

3,5-Dibromo-2-hidroksibenzoik Asit Molekülünün Konformasyon Analizi ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi

Güventürk UĞURLU

Kafkas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 36100, Kars

Araştırma Makalesi Research Article	Fizik Physics	Geliş Tarihi/Received 31.05.2019	Kabul Tarihi/Accepted 30.06.2019
--	------------------	-------------------------------------	-------------------------------------

Öz: Bu çalışmada, 3,5-dibromo-2-hidroksibenzoik asit molekülünün yapısal parametreleri, titreşim frekansları, dipol moment (μ), polarizebilite (α), hiperpolarizebilite (β), en yüksek dolu molekül orbital (HOMO), en düşük boş molekül orbital (LUMO) değerleri Hartree Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT/B3LYP) metotlarında 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak incelendi. Ayrıca, molekülün potansiyel enerji yüzeyi C2-C1-O3-H ve C6-C7-O1-H dihedral açılarının fonksiyonu olarak DFT/B3LYP metotta 6-31G temel seti kullanılarak yapıldı. Potansiyel enerji yüzeyi hesaplamaları sonucunda, molekülün iki kararlı durum konformerleri (C-I ve C-II) bulundu ve bu konformerler Hartree Fock HF/6-311++G (d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde optimize edildi. Moleküllerin E_{HOMO} ve E_{LUMO} enerji değerleri kullanılarak, enerji aralığı ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) hesaplandı. Çalışılan molekülün titreşim modlarının işaretlenmesi için toplam enerji dağılımı (TED) VEDA4f programı kullanılarak hesaplandı. Molekülün C-I ve C-II konformerlerinin enerji aralığı değerleri sırasıyla, B3LYP / 6-311++G(d, p) metodu ile 4.31, 4.36 ve HF / 6-311++G(d,p) metodu ile 10.05, 10.17 eV olarak hesaplandı. Her iki metotta hesaplanan 3,5-dibromo-2-hidroksibenzoik asit molekülünün yapısal parametreleri, literatürdeki verilerle karşılaştırıldı ve yapısal parametreler arasında iyi bir uyum olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: 3,5-dibromo-2-hidroksibenzoik asit, konformasyon analizi, Polarizebilite, HF, DFT / B3LYP.

Study of The Conformation Analysis and Electronic Properties of 3, 5-Dibromo-2-hydroxybenzoic Acid Molecule

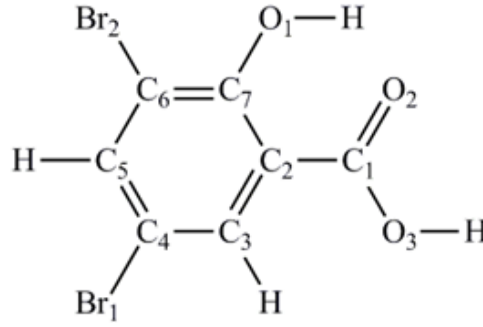
Abstract: In this study, the structural parameters, vibrational frequencies, the dipole moment (μ), polarizability (α), the hyperpolarizability (β), Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) and the Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) values of 3,5-Dibromo-2-hydroxybenzoic acid molecule have been investigated at Hartree-Fock (HF) and Density Functional Theory (DFT) with B3LYP level of theory using 6-311++G (d,p) basis set. In addition, the potential energy surface of the molecule as a function of C2-C1-O3-H and C6-C7-O1-H dihedral angles was carried out at the DFT/B3LYP method using 6-31G the basic set. As a result of the calculation of the potential energy surface, two steady-state conformers (C-I and C-II) of the molecule were found and these conformers were optimized HF / 6-311++G(d,p) and B3LYP / 6-311++ G(d,p) level of theory. The energy gap ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) have been calculated using the highest occupied molecular orbital energies (E_{HOMO}) and the

lowest unoccupied molecular orbital energies (E_{LUMO}). Total Energy Distributions (TED) were calculated to find the vibration modes of the studied molecule by using VEDA4f program. The energy gap values of the C-I and C-II conformers of the molecule were calculated as 4.31, 4.36 with B3LYP/6-311++G (d,p) and 10.05, 10.17 eV at HF / 6-311++G (d,p) methods, respectively. The structural parameters calculated in both methods of the 3,5-dibromo-2-hydroxybenzoic acid molecule were compared with the data in the literature and it was seen that there was a good agreement between the structural parameters.

Keywords: 3,5-Dibromo-2-hydroxybenzoic acid, conformation analysis, polarizability, HF, DFT / B3LYP

1. GİRİŞ

Fenilformik asit, benzen karboksilik asit, benzen formik asit, fenilkarboksilik asit veya karboksibenzen olarak da bilinen benzoik asit ($C_7H_6O_2$) bir karboksilik (COOH) grubun benzen halkasına bağlanmasıyla oluşan bir aromatik asittir. Benzoik asit ve türevleri gıdalar, kozmetikler, hijyen ürünleri ve bazı ilaçlarında antibakteriyel ve antifungal koruyucular olarak yaygın şekilde kullanıldıklarından dolayı bir çok araştırmaya konu olmaktadır. (SCCNFP., 2011). Benzoik asit ve hidroksillenmiş ve metoksillenmiş türevleri, antioksidan, radikal düzenleyici (Krimmer ve ark., 2010) sitoprotektif, hepatoprotektif, antiviral, anti-tümör (Tanaka ve ark., 2011), anti-enflamatuvar, antimikrobiyal (Cao ve ark., 2009) ve anti-fungal gibi önemli biyolojik özelliklerine sahip bileşiklerdir (Sircar ve ark., 2007). Ayrıca soğutucularda korozyon inhibitörleri, pestisit ürünlerinde aktif bileşenler, veteriner hijyeninde biyosidal ürünleri olarak kullanılırlar (Olmo ve ark., 2017). Benzoik asitler bitki ve hayvansal dokularda doğal olarak bulunmasıyla birlikte fermente ürünlerde mikrobiyal metabolizma yoluyla da üretilebilir. Metal iyonları ve ligand olarak benzoik asit ile sentezlenmiş kompleksleri arasında antitümör ve antibakteriyel ajanlar olarak ilişki kurmak için birçok çalışma yapılmıştır (Tolstorozhev ve ark., 2011; Bazyl ve ark., 2012; Tolstorozhev ve ark., 2012). Sentezlenen moleküllerin ve onların komplekslerinin moleküler düzeyde yapısal parametreleri, elektronik ve diğer fiziksel özelliklerinin araştırılması önem taşımaktadır. Bu çalışmada, moleküler düzeyde yalnızca kristal yapısı çözülen 3,5-dibromo-2-hidroksibenzoik asit molekülünün konformasyon analizi, yapısal parametreleri, dipol moment (μ), polarizebilite (α), hiperpolarizebilite (β), en yüksek dolu molekül orbital enerjileri (E_{HOMO}), en düşük boş molekül orbital enerjileri (E_{LUMO}) ve enerji aralığı ($\Delta E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) değerleri DFT/B3LYP ve HF metodları ve 6-311++ G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada incelenen 3,5-Dibromo-2-hidroksibenzoik asit molekülünün kimyasal yapısı Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. 3,5-Dibromo-2-hidroksibenzoik asit molekülünün kimyasal yapısı

2. MATERYAL VE METOT

3,5-Dibromo-2-hidroksibenzoik asit molekülünün üç boyuttaki (3D) yaklaşık geometrisi GaussView5.0 (Dennington et al., 2009) görüntüleme paket programında çizilerek Gaussian09 Rev B.01 paket programına (Frisch et al., 2010) giriş verisi olarak kullanıldı. 3,5-Dibromo-2-hidroksibenzoik asit molekülünün konformasyon analizi, C2-C1-O3-H ve C6-C7-O1-H dihedral açıların fonksiyonu olarak DFT/Becke'nin 3 parametrelili hibrit değiş-tokuş fonksiyoneli (B3) (Becke et al., 1988) ile Lee-Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli (Lee et al., 1988; Becke, 1993) oluşan B3LYP teori seviyesinde olmak üzere 6-31G temel seti kullanılarak yapıldı. Konformasyon analizi yapıldıktan sonra bulunan minimum enerjili geometrik yapılar B3LYP/6-311++G(d,p) ve HF/6-311++G(d,p) metotları ile simetri sınırlaması olmaksızın optimize edilmiştir ve optimize sonucu edilen C-I ve C-II konformerlerinin her iki modelde titreşim frekansları dipol moment (μ), polarizebilite (α), hiperpolarizebilite (β), en yüksek dolu molekül orbital (HOMO), en düşük boş molekül orbital (LUMO) değerleri ve ΔE_g hesaplandı. Hesaplamalar sonucunda; polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerlerinin kartezyen bileşenleri (a.u) elde edildi. Bu kartezyen bileşen değerlerinden polarizebilite;

$$\alpha = \left(\frac{1}{3}\right) (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad [1]$$

Hiperpolarizebilite; β

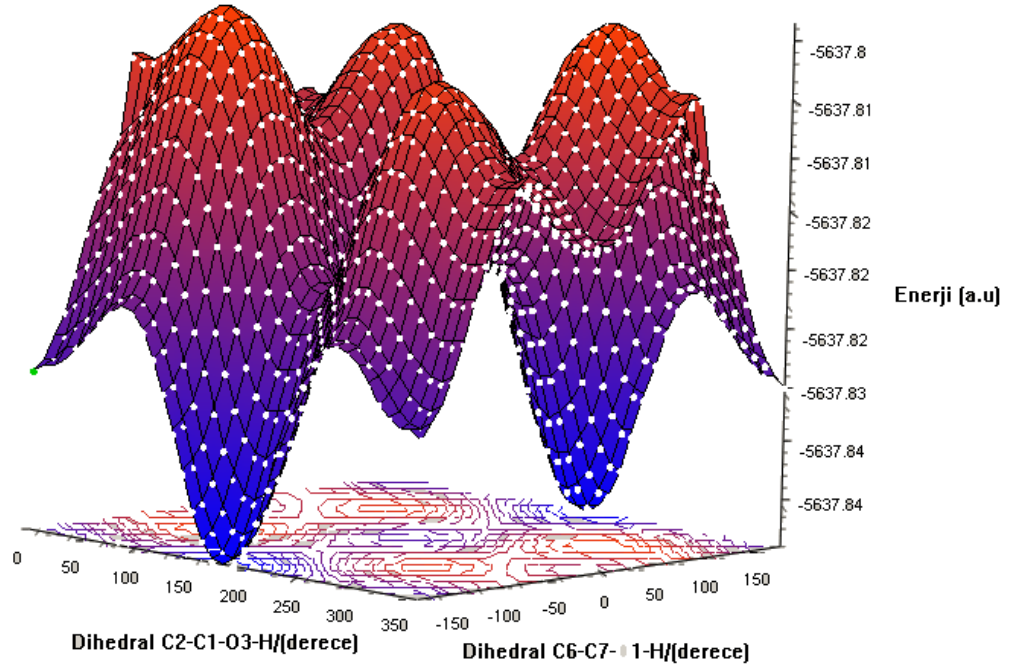
$$\beta = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2} \quad [2]$$

Eşitlikleri ile hesaplandı.

3. BULGULAR

3.1. Konformasyonel analiz

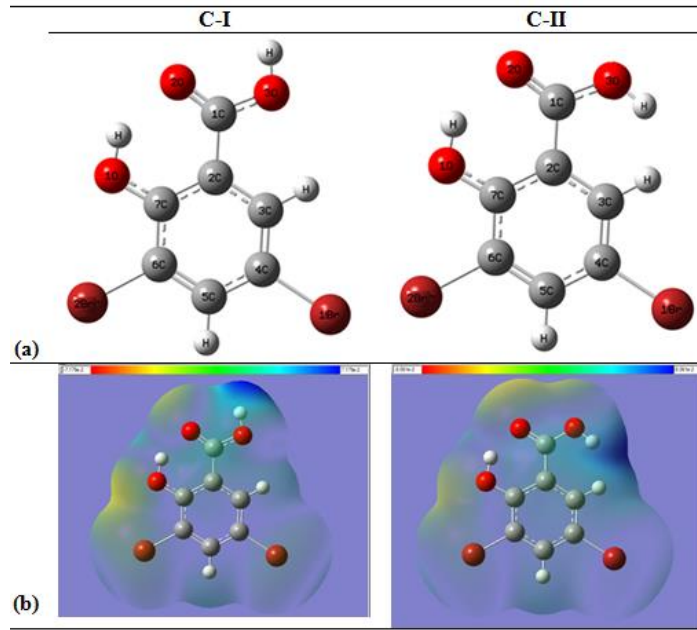
Konformasyon analizi, C2-C1-O3-H ve C6-C7-O1-H dihedral açıları 0° den 360° ye kadar 10° lik aralıklarla değiştirilerek, toplam 1369 noktada potansiyel enerji hesaplatılarak elde edilen potansiyel enerji yüzeyi Şekil 2.'de verilmiştir. Şekil 2'de 3,5-Dibromo-2-hidroksibenzoik asit molekülünün potansiyel enerji yüzeyi ve potansiyel enerji eğrilerinde görüldüğü gibi yüksek potansiyelli bölgeler kırmızı renkle, düşük potansiyelli bölgeler mavi renkle temsil edilmektedir. Potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki mavi renkli düşük enerjili konformasyonlar tekrar her iki metot ile optimize edilerek molekülün taban durum geometrisi belirlendi. Molekülün moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritası ve molekülün optimize durumu sırasıyla Şekil 3 (a) ve (b)'de verilmiştir. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), bir molekül üzerindeki yük dağılımı ile pozitif deneme yükü (birim yük) arasındaki etkileşim olarak bilinmektedir.



Şekil 2. 3,5-Dibromo-2-hidroksibenzoik asit molekülünün potansiyel enerji yüzeyi

Bir molekülün 3 boyutlu moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritalarının yorumları üzerindeki renk kodlarına göre yapılır. Harita üzerindeki kırmızı bölgeler; (-) yüklü elektrostatik potansiyelli bölgeleri, mavi bölgeler ise; (+) yüklü elektrostatik potansiyel bölgeleri temsil eder (Cramer, 2004). Diğer taraftan, kırmızı renkli bölgeler elektronegatif iken mavi renkli bölgeler elektropozitifdir. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritasının üzerinde bulunan en negatif bölgeler elektrofilik atağa en yatkın, en pozitif

bölgeler ise nükleofilik atağa en yatkın bölge olduğu şeklinde yorumlanabilir (Levine, 2000). 3,5-Dibromo-2-hidroksibenzoik asit molekülünün C-I konformerinin elektrostatik potansiyel yüzey haritası üzerinde negatif bölgeler Br2 atomu ile benzen halkasına doğrudan bağlı hidroksil grubunun O1 atomları arası ve civarları ile karbonil grubunun O2 atomu civarına yerleşirken C-II konformerinin elektrostatik potansiyel yüzey haritası üzerinde negatif bölgeler Br2 atomu ile benzen halkasına doğrudan bağlı hidroksil grubunun O1 atomları arası ve civarlarının yanı sıra karboksil grubunun O2 atomu ve O3 arası ve civarına yerleştiği görülmektedir. Bu C-I ve C-II konformerinin elektrostatik potansiyel yüzey haritalarında farklılaşma olduğunu göstermektedir.



Şekil 3. 3,5-Dibromo-2-hidroksibenzoik asit molekülünün C-I ve C-II konformerlerinin (a) optimizasyon durumu (b) moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritası

3.2. Geometrik Optimizasyon

Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bulunan minimum enerjili geometrik yapılar B3LYP/6-31G(d,p) ve HF/6-31G(d,p) metot ile simetri sınırlaması olmaksızın optimize edilmiş olup molekülün düşük enerjili iki konformeri (C-I ve C-II) belirlenmiştir. C-I ve C-II konformerlerinin hesaplanan geometrik parametreler, molekülün deneysel sonuçları (Liu ve ark., 2008) ile karşılaştırmalı olarak Tablo 1’de verilmiştir.

Molekülün optimizasyon hesaplamaları sonucunda, karboksilik (COOH) grubunun hidroksil (OH) grubunda bulunan hidrojen atomunun yönelimine göre enerjileri birbirinden farklı iki konformer belirlendi ve (O3H) grubunda bulunan hidrojen atomunun Fenil halkasına yönelimi ile elde edilen konformeri C-II ve tersi yönelimiyle elde edilen konformeri

ise C-I ile gösterildi. C1-C2 bağ uzunluğu C-II konformeri için sırası ile 1.4842, 1.4918 Å, C-I konformeri için 1.4696, 1.4777 Å B3LYP/6-311++G(d,p)/ HF/6-311++G(d,p) deneysel olarak ise 1.478 Å (Liu ve ark., 2008) olarak elde edilmiştir. C-II konformeri için, C1-O3/ C1-O2/ C7-O1 bağ uzunluğu sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p) de 1.3455/1.2181/ 1.3304 Å/ HF/6-311++G(d,p) 1.3221/1.1878/ 1.3174Å ve C-I konformeri için; 1.3448/1.2242/1.3341 ve 1.3178/1.195/1.3186 Å deneysel olarak ise 1.311/1.233/1.348 Å olarak elde edildi. C-II konformeri için, O3-C1-C2-C3/O3-C1-C2-C7 dihedral açıları sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p)) de -8.0/172.5° / HF/6-311++G(d,p) -16.7/ 164.4° ve C-I konformeri için; 0°/180.0°ve 0°/180.0°deneysel olarak ise 1.3(5)/ -177.8° (3) olarak elde edildi. Tablo 1'den de görüldüğü gibi C-I konformeri için edilen hesaplanmış yapısal parametreler deneysel değerle daha uyumlu olduğu görülmektedir, deneysel değerlerden olan sapmaların deneysel ortamla (katı fazında), teorik çalışma (gaz fazında) olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 1. 3,5-Dibromo-2-hidroksibenzoik asit molekülünün seçilmiş yapısal parametreleri

Bağ	Bağ uzunluğu/Å			Bağ açısı/(°)			Bağlar			Konformer C-II			Konformer C-I		
	DFT	HF	DEN ^a	DFT	HF	DFT	DFT	HF	DEN ^a	DFT	HF	DFT	HF	DFT	HF
C1-C2	1.4842	1.4918	1.478	1.4696	1.4777	C2-C1-O1	119.2	118.2	114.4	114.6	114.2				
C1-O3	1.3455	1.3221	1.311	1.3448	1.3187	C2-C1-O2	122.6	122.4	122.9	124.2	124.2				
C1-O2	1.2181	1.1878	1.233	1.2242	1.195	O3-C1-O2	118.2	119.4	122.7	121.2	121.6				
C2-C3	1.4054	1.3961	1.401	1.4052	1.3967	C1-C2-C3	122.4	121.5	120.0	121.0	120.2				
C2-C7	1.4199	1.4026	1.402	1.4174	1.4013	C3-C4-Br1	120.0	120.3	118.3	120.1	120.3				
C3-C4	1.3811	1.3699	1.375	1.3801	1.369	C5-C4-Br1	119.4	119.7	119.9	119.1	119.5				
C4-C5	1.3967	1.3883	1.381	1.3978	1.3897	C4-C5-C6	119.6	119.9	118.4	119.8	120.1				
C4-Br1	1.9128	1.8956	1.905	1.9143	1.897	C5-C6-C7	121.5	121.3	122.0	121.3	121.1				
C5-C6	1.3841	1.3737	1.380	1.3849	1.3737	C5-C6-Br2	119.4	119.1	119.4	119.5	119.2				
C6-C7	1.41	1.4002	1.397	1.4081	1.3996	C7-C6-Br2	119.1	119.7	118.6	119.2	119.7				
C6-Br2	1.9026	1.8892	1.890	1.9042	1.8905	C2-C7-C6	118.2	118.2	118.5	117.9	118.0				
C7-O1	1.3304	1.3174	1.348	1.3341	1.3186	C2-C7-O1	123.1	123.7	118.2	123.1	123.7				
O3-H	0.9874	0.9511	0.82	0.9833	0.9504	C6-C7-O1	118.8	118.1	123.2	119.0	118.3				
O1-H	0.9641	0.9408	0.82	0.969	0.9465	C7-O3-H	107.6	110.5	109.5	108.0	110.7				
O1-O2	1.6936	1.1825		1.7396	1.8369	C1-O3-H	111.8	113.3	109.5	107.3	108.8				
Torsiyon açısı/(°)															
	Konformer C-II			Konformer C-I											
Bağlar	DFT	HF	DEN ^a	DFT	HF										
O3-C1-C2-C3	-8.0	-16.7	1.3 (5)	0.0	0.0										
O3-C1-C2-C7	172.5	164.4	-177.8 (3)	180.0	180.0										
O2-C1-C2-C3	172.2	163.4	-179.7 (3)	180.0	180.0										
O2-C1-C2-C7	-7.3	-15.4	1.2 (6)	0.0	0.0										
C1-C2-C7-O1	1.3	0.9	-1.2 (5)	0.0	0.0										
C3-C2-C7-C6	2.1	2.8	-0.1 (5)	0.0	0.0										
C3-C2-C7-O1	-178.2	-177.9	179.7 (3)	180.0	180.0										
C2-C3-C4-C5	0.3	0.0	0.2 (5)	0.0	0.0										
C2-C3-C4-Br1	179.9	179.6	178.9 (2)	180.0	180.0										
C3-C4-C5-C6	0.5	0.9	0.2 (5)	0.0	0.0										
Br1-C4-C5-C6	-179.0	-178.7	-178.5 (2)	180.0	180.0										
Br1-C4-C5-H	0.6	0.7		0.0	0.0										
C5-C6-C7-C2	-1.3	-1.9	0.5 (5)	0.0	0.0										
C5-C6-C7-O1	179.0	178.7	-179.3 (3)	-180.0	-180.0										
Br2-C6-C7-C2	179.1	178.7	-179.0 (2)	180.0	180.0										

Br2-C6-C7-O1	-0.6	-0.7	1.2 (4)	0.0	0.0				
--------------	------	------	---------	-----	-----	--	--	--	--

(a; ref. Liu ve ark., 2008)

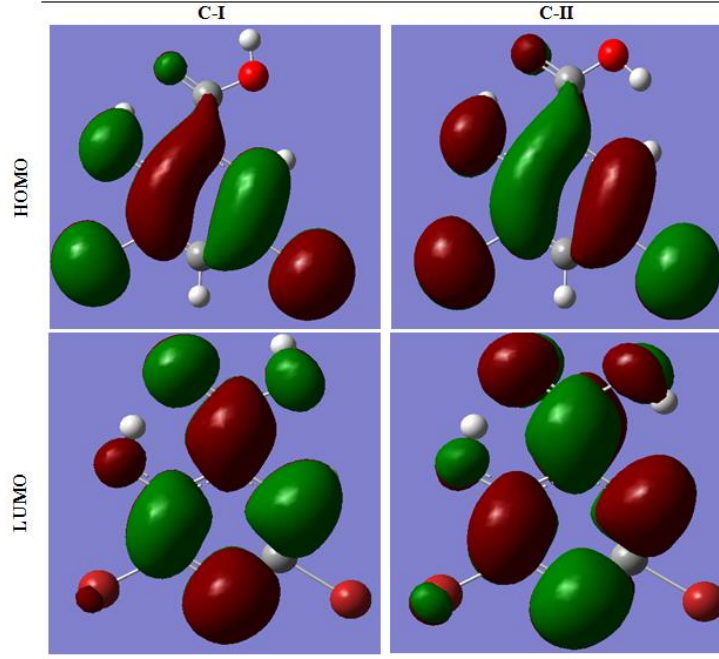
Ayrıca, teorik çalışmalarda molekül izole bir ortama sahip iken deneysel çalışma ortamları izole değildir.

3.3. HOMO-LUMO Enerjileri ve Lineer Olmayan Özelliklerinin İncelenmesi

Molekülün her iki konformeri B3LYP/6-311++G(d,p) ve HF/6-311++G(d,p) metotları ile hesaplanan temel durum enerjisi, dipol moment (μ), polarizebilite (α) ve hiperpolarizebilite (β), en yüksek dolu molekül orbital (HOMO) ve en düşük boş molekül orbital (LUMO) değerleri Tablo 2.'de ve HOMO-LUMO orbitallerinin üç boyutlu çizimi Şekil 4'te verilmiştir. Molekülün C-I ve C-II konformerlerinin elektronik enerji farkı değerleri sırasıyla, B3LYP / 6-311++G (d,p) metodu 0.30876 ve HF / 6-311++ G(d,p) metodu ile 0.39092 eV olarak hesaplandı. Bu değerler, molekülün C-I konformerinin C-II konformerinden daha kararlı olduğu anlamına gelmektedir. C-II konformeri için, C1-O3/ C1-O2/ C7-O1 bağ uzunluğu sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p) de 1.3455/1.2181/1.3304 Å/ HF/6-311++G(d,p) 1.3221/1.1878/1.3174Å ve C-I konformeri için sırasıyla; 1.3448/1.2242/1.3341 ve 1.3178/1.195/1.3186 Å deneysel olarak ise 1.311/1.233/1.348 Å olarak elde edildi.

Tablo 2. 3,5-Dibromo-2-hidroksibenzoik asit molekülünün elektronik, HOMO, LUMO enerji, dipol moment, polarizebilite, hyperpolarizebilite, ΔE_g değerleri

B3LYP/6-311++G(d, p)							
Konformer	Elektronik Enerji(a.u)	μ (Debye)	α (a.u)	B (a.u)	E_{HOMO} (a.u)	E_{LUMO} (a.u)	ΔE_g (eV)
CI	-5643.28303596	2.40	136.71	441.51	-0,249330	-0,090939	4.31
CII	-5643.27168434	3.13	136.23	419.98	-0.255999	-0.095616	4.36
HF/6-311++G(d,p)							
CI	-5636.88400306	2.74	121.42	202.20	-0,334149	0,035309	10.05
CII	-5636.86963084	3.28	121.31	225.55	-0.342042	0.031904	10.17

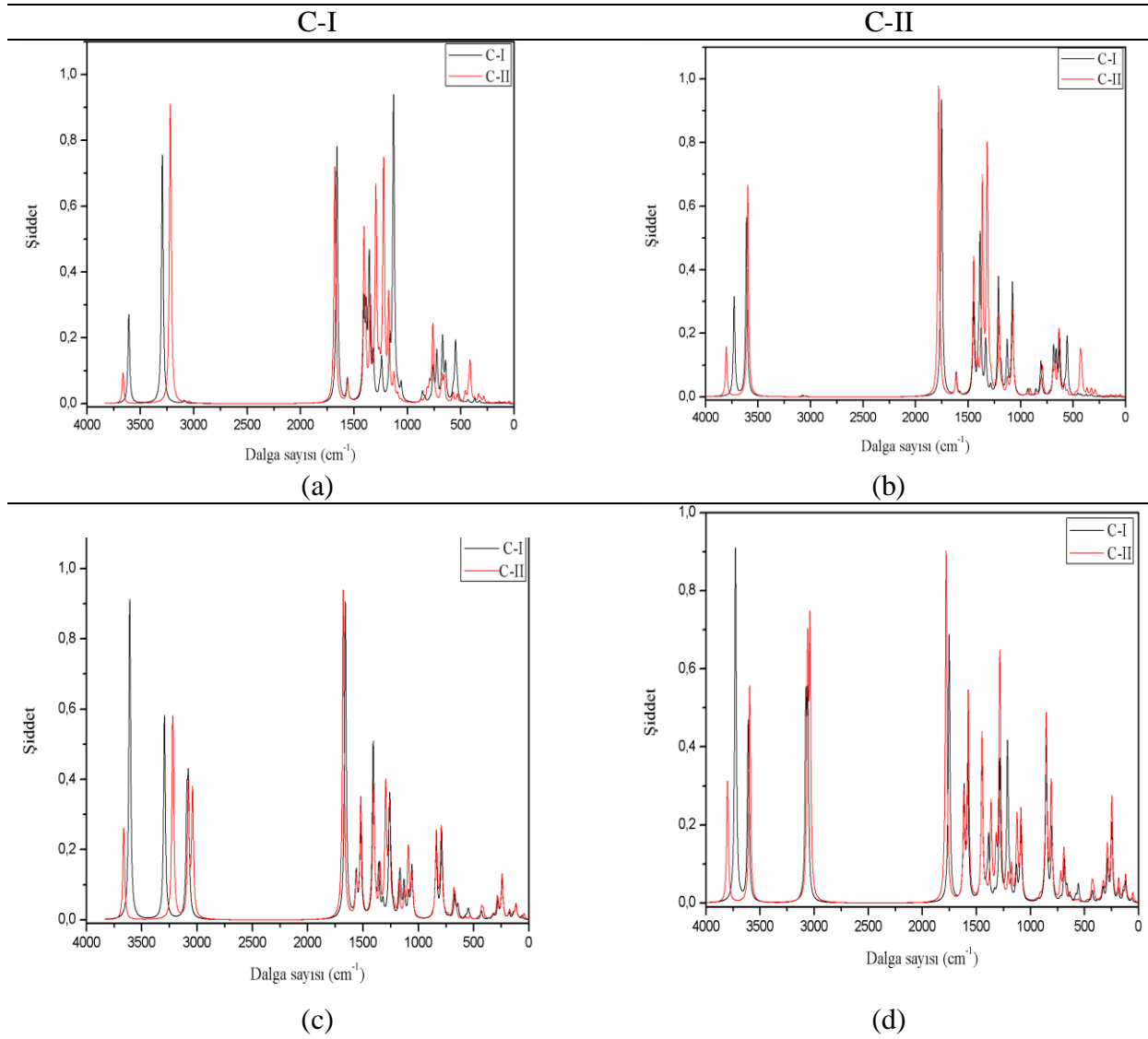


Şekil 4. 3,5-Dibromo-2-hidroksibenzoik asit molekülünün en yüksek dolu ve en düşük boş orbitallerinin üç boyutlu (3D) çizimi (B3LYP/6-311++G(d,p))

Ayrıca, C-I konformerinin dipol moment (μ) ve enerji aralığı değerlerinin C-II konformerinden daha küçük değerde oldukları Tablo 2'den de görülmektedir. Molekülün C-I ve C-II konformerlerinin B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile hesaplanan polarizebilite (α) ve hiperpolarizebilite (β) değerlerinin HF/6-311++G(d,p) yöntemi ile hesaplanan değerlerden daha büyük olduğu görüldü.

3.4. Titreşimsel Analiz

3,5-Dibromo-2-hidroksibenzoik asit molekülü 16 atoma sahip olduklarından dolayı düzlem içi ve dışı olmak üzere 42 titreşim frekansına sahiptir. Bu çalışmada molekülünün C-I ve C-II konformerlerinin titreşim frekansları B3LYP/6-311++G (d,p) ve HF/6-311++G(d,p) teori düzeyinde hesaplatıldı.



Şekil 5. 3,5-Dibromo-2-hidroksibenzoik asit molekülünün (a) B3LYP/6-311++G(d,p)'de FT-IR spektrumu (b) HF/6-311++G(d,p) 'de FT-IR spektrumu (c) B3LYP/6-311++G(d,p) 'de Raman spektrumu (d) HF/6-311++G(d,p) 'de Raman spektrumu

Tablo 3. 3,5-Dibromo-2-hidroksibenzoik asit molekülünün dalga sayıları (cm^{-1})

C-I/B3LYP/6-311++G(d,p)(cm^{-1})		
Skalasız	Skalalı	Titreşim Modları
3765.7	3607.6	νO1H (51) νO3H (49)
3437.8	3293.4	νO1H (49) νO3H (50)
3227.4	3091.8	νC3H (49) νC5H (50)
3212.7	3077.8	νC3H (50) νC5H (49)
1731.7	1659.0	$\nu\text{O2=C1}$ (68)
1627.8	1600.1	νC3C2 (13) νC5C4 (14) νC7C6 (26)
1586.3	1559.3	νC5C4 (40) δC4C3C2 (11) δC6C5C4 (11)
1467.8	1442.8	νO1C7 (13) δC4C3C2 (21) δHC3C4 (21)
1444.6	1420.0	νC4C3 (41) δHO1C7 (16) δHO3C1 (15)
1414.6	1390.6	νO3C1 (13) νC1C2 (17) δHO1C7 (31) δO2C1O3 (10)

1375.9	1352.5	$\nu_{C3C2(25)}$ $\delta_{HO3C1(19)}$ $\delta_{HC5C6(23)}$
1313.5	1291.2	$\nu_{C6C5(18)}$ $\nu_{O3C1(20)}$ $\delta_{HC3C4(14)}$ $\delta_{HC5C6(13)}$
1295.8	1273.8	$\nu_{C3C2(32)}$ $\nu_{C7C6(16)}$ $\delta_{HO3C1(15)}$
1216.9	1196.2	$\delta_{HO3C1(21)}$ $\delta_{HC5C6(40)}$
1178.5	1158.4	$\nu_{C7C6(15)}$ $\nu_{O3C1(10)}$ $\delta_{HO1C7(31)}$
1135.3	1116.0	$\nu_{C5C4(13)}$ $\nu_{C6C5(33)}$ $\nu_{BrC6(11)}$ $\delta_{HC3C4(11)}$
1104.3	1085.5	$\nu_{O1C7(21)}$ $\delta_{HC3C4(22)}$ $\delta_{C5C4C3(17)}$
923.4	907.7	$\tau_{HC3C4C5(87)}$
895.5	880.3	$\tau_{HC5C6C7(74)}$
875.1	860.2	$\nu_{O1C7(15)}$ $\nu_{C1C2(11)}$ $\delta_{C5C4C3(40)}$
823.4	809.4	$\nu_{C6C5(10)}$ $\nu_{O3C1(12)}$ $\nu_{C1C2(10)}$ $\tau_{C4C3C2(12)}$ $\tau_{C6C5C4(31)}$
791.5	778.1	$\tau_{O14C2O3C1(66)}$ $\tau_{C1C3C7C2(13)}$
755.7	742.8	$\tau_{HO1C7C2(39)}$ $\tau_{HO3C1C2(38)}$
708.6	696.5	$\tau_{HO3C1C2(11)}$ $\tau_{C7C6C5C4(25)}$ $\tau_{O2C2O13C1(13)}$ $\tau_{O1C2C6C7(31)}$
699.4	687.5	$\nu_{BrC4(39)}$
669.8	658.4	$\delta_{O2C1O3(44)}$ $\delta_{C7C6C5(16)}$
595.9	585.7	$\delta_{O2C1O3(12)}$ $\delta_{O3C1C2(47)}$ $\delta_{BrC4C5(14)}$
572.4	562.7	$\nu_{HO1C7C2(44)}$ $\nu_{HO3C1C2(43)}$
557.4	547.9	$\delta_{HC5C6C7(19)}$ $\tau_{C6C5C4C3(14)}$ $\tau_{C7C6C5C4(20)}$ $\tau_{BrC5C7C6(22)}$ $\tau_{O1C2C6C7(17)}$
454.5	446.7	$\delta_{C5C4C3C2(34)}$ $\tau_{BrC3C5C4(13)}$ $\tau_{C1C3C7C2(12)}$
446.6	439.0	$\delta_{C7C6C5(24)}$ $\delta_{O1C7C6(43)}$
386.5	380.0	$\nu_{C1C2(16)}$ $\delta_{C4C3C2(18)}$ $\delta_{O1C7C6(23)}$ $\delta_{BrC4C5(13)}$
338.9	333.1	$\delta_{O3C1C2(21)}$ $\delta_{C1C2C7(21)}$ $\delta_{BrC4C5(24)}$
332.5	326.9	$\tau_{C7C6C5C4(16)}$ $\tau_{BrC5C7C6(46)}$ $\tau_{O1C2C6C7(26)}$
291.7	286.8	$\nu_{BrC4(28)}$ $\delta_{C7C6C5(22)}$ $\delta_{O3C1C2(10)}$
251.5	247.3	$\nu_{C6C5(11)}$ $\nu_{BrC6(56)}$ $\delta_{C5C4C3(11)}$
186.4	183.3	$\tau_{C5C4C3C2(45)}$ $\tau_{BrC3C5C4(14)}$ $\tau_{C1C3C7C2(25)}$
143.4	141.0	$\delta_{C1C2C7(32)}$ $\delta_{BrC4C5(37)}$
126.6	124.4	$\tau_{C6C5C4C3(34)}$ $\tau_{O13C1C2C3(25)}$ $\tau_{BrC3C5C4(17)}$
121.2	119.2	$\delta_{BrC6C5(83)}$
98.0	96.4	$\tau_{O3C1C2C3(21)}$ $\tau_{BrC3C5C4(39)}$ $\tau_{C1C3C7C2(23)}$
64.4	63.3	$\tau_{C6C5C4C3(33)}$ $\tau_{O3C1C2C3(42)}$

ν = gerilme; δ = düzlem içi bükülme τ = düzlem dışı bükülme

Tablo 4. 3,5-Dibromo-2-hidroksibenzoik asit molekülünün dalga sayıları (cm^{-1})

C-II/B3LYP/6-311++G(d,p)(cm^{-1})		
Skalasız	Skalalı	Titreşim Modları
3823.4	3662.8	$\nu_{O1H(50)}$ $\nu_{O3H(50)}$
3360.8	3219.6	$\nu_{O1H(49)}$ $\nu_{O3H(50)}$
3213.8	3078.9	$\nu_{C3H(49)}$ $\nu_{C5H(50)}$
3174.4	3041.1	$\nu_{C3H(50)}$ $\nu_{C5H(49)}$
1751.9	1678.3	$\nu_{O2=C1(74)}$
1626.6	1599.0	$\nu_{C3C2(11)}$ $\nu_{C5C4(20)}$ $\nu_{C7C6(23)}$
1585.0	1558.1	$\nu_{C5C4(33)}$ $\delta_{C4C3C2(12)}$ $\delta_{C6C5C4(11)}$
1466.4	1441.5	$\nu_{O1C7(12)}$ $\nu_{O3C1(13)}$ $\delta_{C4C3C2(22)}$ $\delta_{HC3C4(26)}$
1450.0	1425.4	$\nu_{C4C3(49)}$ $\delta_{HO1C7(13)}$ $\delta_{HO3C1(15)}$
1403.7	1379.9	$\nu_{C3C2(13)}$ $\delta_{HO3C1(28)}$ $\delta_{HC5C6(27)}$

1349.9	1326.9	$\nu_{C3C2(26)} \nu_{O3C1(12)} \nu_{C1C2(15)}$
1316.0	1293.6	$\nu_{C6C5(17)} \nu_{O1C7(10)} \nu_{O3C1(24)} \delta_{HC3C4(16)} \delta_{HC5C6(13)}$
1276.7	1255.0	$\nu_{C3C2(30)} \nu_{C7C6(11)} \nu_{O1C7(11)} \delta_{HC5C6(16)}$
1226.9	1206.1	$\delta_{C4C3C2(10)} \delta_{HO1C7(37)} \delta_{HC5C6(21)}$
1173.8	1153.9	$\nu_{C7C6(14)} \delta_{HO3C1(30)}$
1137.8	1118.5	$\nu_{C5C4(18)} \delta_{C6C5(40)} \delta_{HC3C4(18)}$
1102.0	1083.2	$\nu_{O1C7(24)} \delta_{C5C4C3(22)}$
910.9	895.5	$\delta_{HC3C4C5(64)} \tau_{HC5C6C7(20)}$
873.3	858.4	$\nu_{O1C7(15)} \nu_{C1C2(12)} \delta_{C5C4C3(39)}$
849.6	835.2	$\tau_{HC3C4C5(20)} \tau_{HC5C6C7(50)} \tau_{C6C5C4C3(13)}$
827.1	813.0	$\nu_{C6C5(10)} \nu_{O3C1(12)} \delta_{C4C3C2(12)} \delta_{C6C5C4(29)}$
794.9	781.4	$\tau_{HO1C7C2(36)} \tau_{HO3C1C2(41)} \tau_{O2C2O3C1(10)}$
767.9	754.8	$\tau_{O2C2O3C1(47)} \tau_{O1C2C6C7(15)} \tau_{C1C3C7C2(16)}$
707.6	695.6	$\nu_{BrC4(25)} \delta_{O2C1O3(18)} \delta_{C6C5C4(14)}$
702.0	690.1	$\tau_{C7C6C5C4(19)} \tau_{O2C2O3C1(18)} \tau_{O1C2C6C7(26)}$
683.8	672.2	$\nu_{BrC4(14)} \delta_{O2C1O3(31)} \delta_{C7C6C5(18)}$
597.1	586.9	$\nu_{O13C1C2(48)} \delta_{BrC4C5(15)}$
554.8	545.4	$\tau_{HC5C6C7(21)} \tau_{C6C5C4C3(13)} \tau_{C7C6C5C4(20)} \tau_{BrC5C7C6(22)} \tau_{O1C2C6C7(16)}$
477.8	469.6	$\tau_{HO1C7C2(15)} \tau_{HO3C1C2(20)} \tau_{C5C4C3C2(22)} \tau_{BrC3C5C4(10)} \tau_{C1C3C7C2(11)}$
445.8	438.3	$\delta_{C7C6C5(22)} \delta_{O1C7C6(29)}$
429.4	422.1	$\delta_{O1C7C6(11)} \tau_{H18C7C2(28)} \tau_{HO3C1C2(20)} \tau_{C5C4C3C2(10)}$
385.8	379.3	$\nu_{C1C2(15)} \delta_{C4C3C2(18)} \delta_{O1C7C6(21)} \delta_{BrC4C5(10)}$
347.3	341.4	$\delta_{O3C1C2(22)} \delta_{C1C2C7(25)} \delta_{BrC4C5(22)}$
328.9	323.3	$\tau_{C7C6C5C4(17)} \tau_{BrC5C7C6(42)} \tau_{O1C2C6C7(20)}$
297.5	292.5	$\nu_{BrC4(31)} \delta_{C6C5C4(10)} \delta_{C7C6C5(22)}$
251.9	247.7	$\nu_{C6C5(12)} \nu_{BrC6(57)} \delta_{C5C4C3(12)}$
180.2	177.1	$C5C4C3C2(48) \tau_{BrC3C5C4(14)} \tau_{C1C3C7C2(21)}$
146.7	144.2	$\delta_{C1C2C7(30)} \delta_{BrC4C5(38)}$
122.8	120.7	$\tau_{BrC6C5(50)} \tau_{C6C5C4C3(17)}$
120.4	118.4	$\tau_{BrC6C5(34)} \tau_{C6C5C4C3(25)} \tau_{BrC3C5C4(11)}$
95.8	94.2	$\tau_{C7C6C5C4(13)} \tau_{O3C1C2C3(14)} \tau_{BrC3C5C4(34)} \tau_{C1C3C7C2(25)}$
45.7	44.9	$\tau_{C6C5C4C3(19)} \tau_{O3C1C2C3(64)}$

ν =gerilme; δ = düzlem içi bükülme τ = düzlem dışı bükülme

B3LYP/6-311++G(d,p) modelinde hesaplatılan titreşim modun, potansiyel enerji dağılımı veda 4f programında (Jamroz, 2004) yapılarak, işaretlenmeleri yapıldı. B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile elde edilen titreşim frekansları 0.983 skala faktörü (Sundaraganesana et al., 2005) ile çarpılarak uyumlu hale getirildi. B3LYP/6-311++G (d,p) yöntemi ile elde edilen titreşim modları Tablo 3 ve Tablo 4’de verildi. Ayrıca, hesaplanan FT-IR ve Raman spektrumları sırasıyla Şekil 5 (a), (b), (c) ve (d)’de verildi. Molekülün C-I ve C-II konformerlerinin titreşim frekansların da kaymalar olduğu, fakat her iki durumda da titreşim frekanslarında negatif değer görülmedi.

O-H gerilme titreşimleri C-I konformeri için, 3607,6 / 3293.4 cm^{-1} C-II konformeri için; 3662.2/2191.6 cm^{-1} ,C-H gerilme titreşimleri ise C-I konformeri için, 3091.8 / 3077.8 cm^{-1}

¹ C-II konformeri için; 3079.9/3041.1 cm⁻¹ aralığında hesaplanmıştır. Molekülün karakteristik titreşim bantlarından olan O=C bandının simetrik gerilme titreşimi C-I ve C-II konformeri için sırasıyla 1659.0/1678.3 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

4. SONUÇ

Bu çalışmada, 3,5-Dibromo-2-hidroksibenzoik asit molekülünün konformasyon analizi, yapısal parametreleri, dipol moment (μ), polarizebilite (α), hiperpolarizebilite (β), en yüksek dolu molekül orbital enerjileri (E_{HOMO}), en düşük boş molekül orbital enerjileri (E_{LUMO}) ve enerji aralığı değerleri DFT/B3LYP ve HF metodları ve 6-311++ G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplanmıştır. Hartree Fock HF/6-311++G (d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde yapılan potansiyel enerji yüzeyi ve optimizasyon hesaplamaları sonucunda, molekülün iki kararlı durum konformeri (C-I ve C-II) bulundu. C-I konformerinin ve C-II konformerinden daha kararlı olduğu tespit edildi. Ayrıca, Molekülün C-I ve C-II konformerlerinin titreşim frekansların da kaymalar olduğu, fakat her iki durumdada titreşim frekanslarında negatif değer görülmedi. 3,5-Dibromo-2-hidroksibenzoik asit molekülünün C-I konformerinin elektrostatik potansiyel yüzey haritası üzerinde negatif bölgeler Br2 atomu ile benzen halkasına doğrudan bağlı hidroksil grubunun O1 atomları arası ve civarları ile karbonil grubunun O2 atomu civarına yerleşirken C-II konformerinin elektrostatik potansiyel yüzey haritası üzerinde negatif bölgeler Br2 atomu ile benzen halkasına doğrudan bağlı hidroksil grubunun O1 atomları arası ve civarlarının yanı sıra karboksil grubunun O2 atomu ve O3 arası ve civarına yerleştiği görülmektedir ki bu C-I ve C-II konformerinin elektrostatik potansiyel yüzey haritalarında farklılaşma olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Bazyl, O.K., Artyukhov, V.Y., Maier, G.V., Tolstorozhev, G.B., Raichenok, T.F., Skorniyakov, I.V., Shadyro, O.I., Sorokin, V.L., Ksendzova, G.A. (2012) Electronic Structure and Spectroscopic Properties of AntiHIV Active Aminophenols. Optika Spektroskopiya, 112, 248–257.
- Becke, A.D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Physical Review A, 38(6):3098–310.
- Becke A.D. (1993). Density-functional thermochemistry 3. the role of exact exchange. The Journal of Chemical Physics, 98 (7): 5648-5652.
- Cao Y.G., Zhang L., Ma C., Chang B.B., Chen Y.C., Tang Y.Q., Liu X.D., Liu X.Q.5 (2009) ‘Metabolism of protocatechuic acid influences fatty acid oxidation in rat heart: new anti-angina mechanism implication’. Biochem Pharmacol, 77(6), 1096-104.
- Dennington R, Keith T, Millam J, 2009. Semichem Inc., GaussView, Version 5, Shawnee Mission KS.

- Cramer, C.J., (2004) *Essential of computational chemistry*, John Wiley and Sons, London, 596s.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA, Vreven TJ., Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin N, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli CJ, Ochterski W, Martin LR, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox D J, 2010. Gaussian Inc., (Wallingford, CT).
- Jomroz, M.H.,(2004) ‘‘Vibrational Energy distribution Analysis VEDA4 (Warsaw).
- Krimmer, B., Swoboda, F., Solar, S., Reznicek, G. (2010). ‘‘OH-radical induced degradation of hydroxybenzoic- and hydroxycinnamic acids and formation of aromatic products—A gamma radiolysis study’’ *Radiat. Phys. Chem.*, 79, 1247–1254.
- Lee CT, Yang WT, Parr RG, 1988. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37: 785-789.
- Levine, I.N., (2000) *Many-Electron Atoms*. Quantum New Jersey, 739s.
- Liu, C.B., Chen, D.D., Wen, H.L. (2008) ‘‘3,5-Dibromo-2-hydroxybenzoic acid’’ *Acta Crystallographica Section E* E64, 03.
- Olmo, A. D., Calzada, J., and I Nunez, M. (2017) ‘‘Benzoic acid and its derivatives as naturally occurring compounds in foods and as additives’’ *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 57, 3084–3103.
- SCCNFP (Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-food Products. *Cosmetic Ingredients*). (2011). *Amended Final Safety Assessment: Benzyl Alcohol, and Benzoic Acid and Its Salts and Benzyl Ester*. European Commission, Brussels, pp. 1–38.
- Sircar, D., Roychowdhury, A., Mitra, A. (2007) ‘‘Accumulation of p-hydroxybenzoic acid in hairy roots of *Daucus carota*’’ *J. Plant Physiol.*, 164, 1358–1366.
- Sundaraganesana, N., Ilakiamania, S., Saleema, H., Wojciechowskib, P. M., Michalskab, D. 2005. FT-Raman and FT-IR spectra, vibrational assignments and density functional studies of 5-bromo-2-nitropyridine, *Spectrochimica Acta Part A*, 61, 2995-3001.
- Tanaka T, Tanaka T, Tanaka M (2011) Potential Cancer Chemopreventive Activity of Protocatechuic Acid. *J Exp Clin Med* 3: 27–33.
- Tolstorozhev, G. B., Skorniyakov, I. V., Belkov, M. V., Shadyro, O. I., Polozov, G. I., Sorokin, V. L., Ksendzova, G. A. (2012), ‘‘Spectroscopic Properties of Pharmacologically Active Phenols’’ *Optics and Spectroscopy*, Vol. 112, 720–727.
- Tolstorozhev, G. B., Belkov, M. V., Skorniyakov, I. V., Polozov, G. I., Sorokin, V. L., Ksendzova, G. A., Shadyro, O. I. (2011). ‘‘IR Fourier-Spectroscopy and Pharmacological Properties of Phenols’’ *Nonlinear Phenom. Complex Syst.* 14 (3), 282-289.