

## 4-KLOROMETİL-6-ETOKSİKUMARIN BİLEŞİĞİNİN DENEYSEL VE KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALARI

Kamuran SARAÇ\*

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Bitlis Eren Üniversitesi, Bitlis, Türkiye

### ÖZET

Bu çalışmada, 4-Klorometil-6-etoksikumarin bileşiğinin geometrik parametreleri (bağ açıları ve bağ uzunlukları), en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitallerin (LUMO) enerjileri, harmonik titreşim dalgasayıları, , elektronik özellikleri (elektronegativite, toplam enerji, kimyasal yumuşaklık ve sertlik) ve Mulliken atom yükleri Gaussian 09W programı kullanılarak incelendi. Bileşiğin spektroskopik ve yapısal değerleri yoğunluk fonksiyoneli metodu (DFT/B3LYP) kullanılarak 6-31G(d) baz seti ile temel halde hesaplandı. Ayrıca hesaplanan titreşim frekansları infrared spektroskopisi tarafından elde edilen deneysel değerler ile karşılaştırıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Kumarin, Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), Moleküler modelleme (MM), İnfrared spektroskopisi (IR)

### EXPERIMENTAL AND QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS OF 4-CHLOROMETHYL-6-ETHOXYCUMARIN COMPOUND

#### ABSTRACT

In this study, geometric parameters (bond angles and bond lengths), the highest occupied molecular orbital (HOMO) energies, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies, harmonic vibrational wavenumbers, the electronic properties (electronegativity, total energy, chemical softness and hardness ) and Mulliken atomic charges of 4-Chloromethyl-6-ethoxycoumarin have been performed by using Gaussian 09W program. The structural and spectroscopic data of the compound in the ground state have been calculated by using density functional method (DFT/B3LYP) with the 6-31G(d) basis set. On the other hand The calculated vibrational frequencies are compared with experimental obtained by Infrared spectroscopy.

**Keywords:** Coumarin, Density Functional Theory (DFT), Molecular modeling (MM), Infrared spectroscopy (IR)

## 1. GİRİŞ

Kumarinler, piron halkasının benzen halkası ile kondensasyonu sonucu benzopiron olarak bilinen heterosiklik bileşiklerdir. Bu bileşikler takılan süstitüentlere göre farklı özellik göstermektedir. Örneğin 4-konumunda hidroksit bulunduran kumarin yapısındaki bileşikler lenf ödemi önlemekte ve bazı kanser türlerinde hastaların tedavisi için kullanılmaktadır. Yine 4 konumunda elektron verici gruplar bulunduran yapılar floresans özelliği, 6 konumunda hidroksit yapıları anti fungal özelliği göstermektedir[1]. Ayrıca Süstitüe kumarinlerin ilaç etken maddesi, gıda, parfüm, kozmetik[2] gibi önemli uygulama alanlarına sahip olması bu bileşiklerin araştırılmasını daha da değerli hale getirmiştir. Teorik hesaplama metodları ile ilgili çalışma alanları günümüzde hızla büyüyen bir popülerite kazanmış olup moleküllerin bir çok aktivitelerinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Bilimsel ve ekonomik değerlere sahip olan bu moleküllerin yapısal ve fonksiyonel özelliklerinin belirlenmesi üzerine olan ilgi büyük olup 4-Klorometil-6-etoksikumarin molekülünün yapı-fonksiyon ilişkilerinin saptandığı teorik hesaplamalara rastlanmamıştır. Bu kapsamda 4-Klorometil-6-etoksikumarin bileşiği sentezlendi, spektral analiz olarak infrared spektroskopisi hesaplandı. Bileşik teorik olarak geometrik parametreleri (bağ açıları ve bağ uzunlukları), en yüksek

\*Sorumlu yazar: [ksarac@beu.edu.tr](mailto:ksarac@beu.edu.tr)

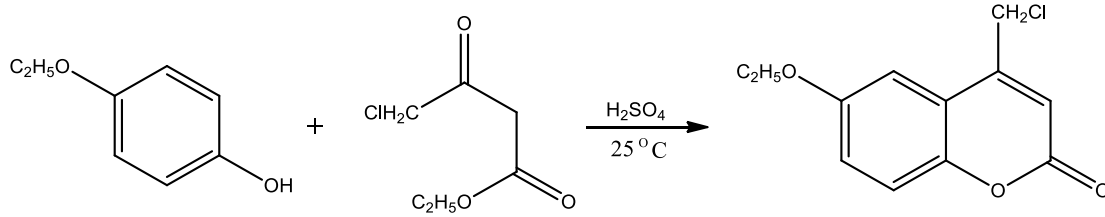
dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitallerin (LUMO) enerji değerleri arasındaki farkı belirlemek için B3LYP/6-31G(d) seviyesinde hesaplamalar yapıldı, Bileşiğin İnfrared spektroskopisi, elektronik özellikleri (toplam enerji, elektronegativite, kimyasal yumuşaklık ve sertlik) ve Mulliken atom yükleri Gaussian 09W programı kullanılarak yapıldı. Hem deneysel hem de teorik olarak bulunan değerler karşılaştırılmış olup teorik ve deneysel spektral analizler arasında iyi bir uyum bulunmuştur.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Deneysel Kısım

#### 2.1.1 4-Klorometil-6-etoksikumarin Sentezi ve Fiziksel Özellikleri

%98'lik sülfürik aside (6 mL), 4-Etoksifenol (1.38g.10mmol) bileşiğin etil 4-kloro-3-oksobütanoat (1,5 mL, 12 mmol) çözeltisi damla damla ilave edildi. Oluşan karışım su banyosunda 75-80 °C de 2 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve buzlu su içine döküldü. Karışımın buzlu su içine dökülmesiyle çökme başladı. Elde edilen çökelek vakumda süzülde, suyla iyice yıkandı ve süzgeç kâğıdı üstünde açık havada kurutulan ham ürün metanolde kristallendirildi yapısı IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR ile aydınlatıldı. Ürünün genel elde reaksiyonu Şekil 1.' de verilmiştir. (Verim:%40 kapalı formülü: C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>3</sub> M<sub>A</sub>: 238.67g/mol E.N: 136-137 °C )



Şekil 1 . 4-Klorometil-6-etoksikumarin sentezi

### 2.2. Teorik Kısım

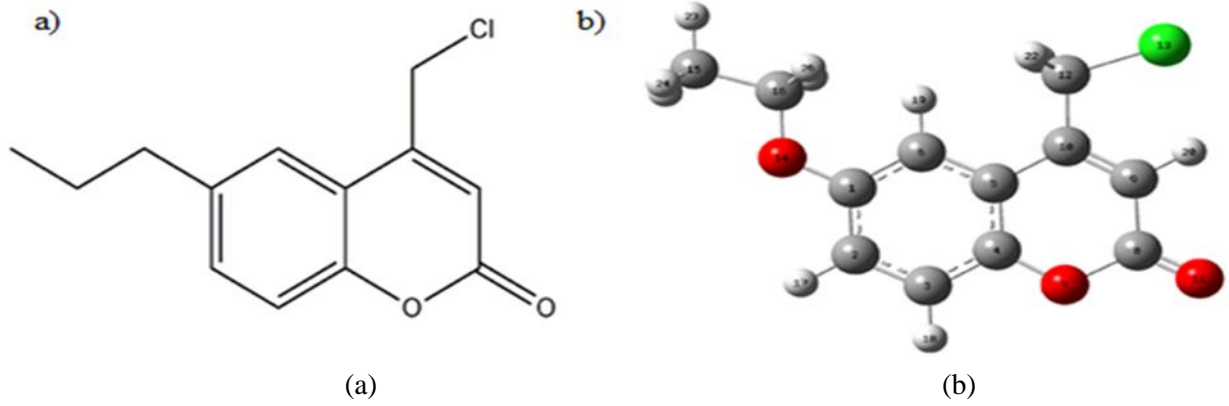
#### 2.2.1 Teorik Hesaplama Yöntemi

Bu çalışmada Gaussian 09W paket programı kullanıldı[3]. İncelenen bileşiğin teorik hesaplamaları, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) yöntemi kullanılarak yapıldı. Yapılan DFT hesaplamalarında Becke'nin üçparametrelili değiş-tokuş fonksiyoneli[4] ve Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli [5] içeren ve en yaygın kullanıma sahip değiş-tokuş-korelasyon fonksiyonellerinden biri olan B3LYP karma fonksiyoneli kullanıldı. Hesaplamaların başlangıcında baz seti olarak 6-31G(d) kullanılarak sisteme ait geometrik parametreler ve enerji değerleri elde edildi. Molekülün geometrik optimizasyonu, mulliken yükleri, infrared spektrumları, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri ve sınır orbitalleri ise DFT yöntemi kullanılarak elde edildi. Teorik yöntemlerden elde edilen infrared titreşim frekans sonuçları elektron korelasyonunun önemsememesinden dolayı yöntemden kaynaklanan sistematik hatalara neden olmaktadır. Bu da deney sonuçlarından yaklaşık %10-12 lik bir sapmaya neden oldu. Bunu telafi etmek için literatürlerde yer alan düzeltme çarpanı değerleri ile çarpılması gerekmektedir. Bu düzeltme çarpanı değeri B3LYP/6-31G(d) için 0,9613 olarak alındı[6]. Moleküllerin NMR kimyasal kayma değerlerini belirlemek için GIAO (Gauge- Independent Atomic Orbital) [7-8] yöntemi kullanıldı ve referans olarak TMS [tetrametilsilan, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] alındı.

### 3. BULGULAR

#### 3.1. Moleküler Geometrisi

Molekül geometrisi molekülün dipolmoment, atomlar arasındaki bağ açısı, bağ uzunluğu gibi önemli özelliklerini belirler. Heterosiklik halkadaki C-O nun bağ uzunluğu 1.43 Å dur[9]. Ancak bileşikteki C<sub>4</sub>-O<sub>7</sub> nin bağ uzunluğunda (1.36 Å ) önemli bir azalma görülmektedir. Bunun nedeni ise benzen halkası ile α piron halkasının kondanse olmasıdır. Kumarin oluşumunu gösteren önemli sayılabilecek C<sub>8</sub>=O<sub>11</sub> bağ uzunluğudur. Bu mesafe 1.20 Å olarak bulundu. B3LYP/6-31G(d) metodundan elde edilen bileşiğin geometrik optimizasyonu ve bileşikteki atomların sayıları şekil 2’de ayrıca bileşiğin hesaplanan parametrik değerleri de Tablo 1’de gösterilmektedir.



**Şekil 2.** (a) 4-Klorometil-6-etoksikumarin bileşiği, (b) bileşiğin B3LYP/6-31G(d) metodu ile optimize edilmiş yapısı

**Tablo 1.** 4-Klorometil-6-etoksikumarin bileşiğinin parametreleri

Parametreler	B3LYP	Parametreler	B3LYP
Bağ uzunlukları (Å)		Bağ açıları (Å)	
C(1)-C(2)	1.409	C(1)-C(2)-C(3)	120.47
C(1)-C(6)	1.392	C(1)-C(6)-C(5)	120.51
C(1)-O(14)	1.362	C(2)-C(3)-C(4)	119.79
C(2)-C(3)	1.382	C(2)-C(1)-C(6)	119.69
C(3)-C(4)	1.399	C(3)-C(4)-C(5)	120.91
C(4)-C(5)	1.404	C(3)-C(4)-O(7)	116.73
C(4)-O(7)	1.365	C(4)-C(5)-C(6)	118.61
C(5)-C(6)	1.413	C(4)-O(7)-C(8)	122.20
C(5)-C(10)	1.458	C(5)-C(10)-C(9)	119.24
O(7)-C(8)	1.390	C(5)-C(4)-O(7)	122.35
C(8)-O(11)	1.208	C(6)-C(5)-C(10)	124.12
C(8)-C(9)	1.458	C(6)-C(1)-O(14)	124.94
C(9)-C(10)	1.353	O(7)-C(8)-C(9)	116.06
C(10)-C(12)	1.501	O(7)-C(8)-O(11)	118.18
C(12)-Cl	1.804	C(8)-C(9)-C(10)	122.89
O(14)-C(16)	1.428	C(9)-C(8)-O(11)	125.76
C(15)-C(16)	1.512	C(10)-C(12)-Cl	115.51

### 3.2. Atomik Yükdağılımı

Mulliken yükdağılımı metodu; molekülün polarlığı, elektronik yapısı, atomik yapıların dipolmomenti, atomlar üzerindeki yük dağılımı, moleküldeki yük transferini sağlayan donör ve acceptor çiftleri ve moleküler yapıların farklı özellikleri hakkında geniş biçimde bilgi sağladığı için çok yaygın olarak kullanılan bir metottur[10]. Mulliken atomik yükte piron halkasındaki O<sub>7</sub> ve O<sub>11</sub>, etoksideki O<sub>14</sub> kloro metildeki klorun geniş ölçüde negatif değerlere sahip olduğu belirlendi. Bunun nedeni ise bu atomların büyük ölçüde elektronegatif özelliğe sahip olmasıdır. Ayrıca C<sub>8</sub> karbon atomunun mulliken atomik yükdeğeri diğer karbon atomlarına oranla daha yüksek çıktığı görülmektedir. Bunun nedeni ise komşu atomlarının (O<sub>7</sub> ve O<sub>11</sub>) önemli ölçüde elektro negatif özelliğe sahip olmasıdır. B3LYP/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bileşiğin diğer mulliken atomik yük değerleri Tablo 2’de gösterilmiştir.

**Tablo 2.** 4-Kloro-6-etoksikumarinin mulliken atomik yükleri

Atom	B3LYP/6-31G(d)
C1	0.402
C2	-0.175
C3	-0.172
C4	0.306
C5	0.292
C6	-0.294
O7	-0.516
C8	0.606
C9	-0.292
C10	0.191
O11	-0.467
C12	-0.472
Cl	-0.043
O14	-0.525
C15	-0.458
C16	-0.032

### 3.3. İnfrared Spektroskopisi (IR)

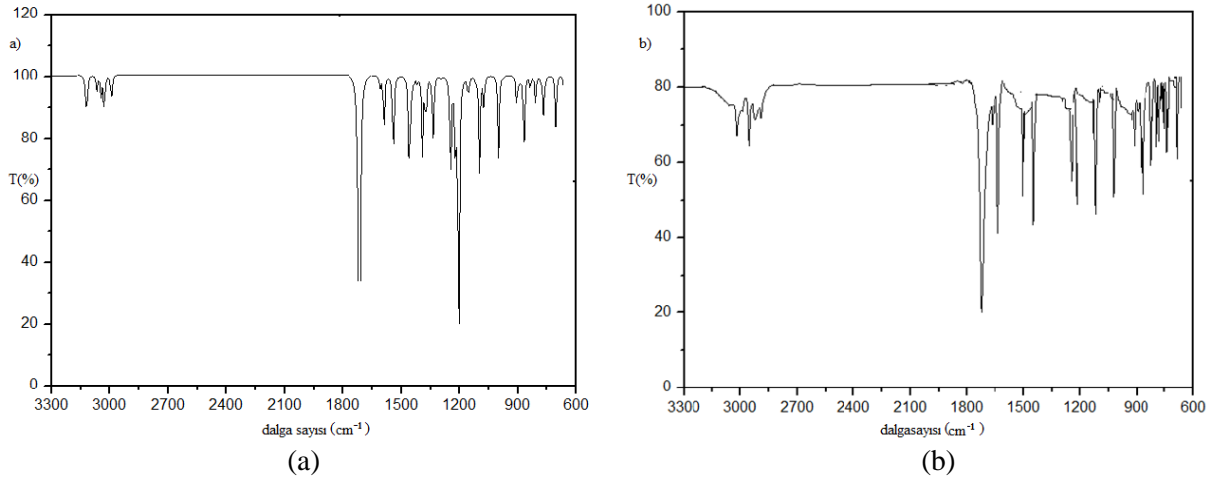
Bileşiğin titreşim frekanslarının hesaplanmasında B3LYP/6-31G(d) temel setinden yararlanıldı. Elde edilen değerler deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Bileşikte CO gerilme, CH<sub>3</sub> gerilme (simetrik ve antisimetrik), düzlem içi CH eğilme, düzlem dışı CH eğilme ve aromatik CH gerilme titreşimleri bulunmaktadır. Aromatik CH titreşim gerilmeleri 3100-3000 cm<sup>-1</sup> frekans aralığında görülmektedir (çoklu bandlar şeklinde). Düzlem içi CH eğilme titreşimleri 1100-1500 cm<sup>-1</sup> bölgesinde keskin pikler şeklinde görülmektedir. Düzlem dışı eğilme titreşimleri ise 800-1000 cm<sup>-1</sup> bölgesinde görülmektedir[11-13]. Bileşiğin aromatik halkada teorik olarak hesaplanan CH gerilme titreşimleri 3118,3105,3092 cm<sup>-1</sup> de, düzlem içi eğilme titreşimleri 1130 ve 1233 cm<sup>-1</sup> de deneysel olarak 918 ve 1058 cm<sup>-1</sup> de, düzlem dışı eğilme titreşimleri teorik olarak 813 ve 924 cm<sup>-1</sup> deneysel olarak 918 cm<sup>-1</sup> de görüldü. Ayrıca kumarin halkasının oluşumunu gösteren CH gerilme titreşimi teorikte 3129 cm<sup>-1</sup> deneysel olarak da 3089 cm<sup>-1</sup> görüldü. Deneysel olarak 3089 cm<sup>-1</sup> bulunması reaksiyonun büyük ölçüde gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Benzer şekilde kumarin halkasının oluşumunu gösteren ve kumarin türevlerinde de yaygınlıkla gözlemlenen en önemli gerilme titreşimi CO gerilme titreşimidir. Kumarinlerde iki farklı CO gerilme titreşimi gözlemlenir: Birincisi C=O, ikincisi C-O’dur. C=O gerilme titreşimleri 1780-1700 cm<sup>-1</sup> de C-O gerilme titreşimleri ise 1250-850 cm<sup>-1</sup> bölgelerinde gözükür[14]. Bileşikte C=O gerilme titreşimi teorikte 1767 cm<sup>-1</sup> de deneysel olarak da 1732 cm<sup>-1</sup> de gözükülmektedir. C<sub>8</sub>-O<sub>7</sub> gerilme titreşimi teorikte 1130 cm<sup>-1</sup> de deneysel olarak 1058cm<sup>-1</sup> de gözükülmektedir. Deneysel olarak C=O ve C-O gerilme titreşimlerinin görülmesi bileşiğin oluşumu için

önemli bir göstergedir. Bileşiğin diğer titreşim değerleri Tablo 3’ te ayrıca hesaplanan ve deneysel infrared(IR) spektrumlarında şekil 3’te gösterilmektedir.

**Tablo 3.** 4-Klorometil-6-etoksikumarin bileşiğinin titreşim frekanslarının karşılaştırılması

Semboller	Hesaplanan B3LYP	Deneysel FT- IR(cm <sup>-1</sup> )ile KBr
$\nu$ CH, prn	3129	3089
$\nu$ CH, Ar	3118	-
$\nu_s$ CH, Ar	3105	-
$\nu_{as}$ CH, Ar	3092	
$\nu_s$ CH <sub>3</sub>	3022	
$\nu_{as}$ CH <sub>3</sub>	3015	-
$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub>	3014	3000
$\nu_s$ CH <sub>2</sub>	2967	
$\nu_s$ CH <sub>3</sub>	2946	2928
$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> , etoksi	2925	2878
$\nu$ C=O + C=C	1767	1732
$\nu$ C=C + $\delta$ CCH	1602	1631
$\delta$ CH <sub>2</sub> , etoksi	1496	1501
$\delta$ CH <sub>3</sub> + $\delta$ CH, Ar	1477	
$\delta$ CH <sub>3</sub> + CH <sub>2</sub> , etoksi	1469	
$\delta$ CH <sub>3</sub>	1455	1450
$\delta$ CH <sub>2</sub>	1438	
$\delta$ CH + CH <sub>2</sub>	1249	1249
$\nu$ C <sub>4</sub> -O <sub>7</sub> + $\delta$ CH, prn	1248	
$\delta$ CH, Ar + $\nu$ C <sub>1</sub> -O <sub>14</sub>	1233	-
$\delta$ CH, Ar + $\nu$ C <sub>8</sub> -O <sub>7</sub> , prn	1130	1058
$\nu$ C <sub>15</sub> -O <sub>14</sub>	1036	
$\nu$ CC	1013	
$\delta$ CH <sub>2</sub> + $\delta$ CH, prn	932	
$\alpha$ CH, Ar	924	918
$\nu$ O <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	910	897
$\alpha$ CH <sub>3</sub>	878	
$\alpha$ CH, prn	853	827
$\delta$ CH, Ar + $\delta$ CH, etoksi	813	
$\nu$ C-Cl	752	727

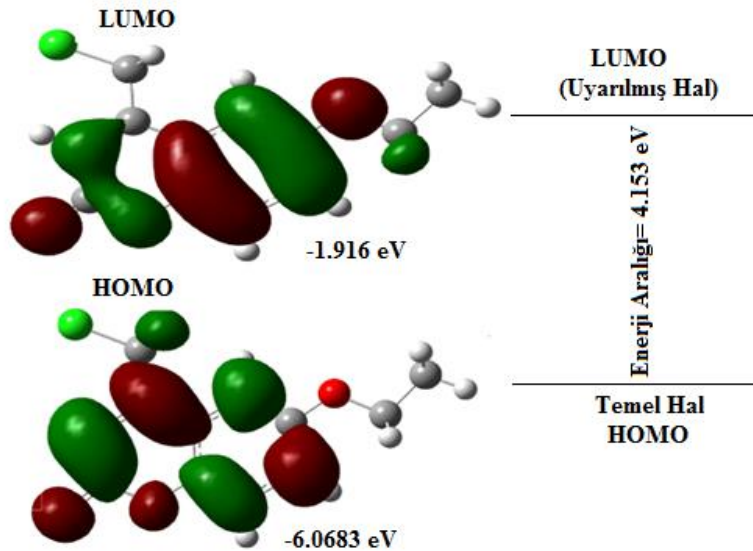
$\nu$ , gerilme;  $\delta$ , düzlem içi eğilme;  $\alpha$ , düzlem dışı eğilme ; s, simetrik; as, asimetrik; Ar, aromatik; prn, piron



Şekil 3. (a) B3LYP ile hesaplanan IR spektrumu, (b) Deneysel IR spektrumu

### 3.4. Frontier Molekül Orbitaleri (FMO) ve Elektronik Özellikler

FMO; bir molekülün moleküler reaktivliği, ışık soğurabilirliği, optik ve elektrik özelliklerin tanımlanmasında önemlidir[15]. HOMO ve LUMO kimyasal tepkimelerde ana molekül orbitalleri olarak görev yaparlar. Bu yüzden Frontier Molekül Orbitaleri olarak adlandırılırlar. HOMO, elektronlar tarafından işgal edilmiş en dış molekül orbitalidir ve bir elektron vericisi gibi davranır. LUMO ise elektronlar tarafından işgal edilmemiş ilk boş molekül orbitalidir ve bir elektron alıcısı gibi davranır. Bu nedenle HOMO enerjisi doğrudan iyonlaşma potansiyeli ile ilgilidir ve molekülün elektron verme yeteneğini temsil eder. LUMO enerjisi ise doğrudan elektron ilgisi ile ilgilidir ve molekülün elektron alma yeteneğini temsil eder. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı, molekülün kimyasal kararlılığının göstergesidir. Molekülün DFT/B3LYP/6-31G(d) setinde hesaplanmış , HOMO ve LUMO orbitalleri Şekil 4’te verilmiştir. Şekilden anlaşıldığı üzere HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı 4,153 eV’dir. Bu büyük enerji aralığı, molekülün kararlı bir yapıda olduğunu gösterir.



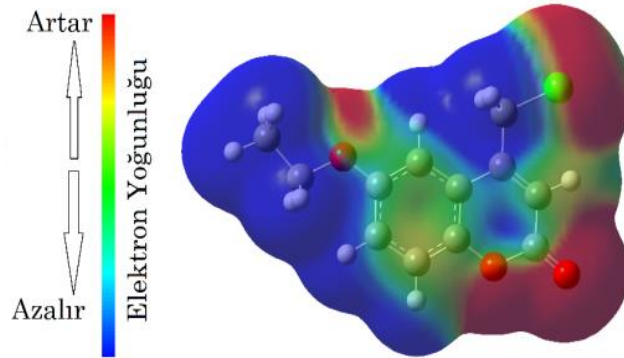
Şekil 4. 4-Klorometil-6-etoksikumarin bileşiği için B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri

Bir molekül için HOMO ve LUMO enerji değerlerini kullanarak aşağıdaki parametreler hesaplanabilir: Elektron ilgisi, Elektronegatiflik, Kimyasal sertlik, Kimyasal yumuşaklık [16]. 6-31G(d) seti kullanılarak B3LYP metodları ile hesaplanan elektronik yapı parametre değerleri Tablo 4'te verilmiştir.

**Tablo 4.** 4-Klorometil-6-etoksikumarin için hesaplanan elektronik yapı parametreleri

	B3LYP/6-31G(d)
$E_{HOMO}$ (eV)	-6.0683
$E_{LUMO}$ (eV)	-1.9167
$\Delta E$ (eV)	4.1523
$I$ (eV)	6.0683
$A$ (eV)	1.9167
$X$ (eV)	3.992
$\eta$ (eV)	2.0761
$S$ (eV <sup>-1</sup> )	0.2408

Ayrıca bileşik için moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) oldukça önemlidir. MEP haritası, aynı zamanda molekülerin şekli, büyüklük ve elektrostatik potansiyel değerini de gösterir. MEP haritasında nötral molekülde elektronca fakir bölge, mavi elektronca zengin bölge kırmızı renkli gözükmektedir. Şekil 5'te görüldüğü gibi, nötral yapı için elektron yoğunluğunun en yoğun olduğu bölgelerin klor ve oksijen atomları etrafında ve elektron yoğunluğunun da en az olduğu  $CH_3, CH_2$  bölgelerinde olduğu görülmüştür.



I

**Şekil 5.** 4-Klorometil-6-etoksikumarin bileşiği için B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyi

### 3.5. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

$C_{12}H_{11}ClO_3$  molekülü için deneysel ve optimize yapı kullanılarak teorik olarak elde edilen  $^1H$ - ve  $^{13}C$ -NMR kimyasal kayma değerleri Tablo 5'te karşılaştırmalı olarak verildi.  $^1H$  kimyasal kayma değerleri (TMS referans alınarak) DFT/B3LYP/6-31G(d) seviyesi ile 1.15-7.20 ppm aralığında hesaplanırken deneysel sonuçlar 1.35-7.40 ppm aralığında gözlemlendi. Piron halkasındaki ( $CH$ ), klorometildeki ( $CH_2Cl$ ) ve aromatik halkaya bağlı ( $OCH_2CH_3$ ) protonlar etrafında bulunan elektro negatif atomların (oksijen ve klor) yük yoğunluğu azaltıcı etkilerinden dolayı düşük alanda rezonansa geçmesi ve kimyasal kayma değerlerinin sırasıyla 6.48, 4.04 ve 4.09 ppm'de çıkmasına sebep olmuştur.  $^{13}C$  kimyasal kayma değerleri 14.80-161.20 ppm aralığında deneysel olarak gözlemlenirken

karbonlara ait kimyasal kayma değerleri DFT/B3LYP/6-31G(d) seviyesinde ise 10.92-147.64 olarak hesaplandı. Aromatik halkada bulunan C1, piron halkasındaki C8 ve klorometildeki C12 atomların çevrelerindeki elektronegatif atomların (oksijen ve klor) perdeleme azaltıcı etkilerinden dolayı kimyasal kayma miktarları büyük olup sırasıyla 161.20, 160.82 ve 54.22 ppm’ de çıkmasına yol açmıştır.

**Tablo 5.** 4-Klorometil-6-etoksikumarin bileşiğinin deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri

Atom	Deneysel(ppm) (DMSO-d6)	Hesaplanan(ppm) B3LYP/6-31G(d)
C1	161.20	143.32
C2	114.00	105.37
C3	124.11	107.93
C4	145.10	137.17
C5	121.62	109.24
C6	111.00	100.89
C8	160.82	147.64
C9	113.90	104.33
C10	157.13	140.61
C12	54.22	45.22
C15	14.80	10.92
C16	64.60	58.16
3H(Ar-H)	6.88-7.40	6.56 -7.20
3H(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )	1.35	1.15
2H(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )	4.09	3.64
2H(CH <sub>2</sub> Cl)	4.04	4.36
1H(CH)	6.48	6.56

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada 4-Etoksifenol, etil 4-kloro-3-oksobütanoat ile von Pechmann kondansasyon mekanizması üzerinden %98’lik sülfürik asit çözeltisi ortamında etkileştirilerek iyi bir verimle 4-klorometil-6-etoksikumarin bileşiği elde edildi. Elde edilen C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>3</sub> bileşiğinin deneysel değerleri ve DFT/B3LYP/6-31G(d) baz seti kullanarak hesaplanan infrared spektrum sonuçlarından bazı karakteristik piklere ait titreşim türlerinin hem literatür değerleri hem de kendi aralarında uyumlu olduğu gözlemlendi. Örneğin 4-hidroksifenol’den gelen O-H gerilimine ait pik 3300 -3600 cm<sup>-1</sup> arasında ve C=O (karbonil) gerilimine ait pik 1648-1688 cm<sup>-1</sup> varken, reaksiyon sonucunda oluşan C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>3</sub> bileşiğinde bu bantlar kaybolmakta ve bunların yerine 1248 cm<sup>-1</sup> de C<sub>4</sub>-O<sub>7</sub>, 1130 cm<sup>-1</sup> de C<sub>8</sub>-O<sub>7</sub> ve 1732 cm<sup>-1</sup> de C<sub>8</sub>=O<sub>11</sub> (ester) gerilim pikleri görülmektedir ve bu burumda reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca MEP’ in negatif bölgeleri (kırmızı) elektrofilik reaksiyonlarla ilgiliyken, MEP’ in pozitif (mavi ve yeşil) bölgeleri nükleofilik reaksiyon bölgeleriyle ilgilidir. Şekil 5’ten görüleceği gibi molekül üzerinde üç tane elektrofilik reaksiyon bölgesi mevcuttur. Bu bölgeler piron halkası üzerindeki O<sub>11</sub>, Cl atomları ve aromatik halkası üzerindeki O<sub>14</sub> atomu üzerine yerleşmiştir. Nükleofilik reaksiyonlar tanımlayan maksimum pozitif bölgeler etoksi ve klorometildeki hidrojen atomları üzerinde yoğunlaşmıştır. MEP haritasındaki bu sonuçlara göre, negatif potansiyel bölgesi elektro negatif atomlar üzerindeyken pozitif potansiyel bölgesi, hidrojen ve hidrojen atomlarının etrafında olduğunu ve bileşiğin kovalent olmayan etkileşimlere sahip olabileceği bölgeler hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlamıştır. Öte yandan molekülle ait HOMO ve LUMO sınır orbitalleri arasındaki enerji farkı 4.153 eV olarak hesaplanmış olup bu büyük enerji aralığı, molekülün çok kararlı yapıda



olduğunu gösterir. Sonuç olarak bu çalışmada daha önce 4-Klorometil-6-etoksikumarin molekülünün yapı-fonksiyon ilişkilerinin saptandığı teorik hesaplamalara rastlanmamış olmasından bu yapının deneysel ve teorik hesaplamaları (frontier molekül orbitalleri elektronik özellikleri, İnfrared spektroskopisi, atomik yükdağılımı, elektrostatik potansiyeli ve moleküler geometrisi gibi) yapılmış olup teorik ve deneysel spektral analizler arasında iyi bir uyum bulunmuştur.

## **KAYNAKLAR**

- [1] Saraç K. Sübstitüe 4-Metilkumarinler ve 4-Kumarinil Benzoat Esterlerinin Sentezi. İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye, 2014.
- [2] Sajjan D, Erdogdu Y, Reshmy R, Dereli O, Kurien Thomas and Hubert Joe. DFT-based molecular modeling, NBO analysis and vibrational spectroscopic study of 3-(bromoacetyl)coumarin. *Spec Act Part A* 2011; 82: 118–125.
- [3] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci, et al . *Computer Theoretical Chemistry*. Wallingford CT 2011. pp. 93-101
- [4] Becke AD. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A Gen Phys* 1988; 38 (6): 3098-3100.
- [5] Becke AD. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys* 1993; 98: 372-377.
- [6] Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev* 1988; 37: 785-789.
- [7] Merrick JP, Moran D, Radom L. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *J Phys Chem* 2007; 111:11683-11700
- [8] Dodds JL, McWeeny R, Sadlej AJ. Self-consistent perturbation theory. Generalization for perturbation-dependent nonorthogonal basis set. *Mol Phys* 1997; 34(6): 1779-1791.
- [9] Raj RK, Gunasekaran S, Gnanasambandan T, Seshadri S. Combined spectroscopic and DFT studies on 6-bromo-4-chloro-3-formyl coumarin. *Spec Act A Mol Bio Spec* 2015; 139: 505-514.
- [10] Koparir P, Sarac K, Orek C, Koparir M, Molecular structure, spectroscopic properties and quantum chemical calculations of 8-t-buthyl-4-methyl-2H-chromen-2-one. *J Mol Struc* 2016; 1123: 407-415.
- [11] Varsanyi G. Molecular structure and spectroscopic properties of 4- methoxybenzaldehyde based on density functional theory calculations. *Academic Kiado, Budapest*.1973; 2: 15-17.
- [12] Jag M, *Organic Spectroscopy Principles and Applications*. 2nd ed. New Delhi, 2001.
- [13] Du XH, Hansell C, Doyle EP, Caffrey CR, Holler TP, McKerrow JH, Cohen FE. Synthesis and Biochemical Evaluation of Thiochromanone Thiosemicarbazone Analogues as Inhibitors of Cathepsin L. *J Med Chem* 2002; 45: 2695.
- [14] Erdoğan Y, Molecular structure and vibrational spectra of 7-Ethoxycoumarin by density functional method. *Spec Act Part A: Mol Bio Spec* 2013; 106: 25–33.
- [15] Fleming J. *Fron Orb and Org Chem React* 1976; 249.