

4-(Metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril molekülünün teorik olarak incelenmesi

Hacer Pir Gümüş^{1*}, Ömer Tamer², Davut Avcı³, Yusuf Atalay⁴

14.03.2014 Geliş/Received, 25.03.2015 Kabul/Accepted

ÖZ

Bu çalışmada, 4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril [C₁₀H₁₂N₂O₂] molekülünün geometrik parametreleri, harmonik titreşim dalga sayıları ve ¹H and ¹³C nükleer magnetik rezonans (NMR) kimyasal kaymalarının kuantum kimyasal hesaplamaları temel seviyede HF ve DFT/B3LYP metodları kullanılarak hesaplandı. Optimize edilmiş moleküler yapıların sonuçları sunuldu ve deneysel değerler ile karşılaştırıldı. Gözlemlenen ve hesaplanan değerler arasında iyi bir uyum bulundu. Ek olarak, lineer olmayan optik (NLO) analizi, öncü moleküler bağ enerjisi, termodinamik parametreler, moleküler yüzeyler, Mulliken, APT ve NBO yükleri HF ve DFT kuantum kimyasal hesaplamaları kullanılarak incelendi.

Anahtar Kelimeler: 4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril, HF ve DFT hesaplamaları, NLO analizi, moleküler yüzey (MEP ve ESP) haritaları

Theoretical investigation of 4-(methoxymethyl)-1,6-dimethyl-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3-carbonitrile molecule

ABSTRACT

In present study, quantum chemistry calculations of geometric parameters, harmonic vibrational wavenumbers and the ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance (NMR) chemical shifts values of 4-(methoxymethyl)-1,6-dimethyl-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3-carbonitrile [C₁₀H₁₂N₂O₂] molecule in the ground state were calculated using HF/6-311++G(d,p) and DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) methods. The results of the optimized molecular structure were presented and compared with the experimental values. The observed and the calculated values were found to be in good agreement. In addition, nonlinear optical (NLO) analysis, the molecular frontier orbital energies, thermodynamic parameters, molecular surfaces, Mulliken, APT and NBO charges were investigated using HF and DFT quantum chemical calculations.

Keywords: 4-(methoxymethyl)-1,6-dimethyl-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3-carbonitrile, HF and DFT calculations, NLO analysis, molecular surface (MEP and ESP) maps

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1 Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Sakarya- hacerp@gmail.com

2 Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Sakarya- omertamer@sakarya.edu.tr

3 Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Sakarya- davci@sakarya.edu.tr

4 Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Sakarya- yatalay@sakarya.edu.tr

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Deneysel çalışmaları desteklemek veya deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla bilgisayar destekli kuantum kimyasal hesaplamalar, moleküler modelleme programları kullanılarak hesaplanmaktadır. Bu programların en önemli amacı moleküllerin moleküler yapısı, toplam enerji, dipol moment, optimize geometrisi ve titreşim dalga sayıları gibi özelliklerinin hesaplanacağı verimli programların oluşturulmasını sağlamaktır. Bu tür hesaplamaların temelini kuantum mekaniği oluşturur. Kuantum teorisinin geliştirilmesinden hemen sonra, kuantum mekaniksel kanunlar atom ve moleküllere uygulanmaya başlanmıştır. Prensip olarak, kuantum teorisi ile bir molekülün bütün kimyasal özellikleri hesaplanabilir. Aslında bir bileşiğin yapısı ve kimyası denel yöntemlerle belirlenebilir, ancak hesaplama yolu ile öngörünün yapılabilmesi çok yararlıdır ve pek çok uygulama alanı bulmuştur. Örneğin farmakolojide yeni ilaçların geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Fizikçiler ve kimyacılar bilgisayar kullanarak sentezden önce ilaçların yapıları hakkında ön bilgiye sahip olurlar, ilaçta istenen özellikleri belirlerler, sonra bu özelliklere uygun sentezleri gerçekleştirirler. Bu da para ve zaman kaybını önler [1]. Bu çalışmada piridin türevi seçilme nedeni birçok alanda önemli derecede kullanılabilen etkin bileşikler [2] olmasıdır.

2. HESAPLAMA YÖNTEMLERİ (COMPUTATIONAL DETAILS)

4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril (3a) bileşiğinin teorik olarak yapısını incelemek için üç boyuttaki yaklaşık geometrisi GaussView [4] programında çizilerek GAUSSIAN 09 paket programında [5] giriş verisi olarak kullanılarak gaz fazında ve taban durumunda hesaplandı. Hesaplamalar, kuantum mekaniksel metodlardan olan Ab initio metodları Hartree Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyoneli (DFT) [6,7] yöntemleri ile 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplandı.

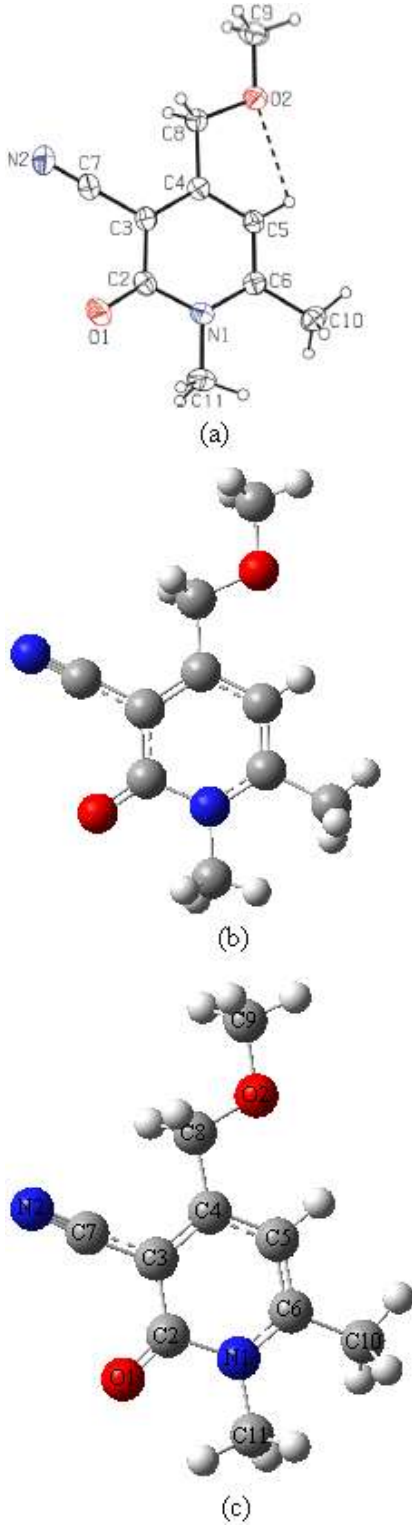
Hesaplamalar sonucunda, molekülün geometrik parametreleri (bağ uzunlukları ve bağ açıları), harmonik titreşim dalgasayıları, elektronik parametreleri (HOMO-LUMO enerjileri, moleküler sertlik (η) ve elektronegatiflik (χ)), lineer olmayan optik özellikleri (polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve hiperpolarizebilite), Mulliken, APT, NBO yük analizleri, termodinamik özellikleri (entalpi, gibbs serbest enerjileri, entropi gibi) ve moleküler yüzey (MEP ve ESP) haritaları belirlendi ve bu başlıklar altında sonuçlar değerlendirildi.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. Geometrik Optimizasyon (Geometric Optimization)

Piridin türevlerinden olan (3a) bileşiğinin sentezlenmesi Mario Cetina ve arkadaşları tarafından yapıldı [3]. Kristal yapı verileri Cambridge kristalografik veri tabanında (CSD) X-ışını tek kristal yapısı CCDC 757,134 referans kodu ile bulunmaktadır. Bu molekülün CSD' den alınan X-ışını tek kristal yapıları, gaz fazında ve taban durumunda üç boyutta yaklaşık geometrisi GaussView 5.0 moleküler görüntüleme programında [4] çizilerek, Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) metodu kullanılarak, kutuplanma etkisini gidermek için eklenen polarize fonksiyonları ve uyarılmış, iyonik moleküllerde elektron yoğunluğunun molekülün temel durumuna göre daha dağılmış olma durumunu modellemek için eklenen difüze fonksiyonları içeren 6-311++G(d,p) taban seti ile her elektron çiftinin tek bir yörüngede yer almaya zorlandığı sınırlandırılmış (restricted) kapalı kabuk hesaplamaları ile geometri optimizasyonu yapılarak moleküldeki atomların uzay yerleşimleri ve uzay yapısı belirlendi. Böylece, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^{\circ}$) ve dihedral açıları ($^{\circ}$) teorik olarak hesaplandı. Hesaplanan bu parametreler deneysel verilerle karşılaştırıldı.

Pridin türevi olan (3a) bileşiğinin moleküler ağırlığı 192.22 g mol⁻¹, birim hücresi ortorombik ($a=8,2775$ (4) Å, $b=10,6127$ (7) Å, $c=22,0187$ (13) Å) yapıda ve Pbcu uzay grubundandır. 4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril molekülünün deneysel yapısı Şekil 1a da CSD den alınan X-ışını kristal yapısı Şekil 1b de CSD den [3] alınan geometrik yapısı sınırlı RB3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde optimize geometrinin yapısı Şekil 1c de verildi.



Şekil 1. a) Deneysel [3] b) X-ışını tek kristal yapısı (CCDC 757,134) c) 3a molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile optimize edilmiş geometrik yapısı (a) Experimental b) X-ray crystal structure (CCDC 757,134) c) optimized molecular structure of 3a molecule with B3LYP/6-311++G(d,p) method)

Tablo 1. Deneysel ve optimize edilmiş geometrik parametreler (Experimental and optimized geometric parameters)

	Deneysel		Teorik
	X-Ray	HF	B3LYP
Bağ uzunluğu (Å)			
N ₁ -C ₆	1,367	1,366	1,369
N ₁ -C ₂	1,408	1,396	1,429
N ₁ -C ₁₁	1,142	1,465	1,469
N ₂ -C ₇	1,142	1,132	1,157
O ₁ -C ₂	1,230	1,198	1,221
O ₂ -C ₈	1,401	1,387	1,411
O ₂ -C ₆	1,418	1,397	1,418
C ₂ -C ₃	1,431	1,452	1,453
C ₃ -C ₄	1,382	1,360	1,384
C ₃ -C ₇	1,433	1,435	1,424
C ₄ -C ₅	1,395	1,418	1,408
C ₄ -C ₈	1,500	1,511	1,509
C ₅ -C ₆	1,373	1,354	1,374
C ₆ -C ₁₀	1,491	1,504	1,502
Bağ Açılı (°)			
C ₆ -N ₁ -C ₂	123,02	122,53	123,04
C ₆ -N ₁ -C ₁₁	121,62	120,74	120,90
C ₂ -N ₁ -C ₁₁	115,36	116,73	116,06
C ₈ -O ₂ -C ₉	111,42	113,96	112,74
O ₁ -C ₂ -N ₁	120,71	121,23	120,60
O ₁ -C ₂ -C ₃	124,39	123,66	124,93
N ₁ -C ₂ -C ₃	114,88	115,11	114,47
C ₄ -C ₃ -C ₇	120,96	120,81	120,65
C ₄ -C ₃ -C ₂	122,54	122,12	122,16
C ₇ -C ₃ -C ₂	116,50	117,07	117,20
C ₃ -C ₄ -C ₅	118,82	119,05	119,30
C ₃ -C ₄ -C ₈	119,69	120,35	120,06
C ₅ -C ₄ -C ₈	121,49	120,60	120,64
C ₆ -C ₅ -C ₄	120,55	119,83	120,50
N ₁ -C ₆ -C ₅	120,18	121,36	120,53
N ₁ -C ₆ -C ₁₀	118,96	118,16	118,44
C ₅ -C ₆ -C ₁₀	120,85	120,48	121,03
N ₂ -C ₇ -C ₃	179,51	176,56	176,74
O ₂ -C ₈ -C ₄	110,45	110,57	110,45
Düzlem Açılı (°)			
C ₆ -N ₁ -C ₂ -O ₁	-179,13	179,90	179,98
C ₁₁ -N ₁ -C ₂ -O ₁	1,56	-0,09	-0,00
C ₆ -N ₁ -C ₂ -C ₃	-0,39	0,03	-0,01
C ₁₁ -N ₁ -C ₂ -C ₃	-179,70	-179,95	179,99
O ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	-179,97	-179,90	-179,99
N ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	1,3	-0,04	0,01
O ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₇	-0,1	0,09	0,01
N ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₇	-178,77	179,96	-179,99
C ₇ -C ₃ -C ₄ -C ₅	179,01	-179,98	-179,99
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	-1,1	0,02	-0,00
C ₇ -C ₃ -C ₄ -C ₈	-0,2	0,01	-0,00
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₈	179,68	-179,99	179,99
C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆	-0,1	0,00	-0,00
C ₈ -C ₄ -C ₅ -C ₆	179,07	-179,98	-179,99
C ₂ -N ₁ -C ₆ -C ₅	-0,8	-0,00	0,00
C ₁₁ -N ₁ -C ₆ -C ₅	178,49	179,98	179,99
C ₂ -N ₁ -C ₆ -C ₁₀	178,39	179,99	179,99
C ₁₁ -N ₁ -C ₆ -C ₁₀	-2,34	-0,02	-0,01
C ₄ -C ₅ -C ₆ -N ₁	1,1	-0,01	0,00
C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₁₀	-178,10	179,99	-179,99
C ₉ -O ₂ -C ₈ -C ₄	178,49	179,99	179,99
C ₃ -C ₄ -C ₈ -O ₂	177,30	179,97	179,98
C ₅ -C ₄ -C ₈ -O ₂	-1,88	-0,04	-0,03

Optimize edilen (3a) bileşiminin geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve düzlem açıları) için hesaplanan sonuçlar deneysel kristal geometrileri ile birlikte Tablo 1'de listelendi.

(3a) bileşiğinin karakteristik olan bazı bağ uzunluklarını kıyasladığımızda şu sonuçlarla karşılaşıldı. Deneysel olarak N₁-C₁₁ için gözlenen bağ uzunluğu 1,142 Å iken bu değer HF metodunda 1,465 Å, B3LYP metodunda 1,469 Å olduğu tespit edildi. Deneysel olarak O₁-C₂ için gözlenen bağ uzunluğu 1,230 Å iken bu değer HF metodunda 1,198 Å, B3LYP metodunda 1,221 Å olduğu tespit edildi. Deneysel olarak C₂-C₃ için gözlenen bağ uzunluğu 1,431 Å iken bu değer HF metodunda 1,452 Å, B3LYP metodunda 1,453 Å olduğu tespit edildi. Deneysel olarak C₆-C₁₀ için gözlenen bağ uzunluğu 1,491 Å iken bu değer HF metodunda 1,504 Å, B3LYP metodunda 1,502 Å olduğu tespit edildi. Hesaplanan bağ uzunlukları değerleri, deneysel değerlerle karşılaştırıldığında deneysel değerlerin daha uzun oldukları görüldü. Bunun nedeni ise teorik değerler gaz halde izole moleküller için yapılır, deneysel değerler ise katı halde moleküllerden elde edilir. Teorik olarak HF ve B3LYP metodlarının geometrik parametreler üzerindeki etkisi; genel olarak birçok çalışmada da görülebileceği gibi HF metodu ile hesaplanan bağ uzunlukları genellikle deneysel verilerle daha uyumlu olduğu gözlemlenir. Çünkü bağ uzunlukları elektron korelasyonunun eksikliğinden dolayı daha kısa olarak hesaplanır. Fakat B3LYP metodunun elektron korelasyonunu tam olarak hesaba almasından dolayı molekülün geometrik parametreleri HF metodu sonuçlarına göre daha büyük değerler olarak bulunur.

3.2. İnfrared spektrum analizi (IR spectra analysis)

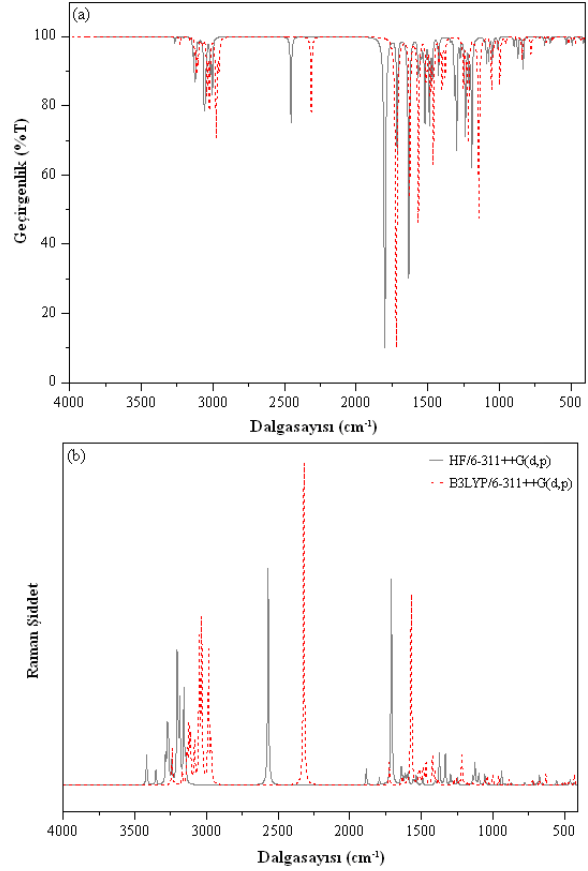
(3a) bileşiğinin titreşim spektrumu daha önce deneysel olarak 4000-400 cm⁻¹ orta IR bölgesinde incelendi [3] teorik olarak biz HF ve B3LYP metodları kullanılarak gaz fazında hesaplandık. Hesaplanan titreşim frekansları HF/6-311++G(d,p) metodu için 0,9555 [8] ve B3LYP/6-311++G(d,p) için 0,9970 [8] katsayıları ile çarpıldı.

Tablo 2. Deneysel ve teorik titreşim dalga sayısı ve işaretlemeleri (Experimental and theoretical vibration wavenumbers and assignments)

İşaretlemeler	Deneysel (cm ⁻¹)		Teorik
	IR	HF	B3LYP
v (N-CH ₃)	3662	3204	3159
aromatik (C-H)	3091	3061	3102
alifatik (C-H)	2996	3017	3023
alifatik (C-H)	2819	3003	2958
v (C≡N)	2222	2455	2313
v (C=O)	1656	1800	1720
v (C=C)	-	1633	1626

(3a) bileşiğinin N-H gerilme titreşim bandı deneysel olarak 3312 cm⁻¹ aralığında gözlemlenirken teorik olarak HF metodunda 3061, 3017 ve 3003 cm⁻¹, B3LYP

metodunda 3102, 3023 ve 2958 cm⁻¹ olarak gözlemlendi. Tablo 2'den kolayca görülebildiği gibi, B3LYP metoduyla hesaplanan değerler HF metoduna göre deneysel değerlere daha yakındır. HF ve B3LYP ile hesaplanan frekanslar karşılaştırıldığında neredeyse tüm frekansların birbirleriyle uyumlu olduğu görüldü. (3a) bileşiğinin hesaplanan IR ve Raman spektrumları Şekil 2'de gösterildi.



Şekil 2. Teorik a) IR ve b) Raman spektrumları (Theoretical a) IR b) Raman spectra)

3.3. ¹³C ve ¹H Kimyasal kaymalarının incelenmesi (Investigation of ¹³C and ¹H chemical shift)

NMR kimyasal kaymalar üzerine yapılan deneysel ölçümler ve teorik hesaplamalar moleküler yapı ilişkileri için önemli rol oynar. Aynı zamanda teorik olarak moleküler yapı ve elektronik özellikler arasındaki ilişkiyi anlamak için oldukça kullanışlıdır. Bütün organik bileşiklerin analizinde ¹H NMR ve ¹³C NMR spektroskopileri çok kullanılır.

Bu çalışmada, (3a) bileşiğinin ¹³C ve ¹H NMR kimyasal kayma hesaplamaları için kararlı moleküler geometrik yapılar elde edilmiştir. Bu yapılar, NMR kimyasal kayma hesaplamaları, üç farklı NMR yaklaşımı (GIAO, IGAIM ve CSGT) ile HF ve B3LYP metodlarında 6-

311++G(d,p) temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma sonuçları teorik ve deneysel [3] verileriyle Tablo 3'te karşılaştırıldı. (3a) bileşiğinin ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri ~2,34-6,02 ppm ve ~22,68-183,19 ppm aralığında hesaplandı. Deneysel değerler ise ~12,29-4,77 ppm ve ~160,93-21,56 ppm aralığında gözlemlendi [3]. Deneysel ve teorik sonuçlar oldukça uyumludur ve bu sonuçlar ve diğer tüm sonuçlar Tablo 3'te listelenmektedir.

Tablo 3. Deneysel ve teorik ¹³C ve ¹H NMR kimyasal kaymaları (ppm) (Experimental and theoretical ¹³C and ¹H NMR chemical shift)

	Deneysel		Teorik					
	el		GIAO Metod		CSGT Metod		IGAIM Metod	
	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
¹H								
H _{C5}	6,42	6,39	7,15	6,38	6,38	6,38	6,38	6,38
H _{C8}	4,43	5,17	6,02	5,30	5,34	5,30	5,34	5,34
H _{C8}	4,43	4,17	5,05	4,72	4,90	4,72	4,90	4,90
H _{C11}	3,37	4,17	5,04	4,72	4,90	4,72	4,90	4,90
H _{C11}	3,37	3,76	4,47	4,42	4,41	4,42	4,41	4,41
H _{C11}	3,37	3,24	4,03	4,07	4,16	4,07	4,16	4,16
H _{C9}	3,36	3,24	4,03	4,07	4,16	4,07	4,16	4,16
H _{C9}	3,36	2,73	3,21	3,33	3,08	3,33	3,08	3,08
H _{C9}	3,36	2,73	3,21	3,33	3,08	3,33	3,08	3,08
H _{C10}	2,47	2,40	2,91	3,09	2,85	3,09	2,85	2,85
H _{C10}	2,47	2,40	2,91	3,09	2,85	3,09	2,85	2,85
H _{C10}	2,47	2,34	2,84	2,94	2,65	2,94	2,65	2,65
¹³C								
C ₂	160,93	182,27	182,82	182,09	183,19	182,09	165,67	165,67
C ₅	105,44	103,07	123,61	102,20	121,92	102,18	104,38	104,38
C ₄	155,16	168,98	175,77	168,26	174,60	168,26	157,08	157,08
C ₃	115,60	119,95	135,10	119,57	133,89	119,56	116,36	116,36
C ₆	157,99	170,67	180,86	169,44	179,07	169,45	161,55	161,55
C ₇	96,25	101,48	117,58	100,38	116,64	100,38	99,12	99,12
C ₈	70,80	67,85	91,43	68,26	91,28	68,25	73,75	73,75
C ₉	58,89	56,87	76,80	58,29	77,39	58,27	59,85	59,85
C ₁₀	21,56	32,37	46,63	33,65	47,01	33,63	29,47	29,47
C ₁₁	31,83	25,96	39,68	26,94	40,22	26,92	22,68	22,68

3.4. Elektronik özelliklerinin incelenmesi (Investigation of electronic properties)

En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}) ve en düşük boş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}) kimyasal reaksiyonlara katılan temel orbitallerdir [9]. HOMO enerjisi molekülün elektron verme (π_{donor}), LUMO enerjisi molekülün elektron alma (π_{acceptor}) yeteneği olarak tanımlanır. 6-311++G(d,p) seti kullanılarak HF ve B3LYP metodları ile elektronik yapı parametreleri hesaplandı ve Tablo 4'te karşılaştırıldı.

Tablo 4. Hesaplanan elektronik yapı parametreleri (Calculated electronic structure parameters)

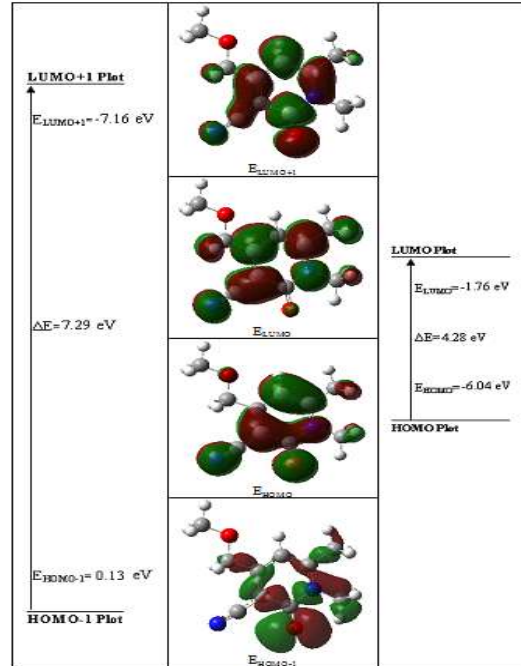
	HF	B3LYP
E _{HOMO} (eV)	-8,70118	-6,41051
E _{LUMO} (eV)	0,733625	-2,12686
ΔE = E _{LUMO} -E _{HOMO} (eV)	9,434805	4,28365
I (eV)	8,70118	6,41051
A (eV)	-0,733625	2,12686
χ (eV)	3,983778	4,268685
η (eV)	4,717403	2,141825
S (eV ⁻¹)	0,057463	0,077997
E _{TOTAL} (a.u)	-644.44303	-648.40435

(3a) bileşiği için B3LYP/6-311G(d,p) temel seti kullanılarak moleküler orbital katsayıları;

$$\varphi_{HOMO} \approx -0,21*2Pz^{N1} - 0,20*3Pz^{N1} + 0,20*2Pz^{N2} + 0,14*3Pz^{N2} + 0,32*2Pz^{O1} + 0,25*3Pz^{O1} - 0,06*2Pz^{O2} - 0,05*3Pz^{O2} - 0,07*2Pz^{C2} - 0,02*3Pz^{C2} - 0,30*2Pz^{C3} - 0,25*3Pz^{C3} - 0,06*2Pz^{C4} - 0,05*3Pz^{C4} + 0,27*2Pz^{C5} + 0,22*3Pz^{C5} + 0,19*2Pz^{C6} + 0,13*3Pz^{C6} + 0,04*2Pz^{C7} + 0,05*3Pz^{C7} + 0,03*2Pz^{C8} + 0,02*3Pz^{C8} - 0,04*2Pz^{C10} + 0,01*3Pz^{C10} + 0,04*3Pz^{C11}$$

$$\varphi_{LUMO} \approx 0,25*2Pz^{N1} + 0,26*3Pz^{N1} + 0,20*2Pz^{N2} + 0,19*3Pz^{N2} + 0,05*2Pz^{O1} + 0,04*3Pz^{O1} - 0,02*2Pz^{O2} - 0,02*3Pz^{O2} - 0,04*2Pz^{C2} - 0,02*3Pz^{C2} - 0,25*2Pz^{C3} - 0,30*3Pz^{C3} + 0,35*2Pz^{C4} + 0,37*3Pz^{C4} + 0,04*2Pz^{C5} + 0,05*3Pz^{C5} - 0,35*2Pz^{C6} - 0,36*3Pz^{C6} - 0,10*2Pz^{C7} - 0,09*3Pz^{C7} - 0,01*2Pz^{C8} + 0,05*3Pz^{C8} + 0,02*2Pz^{C9} + 0,02*2Pz^{C10} + 0,05*3Pz^{C11}$$

(3a) bileşiğinin HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 gösterimleri B3LYP/6-311G(d,p) metodu kullanılarak hesaplandı ve Şekil 3'te gösterildi.



Şekil 3. B3LYP/6-311G(d,p) metoduyla hesaplanan moleküler öncü orbital gösterimleri (Molecular frontier orbital pictures with B3LYP/6-311++G(d,p) method)

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

(3a) bileşiği için HF ve B3LYP metodları kullanarak dipol moment (μ), kutuplanabilirlik (<α>), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα) ve temel durumda yüksek mertebeli kutuplanabilirlik (<β>) değerleri hesaplandı ve

Tablo 5'te listelendi. (α : 1 a.u.= $0,1482 \times 10^{-24}$ esu. and β : 1 a.u.= $8,6393 \times 10^{-33}$ esu.).

Tablo 5. Hesaplanan μ , $\langle\alpha\rangle$, $\Delta\alpha$ ve $\langle\beta\rangle$ değerleri (Calculated μ , $\langle\alpha\rangle$, $\Delta\alpha$ ve $\langle\beta\rangle$ values)

	HF	B3LYP
μ_x	-0,0832 Debye	0,1552 Debye
μ_y	-8,4387 Debye	-8,0507 Debye
μ_z	-0,0016 Debye	-0,0003 Debye
μ	8,4391 Debye	8,0522 Debye
α_{xx}	150,177993 a.u,	171,809317 a.u,
α_{yy}	153,2890288 a.u,	173,7374357 a.u,
α_{zz}	79,653041 a.u,	84,750209 a.u,
$\langle\alpha\rangle$	$18,926 \times 10^{-24}$ esu	$21,257 \times 10^{-24}$ esu
$\Delta\alpha$	$10,690 \times 10^{-24}$ esu	$13,047 \times 10^{-24}$ esu
β_{xxx}	24,3502558 a.u,	-24,1226406 a.u,
β_{yyy}	-253,1215868 a,u	-215,8915672 a,u,
β_{zzz}	-21,3243834 a,u,	-33,8994901 a,u,
β_{yyy}	15,4046799 a,u,	16,4950687 a,u,
β_{xyy}	4,4246388 a,u,	40,880516 a,u,
β_{yzz}	-25,2460052 a,u,	-14,6879452 a,u,
β_{zzz}	0,1141309 a,u,	0,1262782 a,u,
β_{xxz}	0,022369 a,u,	0,0627281 a,u,
β_{yyz}	-0,1299232 a,u,	-0,008734 a,u,
$\langle\beta\rangle$	$2161,16 \times 10^{-33}$ esu	$2394,99 \times 10^{-33}$ esu

3.6. Termodinamik özelliklerinin incelenmesi (Investigation of thermodynamics properties)

(3a) bileşiğinin termodinamik parametreleri HF/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metotları kullanarak hesaplandı ve Tablo 6'da listelendi.

3.7. Mulliken, APT, NBO yüklerinin incelenmesi (Investigation of Mulliken, APT, NBO charges)

Mulliken [10] yük dağılımı, popülasyon analizi yöntemlerinden en eski olan ve hala en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Yaygın olarak kullanılmasında birçok programda bulunması etkin bir faktördür. Bu metod atomik orbitallerin lineer kombinasyonu moleküler orbitallerin elde edilmesi yöntemine dayanır ve esas dalg fonksiyonlarının atomlara dağılımını yaparken iki orbitalin çakışmasının söz konusu olduğu yerleri eşit olarak dağıtılması üzerine dayanır. Fakat bu dağılım her bir elementin elektronegativitesini tam olarak yansıtmaz [11-13]. Bazı aşırı durumlarda bir orbitalde negatif elektron nüfusu verebilir veya bir orbitalde ikiden

fazla elektron hesaplayabilir. Bunlar güçlü bir şekilde kullanılan baz sete bağlıdır. Sonuç olarak Mulliken yükleri deneysel sonuçları nicel olarak tahmin etmekten ziyade nitel bir takım tahminler yapmak için de kullanılır [14]. (3a) bileşiğinin atomik yüklerini hesaplamak için Mulliken yoğunluk analizi, atomik polar tensör (APT) ve natural bağ orbital (NBO) popülasyon analizi HF ve B3LYP metodları ile hesaplanarak Tablo 7'de listelendi. Bu sonuçlara göre; negatif yükler çalışılan molekülün elektronegativitesi en yüksek olan O ve C atomları üzerinde toplanmıştır. Elektronegativitesi daha düşük olan H de pozitif yükler toplanmıştır.

Tablo 6. Hesaplanan termodinamik parametreler (Calculated thermodynamics parameters)

	HF	B3LYP
Termal enerji: E (Kcal/mol)		
Dönme	0,889	0,889
Ötelenme	0,889	0,889
Titreşim	146,027	137,478
Toplam	147,804	139,255
Isı sığası: C_v (cal/molK)		
Dönme	2,981	2,981
Ötelenme	2,981	2,981
Titreşim	40,687	45,719
Toplam	46,648	51,681
Entropi: S (cal/molK)		
Dönme	31,900	31,940
Ötelenme	41,664	41,664
Titreşim	40,139	46,336
Toplam	113,703	119,940
Dönme sabitleri (GHz)		
A	0,93550	0,92194
B	0,53624	0,52961
C	0,34376	0,33924
Dönme sıcaklıkları (Kelvin)		
A	0,04490	0,04425
B	0,02574	0,02542
C	0,01650	0,01628
Termal özellikler (Hartree/parçacık)		
Sıfır nokta düzeltmesi	0,222600	0,207530
Enerji için termal düzeltme	0,235541	0,221917
Entalpi için termal düzeltme	0,236485	0,222862
Gibbs serbest enerjisi için termal düzeltme	0,182461	0,165874
Elektronik ve sıfır nokta enerjiler toplamı	644,220433	648,196821
Elektronik ve termal enerjiler toplamı	644,207493	648,182434
Elektronik ve termal entalpiler toplamı	644,206548	648,181489
Elektronik ve termal serbest enerjiler toplamı	644,260572	648,238477
Sıfır nokta titreşim enerjisi (kcal/mol)	139,68390	130,22684

Hidrojen atomlarının elektronegatiflik değerleri C den daha azdır. Dolayısıyla negatif yüklerin C-H bağlarında negatif yükün C üzerinde toplanmasını bekleriz ki elde edilen değerler de bunu doğrulamaktadır. Tablo 7 de (3a) bileşiğinde bulunan atomların listelenen Mulliken yük dağılımlarından görüldüğü gibi N₂ atomunun negatif yükü yaklaşık olarak HF metodu için -0.22604 ve B3LYP metodu için -0.16744 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, diğer azot atomlarının negatif yüklerinden daha

küçüktür ve molekül içi hidrojen bağında verici olarak bulunur.

Tablo 7. Hesaplanan Mulliken, APT ve NBO yükleri (Calculated Mulliken, APT and NBO charges)

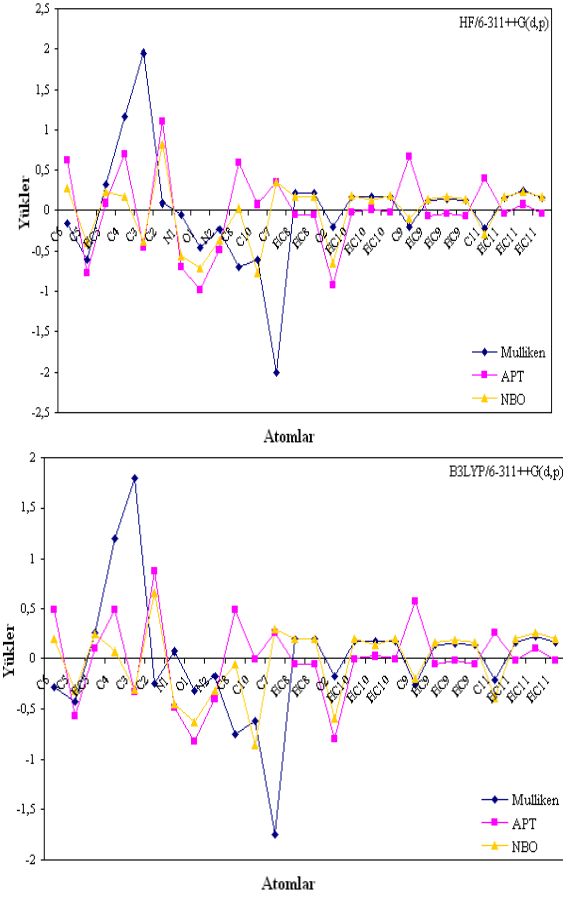
	Mulliken		APT		NBO	
	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
C ₆	-0,15454	-0,28402	0,62413	0,48712	0,2793	0,18794
C ₅	-0,59978	-0,41918	-0,76896	-0,56556	-0,38932	-0,31826
H _{C5}	0,31711	0,25963	0,09212	0,09234	0,22793	0,23667
C ₄	1,16025	1,20187	0,69195	0,48789	0,17287	0,07809
C ₃	1,95817	1,79003	-0,45666	-0,32591	-0,37545	-0,30407
C ₂	0,08369	-0,24561	1,10521	0,87336	0,81741	0,65846
N ₁	-0,04791	0,06941	-0,6987	-0,49018	-0,56257	-0,44895
O ₁	-0,44782	-0,31994	-0,98248	-0,81839	-0,71718	-0,62589
N ₂	-0,22604	-0,16744	-0,49185	-0,40112	-0,36908	-0,31938
C ₈	-0,7018	-0,75157	0,59281	0,4853	0,03303	-0,04316
C ₁₀	-0,6009	-0,61539	0,06961	0,00446	-0,77098	-0,85892
C ₇	-1,9976	-1,74278	0,34199	0,25952	0,34175	0,29375
H _{C8}	0,20816	0,19442	-0,0492	-0,04481	0,16747	0,19271
H _{C8}	0,20806	0,19439	-0,04918	-0,04477	0,16748	0,19271
O ₂	-0,19807	-0,16851	-0,9293	-0,79999	-0,64918	-0,59419
H _{C10}	0,17175	0,16464	-0,0118	-0,06634	0,17753	0,19647
H _{C10}	0,16792	0,16912	0,01247	0,02381	0,11817	0,13705
H _{C10}	0,17135	0,16441	-0,01175	-0,06174	0,17569	0,1954
C ₉	-0,1966	-0,24956	0,66819	0,56711	-0,08705	-0,19576
H _{C9}	0,12512	0,13842	-0,06214	-0,05372	0,13557	0,16197
H _{C9}	0,13682	0,14568	-0,0278	-0,01121	0,1602	0,1871
H _{C9}	0,1251	0,13842	-0,06214	-0,05372	0,13557	0,16198
C ₁₁	-0,21393	-0,20987	0,38844	0,25967	-0,29187	-0,39109
H _{C11}	0,15488	0,15983	-0,02971	-0,0118	0,16526	0,19416
H _{C11}	0,24236	0,22409	0,07435	0,09352	0,23026	0,25088
H _{C11}	0,15423	0,1595	-0,0296	-0,01172	0,16535	0,19437

(3a) bileşiğinin Mulliken, atomik polar tensör (APT) ve natural bağ orbital (NBO) yük analizleri daha iyi anlaşılabilir diye grafik çizdirilip Şekil 4’te verildi.

3.8. Moleküler yüzeylerinin incelenmesi (Investigation of molecular surfaces)

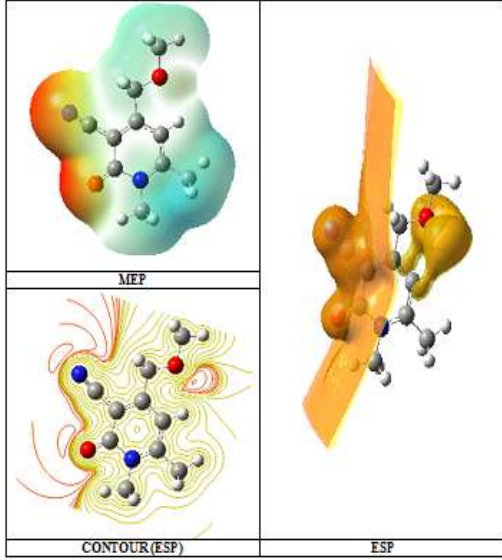
Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), moleküler davranışlarının reaktifliği, yapı aktifliği ve hidrojen bağlarını açıklamak için yararlı bir yöntemdir.

Bu çalışmada moleküler elektrostatik potansiyel hesaplandı ve dağılımları tartışıldı. (3a) bileşiğinin B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile optimize olan yapılarının 3 boyutlu moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritaları Şekil 5’te gösterildi.



Şekil 4. Hesaplanan yük analizi (Calculated charge analysis)

Atomik yükleri hesaplamak için, tahmini atomik yükler tanımlanır. En küçük kareler yönteminden türetilen atomik yükler elektrostatik potansiyele uygun olduğunda ise, incelenen molekül çevresinde çok sayıda noktalar tanımlayarak elektrostatik potansiyeli (ESP) hesaplanır. Elektrostatik potansiyelin hesaplandığı uzaysal noktaların yerleşimini genelleştirmeye dayandığından dolayı bu yükler bazı farklılıklar gösterebilirler. ESP kısmi yükler ve elektronegatiflik ile ilişkilidir. Şekil 5 de ESP potansiyel yüzeyine ek olarak, sabit elektron yoğunluğu yüzeyine eşlenen elektrostatik potansiyel haritası (MEP) ve toplam yoğunluk ile kontur şekilleri gösterilmiştir.



Şekil 5. B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler yüzey haritası (Calculated molecular surface map with B3LYP/6-311G(d,p) method)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

(3a) bileşiğinin geometrik, spektroskopik ve elektronik özellikleri teorik olarak HF/6-311++G(d,p) ve DFT/6-311++G(d,p) yöntemleri ile incelendi. Elde edilen minimum enerjili yapılar literatürde bulunan X-ışını yöntemi ile incelenen deneysel değerlerle karşılaştırıldı ve moleküllerin geometrik parametreleri deneysel değerlerle uyumlu olduğu bulundu.

İlk olarak molekülün minimum enerjili yani kararlı yapısının bulunabilmesi amacıyla, geometri optimizasyonu yapıldı. Bu optimizasyon sonucunda, molekülün bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları belirlendi. İncelenen molekülün yapısı daha önceden X-ışını kırınım yöntemi ile belirlenmiş olduğundan, buradan elde edilen deneysel değerler, hesapladığımız geometrik parametrelerle karşılaştırıldı. Molekülün optimize yapısı kullanılarak anharmonik titreşim frekansları hesaplandı. Hesaplanan titreşim frekanslarının hangi titreşim türüne ait olduğunu belirleyebilmek için yani titreşimsel işaretlemelerin yapılması amacıyla benzer moleküller ve GaussView grafik ara yüzünde bulunan titreşim animasyonlarından yararlandı. Optimize edilen konfigürasyonların titreşim frekansları deneysel değerler ile uyumlu hale getirilebilmek için ölçekleme faktörleriyle çarpılıp düzeltildi ve IR ve Raman spektrumları çizildi. Yapılan geometri optimizasyonuna ^1H NMR ve ^{13}C NMR kaymaları üç farklı NMR yaklaşımı (GIAO, IGAIM ve CSGT) kullanılarak hesaplandı ve deneysel değerler ile karşılaştırılarak iyi bir uyum içinde olduğu saptanmıştır. Daha sonra, molekül için öncü moleküler orbital

enerjileri ve toplam enerjileri hesaplandı. HOMO-LUMO enerji farklarına ve bu enerjilerden moleküler parametreler (η ; moleküler sertlik ve χ ; elektronegatiflik) belirlendi. Mulliken, APT ve NBO atomik yük değerlerinde ve NBO hibritleşme yüzdesi değişimleri incelendiğinde çok küçük değişimler olduğu görülmüştür. Öngörülen moleküllerin yapılarının optimize olmuş halinde izole moleküllere göre oluşan yük farklılıkları çalışmamızda moleküllerarası etkileşimlerin delillerinden biri olarak ele alınmıştır. İncelenen molekülün daha iyi aydınlatılması için lineer olmayan optik özellikler (kutuplanabilirlik, anizotropik kutuplanabilirlik ve yüksek kutuplanabilirlik), entalpi, gibbs serbest enerjileri, entropi gibi termodinamik özellikler ve moleküler elektrostatik potansiyel enerji yüzey haritası (MEPS) belirlendi.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] H. Thorn, Jr. Dunning, "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations I. The atoms boron through neon and hydrogen", 1988.
- [2] H. Pir Gümüş, Ö. Tamer, D. Avcı, Y. Atalay, "Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy", 183-190, 2014.
- [3] M. Cetina, M. Tranfic, I. Sviben, M. Jukic; Synthesis, "X-ray and spectroscopic analysis of some pyridine derivatives", *Journal of Molecular Structure*, , 25-32, 2010.
- [4] GaussView, Version 5, Roy Dennington, Todd Keith and John Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.
- [5] 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.

- [6] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Physical Review A, 1988, pp. 3098-3100.
- [7] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Phys. Rev. B, 785-789, 1998.
- [8] J.P. Merrick, D. Moran, L. Radom, J Phys Chem A, 11683, 2007.
- [9] K. Fukui, Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions, Science, 1982, pp. 747-754.
- [10] R. S. Mulliken, J Chem Phys 1955, 1833-1841.
- [11] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, J Chem Phys, 735, 1985.
- [12] A. E. Reed, F. Weinhold, J Chem Phys, pp. 1736, 1985.
- [13] A.E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, Chem Rev, 899, 1988.
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. B, 864-871, 1964.