

	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>	
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: http://dergipark.gov.tr/saufenbilder	
	<u>Geliş/Received</u> 28.07.2016 <u>Kabul/Accepted</u> 30.03.2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.306864



3-hidroksi-4-hidroksimiinometil-5-hidroksimetil-1,2-dimetilpiridinyum iyodid molekülünün geometrik yapısının incelenmesi

Hacer Pir Gümüş^{1*}, Yusuf Atalay²

¹Kocaeli Üniversitesi, GMYO, Pazarlama ve Reklamcılık Bölümü, Kocaeli-Türkiye

²Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Sakarya-Türkiye

ÖZ

Bu çalışmada, 3-hidroksi-4-hidroksiiminometil-5-hidroksimetil-1,2-dimetilpiridinyum iyodid (1A) [C₉H₁₃IN₂O₃] molekülünün üç boyutlu moleküllerin yaklaşık geometrileri GaussView programında çizilip GAUSSIAN 09 programında Yoğunluk Fonksiyonu teorisi/ Becke-3- Lee-Yang-Parr (DFT/B3LYP) metodunda LanL2DZ temel setinde teorik olarak gaz fazında ve taban durumunda hesaplandı. 1A molekülünün geometrik yapısını belirleyip titreşim özellikleri incelendi. Ek olarak moleküler sınır orbital (HOMO ve LUMO) enerjileri hesaplandı ve bu enerjilerden belirlenen elektronik özellikler (dipol moment, toplam enerji, elektronegatiflik, kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklık), lineer olmayan optik özellikler (polarizebilite ve anizotropik polarizebilite), mulliken atomik yükler populasyon analizi, entalpi, gibbs serbest enerjileri ve entropi gibi termodinamik özellikleri hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: 3-hidroksi-4-hidroksiiminometil-5-hidroksimetil-1,2-dimetilpiridinyum iyodid, DFT/B3LYP, HOMO ve LUMO enerjileri.

Molecular structure investigation of 3-hydroxy-4-hydroxyiminomethyl-5-hydroxymethyl-1,2-dimethylpyridinium iodide molecule

ABSTRACT

In this study, the ground state of 3-hydroxy-4-hydroxyiminomethyl-5-hydroxymethyl-1,2-dimethylpyridinium iodide [C₉H₁₃IN₂O₃] (1A) molecule of the theoretical molecular structure were performed by using Gaussian 09 program. B3LYP levels of density functional theory with the LanL2DZ basis set have been used to perform above-mentioned calculations. The molecular structure of 1A molecule was determined and the vibrational properties were investigated. In addition, the molecular frontier orbital (HOMO-LUMO) energies, the electronic properties (total energy, dipole moment, electronegativity, chemical hardness and softness), nonlinear optical (the mean polarizability ($\langle\alpha\rangle$) and the anisotropy of the polarizability ($\Delta\alpha$)) properties, Mulliken atomic charges and thermodynamic parameters were investigated using DFT quantum chemical calculations.

Keywords: 3-hydroxy-4-hydroxyiminomethyl-5-hydroxymethyl-1,2-dimethylpyridinium iodide, DFT/B3LYP, HOMO and LUMO energies.

*Corresponding author

Kocaeli Üniversitesi, GMYO, Pazarlama ve Reklamcılık Bölümü, Kocaeli- hacer.gumus@kocaeli.edu.tr

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Bir bileşiğin fiziksel ve biyolojik özellik ve etkinliği o bileşiğin yapısı tarafından belirlenir. Bileşiğin moleküler yapının belirlenmesinde bilinen maddelerle kıyaslama yerine spektroskopik yöntemlerin kullanılması daha uygundur [1]. 1A molekülünün deneysel olarak sentezi Marijana Juki'c ve arkadaşları tarafından yapıldı [2]. Fakat bu molekülün kuantum hesaplama metotları kullanılarak teorik olarak incelenmesine literatürde rastlanmamıştır. Günümüzde teorik olarak bileşiğin yapı ve özellikleri kuantum fiziği ile aydınlatılmaktadır. Kuantum fiziğinin kimyasal problemlere uygulanış şekline de kuantum kimyası denilmektedir. Deneysel çalışmaları yapılmadan sonuçları önceden tahmin etmek amacı ile bilgisayar destekli kuantum kimyasal hesaplamalar kullanılmaktadır [3,4]. Bu programların en önemli amacı moleküllerin, iyonların ve çekirdeklerin kuantumlanmış enerji düzeylerini belirleyen bir yöntem olan spektroskopiden yararlanarak atomlar, moleküller ya da çekirdekler arasındaki kuvvetleri ve etkileşimleri hatta geometrik parametreleri, elektrik, elektronik ve termal özellikler gibi verilerin hesaplanacağı verimli programların oluşturulmasını sağlamaktır.

2. HESAPLAMA YÖNTEMLERİ (COMPUTATIONAL DETAILS)

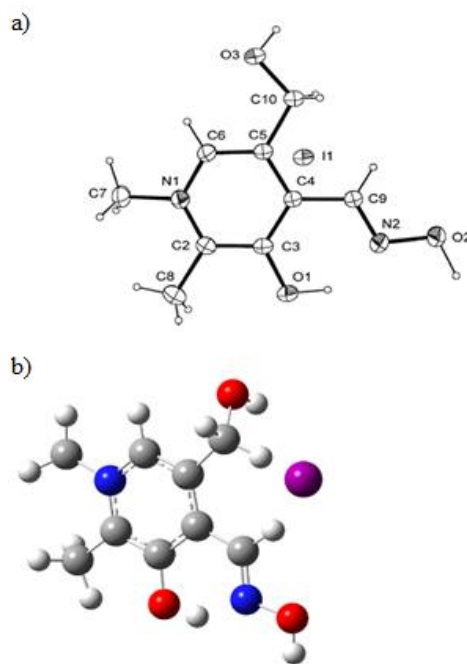
1A molekülünün üç boyutlu yaklaşık geometri GaussView [5] paket programında çizilip GAUSSIAN 09 paket programında [6] gaz fazındayken taban durumunda hesaplandı. Hesaplamalar, kuantum mekaniksel metotlardan olan Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi/ Becke-3- Lee-Yang-Parr (DFT/B3LYP) [7-9] metodu kullanılarak yapıldı. DFT nin dayandığı temel düşünce molekülün enerjisinin dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğu kullanılarak belirlenebileceğidir. DFT metotlarının üstünlüğü elektron korelasyonlarının hesaplamalara katılması ve elde edilen sonuçların deney sonuçlarıyla daha iyi bir uyum içinde olmasıdır. Ayrıca daha az hesaplama gerektirmektedir. DFT varyasyonel bir metottur. DFT yönteminde en çok kullanılan metod BLYP (Becke, Lee, Yang ve Parr) ve BLYP nin modifikasyonu ile oluşan B3LYP metodudur. Bu nedenle hesaplamamızda DFT/B3LYP metodunun LanL2DZ (Hay ve Wadt'ın etkili çekirdek potansiyeli) [10-12] temel setini kullandık. Çok büyük çekirdeklere çekirdeğe yakın elektronlara, yaklaşık olarak etkili çekirdek potansiyeli (ECPs) gibi davranılır. Bu davranış, bu atomlar için önemli olan bazı görece etkileri içerir. LanL2DZ temel seti bunların en iyi bilineni [13] olduğu için hesaplamamızda bu seti kullandık. 1A molekülünün geometrik özellikleri, elektronik özellikler (HOMO-LUMO enerjileri, moleküler

sertlik (η) ve elektronegatiflik (χ), moleküler elektrik potansiyel (MEP) yüzey haritası, lineer olmayan optik özellikleri (NLO), Mulliken yük analizi, termodinamik özellikleri belirlendi ve bu başlıklar altında sonuçlar değerlendirildi.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. Geometrik optimizasyon (Geometric optimization)

3-piridoksal oksim türevlerinden olan 1A bileşiğinin sentezlenmesi Juki'c ve arkadaşları tarafından yapıldı [2]. Kristal yapı verileri X-ışını tek kristal yapısı CCDC 190222 referans kodu ile Cambridge kristalografik yapı veri tabanında (CSD) bulunmaktadır. Bu molekül için CSD' den alınan X-ışını tek kristal yapıları, taban durumunda üç boyutta yaklaşık geometrisi GaussView 5.0 moleküler görüntüleme programında [5] çizildi ve DFT/B3LYP [7-9] metodu kullanılarak, LanL2DZ [10-12] taban seti ile hesaplandı. Bu hesaplama metodu ile belirlenen atomların uzay yerleşimleri ve uzay yapısı ile bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^\circ$) ve dihedral açıları ($^\circ$) teorik olarak hesaplandı. Hesaplamalar sonucu belirlenen bu parametreler deneysel verilerle karşılaştırıldı. 1A molekülünün moleküler ağırlığı $324,11 \text{ g mol}^{-1}$, birim hücresi ortorombik ($a=6,286(2) \text{ \AA}$, $b=8,748(4) \text{ \AA}$, $c=11,736(4) \text{ \AA}$) yapıda ve Triclinic; $P 1$ uzay grubudur. 1A molekülünün deneysel yapısı Şekil 2a [2] da, DFT/B3LYP [7-9] metodunda LanL2DZ [10-12] taban setinde optimize geometrinin yapısı Şekil 2b de verildi.



Şekil 1. a) Deneysel [2] b) optimize edilen geometrik yapısı (a) Experimental b) optimized molecular structure)

Tablo 1. Deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları (Experimental and calculated bond lengths and bond angles)

Bağ Uzunluğu(Å)	Deneysel	Teorik
	X-Işını	B3LYP/LanL2DZ
N1-C2	1,346(5)	1,37840
N1-C6	1,349(5)	1,37218
N1-C7	1,473(5)	1,48655
N2-C9	1,280(5)	1,31282
N2-O2	1,371(5)	1,42888
O1-C3	1,345(4)	1,36813
O3-C10	1,410(5)	1,45149
C2-C3	1,389(5)	1,40732
C2-C8	1,496(5)	1,50472
C3-C4	1,400(4)	1,43458
C4-C5	1,399(4)	1,41969
C4-C9	1,455(4)	1,46664
C5-C6	1,368(5)	1,39042
C5-C10	1,515(5)	1,52666
Bağ Açısı (°)		
C2-N1-C6	122,5(3)	121,60338
C2-N1-C7	120,3(3)	119,77083
C6-N1-C7	117,2(3)	118,60773
C9-N2-O2	113,0(4)	111,69474
N1-C2-C3	118,4(3)	118,21544
N1-C2-C8	120,2(3)	120,55918
C3-C2-C8	121,4(3)	121,21716
O1-C3-C4	122,8(3)	121,79471
O1-C3-C2	116,5(3)	116,91322
C4-C3-C2	120,6(3)	121,27933
C3-C4-C5	118,5(3)	117,93571
C3-C4-C9	120,7(3)	119,77570
C5-C4-C9	120,8(3)	122,28322
C6-C5-C4	119,1(3)	118,84162
C6-C5-C10	120,5(3)	116,21220
C4-C5-C10	120,4(3)	124,85346
C5-C6-N1	120,9(3)	122,01890
N2-C9-C4	119,7(3)	118,64026
O3-C10-C5	109,9(3)	110,34010
Düzlem Açısı		
C6-N1-C2-C3	-2,0(6)	-1,23058
C7-N1-C2-C3	176,5(4)	177,20196
C6-N1-C2-C8	179,1(4)	179,79956
C7-N1-C2-C8	-2,4(6)	-1,76790
N1-C2-C3-O1	-177,8(4)	179,99141
C8-C2-C3-O1	1,1(6)	-1,04583
N1-C2-C3-C4	0,0(6)	-1,28435
C8-C2-C3-C4	179,0(4)	177,67841
O1-C3-C4-C5	179,6(4)	-177,78315
C2-C3-C4-C5	1,9(5)	3,55529
O1-C3-C4-C9	1,1(6)	1,39336
C2-C3-C4-C9	-176,5(4)	-177,26820
C3-C4-C5-C6	-2,0(5)	-3,34585
C9-C4-C5-C6	176,5(4)	177,49961

Optimize edilen 1A molekülünün geometrik parametreleri deneysel [2] ve teorik olarak hesaplanan sonuçlar Tablo 1 de listelendi.

Tablo 1 de verilen sonuçlarını karşılaştırdığımızda deneysel [2] olarak N₁-C₂ için gözlenen bağ uzunluğu 1,346 Å iken B3LYP metodu ile hesaplanan bu değer 1,37840 Å dur. Deneysel [2] değer O₁-C₃ için bağ uzunluğu 1,345 Å iken B3LYP metodu ile hesaplanan bu değer 1,36813 Å dur. Deneysel [2] değer C₂-C₃ için bağ uzunluğu 1,389 Å iken B3LYP metoduyla hesaplanan bu değer 1,40732 Å dur. Deneysel [2] değer C₅-C₁₀ için gözlediğimiz bağ uzunluğu 1,515 Å iken B3LYP/LanL2DZ metoduyla hesapladığımız bağ uzunlukları değerleri, deneysel veriler ile kıyaslandığında teorik değerlerin daha kısa olduğu görüldü. Bunun nedeni teorik değerlerin gaz halde izole moleküller için, deneysel değerlerin ise katı haldeki moleküller için elde edilmesidir. Ayrıca, Tablo 1 de görüleceği üzere, 1A molekülü için piridin halkası içindeki N1-C2, C2-C3, C3-C4, C4-C5, C5-C6 ve C6-N1 bağ uzunlukları sırasıyla 1,37840 Å, 1,40732 Å, 1,43458 Å, 1,41969 Å, 1,39042 Å ve 1,37218 Å olarak hesaplanmıştır. -CH grubuna bağlı C4-C9 ve C9-N2 atomlarının bağ uzunlukları 1,37218 Å ve 1,31282 Å olarak hesaplandı. -CH₂ (etil) grubuna bağlı O3-C10 ve C5-C10 atomlarının bağ uzunlukları 1,45119 Å ve 1,52666 Å olarak hesaplandı. -CH₃ (metil), gruplarına bağlı C atomlarında bağ uzunlukları diğer bağ uzunluklarına kıyasla daha büyük olarak hesaplanmıştır. Bu durum metil ve etil gruplarına bağlı olan grupların arasındaki elektron yoğunluğunun az olması yani elektron yoğunluğunun genellikle metil ve etilin hidrojenleri üzerinde daha fazla lokalize olması bu bağları diğer bağlarda uzun yapmaktadır. Piridin halkasındaki C6-N1-C2, N1-C6- C5, N1-C2-C3 ve C6-C5-C4 atomları için deneysel [2] bağ açısı değerleri 122,5°, 120,9°, 118,4° ve 119,1° iken B3LYP/LanL2DZ metodu ile hesaplanan değerleri 121,63°, 122,02°, 118,22° ve 118,84° dir. Benzer biçimde C9-N2-O2 ve C5-C10-O3 atomları için deneysel [2] bağ açısı değerleri 113,0° ve 109,9° iken B3LYP/LanL2DZ metodu ile hesaplanan değerleri 111,69° ve 110,34° dir. B3LYP/LanL2DZ metodu ile hesapladığımız bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri literatürdeki değerler ile uyum içindedir.

3.2. Elektronik özelliklerinin incelenmesi (Investigation of electronic properties)

Kimyasal reaktivitenin, Frontier Moleküler Orbital Teorisine (FMO) göre geçiş durumunun oluşması, reaktif bölgelerin frontier orbitalleri (HOMO ve LUMO) arasındaki etkileşim nedeniyledir. Böylece, diğer orbitallerden farklı olarak frontier moleküler orbitallerin davranışları, kimyasal reaksiyonların doğasını yöneten genel prensiplere dayanır. HOMO-LUMO molekül orbitalleri arasındaki enerji farkı minimum olduğundan bunların arasındaki etkileşim (reaksiyon) çok kolay olacaktır. Bir yapının elektron yoğunluğu

dağılımına bakılarak, kimyasal sertlik ve yumuşaklık parametreleri, yük dağılımı, bağ derecesi, elektrostatik potansiyel ve moleküler orbital şekilleri hakkında bilgi edinilebilir. Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır veya hiç gerçekleşmemektedir [14]. İyonizasyon potansiyeli ($I = -E_{HOMO}$), gaz fazında molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerjidir. Elektron ilgisi ($A = -E_{LUMO}$), gaz fazında moleküle bir elektron eklendiği zaman yükselen enerji miktarı olarak tanımlanır. Elektronegatiflik ($\chi = \frac{I + A}{2}$), moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücünü ifade etmektedir. Kimyasal sertlik ($\eta = \frac{I - A}{2}$) ise, molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsüdür. Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır veya hiç gerçekleşmemektedir [54]. Kimyasal yumuşaklık ($S = \frac{1}{2\eta}$) [14]. Kimyasal

reaksiyonlara katılan temel orbitaller HOMO ve LUMO moleküler orbitalleridir [15]. Molekülün elektron verme yeteneği HOMO enerjisi, molekülün elektron alma yeteneği LUMO enerjisi olarak tanımlanır. Moleküllerin kutuplanabilirlik değerleri ile HOMO-LUMO enerji farkları arası da karşılıklı bir ilişki vardır [16]. Eğer bir molekülün HOMO-LUMO enerji farkları küçükse elektron dağılımı kolayca yönlendirilebilir ve kutuplanma büyük olur, enerji farklarının büyük olduğu durumlarda ise elektron dağılımı daha az değişir ve kutuplanma düşük olur. DFT/B3LYP [7-9] metodunda LanL2DZ [10-12] taban setinde elektronik yapı parametreleri hesaplandı ve Tablo 2 de bu parametreler listelendi.

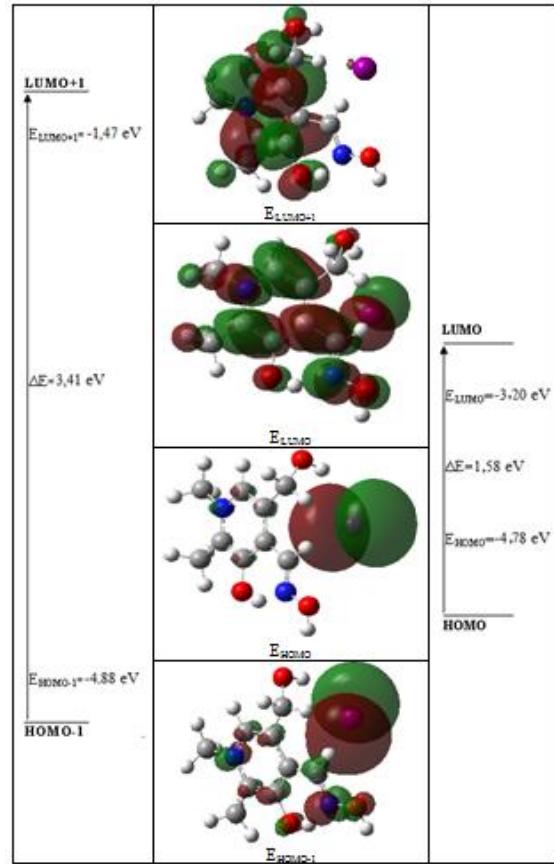
Tablo 2. Hesaplanan elektronik yapı parametreleri
(Calculated electronic structure parameters)

	B3LYP/LanL2DZ
E_{HOMO} (eV)	-4,78
E_{LUMO} (eV)	-3,20
ΔE	1,58
I (eV)	3,20
A (eV)	4,78
χ (eV)	3,99
η (eV)	-0,79
S (eV ⁻¹)	0,16
E_{TOPLAM}	-697,19123518

Kimyasal reaktivitenin, Frontier Moleküler Orbital Teorisine (FMO) göre geçiş durumunun oluşması, reaktif bölgelerin frontier orbitalleri (HOMO ve

LUMO) arasındaki etkileşim nedeniyledir. Böylece, diğer orbitallerden farklı olarak frontier moleküler orbitallerin davranışları, kimyasal reaksiyonların doğasını yöneten genel prensiplere dayanır. HOMO-LUMO (Uç Orbital=Sınır Orbital Teorisi) yöntemine göre, birleşik reaksiyonlarda her iki reaktanın sınır; uç orbitallerinin simetrisi önemlidir. HOMO-LUMO molekül orbitalleri arasındaki enerji farkı minimum olduğundan bunların arasındaki etkileşim (reaksiyon) çok kolay olacaktır. Teoriye göre bir reaktanın elektron içeren en yüksek enerjili molekül orbitali, diğer reaktanın elektron içermeyen en düşük enerjili molekül orbitaliyle etkileşir. Bu bağlamda, bir molekülün HOMO' sundaki elektronlar bir atomun dış kabuğundaki elektronlara benzer. Bu nedenle en yüksek enerjili bağ elektronları olan HOMO' daki elektronlar az bir enerji harcanmasıyla bir üst enerji seviyesine çıkartılabilirler. Diğer taraftan bir molekülün LUMO' su boştur ve az bir enerji ile bu boş orbitale HOMO' daki elektronları transfer etmek mümkündür.

1A molekülünün HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 gösterimleri DFT/B3LYP [7-9] metodunda LanL2DZ [10-12] taban setinde hesaplandı ve Şekil 3 de gösterildi.



Şekil 2. B3LYP/LanL2DZ metoduyla hesaplanan moleküler öncü orbital gösterimleri (Molecular frontier orbital pictures with B3LYP/LanL2DZ method)

HOMO-LUMO orbitallerinin çizimleri incelendiğinde, Tablo 2 de verilen HOMO ile LUMO enerji farkı 1,58 eV dur. 1,5 den büyük olan bu değer anlamı; molekülün termodinamik açıdan kararlı ve dayanıklı olduğunu gösterir. Ayrıca molekül kendi kendileri ile reaksiyon vermez, dimerleşme, polimerleşme gerçekleştirmez. Elektrostatik potansiyel çizimine göre yeşil-kırmızı doğrultusunda elektron yoğunluğu artar. Yani, çizimlerde kırmızı ile gösterilen noktalar elektronca zengindir. Ayrıca HOMO orbitallerinin konumu da etkinlik için bir göstergedir. Tepkimeler HOMO ve LUMO orbitalleriyle gerçekleştiğinden, HOMO-LUMO orbitallerinin konumlandığı atomlar tepkime verme eğilimindedir.

3.5. Lineer olmayan optik özelliklerinin incelenmesi (Investigation of non-linear optic properties)

Doğrusal olmayan optik (NLO) özellik gösteren moleküllerin tasarımı, modern iletişim teknolojisinde ve optik veri depolama alanlarında güncel bir araştırma konusudur. Alıcı-verici grup bağlı iki kutuplu moleküller en çok araştırılmış NLO malzemeleridirler. NLO malzemeleri yarı iletken tabakalı yapılar olarak kategorize edilir. Bu nedenle, inorganik, organik ve organometalik moleküler sistemlerin birçok çeşidi NLO aktivitesi için incelenmektedir. Moleküllerin doğrusal olmayan optik özellikleri molekül boyunca hareket eden delokalize π -elektronlarından kaynaklanır. Molekülde konjugasyonun artması doğrusal olmayan optik özelliklerde bir artışa yol açar. Bir molekülün doğrusal olmayan optik özelliklerini artırmanın başka bir yolu ise moleküle verici ve alıcı grupları eklemektir. Molekül üzerindeki π -elektron bulutunun delokalizasyonu artarsa, moleküllerin kutuplanabilirlik değeri artar [17]. NLO özelliklerini hesapsal olarak öngörmek için toplam statik dipol moment (μ), ortalama lineer kutuplanabilirlik (α), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) ve birincil kutuplanabilirlik (β) parametrelerinden faydalanılır.

Toplam statik dipol moment;

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}$$

Kutuplanabilirlik;

$$\langle \alpha \rangle = \left(\frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \right)$$

Yönelime bağlı kutuplanabilirlik;

$$\Delta\alpha = \left(\frac{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2}{2} \right)^{1/2}$$

ile ifade edilir. Bir molekülün elektrik alana maruz kalması şeklindeki değişiklik kutuplanabilirlik ile belirlenir. Kutuplanabilirlik molekül sisteminin yük yoğunluğu ve elektronik dağılımı gibi özelliklerinin bir ölçüsü olduğundan, moleküler optik ve spektroskopide kullanılan önemli bir niceliktir. Elektrik alana maruz bırakılan bir molekülün şeklindeki değişim kutuplanabilirlik ile belirlenir. Molekülün biçimsel bakımdan bozulması uygulanan alanın yönünden bağımsızsa bu kutuplanabilirlik izotropik, değilse anizotropik olarak bilinir. Bir molekülün NLO özelliğini öngörebilmek için hesaplanan α , $\Delta\alpha$ ve β parametrelerini merkezi atom ve merkezi atoma bağlı ligandlar artırabilir ya da azaltabilir. Ancak bu parametreler negatif ve pozitif katkıların toplamından elde edilir ve NLO özellikleri öngörülür. 1A molekülü için indüklenmiş dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle \alpha \rangle$) ve yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) değerleri DFT/B3LYP [7-9] metodunda LanL2DZ [10-12] taban setinde hesaplandı ve Tablo 3 de listelendi. Hesaplamalardaki kutuplanabilirlik değerleri $0,1482 \times 10^{-24}$ esu birim çevirme çarpanları ile çarpılarak elektrostatik birimler cinsinden Tablo 3 de listelenmiştir.

Tablo 3. Hesaplanan μ , $\langle \alpha \rangle$ ve $\Delta\alpha$ değerleri (Calculated μ , $\langle \alpha \rangle$ ve $\Delta\alpha$ values).

Parametreler	B3LYP/LanL2DZ
μ	2,2639 Debye
$\langle \alpha \rangle$	$26,75 \times 10^{-24}$ esu
$\Delta\alpha$	$13,06 \times 10^{-24}$ esu

3.6. Termodinamik özelliklerinin incelenmesi (Investigation of thermodynamics properties)

Optimizasyon işleminde sistemlerin termokimyasal parametreleri de elde edilir. Toplam enerji, entalpi ve entropi gibi termodinamik parametreler kimyasal türlerin oluşabilirliğini öngörmeye kullanılabilir. Termokimyasal özelliklerden ısı oluşumu en önemli parametrelerden biridir. Organik bileşiklerin çoğunda ısı oluşumu değerleri bilinmemektedir. Isı etkilerinin incelenmesinin oldukça zor oluşu, kuantum kimyasal hesaplamaların [18] önemini arttırmaktadır. Termodinamik açıdan ısı etkilerine bakılarak, kimyasal reaksiyonun olup olmayacağına karar verilebilir. Organik bileşiklerin reaksiyon mekanizmalarının incelenmesinde termodinamik kuantum kimyasal veriler yaygın olarak kullanılmaktadır. Termik enerji, ısı sığası, entropi, sıfır nokta titreşim enerjisi (ZPVE), elektronik ve termal serbest enerjiler toplamı, enerji için termal düzeltme, entalpi için termal düzeltme, Gibbs serbest enerjisi için termal düzeltme, sıfır nokta düzeltmesi, dönme sabitleri ve dönme sıcaklıkları gibi termodinamik parametreler hesaplanabilir.

1A molekülü termodinamik parametreleri DFT/B3LYP [7-9] metodunda LanL2DZ [10-12] taban setinde hesaplandı ve Tablo 4 de listelendi.

Tablo 4. Hesaplanan termodinamik parametreler (Calculated thermodynamics parameters)	
Parametreler	B3LYP/LanL2DZ
Termal enerji: E (Kcal/mol)	
Dönme	0,889
Ötelenme	0,889
Titreşim	147,255
Toplam	149,033
Isı sığası: C _v (cal/molK)	
Dönme	2,981
Ötelenme	2,981
Titreşim	52,558
Toplam	58,519
Entropi: S (cal/molK)	
Dönme	43,222
Ötelenme	43,222
Titreşim	55,469
Toplam	132,405
Dönme sabitleri (GHz)	
A	0,44266
B	0,28167
C	0,22302
Dönme sıcaklıkları (Kelvin)	
A	0,02124
B	0,01352
C	0,28167
Termal özellikler (Hartree/parçacık)	
Sıfır nokta düzeltmesi	0,221234
Enerji için termal düzeltme	0,237499
Entalpi için termal düzeltme	0,238443
Gibbs serbest enerjisi için termal düzeltme	0,238443
Elektronik ve sıfır nokta enerjiler toplamı	-696,970002
Elektronik ve termal enerjiler toplamı	-696,953736
Elektronik ve termal entalpiler toplamı	-696,952792
Elektronik ve termal serbest enerjiler toplamı	-697,015702
Sıfır nokta titreşim enerjisi (kcal/mol)	138,82616

3.7. Mulliken yükünün incelenmesi (Investigation of Mulliken charge)

Elektron yoğunluğundan farklı olarak atomik yükler kuantum mekaniksel olarak gözlenebilir bir nicelik değildir, dolayısıyla kesin bir şekilde

hesaplanamaz. Bu durumda bu niceliği hesaplamak için geliştirilen bütün metotlar belli ölçülerde rastgelelik ihtiva eder. Atomik yükleri hesaplamak için Mulliken yoğunluk analizi, tabii yoğunluk analizi, Breneman'ın CHelpG metodu ve Merz-Kollman-Singh metodu gibi değişik hesaplama yolları Gaussian 09W programında bulunmaktadır. Mulliken [19] yük dağılımı, en eski ve en yaygın olarak kullanılan popülasyon analizi yöntemlerinden biridir. Birçok programda var olması yaygın olarak kullanılmasında bir etkidir. Bu metod atomik orbitallerin lineer kombinasyonu sonucu moleküler orbitallerin elde edilmesi yöntemine dayanır ve esaslı dalga fonksiyonlarının atomlara dağılımını yaparken iki orbitalin çakışmasının söz konusu olduğu yerleri eşit olarak dağıtılması temelini esas alır. Sonuç olarak Mulliken yükleri deneysel sonuçları nitel tahminler yapmak için kullanılır [20-23]. Mulliken yükleri farklı taban setleri kullanıldığında farklı sonuçlar vermesine rağmen hesaplama açısından diğerlerine göre daha kolay olduğu için yaygın olarak kullanılmaktadır. A molekülünün atomik yüklerini hesaplamak için Mulliken yoğunluk analizi DFT/B3LYP [7-9] metodunda LanL2DZ [10-12] taban seti ile hesaplanan sonuçlar Tablo 5 de listelendi. Bu sonuçlara göre; molekülün elektronegativitesi en yüksek olan O ve C atomları üzerinde negatif yükler toplanmıştır. Elektronegativitesi daha düşük olan H de pozitif yükler toplanmıştır.

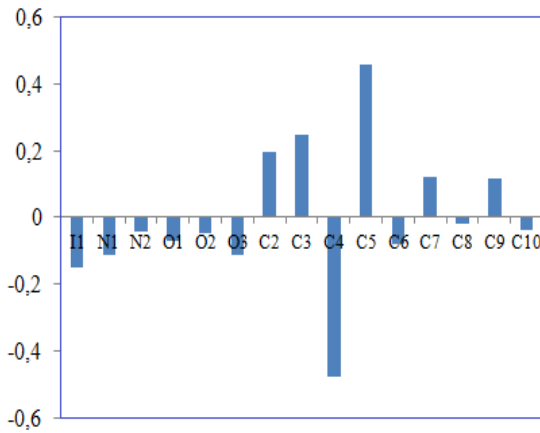
Tablo 5. Hesaplanan Mulliken yükleri (Calculated Mulliken charges)

Atom	B3LYP/LanL2DZ
I1	-0,151
N1	-0,11255
N2	-0,04091
O1	-0,06992
O2	-0,04676
O3	-0,1133
C2	0,19625
C3	0,24946
C4	-0,47789
C5	0,46052
C6	-0,07886
C7	0,12269
C8	-0,01851
C9	0,11641
C10	-0,03564

Tablo 5 de 1A molekülünde bulunan atomların Mulliken yük dağılımlarına bakıldığında görülen N₁ atomunun negatif yükü yaklaşık olarak B3LYP metodu için -0,11255 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, diğer azot atomlarının negatif yüklerinden daha küçüktür. Bu sonuç molekül içi hidrojen bağında verici olarak bulunduğunu gösterir. 1A molekülü içindeki elektronegatif I1, N1, N2, O1, O2 ve O3 atomlarının Mulliken yükleri negatif

değerlidir. Bahsedilen bu negatif yüklü atomların değerleri sırası ile -0,151, -0,11255, -0,04091, -0,06992, -0,04676 ve -0,1133 a.b. olarak hesaplanmıştır. Bu elektronegatif atomlara bağlı olan C2, C3, C5 ve C9 karbon atomlarının mulliken yükleri pozitif değerli olarak hesaplanmıştır. Bahsedilen karbon atomlarının Mulliken yükleri 1A molekülü için sırası ile; 0,19625, 0,24946, 0,24946 ve 0,11641a.b. olarak hesaplanmıştır. Özellikle 3 elektronegatif atom ile çevrili olan C5 atomu, diğer iki elektronegatif ile çevrili olan karbon atomlara (C3,C9) kıyasla daha büyüktür. Moleküller içinde mevcut olan diğer karbon atomları popülasyon analizinin bir sonucu olarak negatif ya da pozitif değerlere sahiptirler.

1A molekülünün Mulliken yük analizleri daha iyi anlaşılması için hesaplanan değerlerden grafik çizdirilip Şekil 4 de verildi.



Şekil 3. Hesaplanan Mulliken yük analizi (Calculated Mulliken charge analysis)

3.8. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyinin incelenmesi (Investigation of molecular electrostatic potential (MEP) surface)

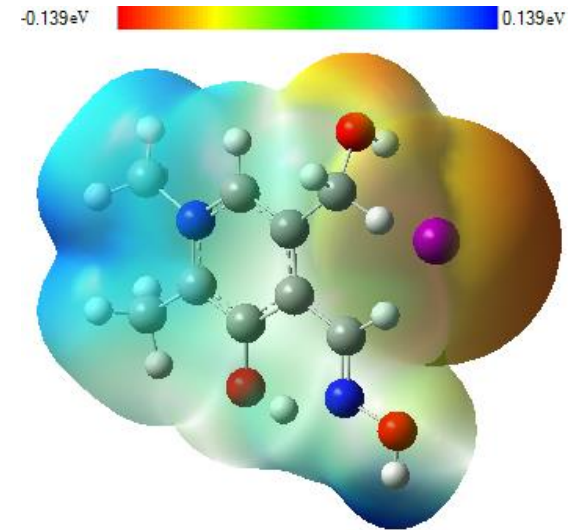
Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyinin üç boyutlu şekilleri moleküler elektrostatik potansiyel haritaları olarak da bilinir. MEP haritasında ortaya çıkan yüzey, moleküler büyüklük, şekil, yük dağılımı ve elektrostatik potansiyel değerini göstermektedir. Yük dağılımı bilgisi yüke bağlı özellikleri ve moleküllerin birbirleriyle etkileşimini belirlemek için kullanılır.

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası, hesaplanmış elektron yoğunluğu yüzeyinin renkli kodlanmış bir haritasıdır. Bir molekülün elektron yoğunluğu yüzeyi, bir moleküldeki elektron yoğunluğunun ulaşabileceği yaklaşık en fazla uzaklığı temsil eden yüzeydir (buna van der Waals yüzeyi denmektedir). Moleküler elektrostatik potansiyel, moleküldeki elektrofilik ve nükleofilik

tepkimelerin olabileceği bölgelerin belirlenmesinde ve molekül içi hidrojen bağı oluşumu hakkında önemli bilgiler vermektedir [24].

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritasında, kırmızı bölge: molekülün dıştaki elektronları kuvvetle iten elektronca zengin bir bölge ve en düşük potansiyel enerjiye sahiptir. Ayrıca elektronegatif potansiyellere sahip bölgeyi gösterir. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritasında, kırmızı bölge: Molekülün dıştaki elektronları çok kuvvetle çeken elektronca fakir bir bölge ve pozitif yüklü olup en yüksek potansiyel enerji değerine sahiptir.

Bu çalışmada 1A molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyleri DFT/B3LYP/LanL2DZ metodu ile hesaplanıp 3 boyutlu haritası Şekil 4 de verilmiştir. Şekil incelendiğinde, elektron yoğunluğunun en yüksek olduğu bölgelerin oksijen O1, O2 ve O3 atomlarının civarında olduğu görülmektedir. Pozitif bölgeler ise, hidrojen atomları üzerindedir. N-H bölgesi de elektron yoğunluğunun en düşük olduğu bölgeleri göstermektedir.



Şekil 4. 1A molekülünün MEP yüzeyi (MEP surface of 1A molecule)

4. YORUMLAR (COMMENTS)

Sonuç olarak, 3-hidroksi-4-hidroksiiminometil-5-hidroksimetil-1,2-dimetilpiridinyum iyodid (1A) [C₉H₁₃IN₂O₃] molekülünün molekül yapıları, spektroskopik özellikleri ve elektron özellikleri deneysel ve kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak araştırılmış ve bu moleküllerin yapısal ve spektroskopik karakterizasyonu hakkında detaylı bilgiler verilmiştir. Sunulan bu bilgilerin ışığında bu yapının kullanım alanlarının çeşitliliğinin artması amaçlanmıştır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] TWG., Solomons, CB., Fryhle, Organic Chemistry, New York: John Wiles& Sons, Inc., (2000).
- [2] M. Juki'c, A. H. Brundi'c, M. Cetina, A. Nagl and J. V. Fura'c, Structural Chemistry, Vol. 14, No. 6, December 2003.
- [3] K. Schöne, Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Albert-Ludwigs Universität, Freiburg im Breisgau, Germany, (1967).
- [4] M. Viscontini, C. Ebnöther, P. Karrer, Helv. Chim Acta (1951), 34, 1834.
- [5] GaussView, Version 5, Roy Dennington, Todd Keith and John Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.
- [6] Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [7] A.D. Becke, Phys. Rev. A. 38 (1988) 3098.
- [8] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B. 37 (1988) 785.
- [9] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648.
- [10] P.J. Hay, W.R. Wadt, J. Chem. Phys. 82 (1985) 270–283.
- [11] W.R. Wadt, P.J. Hay, J. Chem. Phys. 82 (1985) 284–298.
- [12] P.J. Hay, W.R. Wadt, J. Chem. Phys. 82 (1985) 299–310.
- [13] Y. Kaya (2014), “Bazı Yeni İminooksim-Palladyum(I) Ve Platin(I) Komplekslerinin Yapısal Ve Spektroskopik Özelliklerinin Deneysel Ve Kuramsal İncelenmesi”, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp.20.
- [14] R. G. Pearson, Proceeding of the National Academy of Sciences (1986); 83, 8440-8441.
- [15] K. Fukui, Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions, Science, 1982, pp. 747-754.
- [16] R. Pearson, J.Org.Chem., (1989); 54, 1423-1430.
- [17] S. Erkan Kariper, “Alkin Birimli Piridil Ligantları İçeren Bazı Dinükleer Metal Karbonillerin Kuantum Kimyasal Hesaplama Yöntemleriyle Yapısal, Spektroskopik Ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi”, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp. 103.
- [18] H. Pir Gumus, Ö. Tamer, D. Avcı, Y. Atalay, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 129 (2014) 219–226.
- [19] R. S. Mulliken, J Chem Phys (1955), pp. 1833-1841.
- [20] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, J Chem Phys (1985), pp. 735.
- [21] A. E. Reed, F. Weinhold, J Chem Phys (1985), pp. 1736.
- [22] A.E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, Chem Rev (1988), pp. 899.
- [23] J.P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. B, (1964), pp. 864-871.
- [24] B. Özcan (2014), “4-Metilamino Benzoik Asit Molekülü Ve Türevlerinin Lineer Ve Lineer Olmayan Optik Özellikleri, Yapısal Parametreleri Ve Elektronik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi”, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp. 35.