



Marmara University Publication No : 518
Faculty of Science and Letters Publication No: 29

KİMYA '92

CHEMISTRY '92

**VIII. KİMYA VE KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
SEMPOZYUMU**

**TURKISH
VIII th NATIONAL SYMPOSIUM
ON
CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING**

VOLUME III

Editor-in-Chief
Adnan AYDIN

**PHYSICAL CHEMISTRY
POLYMER CHEMISTRY**

Co-Editors
Mahir ARIKOL
Mustafa L. BERKEM

Marmara University
Faculty of Science and Letters
Department of Chemistry



7-11 September 1992
Istanbul, Türkiye

Zekiye ÇINAR*, Nevim SERGEN*, Taner TANRISEVER**,
AYZU HATİPOĞLU*

* Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü - Şişli-İstanbul-Türkiye

** Uludağ Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü Balıkesir - Türkiye

π - ELECTRONIC STRUCTURES OF MONO AND DIFLUOROPOLYENES

SUMMARY

The electronic structures of linear polyenes have gained considerable interest, in recent years, since they form the structural units of larger molecules, such as polymers. In this work, π -molecular orbital energies, molecular orbital wave functions and charge densities of the atoms have been calculated by HMO Method. Different Coulomb and resonance integrals have been used for the heteroatom, fluor. The effects of fluor and the number of carbon atoms on the π -system of the molecules have been determined. Furthermore; the difference between the energies of the highest occupied, and the lowest unoccupied molecular orbitals have been compared with the experimental data. As a result; it has been found that the method and the integral values give better results for monofluoropolyenes than difluoropolyenes.

ÖZET

Doğrusal polienlerin elektronik yapıları polimerler gibi büyük molekülleri oluşturdıkları için son yıllarda çok ilgi çekmektedir. Bu çalışmada mono ve difloropolienlerin π -moleküler orbital enerjileri, moleküler orbital dalga fonksiyonları ve atomların yük yoğunlukları HMO yöntemiyle hesaplanmıştır. Hetero atom flor için farklı Coulomb ve rezonans integralleri kullanılmıştır. Flor atomunun ve karbon atomlarının sayısının π -sistemi üzerindeki etkisi belirlenmiş, dolu olan en yüksek enerjili orbital ile, boş olan en düşük enerjili orbitalin enerjileri arasındaki fark deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak; yöntem ve integral değerlerinin monofloropolienler için difloropolienlerden daha iyi sonuçlar verdiği bulunmuştur.

GİRİŞ

Küçük doğrusal yapıdaki polienlerin elektronik yapıları ve buna bağlı olarak U.V ve fotoelektron-spektrumları (PES) gibi karakteristiklerini belirleyen veriler son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Bunun nedeni doğrusal polienlerin günlük yaşamımıza girmiş olan polimer gibi büyük moleküllü maddelerin yapısal birimlerini oluşturmalarıdır.

Doğrusal polimerlerin elektronik yapılarının anlaşılmasının başlıca iki önemli nedeni vardır;

- a) Basit sistemlerde π -elektron teorisinin doğruluğunu gösterir.
- b) Fotokimyasal reaksiyonlardaki birincil reaksiyonların neler olduğunu bilmemizi sağlar [1].

Bu nedenle, son yıllarda konu ile ilgili birçok teorik ve deneysel çalış-

malar yapılmıştır [2, 3, 4]. Konjuge π -sisteminin tüm melokülü etkilemesi nedeni ile özellikle büyük olan polienlerin elektronik yapılarının incelenmesi için teorik hesapların yapılması önerilmektedir[5].

Polienlerin en basiti olan etilen'in elektronik yapısı ile ilgili olarak yapılmış pek çok deneysel ve teorik çalışma vardır [6]. Etilenin UV-spektrumunda maksimumu 1620 Å'da olan bir $\pi \rightarrow \pi^*$ bandı bulunmaktadır. Floroetilenlerin vakum-UV absorpsiyon spektrumları ve elektronik yapıları ise Belanger ve Sandorfy [6] tarafından incelenmiştir. Orbital enerjileri için elde ettikleri sonuçlar daha önce belirlenmiş olan iyonizasyon potansiyelleri, IP ile aynı değişimi göstermektedir. IP'leri flor atomlarının sayısı ile floroetilenler için azalma göstermektedir.

Bu çalışmada mümkün olduğunca geniş bir polien serisi seçilerek bu serinin mono ve difloro türevlerinin elektronik enerji seviyeleri, moleküler orbital dalga fonksiyonları, atomların yük yoğunlukları HMO yöntemi ile hesaplanmış, flor atomlarının, karbon zincirinin uzunluğunun elektronik yapıya etkileri ve elektronik geçişler için maksimum dalgaboyu belirlenmeye çalışılmıştır.

HESAPLAMALAR

Hesaplamalarda HMO yöntemi kullanılmıştır. Ancak incelenen seride flor atomları da meloküllerin π -sistemine karbon atomlarında olduğu gibi katkıda bulunurlar. Flor atomlarının elektronegativitelerinin ve yapılarının farklı olması nedeni ile Coulomb integralleri, α ve rezonans integralleri, β 'nin değeri karbon atomlarınınkinden farklıdır. Ayrıca flor atomu çok elektronegatif olduğundan moleküldeki hidrojen atomları ile yer değiştirdiğinde π elektronlarına etki eden potansiyeli bozmakta ve karbon atomunun da bunu düzeltmesi gerekmektedir. Bu etkinin sonucu, flor atomuna komşu olan karbon atomunun Coulomb integralinin de değişmesidir. Flor atomuna ait olan Coulomb ve rezonans integrali değerleri sırasıyla $\alpha+3\beta$ ve 0.7β , flor'a komşu olan karbon atomunun Coulomb integrali ise $\alpha+0.3\beta$ olarak alınmıştır [7]. Bu değerler kullanılarak her molekül ve radikale ait seküler determinant yazılmış determinant polinoma dönüştürülerek orbital enerjileri α ve β 'ya bağlı olarak belirlenmiştir.

İncelenen serideki karbon atomlarının Coulomb ve rezonans integralleri için uygun değerler bulabilmek amacıyla, monofloroetilenin fotoelektron spektrumu ve Koopman teoremi ile UV-spektrumundan [6] yararlanılmıştır. Bu moleküldeki karbon atomlarının Coulomb ve rezonans integrallerinin sayısal değerleri -6.48 eV ve -3.77 eV olarak hesaplanmış, incelenen tüm polienler için aynı değerler kullanılmıştır. Daha sonra seküler determinantın satırları kullanılarak elde edilen homojen denklem sistemlerinden ve normalizasyon şartından yararlanılarak dalga fonksiyonlarının katsayıları hesaplanmıştır.

Ayrıca, seride bulunan tüm molekül ve radikal zincirlerindeki karbon ve flor atomları için ayrı ayrı yük yoğunlukları hesaplanmıştır. Yük yoğunluklarının bulunabilmesi için öncelikle moleküler orbital, MO, dalga fonksiyonlarından yararlanılarak her atomdaki elektron yoğunluğu hesaplanmış ve daha sonra eşitlik (1)'in kullanımı ile atomların ayrı ayrı yük yoğunlukları bulunmuştur.

$$Z_i = 1.00 - \sum \frac{\psi_{\text{dolu}}}{nc_i^2} \quad (1)$$

Burada; Z_i : i atomunun yük yoğunluğunu, $\sum \frac{\psi_{\text{dolu}}}{nc_i^2}$, i atomundaki elektron yoğunluğunu göstermektedir. n; orbitaldeki elektronların sayısı; c_i de dalga fonksiyonundaki i. atoma ait olan katsayıdır.

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

HMO hesaplamaları sonucu mono ve difloropolien molekülleri için bulunmuş olan orbital enerjilerinden sadece dolu olan en yüksek (HOMO) ve boş olan en düşük (LUMO) enerjili orbitallerin enerji değerleri, aralarındaki farklılık, ΔE ve HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişine ait maksimum dalga boyu λ_{max} , Tablo 1'de; kıyaslama için gerekli olan florlanmamış polienlere ait olan sonuçlar ise Tablo 2'de gösterilmiştir

Tablo 1. Floropolien Moleküllerinin Orbital Enerjileri

Molekül Adı	HOMO	LUMO	ΔE	λ_{max} (Å°)
		(eV)		
1-Floro-1,3-bütadien	-8.937	-4.363	4.573	2713
2-floro-1,3-bütadien	-8.858	-4.236	4.622	2684
1,2-difloro-1,3-bütadien	-12.490	-8.975	3.154	3529
1,3-difloro-1,3-bütadien	-12.489	-8.986	3.503	3541
1,4-difloro-1,3-bütadien	-12.527	-9.054	3.473	3571
2,3-difloro-1,3-bütadien	-11.874	-9.096	2.778	4466
1-floro-1,3,5-hekzatrien	-8.268	-4.957	3.311	3742
2-floro-1,3,5-hekzatrien	-8.179	-4.835	3.344	3705
3-floro-1,3,5-hekzatrien	-8.228	-4.903	3.325	3726
1,2-difloro-1,3,5-hekzatrien	-11.213	-8.283	2.930	4233
1,3-difloro-1,3,5-hekzatrien	-11.198	-8.342	2.856	4344
1,4-difloro-1,3,5-hekzatrien	-11.198	-8.331	2.867	4327
1,5-difloro-1,3,5-hekzatrien	-11.213	-8.291	2.922	4245
1,6-difloro-1,3,5-hekzatrien	-11.207	-8.373	2.833	4378
2,3-difloro-1,3,5-hekzatrien	-11.204	-8.253	2.952	4202
2,4-difloro-1,3,5-hekzatrien	-11.205	-8.250	2.954	4198
2,5-difloro-1,3,5-hekzatrien	-11.219	-8.202	3.018	4110
3,4-difloro-1,3,5-hekzatrien	-10.583	-8.309	2.273	5456
1-floro-1,3,5,7-oktatetraen	-7.882	-5.291	2.591	4782
2-floro-1,3,5,7-oktatetraen	-7.800	-5.186	2.614	4741
3-floro-1,3,5,7-oktatetraen	-7.862	-5.264	2.591	4771
4-floro-1,3,5,7-oktatetraen	-7.827	-5.223	2.604	4761
1,2-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.315	-7.888	2.426	5113
1,3-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.285	-7.958	2.326	5334
1,4-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.318	-7.915	2.402	5163
1,5-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.316	-7.925	2.390	5189
1,6-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.284	-7.950	2.334	5314
1,7-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.317	-7.895	2.422	5122
1,8-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.317	-7.973	2.344	5291
2,3-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.284	-7.874	2.408	5150
2,4-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.318	-7.839	2.478	5006
2,5-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.315	-7.840	2.475	5012
2,6-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.284	-7.873	2.409	5148
3,4-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.284	-7.895	2.388	5193
4,5-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.315	-7.872	2.440	5077

Tablo 2. Polienlerin Orbital Enerjileri

Molekül veya Radikalın Adı	HOMO (eV)	LUMO
Propenil	-6.717	-1.366
1,3-Bütadien	-9.055	-4.378
1,3-Pentadienil	-6.717	-2.933
1,3,5-Hekzatrien	-8.401	-5.033
1,3,5-Heptatrienil	-6.717	-3.822
1,3,5,7-Oktatetraen	-8.030	-5.404

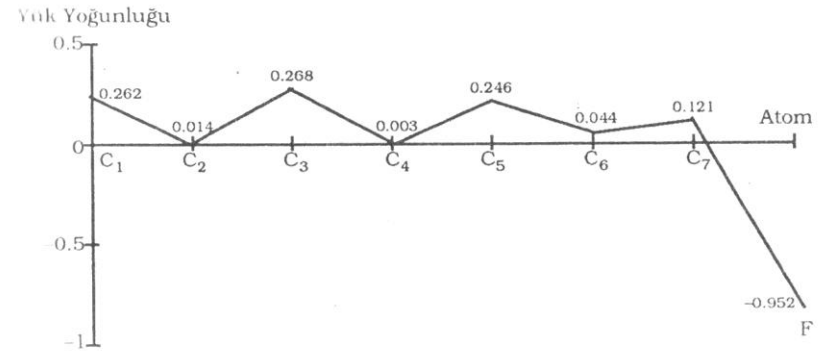
Tablo değerlerinden görüldüğü gibi monofloropolienlerde bir hidrojen atomu yerine bir flor atomunun girmiş olması π orbital enerji değerlerinde büyük bir farklılık yaratmamaktadır. Ancak flor sayısı ikiye çıktığında flor atomlarının etkisi daha büyük ölçüde orbital enerjilerini değiştirmektedir. İncelenen tüm difloropolienler için orbital enerji değerlerinin, florlanmamış karşılıklarından çok daha düşük oldukları bulunmuştur. Bunun yanısıra; difloropolienlerdeki flor atomlarının yerinin orbital enerjisi üzerinde büyük bir etkisi olmadığı açıkça görülmektedir.

Tablo 3. Radikallerin Orbital Enerjileri

Radikalın Adı	HOMO (eV)	LUMO
1-floropropenil	-11.796	-6.065
2-floropropenil	-11.804	-6.730
1-3-difloropropenil	-11.796	-7.584
1,2-difloro-1,3-pentadienil	-10.346	-8.174
1,3-difloro-1,3-pentadienil	-10.301	-6.810
1,4-difloro-1,3-pentadienil	-10.348	-6.648
1,5-difloro-1,3-pentadienil	-10.556	-7.840
2,3-difloro-1,3-pentadienil	-10.229	-6.496
2,4-difloro-1,3-pentadienil	-10.476	-6.480
1-floro-1,3,5-heptatrienil	-9.431	-6.353
2-floro-1,3,5-heptatrienil	-9.402	-6.480
3-floro-1,3,5-heptatrienil	-9.377	-6.607
4-floro-1,3,5-heptatrienil	-9.440	-6.480
1,2-difloro-1,3,5-heptatrienil	-9.462	-6.607
1,3-difloro-1,3,5-heptatrienil	-9.443	-6.729
1,4-difloro-1,3,5-heptatrienil	-9.501	-6.607
1,5-difloro-1,3,5-heptatrienil	-9.439	-6.730
1,6-difloro-1,3,5-heptatrienil	-9.467	-6.606
1,7-difloro-1,3,5-heptatrienil	-9.502	-6.730
2,3-difloro-1,3,5-heptatrienil	-9.415	-6.606
2,4-difloro-1,3,5-heptatrienil	-9.476	-6.480
2,5-difloro-1,3,5-heptatrienil	-9.413	-6.607
3,4-difloro-1,3,5-heptatrienil	-9.448	-6.607
3,5-difloro-1,3,5-heptatrienil	-9.387	-6.730

Konjuge π sistemine sahip florlanmış radikaller için de aynı hesaplamalar yapılarak Tablo 3'de listelenmiştir. Moleküllerdeki farklı olarak radikallerdeki hidrojenlerden biri ya da ikisinin yerine flor atomunun girmesi orbital enerjilerini aynı ölçüde azaltmaktadır. Moleküllerde olduğu gibi flor atomlarının yerinin, orbital enerjileri açısından radikaller için de bir önemi yoktur.

Hesaplamalar sonucu bulunmuş olan yük yoğunluğu değerlerine göre, elektron yoğunluğu flor atomunda toplanmakta, diğer karbon atomlarına azalarak yayılmaktadır. Şekil 1'de görüldüğü gibi florun indüktif etkisi nedeniyle karbon atomlarının yükleri düzenli bir biçimde artıp azalarak devam etmektedir. Bu sonuç incelenmiş olan tüm molekül ve radikaller için geçerlidir.

**Şekil 1.** 1-floro-1,3,5-heptatrienil Radikalindeki Yük Yoğunluğu

Tablo 1 ve 3'deki değerler, zincirdeki karbon atomlarının sayısına göre incelendiğinde, beklenildiği gibi monofloropolienlerde orbital enerjileri karbon atomlarının sayısı ile birlikte azalmaktadır. Difloropolienlerde ise, zincir büyüdükçe flor'un etkisi daha fazla olduğundan, orbital enerjileri düzenli bir artış göstermektedir.

Sonuçların doğruluğunu irdelemek amacıyla 1,3-Bütadien'in HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki fark ΔE 'nin deneysel değeri olan 5.713 eV [8] hesaplamalar sonucu elde edilen 4.677 eV değeri ile karşılaştırılmış ve HMO yönteminde ΔE açısından 1.036 eV'luk bir sapma olduğu görülmüştür. 1-floro-1,3-bütadien için bu çalışmada elde edilen ΔE değeri, deneysel değer 5.04 eV [9]'dan 1.067 eV daha farklıdır. İki sapma değeri birbirine çok yakın olduğundan, monofloropolienler için HMO yöntemi ile, bu çalışmada kullanılan heteroatom flora ait α ve β değerleri kullanılarak π -elektronik enerji seviyelerinin hesaplanabileceği sonucuna varılmıştır. Ancak, 1,4-difloro-1,3-bütadien de [9] teorik ΔE 'deki sapma 2.217 eV'a çıkmakta olduğundan, flora ait olan α ve β değerlerinin difloropolienler için sadece moleküllerin π -elektronik yapılarını birbirleriyle kıyaslamak, amacıyla kullanılabileceği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. D.H. Parker, S.J. Sheng and M.A. El-Sayed, "Multiphoton Ionization Spectrum Of Trans-hexatriene in the 6.2 eV Region", **J. Chem. Phys.** 65, 12(1976) 5534-5535.
2. R.M. Gavin and S.A. Rice "Spectroscopic Properties of Polyenes. II. The Vacuum Ultraviolet Spectra of cis-and trans-1,3,5-hexatriene", **J. Chem. Phys.** 60, 8(1974) 3231-3237.
3. C.R. Brundle and M.B. Robin, "Nonplanarity in Hexafluorobutadiene as Revealed by Photoelectron and Optical Spectroscopy", **J. Am. Chem. Soc.** 92, 19(1970) 5550-5555.
4. R. McDiarmid "Transitions in the Electronic Absorption Spectra of cis- and trans-difluoroethylene", **J. Chem. Phys.** 69, 5(1978) 2043-2053.
5. T.P. Hamilton and P. Pulay, "Ab Initio Force Constants and the Reassignment of the Vibrational Spectra of all- trans- and all- cis-1,3,5,7-Octatetraene", **J. Phys. Chem.** 93, 6 (1989) 2341-2347.
6. G. Belanger and C. Sandorfy "Far-Ultraviolet Spectra of Fluoroethylenes", **J. Chem. Phys.** 55, 5 (1971) 2055-2060.
7. A.J.R. Streitwieser, "**Molecular Orbital Theory**". John Wiley and Sons, Inc, New York (1962), 135.
8. R.C. Weast "**CRC Handbook of Chemistry and Physics**", 55th edition CRC Press Inc, Ohio (1974). C-210.
9. T. Fueno and K. Yamaguch, "Electronic Spectra of 1- Substituted and 1,4 Disubstituted 1,3-Butadienes. Comparisons between Geometric Isomers", **J. Am. Chem. Soc.** 94, 4 (1972) 1119-1125.