

Received: February 2018 **Accepted:** July 2018

**2,6-DİMETOKSİBENZOİK ASİT VE TÜREVLERİNİN YAPISAL,
KONFORMASYONEL ANALİZ, ELEKTRONİK, LİNEER VE LİNEER OLMAYAN
OPTİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE HESAPLAMALI ÇALIŞMA**

Güventürk UĞURLU

**Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 36100, Kars/Türkiye
gugurlu@kafkas.edu.tr**

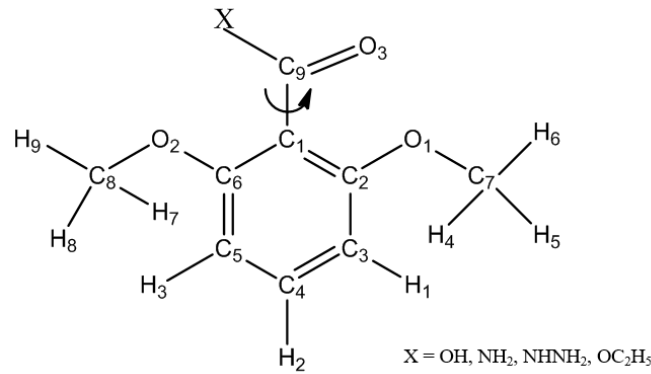
ABSTRACT

In this study, quantum chemistry calculations have been performed to determine the ground state geometry optimization, energy, the dipole moment (μ), mean polarizability (α), the total first static hyperpolarizability (β), highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of 2,6-dimethoxybenzoic acid (**I**), 2,6-dimethoxybenzamide (**II**), 2,6-dimethoxybenzohydrazide (**III**) and ethyl 2,6-dimethoxybenzoate (**IV**) molecules using *ab initio* Hartree-Fock (HF) and Density Functional Theory (DFT/B3LYP) with the 6-311++G (d, p) basis set. ^1H and ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance (NMR) chemical shifts calculations have been performed by using the DFT/B3LYP/6-311+G(2d,p) and HF/6-31G(d) methods. In addition, using the calculated the highest occupied molecular orbital energies (E_{HOMO}) and the lowest unoccupied molecular orbital energies (E_{LUMO}), electronic properties of the studied molecules such as energy gap ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), chemical potential μ , electrophilic index ω , ionization potential **IP**, electron affinity **EA**, electronegativity χ , molecular softness **S**, molecular hardness η were obtained. The dipole moment value of **I** molecule was the highest the dipole moment values in the studied molecules. Structural values of these molecules compared with data in the literature. From the calculation results, it is seen that there is a good fit between the observed and calculated geometric parameters.

Key Words: Hyperpolarizability, Polarizability, 2,6-dimethoxybenzoic acid.

GİRİŞ

Benzoik asit ve türevleri anti-trombotik ajanlar olarak kullanılmakla birlikte (Yun-Choi et al., 1996) antimikotik etkilerinden ve çok çeşitli tümör hücrelerine karşı sitotoksik etkilerinden dolayı tıp alanındaki araştırmalarda büyük ilgi duyulmaktadır (You et al., 2004). Benzoat türevlerinin çam kurdu zehri olarak kullanılmasının yanı sıra alüminyum, çinko ve bakır gibi farklı metallerde korozyon önleyici özellikleri nedeniyle kullanıldığı bilinmektedir. Ayrıca, bunların gıda maddeleri, kişisel bakım ürünleri ve tıbbi malzemeler için emülgatörler olarak uygulanabileceği ve bazı antimikrobiyal ve böcek öldürücü aktivitelere sahip olduğunu literatürde görebilmekteyiz (Habulin et al., 2008; Qadeer et al., 2007; Saleem et al., 2008). Ester türevleri, tıbbi kimya (Manjinder et al., 2002; Tandon et al., 2002), kiral kaynaklar (Kim et al., 2007; Somlai et al., 2003; Tomasz et al., 2002) ve polimer materyalleri (Atsushi et al., 2003; Pollini et al., 2005) gibi çeşitli alanlarda kullanılmasının yanı sıra 1,2,4-triazol, 1,3,4-tiadiazoller (Khan et al., 2010) ve 1,3,4-oksadiazoller (Syed et al., 2011) gibi biyoloji açısından önem arz eden heterosiklik bileşiklerin sentezinde kullanılır. Çalışılan moleküllerden 2,6-dimetoksibenzoik asit (Azzena et al., 1990; Portalone, 2009; Portalone, 2011), etil 2,6-dimetoksibenzoat (Khan et al., 2012) moleküllerinin sentezleri yapılarak X-ışınları kırınım metodu ile kristal yapıları ve $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR analizleri belirlenmiştir. Ayrıca, 2,6-dimetoksibenzohidrazid (Qadeer et al., 2007) molekülü sentezlenerek X-ışınları kırınım metodu ile aydınlatılmıştır. Bu çalışmada, I, II, III ve IV moleküllerinin deneysel olarak belirlenen parametreleri desteklemek ve belirlenmeyen konformasyon analizini, nonlinear optik ve elektronik özelliklerini belirlemek amacıyla bilgisayar destekli kuantum kimyasal hesaplamalar ve moleküler modelleme programları kullanılmıştır. Bu çalışmada incelenen moleküllerin kimyasal yapıları Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. I, II, III ve IV moleküllerinin kimyasal yapısı.



MATERYAL VE YÖNTEM

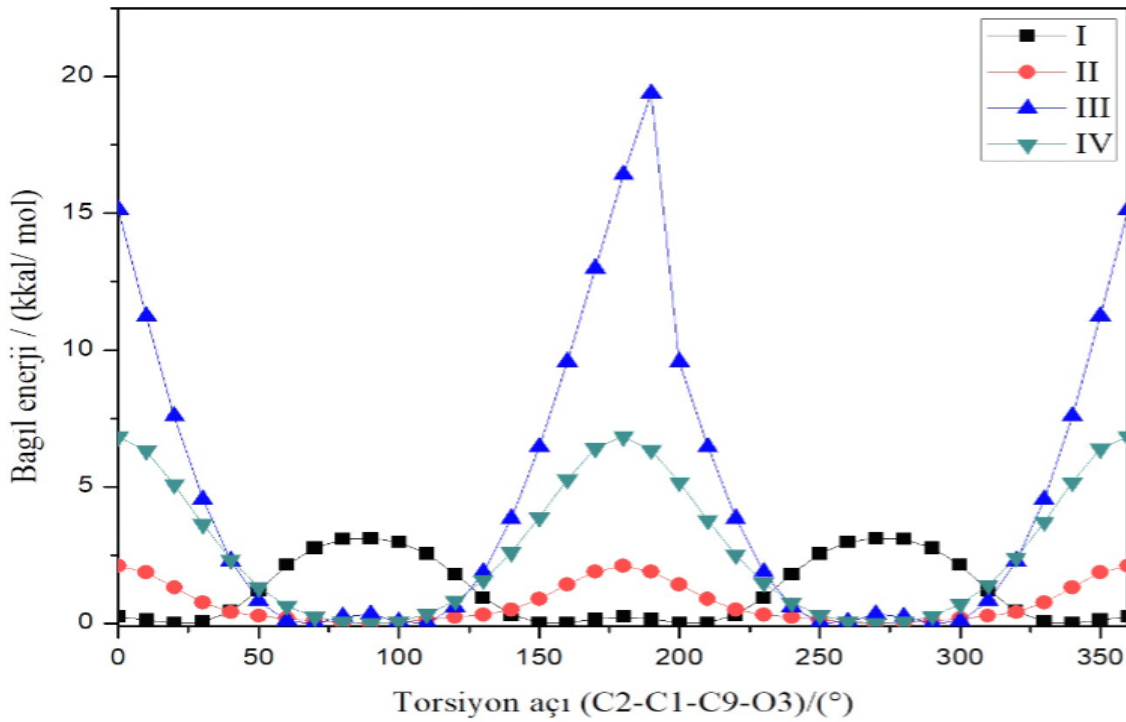
Hesaplama Yöntemleri

Moleküllerin geometri optimizasyonlar hesaplamak için, gaz fazında yaklaşık üç boyutlu geometrileri, GaussView5.0 (Dennington et al., 2009) görüntüleme paket programında çizilerek; Gaussian09 Rev B.01 paket programına (Frisch et al., 2010) giriş verisi olarak kullanılmıştır. Moleküllerin konformasyon analizi B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile yapılarak, kararlı durum konformasyonları bulunup, geometrik optimizasyonları *ab initio* metodu HF (Moller et al., 1934) ve DFT/Becke'nin 3 parametrelili hibrit değiş-tokuş fonksiyoneli (B3) (Becket et al., 1988) ile Lee-Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli (Lee et al., 1988; Beckel, 1993) oluşan B3LYP teori seviyesinde olmak üzere difüze ve polarize fonksiyonları içeren 6-311++G(d,p) temel seti (Franck et al., 1982) ile hesaplanmıştır. Moleküllerin μ , α , β , E_{HOMO} , E_{LUMO} değerleri aynı temel setle ve her iki modelde hesaplanmıştır. Ayrıca, elde edilen optimize yapı ile GIAO yöntemine göre 1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri B3LYP/311++G(2d,p) ve HF/6-31G teori düzeylerinde (McLean vb., 1980; Krishnan et al., 1980) hesaplanmıştır. Hesaplanmış E_{HOMO} ve E_{LUMO} değerleri kullanılarak ΔE , A , I , η , σ , χ , Pi ve ω değerleri elde edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Konformasyon Analizi ve Geometrik Optimizasyon

Moleküllerin konformasyon analizi, C2-C1-C9-O3 torsiyon açısı C1-C9 sigma (σ) bağı etrafında 0° den 360° ye kadar 10° lik artışlarla değiştirilerek B3LYP/6-31+G yöntemi ile yapılmıştır. Konformasyon analizi hesaplamaları sonucu elde edilen potansiyel enerji eğrilerinin (Şekil 2) minimum enerjiye sahip olduğu konformasyonları hem B3LYP/6-311++G(d,p) hemde HF/6-311++G(d,p) yöntemleri ile optimize edilerek kararlı denge (taban) durumları belirlenmiştir (Çizelge 1 ve 2).



Şekil 2. I, II, III ve IV moleküllerinin potansiyel enerji eğrileri.

I, II, III ve IV moleküllerinin potansiyel enerji eğrileri birbirinden farklı görünüme sahip olmalarına karşılık, potansiyel enerji eğrileri 180°'ye göre simetrik oldukları gözlenmektedir. I Molekülünün potansiyel enerji eğrisi (0°, 180° ve 360°) düzlemsel durumları civarında düşük bariyer yüksekliğine sahip iken II, III ve IV molekülleri bu bölgelerde daha yüksek bariyerlere sahiptir. 90° ve 270° civarında ise durum bunun tersidir. Bunlarla birlikte en yüksek potansiyel enerji bariyerine 180° deki 16.41 kkal/mol'lük değeriyle, III molekülünün sahip olduğu görülmektedir. Moleküllerin 180° deki potansiyel enerji bariyer yükseklikleri sıralaması III > IV > II > I şeklindedir.

Çizelge 1. I, II, III ve IV moleküllerinin bağ uzunlukları.

Atomlar	B3LYP/6-311++G (d, p)/ Bağ uzunluğu/(Å)				Deneyisel/ Bağ uzunluğu/(Å)		
	I	II	III	IV	I ^a	III ^b	IV ^c
C1-C2	1.417	1.4007	1.403	1.3995	1.395(3)	1.393(3)	-----
C1-C6	1.41	1.4007	1.3997	1.3995	1.403(2)	1.386(3)	-----
C1-C9	1.5113	1.5161	1.5147	1.5119	1.497(2)	1.506(3)	-----
C2-C3	1.4014	1.3999	1.3998	1.3992	1.388(3)	1.393(4)	-----
C2-O1	1.3477	1.3622	1.359	1.3623	1.364(2)	1.366(3)	-----
C3-C4	1.3877	1.3914	1.3912	1.3917	1.375(4)	1.383(4)	-----
C4-C5	1.3899	1.3914	1.3914	1.3918	1.379(4)	1.364(4)	-----
C5-C6	1.3952	1.3999	1.3983	1.3992	1.389(3)	1.390(4)	-----
C6-O2	1.3734	1.3622	1.3692	1.3624	1.361(3)	1.362(3)	1.368(2)
O1-C7	1.422	1.4215	1.4221	1.4231	1.429(3)	1.434(3)	1.429(2)
O2-C8	1.4273	1.4215	1.4247	1.4231	1.424(3)	1.436(3)	1.432(2)



Atomlar	HF/6-311++G (d, p)/ Bağ uzunluğu/(Å)				Deneysel/ Bağ uzunluğu/(Å)		
C1-C2	1.392	1.3895	1.3899	1.3877	1.395(3)	1.393(3)	-----
C1-C6	1.39	1.3895	1.3876	1.3878	1.403(2)	1.386(3)	-----
C1-C9	1.5095	1.5125	1.5121	1.5115	1.497(2)	1.506(3)	-----
C2-C3	1.3906	1.3909	1.3908	1.3901	1.388(3)	1.393(4)	-----
C2-O1	1.3359	1.3409	1.3397	1.3413	1.364(2)	1.366(3)	-----
C3-C4	1.3825	1.3822	1.3823	1.3827	1.375(4)	1.383(4)	-----
C4-C5	1.3823	1.3822	1.3825	1.3827	1.379(4)	1.364(4)	-----
C5-C6	1.3899	1.3909	1.3896	1.3901	1.389(3)	1.390(4)	-----
C6-O2	1.3415	1.3409	1.3457	1.3413	1.361(3)	1.362(3)	1.368(2)
O1-C7	1.4027	1.4013	1.402	1.4029	1.429(3)	1.434(3)	1.429(2)
O2-C8	1.4038	1.4013	1.4039	1.4029	1.424(3)	1.436(3)	1.432(2)

I^a;Ref Portalone, 2009, II^a; Ref Qadeer et al., 2007, IV^a; Ref Khan et al., 2012

I, II, III ve IV moleküllerinin B3LYP/6-311++G(d,p) ve HF/6-311++G(d,p) yöntemleri kullanılarak teorik olarak hesaplanan seçilmiş bağ uzunlukları, bağ ve torsiyon açıları literatürdeki X-ışını kırınımı deneyinden elde edilen verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 1 ve 2’de verilmiştir. Moleküllerin deneysel ve teorik bağ uzunlukları ve bağ açıları arasında iyi bir uyum olduğu değerlerden görülmüştür. Fakat aynı uyum torsiyon açılarında görülmemiştir. Şöyle ki C6-C1-C9-O3 torsiyon açısı **I, III ve IV** molekülleri için literatürde bulunan değerler sırasıyla, 114.5° (3), 82.93° (3) ve 88.6° (2) ; B3LYP/6-311++G (d, p)/HF/6-311++G (d, p) de ise sırasıyla 145.34°/105.37°, 103.07°/97.60° ve 87.85°/87.50° hesaplanmıştır.

Çizelge 2. **I, II, III ve IV** moleküllerinin bağ ve dihedral açıları.

Atomlar	B3LYP/6-311++G (d,p)/ Bağ açısı/(°)				Deneysel/ Bağ açısı/(°)		
	I	II	III	IV	I ^a	III ^b	IV ^c
C2-C1-C9	119.68	120.23	119.74	120.15	119.8(2)	119.7(3)	-----
C6-C1-C9	122.56	120.22	120.86	120.10	119.4(2)	119.9(2)	-----
C1-C2-O1	116.81	115.41	115.53	115.17	115.7(2)	115.0(3)	-----
C3-C2-O1	122.72	124.06	123.99	124.36	124.8(3)	125.5(3)	125.07(17)
C1-C6-C5	121.85	120.53	120.97	120.49	119.3(3)	120.2(3)	-----
C1-C6-O2	116.03	115.41	115.27	115.14	115.5(2)	115.3(3)	-----
C2-O1-C7	119.70	118.96	119.05	118.97	119.0(2)	118.4(3)	116.82(16)
C6-O2-C8	119.77	118.96	118.91	118.99	118.5(3)	118.1(2)	117.52(15)
	B3LYP/6-311++G (d,p)/Dihedral açısı/(°)				Deneysel Bağ açısı/(°)		
C2-C1-C9-O3	-31.99	-87.71	-70.22	-86.84	-66.0(0)	-----	-----
C2-C1-C9-X	147.14	92.28	109.02	93.18	114.4(3)	-----	-----
C6-C1-C9-O3	145.34	87.71	103.07	87.85	114.5(3)	82.93(3)	88.6(2)
C6-C1-C9-X	-35.53	-92.29	-77.68	-92.13	-65.0(3)	-----	-----
C1-C2-O1-C7	177.95	174.88	173.03	173.38	-172.8(3)	-----	-----
C3-C2-O1-C7	-3.74	-5.40	-8.02	-7.30	5.7(5)	-----	-----
C1-C6-O2-C8	-176.31	-174.87	-170.10	-173.61	174.7(3)	-----	-----
C5-C6-O2-C8	3.74	5.40	10.62	7.06	-7.4(5)	-----	-----
	HF/6-311++G (d,p)/ Bağ açısı/(°)				Deneysel/ Bağ açısı/(°)		
C2-C1-C9	120.01	120.09	119.89	119.96	119.8(2)	119.7(3)	-----
C2-6-C1-C9	120.05	120.09	120.31	119.96	119.4(2)	119.9(2)	-----
C1-C2-O1	115.75	115.60	115.68	115.36	115.7(2)	115.0(3)	-----
C3-C2-O1	124.14	123.97	123.98	124.26	124.8(3)	125.5(3)	125.07(17)

C1-C6-C5	120.52	120.43	120.72	120.38	119.3(3)	120.2(3)	-----
C1-C6-O2	115.31	115.60	115.38	115.36	115.5(2)	115.3(3)	-----
C2-O1-C7	120.68	120.48	120.50	120.47	119.0(2)	118.4(3)	116.82(16)
C6-O2-C8	120.57	120.48	120.31	120.47	118.5(3)	118.1(2)	117.52(15)
	HF/6-311++G (d,p)/ Dihedral açısı(°)				Deneysel/ Dihedral açısı(°)		
C2-C1-C9-O3	-71.31	-88.22	-77.24	-87.54	-66.0(0)	-----	-----
C2-C1-C9-X	108.45	91.77	101.91	92.45	114.4(3)	-----	-----
C6-C1-C9-O3	105.37	88.27	97.60	87.50	114.5(3)	82.93(3)	82.93(3)
C6-C1-C9-X	-74.88	-91.74	-83.24	-92.50	-65.0(3)	-----	-----
C1-C2-O1-C7	173.05	172.16	169.25	169.60	-172.8(3)	-----	-----
C3-C2-O1-C7	-8.06	-8.31	-11.88	-11.28	5.7(5)	-----	-----
C1-C6-O2-C8	-171.64	-172.16	-166.45	-169.62	174.7(3)	-----	-----
C5-C6-O2-C8	8.59	8.31	14.52	11.27	-7.4(5)	-----	-----
C2-C1-C9-O3	-71.31	-88.22	-77.24	-87.54	-66.0(0)	-----	-----

I^a;Ref Portalone, 2009, II^a; Ref Qadeer et al., 2007, IV^a; Ref Khan et al., 2012

Torsiyon açıları arasında gözlenen bu farklılıkların sebebi teorik hesaplamalarda moleküller gaz fazında ve izole tek bir molekül üzerinden yürütülürken deneysel çalışmalar çoğunlukla gaz fazında olmadığı gibi izole olmayan bir ortamda çalışılmasından kaynaklanmaktadır. **I**, **II**, **III** ve **IV** moleküllerinin taban durumu elektronik enerji, μ , α , β , E_{HOMO} ve E_{LUMO} değerleri her iki modelde, 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucundan elde edilen bu değerleri Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3. **I**, **II**, **III** ve **IV** moleküllerinin taban durumu elektronik enerji, μ , α , β , E_{HOMO} ve E_{LUMO} değerleri.

B3LYP/6-311++G(d, p)							
Mol.	Elektronik Enerji (a.u)	μ (D)	α (a.u)	β (a.u)	E_{HOMO} (a.u)	E_{LUMO} (a.u)	ΔE_g (eV)
I	-650.04544242	6.5981	123.88	350.42	-0.242207	-0.050742	5.2100
II	-630.17481673	4.3668	127.72	478.70	-0.230947	-0.020049	5.7387
III	-685.50803574	4.7077	136.47	489.72	-0.235076	-0.027743	5.6417
IV	-728.68008942	5.6136	146.98	575.75	-0.237083	-0.025560	5.7558
HF/6-311++G(d,p)							
I	-646.24037287	6.4375	109.10	366.84	-0.327895	0.030736	9.7587
II	-626.40801945	4.7259	113.63	243.18	-0.318284	0.034593	9.6021
III	-681.41345298	5.1186	121.03	351.19	-0.323440	0.032552	9.6869
IV	-724.31537482	6.0104	131.41	384.04	-0.324313	0.031602	9.6848

1 a.u.=27,2117 eV

Çizelge 3'den görüldüğü gibi moleküllerin B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplama sonucunda elde edilen dipol moment sıralaması **I>IV>III>II** ve hiperpolarizebilite sıralaması **IV>III>II>I** şeklinde olduğu görülmektedir. Moleküllerin denge durumunda hesaplanan yapı parametreleri (bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açıları) arasında uyum olmasına karşılık, E_{HOMO} ve E_{LUMO} gibi elektronik özelliklerinde farklılıkların olduğu

görülmüştür. Bu farklılıkların nedeni hesaplama yöntemlerinden biri olan *ab initio* Hartree-Fock metodunun elektron korelasyonunu hesaba katmamasından kaynaklanmaktadır. Oysaki, DFT/B3LYP metodu zıt spinli elektron çiftlerinin ani etkileşimlerini hesaba katmaktadır.

NMR Spektral Analiz

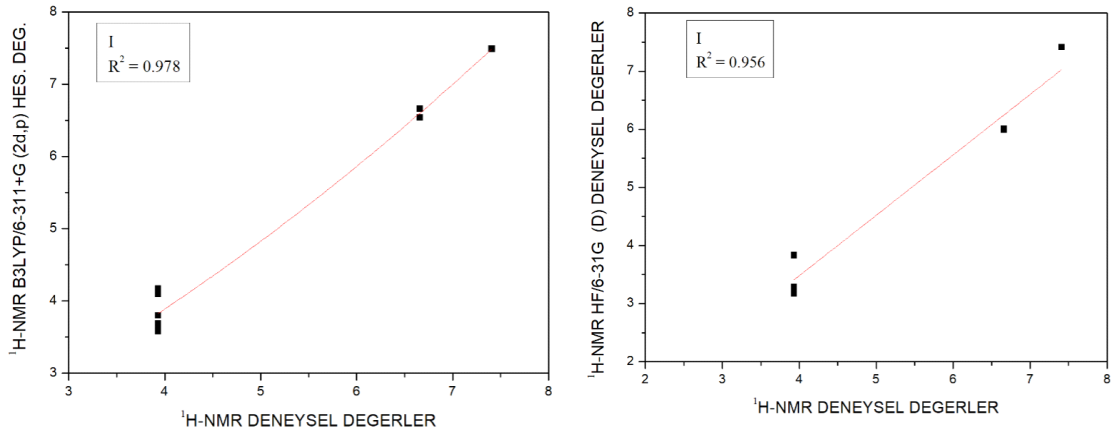
Bu çalışmada, **I**, **II**, **III** ve **IV** moleküllerinin ^{13}C ve ^1H NMR kimyasal kayma değerleri, B3LYP/6-311+G(2d,p) ve HF/6-31G(d) yöntemleri ile hesaplanmıştır ve sonuçlar Çizelge 4'de verilmiştir. Literatürde bulunan, **I** molekülü için ^1H NMR ve **IV** molekülü için ise ^{13}C ve ^1H NMR değerleri, teorik olarak hesaplanan ^{13}C ve ^1H NMR kimyasal kayma değerlerinin regresyon analizi yapılarak, R^2 değerleri elde edilmiştir (Şekil 3 ve 4). **I** molekülünün ^1H NMR değerleri için elde edilen R^2 değerleri; B3LYP/6-311+G(2d,p) /HF/6-31G(d); ^1H : 0.978/0.956 ve **IV** molekülü için ise sırasıyla ^{13}C :0.997/0.993 , ^1H : 0.984/0.947 olarak hesaplandı.

Çizelge 4. **I**, **II**, **III** ve **IV** moleküllerinin taban durumu deneysel ve teorik olarak ^{13}C ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri (δ/ppm).

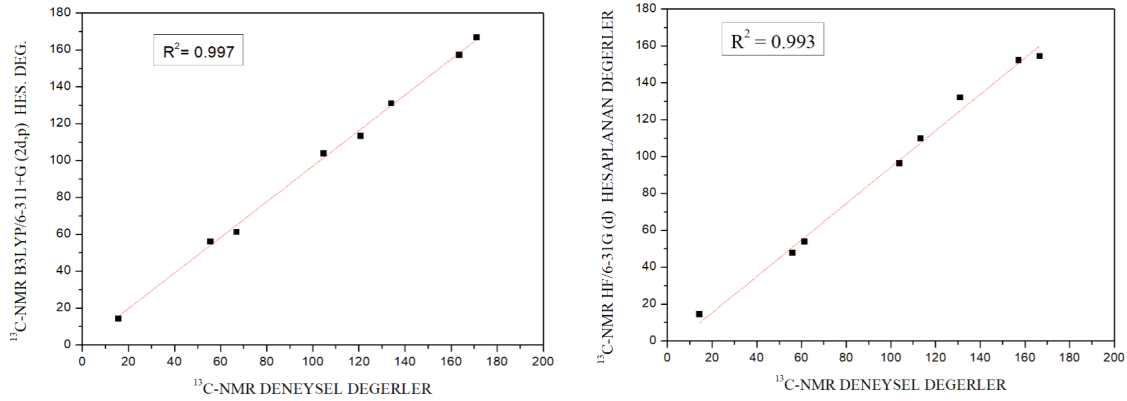
Atom	B3LYP/6-311+G (2d,p)				Deneysel		HF/6-31G(d)			
	I	II	III	IV	I ^d	IV ^c	I	II	III	IV
C9	165.35	169.13	174.53	171.17	-----	166.7	151.09	157.78	162.81	154.42
C6	165.58	164.58	165.68	163.63	-----	157.2	153.74	152.61	153.06	152.20
C2	169.45	164.57	163.56	163.49	-----	157.2	152.55	152.61	152.00	152.20
C4	137.04	134.73	134.66	134.12	-----	131.0	133.37	131.59	131.74	132.03
C1	116.54	122.76	121.01	120.74	-----	113.3	109.84	112.05	110.16	109.79
C3	107.07	104.12	105.85	104.65	-----	103.9	96.51	96.09	97.39	96.39
C5	102.57	104.12	104.06	104.75	-----	103.9	95.53	96.09	96.19	96.39
C8	55.78	55.43	55.85	55.54	-----	56.0	47.70	47.50	47.94	47.77
C7	55.00	55.43	55.49	55.69	-----	56.0	47.65	47.50	47.73	47.77
C10	-----	-----	-----	66.89	-----	61.3	-----	-----	-----	53.84
C11	-----	-----	-----	15.65	-----	14.3	-----	-----	-----	14.47
H2	7.49	7.40	7.45	7.41	7.23-7.59	7.29	7.41	7.32	7.35	7.37
H1	6.66	6.52	6.63	6.54	6.66	6.67	6.01	5.97	6.05	6.03
H3	6.54	6.52	6.48	6.50	6.66	6.67	5.99	5.97	6.02	6.03
H6	4.17	3.99	3.97	4.00	3.93	3.82	3.84	3.77	3.78	3.80
H9	4.10	3.99	3.98	3.98	3.93	3.82	3.83	3.77	3.76	3.80
H4	3.80	3.69	3.84	3.74	3.93	3.82	3.29	3.25	3.35	3.31
H5	3.69	3.69	3.58	3.73	3.93	3.82	3.18	3.25	3.13	3.31
H7	3.63	3.58	3.74	3.58	3.93	3.82	3.25	3.14	3.28	3.15
H8	3.58	3.58	3.56	3.57	3.93	3.82	3.17	3.14	3.12	3.15
H10	8.33	4.75	5.95	3.76	-----	4.40	4.39	3.49	4.32	3.08
H11	-----	4.71	3.89	3.76	-----	3.82	-----	3.51	2.17	3.08
H12	-----	-----	3.01	1.38	-----	1.38	-----	-----	1.77	1.25
H13	-----	-----	-----	1.37	-----	1.38	-----	-----	-----	1.25
H14	-----	-----	-----	0.86	-----	-----	-----	-----	-----	0.44

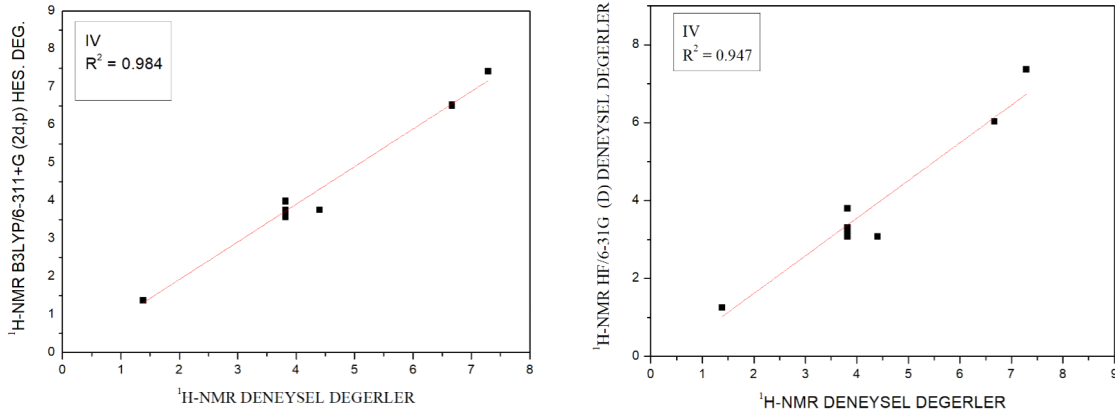
I^a;Ref Azzena et al., 1990, IV^a; Ref Khan et al., 2012

Bu R^2 değerleri, deneysel değerlerle hesaplanan değerler arasında son derece bir uyum olduğunu göstermiştir. Ancak, ^{13}C ve ^1H NMR kimyasal kayma değerlerinin regresyon analizi yapılan her iki molekül içinde B3LYP/6-311++G (d, p) yöntemiyle hesaplama sonucu elde edilen değerlerin, HF/6-31G (d) yöntemi ile hesaplanan değerlerden, deneysel değerlerle daha uyumlu olduğu görülmüştür. **I** ve **IV** moleküllerinin ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri deneysel ve teorik olarak mukayese edilmiş, aralarında doğrusal bir korelasyon olduğu gözlenmiştir (Şekil 3 ve 4).



Şekil 3. I deneysel ve teorik ^1H -NMR kimyasal kayma değerlerinin karşılaştırılması

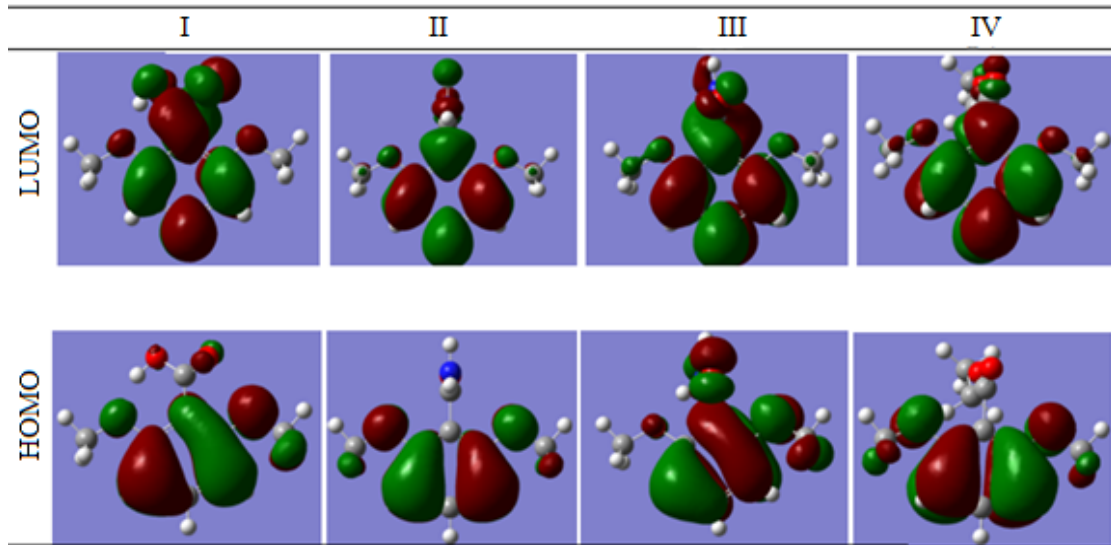




Şekil 4. IV molekülünün deneysel ve teorik ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerlerinin karşılaştırılması.

Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi

En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO), her iki model için de 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda elde edilen HOMO ve LUMO orbitallerinin 3D çizimi Şekil 5'de verilmiştir. Şekil 5'deki orbitallerin kırmızı renkli bölgeleri negatif, yeşil renkli bölgeleri de pozitif yük yoğunluğunu gösterir. Ayrıca, B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan E_{HOMO} ve E_{LUMO} değerleri kullanılarak, moleküllerin enerji farkı ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), A, I, η , σ , χ , Pi ve ω gibi elektronik özellikleri elde edilmiştir (Çizelge 5).



Şekil 5. I, II, III ve IV moleküllerinin B3LYP 6-311G (d,p) metodu ile HOMO LUMO diyagramları

Çizelge 5. I, II, III ve IV moleküllerinin elektronik özellikleri.

B3LYP/6-311++G(d, p) / (eV)										
Mol.	E _{HOMO}	E _{LUMO}	ΔE _g	I	A	χ	η	σ	μ	ω
I	-6.5907	-1.3807	5.2100	6.5907	1.3807	3.9857	2.6050	0.1919	-3.9857	3.0492
II	-6.2843	-0.5456	5.7387	6.2843	0.5456	3.4149	2.8694	0.1743	-3.4149	2.0321
III	-6.3967	-0.7549	5.6417	6.3967	0.7549	3.5758	2.8209	0.1773	-3.5758	2.2664
IV	-6.4513	-0.6955	5.7558	6.4513	0.6955	3.5734	2.8779	0.1737	-3.5734	2.2185

SONUÇLAR

I, II, III ve IV moleküllerinin konformasyon analizleri yapılarak, moleküllerin kararlı durum konformerleri belirlenmiş ve belirlenen en düşük enerjili konformerler *ab initio* metodu, Hartree-Fock metodu ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak tekrar geometrik optimizasyonları yapılmıştır. Optimizasyon sonucu elde edilen bağ uzunlukları ve bağ açıları ile deneysel değerler mukayese edilerek uyumlu oldukları görülmüştür. Ancak torsiyon açısı değerlerinde farklılıklar gözlenmiştir. **I, II, III ve IV** moleküllerinin taban (denge) durumu dipol momenti, polarizebilite, birinci-derece hiperpolarizebilite (β), en yüksek dolu molekül orbital, en düşük boş molekül orbital enerjileri her iki yöntemle de hesaplanmıştır. Bazı moleküllerin teorik ve deneysel ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin regresyon analizi yapılan her iki molekül içinde, B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplama sonucu elde edilen değerlerin HF/6-31G(d) yöntemiyle hesaplanan değerlerden, deneysel değerlerle daha uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca **I ve IV** moleküllerinin deneysel ve teorik ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri mukayese edilmiş, aralarında doğrusal bir korelasyon olduğu gözlenmiştir. Bunlara ek olarak, B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan E_{HOMO}) ve E_{LUMO}) değerleri kullanılarak, ΔE, A, I, η, σ, χ, Pi ve ω gibi elektronik özellikleri elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Atsushi N, Toyoharu M, Hiroto K, Takeshi E, 2003. Controlled cationic ring-opening polymerization of 1,3-oxazolidine-2-thione derived from L-Serine. *Macromolecules*, 36: 9335–9339.
- Azzena U, Denurra T, Melloni G, Piroddi AM, 1990. Regioselective reductive electrophilic substitution of 1,2,3-trimethoxybenzene and its 5-alkyl-substituted homologues. *Journal of Organic Chemistry*, 55: 5386-5390.
- Becke AD, 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38: 3098-3100.
- Dennington R, Keith T, Millam J, 2009. Semichem Inc., GaussView, Version 5, Shawnee Mission KS,.
- Franck MM, Pietro WJ, Hehre WJ, Binkley JS, Gordon MS, DeFrees DJ, Pople JA, 1982. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *Chemical Physics*, 77: 3654-3665.

- Gaussian 09, Revision B.01, 2010. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Hratchian XLiHP, 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, Peralta Jr J.E, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Keith T, 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 C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Habulin M, Sabeder S, Knez Z, 2008. Enzymatic synthesis of sugar fatty acid esters in organic solvent and in supercritical carbon dioxide and their antimicrobial activity. *Journal of Supercritical Fluids*, 45: 338–345.
- Khan I, Ibrar A, White JM, 2012. Ethyl 2,6-Dimethoxybenzoate: Synthesis, Spectroscopic and X-ray Crystallographic Analysis. *Crystals*, 2: 521-527.
- Khan I, Ali S, Hameed S, Rama NH, Hussain MT, Wadood A, Uddin R, Haq ZU, Khan A, Ali S, Choudhary MI, 2010. Synthesis, antioxidant activities and urease inhibition of some new 1,2,4-triazole and 1,3,4-thiadiazole derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45: 5200–5207.
- Kim J, Kim J, Song S, Jung O, Suh H, 2007. Enantiomeric recognition of d- and l-amino acid methyl ester hydrochlorides by new chiral bis-pyridino-18-crown-6 substituted with urea, and diphenyl groups. *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry*, 58: 187–192.
- Krishnan R, Binkley JS, Seeger R, Pople JA, 1980. Self-consistent molecular-orbital methods. 20. basis set for correlated wave-functions. *Journal of Chemical Physics*, 72: 650–654.
- 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.
- Manjinder SL, Yeeman KR, Michael NGJ, John CV, 2002. Serine and Threonine β -Lactones: A New Class of Hepatitis A Virus 3C Cysteine Proteinase Inhibitors. *The Journal of Organic Chemistry*, 67: 1536–1547.
- McLean AD, Chandler GS, 1980. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z= 11–18. *Journal of Chemical Physics*, 72: 5639–5648.
- Moller C, Plesset MS, 1934. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review*, 46: 618-622.
- Pollini G, Baricordi N, Benetti S, De Risi C, Zanirato VA, 2005. Simple entry to chiral nonracemic 2-piperazinone derivatives. *Tetrahedron Letters*, 46: 3699–3701.
- Portalone G, 2011. A new polymorph of 2,6-dimethoxybenzoic acid. *Acta Crystallographica Section E*, 67: 03394-03395.
- Portalone G, 2009. Redetermination of 2,6-dimethoxybenzoic acid. *Acta Crystallographica Section E*, 65: 0327-0328.
- Qadeer G, Rama NH, Malik MA, 2007. Helliwell M, Methyl 2,6-dimethoxybenzoate. *Acta Crystallographica Section E*, 63: o3027-o3027.
- Qadeer G, Rama NH, Chen WT, 2007. 2,6-Dimethoxybenzohydrazide. *Acta Crystallographica Section E*, 63:

02892.

- Saleem R, Qadeer G, Shabir G, Hanif M, Wong WY, 2008. Methyl 2-[2-(2,6-dichloroanilino)phenyl]acetate. *Acta Crystallogr E*, 64: o2400.
- Somlai C, Peter A, Forgo P, Penke B, 2003. One-pot synthesis of *n*-protected β -chiral amino alcohols. *Synthetic Communications*, 33: 1815–1820.
- Syed T, Akhtar T, Al-Masoudi NA, Jones PG, Hameed S, 2011. QSAR and anti-HIV activity of new 5-benzylthio-1,3,4-oxadiazoles derived from α -amino acids. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 26: 668–680.
- Tandon VK, Yadav DB, Singh RV, Chaturvedi AK, Shukla PK, 2005. Synthesis and activity of oleanolic acid derivatives, a novel class of inhibitors of osteoclast formation. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 15: 5324–5328.
- You YJ, Kim K, Nam NH, Bang SC, Ahn BZ, 2004. Alkyl and carboxylalkyl esters of 4'-demethyl-4-deoxypodophyllotoxin: synthesis, cytotoxic, and antitumor activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 39: 189–193.
- Yun-Choi HS, Kim MH, Jung KH, 1996. Esters of Substituted Benzoic Acids as Anti-thrombotic Agents. *Archives of Pharmacal Research*, 19: 66–70.