.30 Debye	β_{xxx}	88.64 a.u.	356.23 a.u.
μ_y	6.13 Debye	-1.95 Debye	β_{xxy}	-275.73 a.u.	-40.64 a.u.
μ_z	0.00 Debye	0.00 Debye	β_{xyy}	-68.26 a.u.	-41.34 a.u.
μ_{tot}	6.23 Debye	2.34 Debye	β_{yyy}	94.11 a.u.	-47.31 a.u.
α_{xx}	191.33 a.u.	370.09 a.u.	β_{xxz}	0.00 a.u.	0.00 a.u.
α_{xy}	-6.76 a.u.	205.47 a.u.	β_{xyz}	0.00 a.u.	0.00 a.u.
α_{yy}	137.36 a.u.	-5.25 a.u.	β_{yyz}	0.00 a.u.	0.00 a.u.
α_{xz}	0.00 a.u.	128.99 a.u.	β_{zzz}	38.37 a.u.	-45.30 a.u.
α_{yz}	0.00 a.u.	0.00 a.u.	β_{yyz}	55.14 a.u.	-15.89 a.u.
α_{zz}	71.77 a.u.	0.00 a.u.	β_{zzz}	0.00 a.u.	0.00 a.u.
α_{ort}	19.78x10 ⁻²⁴ esu	20.06x10 ⁻²⁴ esu	β_{top}	1.205x10 ⁻³⁰ cm ⁵ /esu	2.496 x10 ⁻³⁰ cm ⁵ /esu
$\Delta\alpha$	51.45x10 ⁻²⁴ esu	55.48x10 ⁻²⁴ esu			

Bu sonuçları hem üre molekülünün değerleriyle (1.52 Debye, 5.04x10⁻²⁴ esu, 9.86x10⁻²⁴ esu ve 0.78x10⁻³⁰ cm⁵/esu) hem de aynı baz setiyle hesaplanan benzer moleküle (Köse, 2016) karşılaştırdığımızda, bileşiklerin doğrusal olmayan optik özellik gösterebileceği değerlendirilmektedir.

SONUÇ

Bu çalışmada, m- ve p-nitrobromoasetofenon bileşiklerinin NMR/FT-IR spektroskopik karakterizasyonları gerçekleştirildi ve hesaplamalı yöntemlerle elektronik özellikleri belirlendi. Tek kristal X-ışınları ile elde edilmiş üç boyutlu molekül yapısı olan m-nitrobromoasetofenon ile X-ışını yapısı olmayan p-nitrobromoasetofenon bileşiklerinin geometri optimizasyonları ve RMSE hesapları gerçekleştirilmiştir. Optimize edilen iki bileşiğin eşdeğer bağ uzunlukları neredeyse aynı olup, bağ uzunlukları için RMSE değeri 0.0021 Å' dur. Böylece bromoaseton süstitüentinin konumunun, bileşiklerin moleküler geometrileri arasında herhangi anlamlı bir farka sebep olmadığı bulunmuştur. Para konumunda bulunan nitro grubunun meta grubunda bulunan nitro grubuna göre hem indüktif hem de rezonans etkisinin daha fazla olması sebebiyle, bileşiklerin IR spektrumlarında 2Br4NA bileşiğinin titreşim dalgasayıları az da olsa daha yüksek enerjidedir. Bu etki NMR spektrumlarında da gözlenmiş olup perdeleme etkisinin azalmasıyla, para bileşiğindeki NMR pikleri meta grubundakine göre daha düşük alana kaymıştır. Moleküllerin gaz fazında bromoaseton grubundaki C-C bağı için yapılan burulma açısı tarama hesaplarında, 105° ve 255°'lik açılarda en düşük enerjiye sahip olduğu, trans konumunda yani 180°'de ise en yüksek enerjiye sahip olduğu görülmüştür. Bu nedenle, 80° ve 140° burulma açıları arasında moleküller, muhtemelen $\pi^*(C=O)$ ile $\sigma^*(C-Br)$ orbitallerinin etkileşmesinin artmasıyla en kararlı hale geçmektedirler. Bununla birlikte moleküller, yüksek burulma açılarında (150–180°), muhtemelen brom atomu ile aromatik halkanın hidrojenleri arasındaki sterik etkileşimler nedeniyle önemli ölçüde kararsız hale gelirler. Moleküllerin sınır orbital analizlerinde, HOMO orbitali bromoaseton kısmı üzerine lokalize olurken LUMO orbitali nitrobenzen kısmı üzerine lokalize olup HOMO-LUMO geçişinin molekül içi yük transferiyle gerçekleşeceği söylenebilir. Moleküllerin doğrusal olmayan optik özellik hesaplamalarında p-nitrobromoasetofenonun m-nitrobromoasetofenona göre daha yüksek değerlere sahip olduğu ve üre referans molekülü ile kıyaslandığında her iki molekülün de doğrusal olmayan optik özellik gösterebileceği bulunmuştur.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- AIST (2022a). Advanced Industrial Science and Technology. 2-bromo-3'-nitroacetophenone. Erişim adresi: <https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/landingpage?sdbno=32094> (Erişim tarihi: 10 Ekim 2022)
- AIST (2022b). Advanced Industrial Science and Technology. 2-bromo-4'-nitroacetophenone. Erişim adresi: <https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/landingpage?sdbno=23286> (Erişim tarihi: 10 Ekim 2022)
- Alaşalvar, C., Öztürk, N., Gökçe, H., Güder, A., Mentеше, E. ve Bektaş, H. (2021). Synthesis, structural, spectral, antioxidant, bioactivity and molecular docking investigations of a novel triazole derivative. *Journal Of Biomolecular Structure And Dynamics*, 40(14), 6642-6655. <https://doi.org/10.1080/07391102.2021.1887764>
- Aoki, Y., Oshima, K., & Utimoto, K. (1995). Preparation of Enolates from α -Haloketones with n-BuLi, PhMgBr, or Et₂Zn via Halogen-Metal Exchange Reaction. *Chemistry Letters*, 24(6), 463-464. <https://doi.org/10.1246/cl.1995.463>
- Austin, A., Petersson, G. A., Frisch, M. J., Dobek, F. J., Scalmani, G., & Throssell, K. (2012). A Density Functional with Spherical Atom Dispersion Terms. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(12), 4989-5007. <https://doi.org/10.1021/ct300778e>
- Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics*. 98 (1993) 5648-5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
- Cancès, E., Mennucci, B. & Tomasi, J. (1997). A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics. *The Journal of Chemical Physics*, 107(8), 3032. <https://doi.org/10.1063/1.474659>
- Céspedes, C. L., Uchoa, A., Salazar, J. R., Perich, F. & Pardo, F. (2002). Plant Growth Inhibitory Activity of p-Hydroxyacetophenones and Tremetones from Chilean Endemic Baccharis Species and Some Analogous: A Comparative Study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(8), 2283-2292. <https://doi.org/10.1021/jf011108g>
- De Kimpe, N. & Verhe, R., (1988). α -Haloketones, α -Haloaldehydes and α -Haloimines. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Inc.
- Erian, A., Sherif, S. & Gaber, H. (2003). The Chemistry of α -Haloketones and Their Utility in Heterocyclic Synthesis. *Molecules*, 8(11), 793-865. <https://doi.org/10.3390/81100793>
- Filarowski, A., Kochel, A., Kluba, M. & Kamounah, F. S. (2008). Structural and aromatic aspects of tautomeric equilibrium in hydroxy aryl Schiff bases. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 21(11), 939-944. <https://doi.org/10.1002/poc.1403>
- Foster, J. P. & Weinhold, F. (1980). Natural Hybrid Orbitals. *Journal of the American Chemical Society*, 102(22), 7211-7218. <https://doi.org/10.1021/ja00544a007>
- Fouad, M., Richard D. & Gandour, F. R. F. (2013). 2-bromo-1-(3-nitrophenyl)ethanone. *CSD Communication*. <https://doi.org/10.5517/cc11jd76>
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, Ö., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, & Fox, D. J. (2009). Gaussian 09, Revision D.01. Wallingford CT: Gaussian Inc.
- Garcia-Salas, P., Morales-Soto, A., Segura-Carretero, A., & Fernández-Gutiérrez, A. (2010). Phenolic-Compound-Extraction Systems for Fruit and Vegetable Samples. *Molecules*, 15(12), 8813-8826. <https://doi.org/10.3390/molecules15128813>
- GaussView, Dennington, R., Keith, T., Millam, J. (2009). Version 5, *Semichem Inc.*, Shawnee Mission, KS.
- Jamróz, M. H. (2010). Vibrational Energy Distribution Analysis (VEDA) 4. Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4, Warsaw.

- Jasinski, J. P., Butcher, R. J., Praveen, A. S., Yathirajan, H. S., & Narayana, B. (2011). 2-Bromo-1-(3-Nitrophenyl)Ethanone. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 67(1), 1562–1565. <https://doi.org/10.1107/S1600536810049585>
- Karunasingha, D. S. K. (2022). Root mean square error or mean absolute error? Use their ratio as well, *Information Sciences*, 585, 609–629. <https://doi.org/10.1016/j.ins.2021.11.036>
- Kemp, W. (1991). *Organic Spectroscopy* (C. 4). London: Macmillan Education UK. <https://doi.org/10.1007/978-1-349-15203-2>
- Kim, H. K., Tak, J. H. & Ahn, Y. J. (2004). Acaricidal Activity of Paeonia suffruticosa Root Bark-Derived Compounds against Dermatophagoides farinae and Dermatophagoides pteronyssinus (Acari: Pyroglyphidae). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(26), 7857–7861. <https://doi.org/10.1021/jf048708a>
- Köse, E. (2016). the Spectroscopic Analysis of 2,4'-Dibromoacetophenone Moleculeby Using Quantum Chemical Calculations. *Anadolu University Journal of Science and Technology A - Applied Sciences and Engineering*, 17(AFG5 SPECIAL ISSUE), 677–677. <https://doi.org/10.18038/aubtda.267115>
- Kruszewski, J. & Krygowski, T. M. (1972). Definition of aromaticity basing on the harmonic oscillator model. *Tetrahedron Letters*, 13(36), 3839–3842. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)94175-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)94175-9)
- Krygowski, T. M. (1993). Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected in aromatic character of Pi-electron systems. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 33(1), 70–78. <https://doi.org/10.1021/ci00011a011>
- Lalama, S. J., & Garito, A. F. (1979). Origin of the nonlinear second-order optical susceptibilities of organic systems. *Physical Review A*, 20(3), 1179–1194. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.20.1179>
- Ma, Y.-T., Fan, H.-F., Gao, Y.-Q., Li, H., Zhang, A.-L., & Gao, J.-M. (2013). Natural Products as Sources of New Fungicides (I): Synthesis and Antifungal Activity of Acetophenone Derivatives Against Phytopathogenic Fungi. *Chemical Biology & Drug Design*, 81(4), 545–552. <https://doi.org/10.1111/cbdd.12064>
- Oh, M. S., Yang, J.-Y., & Lee, H. S. (2012). Acaricidal Toxicity of 2'-Hydroxy-4'-methylacetophenone Isolated from Angelicae koreana Roots and Structure–Activity Relationships of Its Derivatives. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(14), 3606–3611. <https://doi.org/10.1021/jf205379u>
- Pattison, G. (2017). Conformational preferences of α -fluoroketones may influence their reactivity. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 13, 2915–2921. <https://doi.org/10.3762/bjoc.13.284>
- Socrates, G. (2004). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd Edition (3rd baskı). John Wiley & Sons.
- Stuart, B. H. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/0470011149>
- Sundaraganesan, N., Ilakiamani, S., Saleem, H., Wojciechowski, P. M., & Michalska, D. (2005). FT-Raman and FT-IR spectra, vibrational assignments and density functional studies of 5-bromo-2-nitropyridine. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(13–14), 2995–3001. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.11.016>
- Vijayalakshmi, S., & Kalyanaraman, S. (2014). DFT and TD-DFT approach for the analysis of NLO and OLED applications of 9-anthraldehyde. *Optik*, 125(10), 2429–2432. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.10.104>
- Wolinski, K., Hinton, J. F. & Pulay, P. (1990). Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 112(23), 8251–8260. <https://doi.org/10.1021/ja00179a005>
- Yi, C., Chen, J., Wei, C., Wu, S., Wang, S., Hu, D. & Song, B. (2020). α -Haloacetophenone and analogues as potential antibacterial agents and nematocides. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 30(2), 126814. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2019.126814>
- Yıldırım, A. Ö., Yıldırım, M. H. & Kaştaş, Ç. A. (2016). Studies on the synthesis, spectroscopic analysis and DFT calculations on (E)-4,6-dichloro-2-[(2-chlorophenylimino)methyl]-3-methoxyphenol as a novel Schiff's base. *Journal of Molecular Structure*, 1113, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.02.041>