

Etanol, 1_propanol ve 2_propanol yapılarının su molekülü ile oluşturdukları dimer kümelerinin teorik incelenmesi

Theoretical investigation of the dimer clusters formed by ethanol, 1_propanol and 2_propanol structures with water molecule

Zafer MAŞLAKCI*^{1,a}

¹ Bandırma Onyediy Eylül Üniversitesi, Susurluk Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, 10600, Susurluk, Balıkesir

• Geliş tarihi / Received: 09.01.2022

• Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 20.03.2022

• Kabul tarihi / Accepted: 22.03.2022

Öz

Küçük alkoller olarak bilinen etanol, 1_propanol ve 2_propanol yapıları su molekülleri ile hidrojen bağı oluşturabilmektedirler. Etanol, 1_propanol ve 2_propanol yapılarının hidroksil grupları hem proton alıcı hem de proton verici olarak davranış göstermektedirler. Bu çalışmanın amacı, farklı dimer kümelerinde alkol yapılarının su molekülleri ile etkileşimi sonucu gelişen topolojik ve yapısal özellikleri incelemektir. QUICKSTEP (CP2K) paket programı ile BLYP seviyesinde ve QZV3P temel setinde optimizasyonları yapılmıştır. NCI teorisi ile birlikte iso-yüzeyleri belirlenmiş ve elektron yoğunlukları değişimleri incelenmiştir. Bu çalışma, belirli alkol-su dimer komplekslerinde, Ab initio hesaplamalarında daha zayıf hidrojen bağlarının uygun şekilde dikkate alınması gerektiğini göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Etanol, Hidrojen bağı, Topolojik, 1_propanol, 2_propanol

Abstract

Ethanol, 1_propanol and 2_propanol structures, known as small alcohols, can form hydrogen bonds with water molecules. The hydroxyl groups of the ethanol, 1_propanol and 2_propanol structures act as both proton acceptors and proton donors. The aim of this study is to examine the topological and structural properties that develop as a result of the interaction of alcohol structures with water molecules in different dimer clusters. Optimizations were made with the QUICKSTEP (CP2K) package program at the BLYP level and the QZV3P basis set. The iso-surfaces and electron densities changes are studied together with NCI theory. This study shows that in certain alcohol-water dimer complexes, weaker hydrogen bonds should be properly taken into account in Ab initio calculations.

Keywords: Ethanol, Hydrogen bonding, Topological, 1_propanol, 2_propanol

*a Zafer MAŞLAKCI; zmaslakci@bandirma.edu.tr, Tel: (0536) 835 93 54, orcid.org/0000-0002-3661-8510

1. Giriş

1. Introduction

İki veya daha fazla molekülün bir araya gelmesiyle birlikte moleküler kümeler oluşmaktadır. Bu moleküler kümeler genellikle hidrojen bağı ya da zayıf Van der Waals etkileşimleri ile bağlanabilmektedir (Balci, 2007). Kimyasal, fiziksel ve biyolojik işlemlerde hidrojen bağları oldukça etkin bir öneme sahiptir. Hidrojen bağlarının ilk tanımlarından bu yana, ikinci bir "zayıf" hidrojen bağları sınıfı ortaya çıkmıştır. Yapısal olarak, tüm hidrojen bağları genellikle H'nin kısmi pozitif yük ve A'nın kısmi negatif yük taşıdığı X-HA etkileşimleri olarak tanımlanır. Zayıf hidrojen bağları, bu tanımlı diğerleri arasında C-H...O, O-Hp ve C-Hp etkileşimlerini içerecek şekilde genişletir. Van der Waals etkileşimlerine enerji bakımından benzer olmalarına rağmen, zayıf hidrojen bağları belirgin bir yön tercihinin korumaktadır. Yoğun faz kimyasında, bu zayıf etkileşimlerin ilaç-reseptör tanıma, moleküler kristalizasyon ve makromoleküler yapıda etkili olduğu gösterilmiştir (Arunan vd., 2011). Birçok deneysel ve teorik çalışmalar doğrudan hidrojen bağı anlamaya yönelik olmakla birlikte, araştırmacılara aktif bir çalışma alanı da sunmaktadır (Sum & Sandler, 2000). Scheiner, (1997) hidrojen bağlarının yapısal olarak uygunluğu ve reaksiyon katalizi ile ilgili birçok teorik ve deneysel araştırmalar yapıldığını ve bunların genellikle F, N ve O içeren hidrojen bağları ile sınırlandırıldığını bildirmiştir. Desiraju and Steiner, (1999) zayıf hidrojen bağlarının ise biyolojik makromoleküller için oldukça önemli olduğunu açıklamışlardır.

Alkol-su karışımları fizik, kimya ve biyolojide büyük ilgi gören özellikler sergileyen çok önemli sistemlerdir. Bunlar, çeşitli termodinamik ve fizikokimyasal özellikleri içerir (Franks & Ives, 1966; Franks & Desnoyers, 1985; Curtiss & Blander, 1988). Örneğin, alkol ve su karışımı, beklenenden daha küçük bir entropi değeri sergiler (Franks & Desnoyers, 1985; Dixit vd., 2002; Guo vd., 2003). Bu ilgi çekici yönlerin bir çoğu, hem suyun hem de alkolün hidrojen bağları yapma konusundaki büyük yeteneğinin sonucudur. Alkol-su sistemleri, alkolün bir proton alıcısı, RHO-H₂O veya bir proton vericisi, ROH-OH₂ olduğu iki olası heterodimere (veya izomerlere) karşılık gelen iki hidrojen bağına sahiptirler. Bu iki izomerin varlığını anlamak çok kolayken, iki olası konformasyonunun göreceli gücünü tespit etmek oldukça zordur. Bu nedenle, heterodimerlerin bağıl bağlanma enerjilerinin teorik olarak belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalara oldukça büyük ilgi

vardır. Birkaç teorik model kullanarak bazı alkol-su komplekslerinin yapısı ve bağlanma enerjisinin incelenmesine yönelik çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Bakkas vd., 1993; Masella & Flament, 1998).

Alkollü su eklentileri, iki alt birimi birbirine bağlayan nispeten güçlü bir O-H...O hidrojen bağı ile karakterize edilir. Bu alkol-su yapıları, alkil protonları ve su oksijeni arasındaki daha zayıf tamamlayıcı hidrojen bağları ile daha da stabilize edilebilir. (Trans)etanol-su dimerinin potansiyel enerji yüzeyi, bilgisayar simülasyonlarına uygun bir potansiyel fonksiyonu elde etmek için minimal bir temel seti kullanan ab initio kuantum mekaniksel hesaplamaları ile araştırılmıştır (Alagona & Tani, 1981). Hidrojen bağlanma enerjileri, 1:1 etanol ve su komplekslerinin farklı izomerleri için suyun proton verici olduğu durumdaki davranışı ab initio yöntemleri kullanılarak incelenmiştir (Fileti vd., 2004). Ayrıca hem deneysel hem de teorik olarak etanol-su ve propanol-su sistemleri ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır (Peeters & Huyskens, 1993). O-H bağı uzunlukları, bağlanma enerjileri ve hidrojen bağı özellikleri farklı yöntemler kullanılarak etanol-su dimeri için çalışılmıştır (Masella & Flament, 1998). Alifatik alkol serilerinden olan etanol-su, 1-propanol-su ve 2-propanol-su sistemleri için klasik Drude osilatörüne dayalı polarize edilebilir bir ampirik kuvvet alanı geliştirilmiştir. Böylelikle yoğun faz özelliklerine vurgu yapılarak sistemler optimize edilmiş ve çeşitli deneysel verilere karşı doğrulama yapılmıştır (Anisimov vd., 2007). İzole edilmiş etanol-su dimerinin temel durumunun ilk rotasyonel spektrumunu, Fourier dönüşümü mikrodalga spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Ab initio hesaplamaları yardımıyla etanolün gauche konformasyonunda olduğu bulunurken, monomer mesafeleri ve yönelimleri, ölçülen konformer stabilize eden güçlü (O-H...O) ve zayıf (C-H...O) hidrojen bağı durumları arasındaki ilişkiler incelenmiştir (Finneran vd., 2015). Etanol molekülünün trans ve gauche olmak üzere iki şekilde var olduğu bilinmektedir. Etanol-su dimeri, hem güçlü bir O-H...O hidrojen bağı hem de zayıf bir C-H...O hidrojen bağı sergilediğinden dolayı hidrojen bağı için mükemmel bir model sistemdir.

Juurinen vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada su-etanol ve etanol-su durumunda, etanolün hem trans hem de gauche konfigürasyonları incelenmiştir. Ayrıca, yoğunlaştırılmış fazda, geniş uygulamaları ve anormal davranışları nedeniyle etanol-su karışımları kapsamlı bir şekilde değerlendirilmiştir. Bu çalışma sayesinde

mikroskobik ölçekte eksik karıştırılmadan kaynaklandığına inanılan, negatif bir karıştırma entropisi gibi birçok termodinamik anormallik sergileyen çalışmaları ve etanol-su kümelerinin, özellikle dimerin hidrojen bağının yapısını ve dinamiklerini aydınlatmak için faydalı olabilir. Ayrıca su-propanol gibi daha büyük alifatik alkollere sahip su eklentilerinin rotasyonel spektrumları üzerine ek çalışmalar, bu tür kümelerdeki hidrofobik ve hidrofilik etkileşimler arasındaki etkileşimi anlamaya yardımcı olacaktır. İzo-propanol ve su arasındaki moleküler kompleks, Fourier transform mikrodalga spektroskopisi ile araştırılmış ve alkil protonları arasındaki ikincil zayıf hidrojen bağı etkileşimlerinin de dengeleyici bir rol oynadığı görülmüştür (Evangelisti vd., 2017).

Bu çalışmada, literatürden farklı olarak katı fazda su, etanolden, 1_propanolden ve 2_propanolden elde edilen 1:1 kompleks kümelerinin değişimi incelenmiştir. Birden fazla molekülün bir araya gelmesi ile oluşan moleküler kümelerin hareketleri katı ve sıvı fazlarda birbirlerinden farklıdır. Bu bağlamda belirtilen alkol moleküllerin su molekülü ile olan dimer etkileşimleri ab initio moleküler dinamik hesaplamalar ile incelenmiştir.

2. Materyal ve metod

2. Material and method

Etanol (C_2H_6O), 1_propanol ve 2_propanol (C_3H_8O) yapılarının su molekülü (H_2O) ile oluşturdukları dimer kümelerinin optimizasyonları QUICKSTEP (Krack vd., 2005) CP2K paket programı ile yapılmıştır. Dimer kümelerinde su

molekülünün pozisyonları dikkate alınarak çeşitli başlangıç konfigürasyonları oluşturulmuştur. Buna bağlı olarak geometri optimizasyonları BLYP seviyesinde ve QZV3P temel seti kullanılarak yapılmıştır. Burada mol sayısı, hacim ve enerji değişiminden izole halde olarak, sabit enerji (NVE) simülasyonu yapılmıştır.

NCIPLOT, küçük dimerlerinden büyük biyomoleküllere kadar geniş bir aralıkta molekül içi ve molekül arası kovalent olmayan etkileşimlerin (hidrojen bağları, π - π etkileşimleri gibi) grafiksel olarak görselleştirilmesine ve hesaplamasına olanak sağlayan bir programdır (Johnson vd., 2010). Bu sistemler için NCI teorisi de uygulanmış, elektron yoğunluklarının değişim aralığı incelenmiş ve iso-yüzeyleri gösterilerek etkileşimlerin davranışları incelenmiştir.

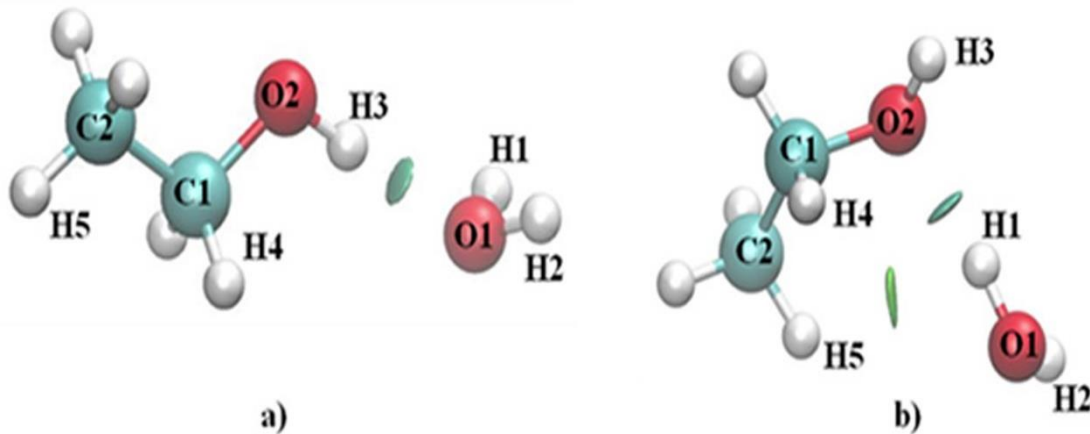
3. Bulgular ve tartışma

3. Results and discussion

3.1. Etanol (C_2H_6O) – Su (H_2O) dimer yapısının ab initio moleküler dinamik sonuçları

3.1. Ab initio molecular dynamics results of ethanol (C_2H_6O) – Water (H_2O) dimer structure

Etanol-su dimer yapısı için çeşitli başlangıç konfigürasyonları oluşturulmuştur ve iki tane kararlı yapı bulunmuştur. Bu yapılar BLYP seviyesinde QZV3P temel seti ile optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yapıların NCI iso-yüzeyleri Şekil 1’de verilmiştir (RDG=0.5 a.u. ve $-0.1 < \text{işaret}(\lambda_2)_p < 0.1$ a.u.’dan mavi-yeşil-kırmızı renk skalasında).



Şekil 1. Quickstep ile optimize edilmiş etanolün-su dimer yapıları. (a) Etanolün hidrojen atomu (H3) ile suyun oksijen atomu (O1) arasındaki etkileşim. (b) Etanolün oksijen atomu (O2) ile suyun hidrojen atomu (H1) arasındaki etkileşim.

Figure 1. Ethanol-water dimer structures optimized with Quickstep. (a) Interaction between the hydrogen atom (H3) of ethanol and the oxygen atom (O1) of water. (b) Interaction between the oxygen atom (O2) of ethanol and the hydrogen atom (H1) of water.

Etanol-su dimer yapılarında etanolün kümelerdeki davranışına göre iki farklı şekilde analiz edilmiştir. Bunlardan biri etanol molekülündeki hidrojen atomu (H3) ile suyun oksijen atomunun (O1) etkileşmesi sonucu oluşan dimer ile etkileşime girmesidir (Şekil 1a). Bir diğeri ise etanol molekülünün oksijen atomunun (O2) su molekülünün hidrojen atomu (H1) ile etkileşime

girmesi sonucu oluşan dimer yapısıdır (Şekil 1b). Etanol-su dimerleri için önemli bağ uzunlukları BLYP/QZV3P seviyesinde hesaplanmıştır ve Tablo 1'de gösterilmiştir. Kuantum mekaniksel olarak optimize edildiklerinde (Fileti vd., 2004) bu yapıların QUICKSTEP ile optimize edilmiş yapılarla aynı oldukları görülmüştür.

Tablo 1. Şekil 1’de verilen etanol-su kümelerinin moleküler dinamik simülasyonu sonucunda elde edilen bağ uzunlukları (r, Å)

Table 1. The bond lengths (r, Å) obtained as a result of the molecular dynamics simulation of the ethanol-water clusters given in Figure 1

Uzunluk	Monomer	Şekil 1a	Şekil 1b
r(O1...H3)	-	1.963	-
r(O2...H1)	-	-	1.896
r(O1-H1)	-	0.975	0.966
r(O1-H2)	-	0.975	0.973
r(O2-H3)	0.974	0.981	0.975
r(O2-C1)	1.458	1.449	1.471
r(C1-H4)	1.105	1.106	1.102
r(C1-C2)	1.526	1.528	1.524
r(C2-H5)	-	1.100	1.098

Bu dimer yapıları için iki hidrojen bağı etkileşimi gözlenmiştir. Şekil 1a’da O1...H3, Şekil 1b’de ise O2...H1 atomları arasında hidrojen bağları oluşturulmuş ve bağ uzunlukları sırasıyla 1.96 Å ve 1.89 Å olarak hesaplanmıştır. MP2/aug-cc-pVDZ seviyesinde ise bu bağların uzunlukları sırasıyla 1.951 ve 1.900 Å’dur (Fileti vd., 2004). Benzer uyum MP2/aug-cc-pVDZ seviyesinde de gözlenmiştir. Etanol molekülündeki -OH grubunun yönlenmesi nedeniyle Şekil 1a’daki hidrojen bağı Şekil 1b’den daha zayıftır. Diğer yandan dimer yapısında O2-H3 bağ uzunluğu etanol monomer yapısına göre Şekil 1a’da 0.01 artmıştır. Şekil 1b’de ise aynı kalmıştır. O2-C1 bağ uzunluğunda ise Şekil 1b’de 0.02 artmış, Şekil 1a’da ise herhangi bir değişme olmamıştır. Etanol-su dimeri, hem güçlü bir O-H...O hidrojen bağı hem de zayıf bir C-H...O hidrojen bağı sergilemektedir (Finneran vd., 2015). Bu durum etanol monomerinin iki farklı konformasyonundan kaynaklanmaktadır. Böylece, dimerin MP2/aug-cc-pVDZ seviyesinde yapılan hesaplamalarda da su ve etanolün nispi verici-alıcı güçleri ile etanol monomerinin gauche-trans konformasyonları arasında bir etkileşim olduğu belirtilmiştir (Fileti vd., 2004). Etanol ve su arasındaki hidrojen bağı, yapıların bağıl enerjilerine en büyük katkıyı sağlar.

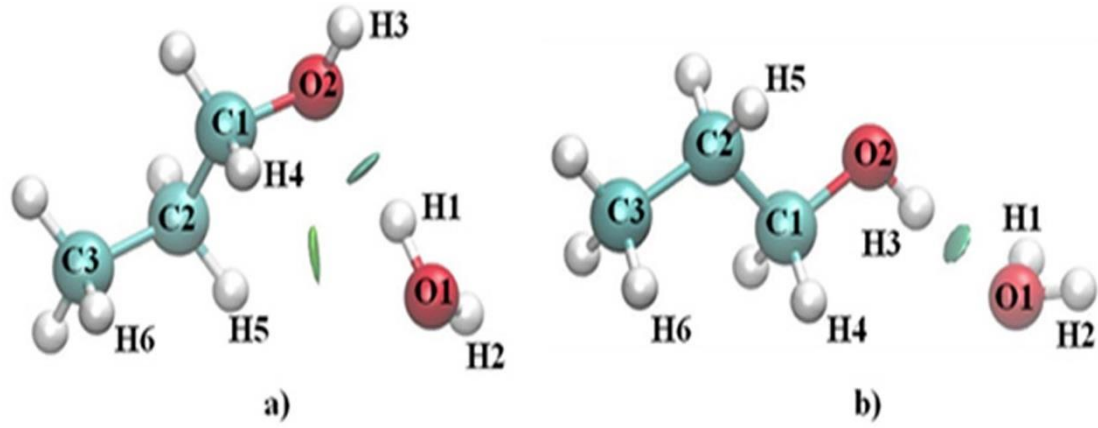
Etanol, vericiden ziyade daha iyi bir hidrojen bağı alıcısı olduğundan dolayı su veren yapıların enerjisi, su alıcı yapılardan daha düşüktür (Masella & Flament, 1998; Finneran vd., 2015).

3.2. 1_Propanol (C₃H₈O) – su (H₂O) dimer yapısının ab initio moleküler dinamik sonuçları

3.2. Ab initio molecular dynamics results of 1_propanol (C₃H₈O) – water (H₂O) dimer structure

Su-propanol gibi daha büyük alifatik alkollere sahip su eklentilerine ilişkin ek çalışmalar, bu tür kümelerdeki hidrofobik ve hidrofilik etkileşimler arasındaki etkileşimi anlamaya yardımcı olacaktır. Burada 1_propanol ve 2_propanol monomerinin su molekülü ile oluşturduğu konformasyonel dengeye sahip bir dimer etkileşimi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır.

1_propanol yapısının su molekülü ile farklı başlangıç konfigürasyonlarına sahip iki tane yapı oluşturulmuştur. Geometrik optimizasyonları sonucu elde edilen yapılar Şekil 2’de (NCI isozüyeyle) verilmiştir.



Şekil 2. Quickstep ile optimize edilmiş 1_propanol-su dimer yapıları. (a) 1_propanolün oksijen atomu (O2) ile suyun hidrojen atomu (H1) arasındaki etkileşim. (b) 1_propanolün hidrojen atomu (H3) ile suyun oksijen atomu (O1) arasındaki etkileşim.

Figure 2. 1_propanol-water dimer structures optimized with Quickstep. (a) Interaction between the oxygen atom (O2) of 1_propanol and the hydrogen atom (H1) of water. (b) Interaction between the hydrogen atom (H3) of 1_propanol and the oxygen atom (O1) of water.

1_propanol-su dimer yapılarında 1_propanol molekülünde hidrojen atomunun bağlanma konumuna göre iki farklı şekilde analiz edilmiştir. 1_propanol molekülünün oksijen atomunun (O2) su molekülünün hidrojen atomu (H1) ile etkileşmesi ile oluşan ve Şekil 2a'da verilen farklı

bir 1_propanol-su dimerdir. Bir diğeri ise 1_propanol molekülünün hidrojen atomu ile (H3) su molekülünün oksijen atomu (O1) arasındaki etkileşimden oluşan Şekil 2b'deki 1_propanol-su dimer yapısıdır. 1_propanol-su dimerleri için önemli bağ uzunlukları Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2. Şekil 2'de verilen 1_propanol-su kümelerinin moleküler dinamik simülasyonu sonucunda elde edilen bağ uzunlukları (r, Å)

Table 2. The bond lengths (r, Å) obtained as a result of the molecular dynamics simulation of the 1_propanol-water clusters given in Figure 2

Uzunluk	Monomer	Şekil 2a	Şekil 2b
r(O2...H1)	-	1.893	-
r(O1...H3)	-	-	1.961
r(O1-H1)	-	0.986	0.975
r(O1-H2)	-	0.973	0.975
r(O2-H3)	0.970	0.974	0.981
r(O2-C1)	1.440	1.470	1.447
r(C1-H4)	1.107	1.103	1.107
r(C1-C2)	1.525	1.528	1.532
r(C2-H5)	1.102	1.099	1.101
r(C2-C3)	1.536	1.543	1.542
r(C3-H6)	1.098	1.099	1.100

Bu dimer yapıları için iki hidrojen bağı etkileşimi gözlemlendi. Şekil 2a'da O2...H1, Şekil 2b'de ise O1...H3 atomları arasında hidrojen bağları oluşturulmuş ve bağ uzunlukları sırasıyla 1.89 Å ve 1.96 Å olarak hesaplanmıştır. 1_propanol molekülündeki -OH grubunun yönlenmesi nedeniyle Şekil 2b'deki hidrojen bağı Şekil 2a'dan daha zayıftır. 1_propanol monomer yapısına göre dimerde O2-H3 bağ uzunluğu Şekil 2b'de 0.01 artarken, Şekil 2a'da değişme olmamıştır. O2-C1 bağ uzunluğu dimer yapısında monomere göre

Şekil 2a'da 0.03 artmıştır. Şekil 2b'de bağ uzunluğunda bir değişim olmamıştır.

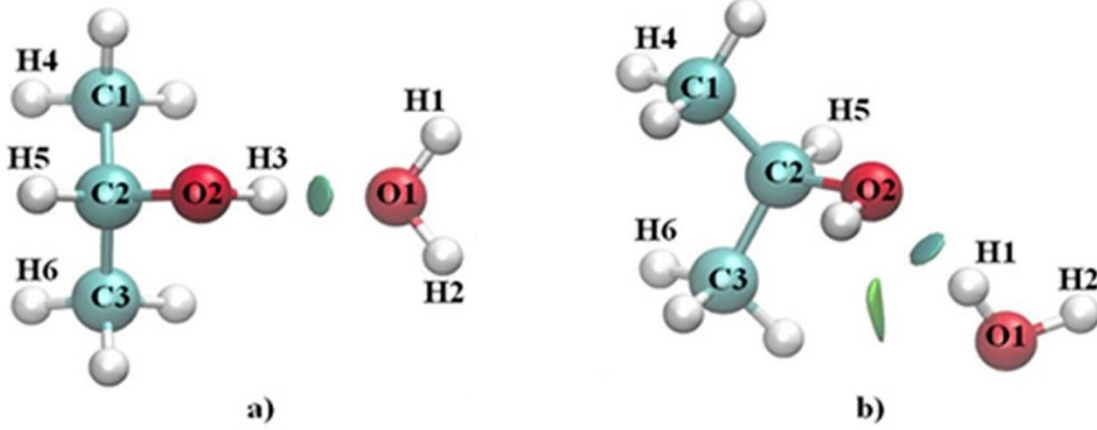
3.3. 2_Propanol (C₃H₈O) – su (H₂O) dimer yapısının ab initio moleküler dinamik sonuçları

3.3. Ab initio molecular dynamics results of 2_propanol (C₃H₈O) – water (H₂O) dimer structure

2_propanol yapısının su molekülü için farklı başlangıç konfigürasyonlarına sahip iki tane yapı

oluşturulmuştur. Geometrik optimizasyonları sonucu elde edilen yapılar Şekil 3'te (NCI iso-yüzeyleri şeklinde) verilmiştir. MP2/ 6-

311++G(d,p) seviyesinden optimize edilen yapılar (Evangelisti vd., 2017), Şekil 3a-b deki yapılarla benzerdir.



Şekil 3. Quickstep ile optimize edilmiş 2_propanol-su dimer yapıları. (a) 2_propanolün hidrojen atomu (H3) ile suyun oksijen atomu (O1) arasındaki etkileşim. (b) 2_propanolün oksijen atomu (O2) ile suyun hidrojen atomu (H1) arasındaki etkileşim.

Figure 3. 2_propanol-water dimer structures optimized with Quickstep. (a) Interaction between the hydrogen atom (H3) of 2_propanol and the oxygen atom (O1) of water. (b) Interaction between the oxygen atom (O2) of 2_propanol and the hydrogen atom (H1) of water.

2_propanol-su dimerinde, 2_propanol molekülünün hidrojen atomunun (H3) su molekülünün oksijen atomu (O1) ile etkileşmesi ile oluşan ve Şekil 3a'da verilen bir dimer yapısı oluşturulmuştur. Bir diğeri ise 2_propanol

molekülünün oksijen atomu ile (O2) su molekülünün hidrojen atomu (H1) arasındaki etkileşimden oluşan Şekil 3b'deki dimer yapısıdır. 2_propanol-su dimerleri için önemli bağ uzunlukları Tablo 3'de gösterilmiştir.

Tablo 3. Şekil 3'te verilen 2_propanol-su kümelerinin moleküler dinamik simülasyonu sonucunda elde edilen bağ uzunlukları (r, Å)

Table 3. The bond lengths (r, Å) obtained as a result of the molecular dynamics simulation of the 2_propanol-water clusters given in Figure 3

Uzunluk	Monomer	Şekil 3a	Şekil 3b
r(O1...H3)	-	1.974	-
r(O2...H1)	-	-	1.875
r(O1-H1)	-	0.975	0.987
r(O1-H2)	-	0.975	0.973
r(O2-H3)	0.976	0.982	0.976
r(O2-C2)	1.461	1.453	1.476
r(C2-H5)	1.101	1.101	1.099
r(C1-C2)	1.537	1.540	1.534
r(C1-H4)	1.100	1.100	1.101
r(C2-C3)	1.537	1.540	1.535
r(C3-H6)	1.102	1.101	1.099

Bu dimer yapıları için iki hidrojen bağı etkileşimi gözlemlendi. Şekil 3a'da O1...H3, Şekil 3b'de ise O2...H1 atomları arasında hidrojen bağları oluşturulmuş ve bağ uzunlukları sırasıyla 1.97 Å ve 1.87 Å olarak hesaplanmıştır. MP2/6-311++G(d,p) seviyesindeki hesaplamalarda ise Şekil 3b için hidrojen bağ uzunluğu 1.89 Å bulunmuştur (Evangelisti vd., 2017). Şekil 3a'daki hidrojen bağı

Şekil 3b'den daha zayıftır. 2_propanol monomer yapısı için dimer yapısına göre O2-H3 bağ uzunluğu Şekil 3a'da 0.01 artmıştır.

Daha basit alifatik alkol eklentileri için görüldüğü gibi, suyun bir proton donörü gibi davrandığı kompleksler daha karardır ve etanol-su dimerinde olduğu gibi, alkolün gauche konformasyonu tercih

edilmektedir. Bu çalışma, alifatik alkollerin, bu tür önceki araştırmalarda gözlemlendiği gibi, su ile komplekslerinde bir proton alıcı rolü oynama eğilimini doğrulamaktadır. Alkil protonları arasındaki ikincil zayıf hidrojen bağı etkileşimlerinin de dengeleyici bir rol oynadığı görülmektedir (Evangelisti vd., 2017).

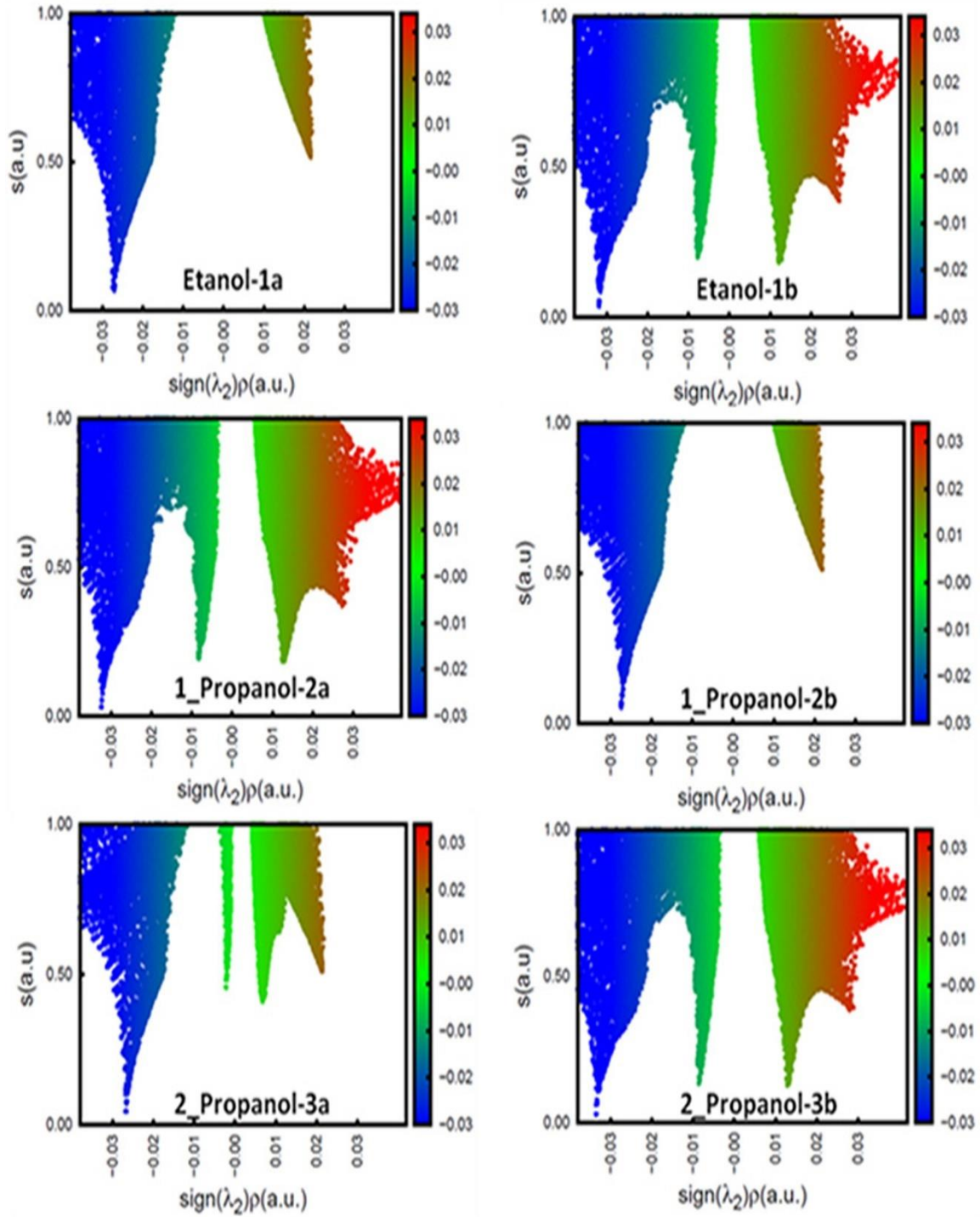
3.4. Topolojik analizin sonuçları

3.4. Results of topological analysis

Kovalent olmayan etkileşimlere moleküler bir bakış açısı kazandırmak için farklı prosedürler uygulanabilmektedir. Bunların çoğu, etkileşen türler arasındaki elektron yoğunluğunun analizine dayanmaktadır. ρ elektron yoğunluğu ve λ_2 , ρ 'nın Hessian matrisinin ikinci öz değeri olduğu işaret (λ_2) $\rho(r)$ değerlerine karşılık gelen NCI analizinin renk bazlı eş yüzeyleri, geniş bölgeler olarak bir resim vermektedir. λ_2 işaretinin analizi ile kovalent olmayan etkileşimlerinin farklı türleri arasında ayırt etme imkanı sağlar. Eğim iso-yüzeyler $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ nin hesaplanan değerlere göre etkileşim gücünün iyi bir göstere olduğu bulunmuştur. $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ nin büyük negatif değerleri çekici etkileşimlerin göstergesi (hidrojen bağı veya dipol-dipol gibi) iken büyük pozitif değerleri ise bağlanmamış etkileşimleri göstermektedir. Sıfıra yakın değerler ise çok zayıf van der Waals etkileşimleri göstermektedir. Moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri bu çalışmada NCI teorileri kullanılarak analiz edildi. Etanol, 1_propanol ve 2_propanol dimerlerinin NCI iso-yüzeyleri her dimer için moleküller arası hidrojen bağlarının doğasını göstermektedir (Şekil 1-3). Elde edilen şekillere bakıldığında etkileşim yüzeylerinin genelde renginin yeşilden maviye

doğru kayan bir değişim içerisinde olduğu görülmektedir.

Şekil 4'te alkol yapılarının elektron yoğunlukları aralığının değişim grafiği verilmiştir. Şekil 4'te gösterilen grafiklerde, negatif değerlerde olan düşük-yoğunluk düşük-gradyan pikleri stabilize edici etkileşimleri gösterirken, pozitif bölgede olan pikler etkileşimin itici olduğunu göstermektedir. En güçlü hidrojen bağları, bahsedilen alkol moleküllerinin oksijen atomuna su molekülünün hidrojen atomu proton verdiği dimerler için gözlemlendi. O2...H1 atomları arasında oluşan koyu mavi dairesel hacimler moleküller arası hidrojen bağı en iyi şekilde tanımlanmaktadır. Su molekülünün oksijenine alkol molekülleri hidrojenini verdiği dimer yapılarında daha açık mavi hacimler görülebilir. Bu dimer yapılarında –CH₃ ve –CH₂ gruplarının su molekülü ile olan etkileşimleri sonucunda geniş yeşil bir hacim oluşmuştur. Şekil 4'de, negatif değerlerden etanol, 1_propanol ve 2_propanol yapılarının su molekülü arasındaki çekici hidrojen bağı etkileşimlerini göstermektedir. En büyük negatif değerler, etanol için Etanol-1b, 1_propanol için 1-Propanol-2a ve 2_propanol için 2_Propanol-3b dimer yapılarında alkol moleküllerinin oksijeninin su molekülünün hidrojenini aldığı etkileşimlerde gözlemlendi. Şekil 4'te kritik halka noktalarına karşılık gelen pozitif işaret değerlerini gösterir. Bu, kümelerin itici etkileşimlerini tanımlanmaktadır. Etanol, 1_propanol ve 2_propanol moleküllerinin su molekülü ile oluşturduğu dimer yapılarında Şekil 4'teki grafikten yararlanılarak Tablo 4'te bu elektron yoğunluklarının değişim aralıkları tanımlanmıştır.



Şekil 4. Etanol, 1-propanol ve 2-propanol yapılarının su molekülü ile oluşturdukları dimer kümeleri için NCIPlot ile indirgenmiş yoğunluk eğimine karşı $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ grafiği.

Figure 4. NCIPlot plot of reduced density curve versus $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ for dimer clusters formed by ethanol, 1-propanol and 2-propanol structures with water molecule.

Belirtilen alkol molekülleri içerisinde 2-propanol molekülünün oksijeni ile H_2O molekülünün hidrojeni arasındaki moleküller arası hidrojen bağı, RDG'ye karşı işaret(λ_2) $\rho(r)$ 'nin çiziminde en negatif işaret(λ_2) $\rho(r)$ değerine karşılık geldiği gösterilmiştir. Şekil 4'deki grafikten yararlanılarak

Tablo 4'de elektron yoğunluklarının değişim aralığına bakıldığında su molekülünün hidrojenini alkol molekülünün oksijenine verdiği durumda elektron yoğunluğunun daha yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 4. Etanol, 1_propanol ve 2_propanol moleküllerinin su molekülü ile oluşturduğu dimer yapılarındaki etkileşimlerin elektron yoğunluklarının değişim aralığı

Table 4. Change range of electron densities of interactions in dimer structures of ethanol, 1_propanol and 2_propanol molecules with water molecule

Sistem	(-) ρ a.u.	(+) ρ a.u.	(-) ρ a.u.	(+) ρ a.u.
Etanol C ₂ H ₆ O – H ₂ O	Şekil 1a		Şekil 1b	
	0.028	0.022	0.032	0.029
1_Propanol C ₃ H ₈ O – H ₂ O	Şekil 2a		Şekil 2b	
	0.033	0.029	0.028	0.024
2_Propanol C ₃ H ₈ O – H ₂ O	Şekil 3a		Şekil 3b	
	0.028	0.023	0.034	0.030

4. Tartışma ve sonuçlar

4. Discussion and conclusions

Bu çalışmada, etanol, 1_propanol ve 2_propanol kümelerine su molekülü ilave edilerek dimer etkileşimlerinin yapısal ve topolojik özellikleri incelenmiştir. Belirtilen alkol kümeleri için çeşitli başlangıç konfigürasyonları oluşturulmuştur. Her bir yapının QUICKSTEP ile optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca buradan elde edilen yapılar NCIPLOT yardımıyla etkileşimleri gösterilerek elektron yoğunluk değişimleri analiz edilmiştir. Alkol-su dimer yapılarında etanol, 1_propanol ve 2_propanolün kümelerdeki davranışına göre, alkol molekülünün hidrojen atomu ile su molekülünün oksijen atomu arasındaki etkileşim (Şekil 1a, 2b, 3a) ve alkol molekülünün oksijen atomu ile su molekülünün hidrojen atomu arasındaki etkileşimin olduğu (Şekil 1b, 2a, 3b) durumlar için iki farklı yapı olacak şekilde analiz edilmiştir. Küçük alkoller etanol, 1-propanol ve 2-propanol suda karışabilir, su molekülleri ile güçlü hidrojen bağları oluşturur ve genellikle klatrat hidrat oluşumu için inhibitörler olarak bilinir (Alavi vd., 2010). Etanol, 1-propanol ve 2-propanolün hidroksil grupları, hem proton alıcıları hem de proton vericileri olarak işlev görür ve farklı kafes su molekülleri ile O ve H hidroksil atomları arasında önemli bir eşzamanlı hidrojen bağı olasılığı vardır (Alavi vd., 2010).

Bu yapılar için hidrojen bağı etkileşimlerine bakıldığında alkol molekülünün hidrojen atomu ile su molekülünün oksijen atomu arasındaki etkileşimin olduğu durumlarda hidrojen bağının daha zayıf olduğu belirlenmiştir. Diğer durumda ise alkol molekülünün oksijen atomu (O2) ile su molekülünün hidrojen atomu (H1) arasındaki hidrojen bağının daha kuvvetli olduğu

görülmüştür. Seçilen bu alkol kümelerinde etkileşim türü olarak hidrojen bağının etkin olduğu ve sterik etkilerin kümelerin konfigürasyonlarında önemli bir rol oynayabileceği görülmüştür (Sum & Sandler, 2000). Her iki alkolün de donörlerden daha iyi hidrojen bağı alıcıları olarak hareket ederken, zayıf hidrojen bağı etkileşimlerinin etanol-su yapısında daha büyük bir rol oynadığı açıktır. Gaz fazındaki karışık su-alkol kümeleriyle ilgili daha ileri çalışmalar, bu karışımlardaki hem güçlü hem de zayıf hidrojen bağlarının büyüleyici etkisine ek ışık tutacaktır (Finneran vd., 2015). Topolojik olarak elde edilen sonuçlara bakıldığında O2...H1 atomları arasında oluşan koyu mavi dairesel hacimler moleküller arası hidrojen bağını en iyi şekilde tanımlamaktadır. Su molekülünün oksijen atomuna alkol moleküllerinin hidrojenini verdiği dimer yapılarında ise daha açık mavi hacimler görülmektedir. Ayrıca alkol moleküllerindeki –CH₃ ve –CH₂ gruplarının su molekülü ile olan etkileşimleri sonucunda geniş yeşil bir hacim oluşmaktadır. Buna bağlı olarak Şekil 4’de NCIPLOT ile indirgenmiş yoğunluk eğimine karşı $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ grafiğinde en büyük negatif değerler alkol moleküllerinin oksijeninin su molekülünün hidrojenini aldığı etkileşimlerde görülmüştür. Yine bu durumda elektron yoğunlukları daha yüksek olmaktadır. Pozitif işaret değerleri ise kritik halka noktalarına karşılık gelen kümelerin itici etkileşimler olduğu belirlenmiştir. Dimerler için, R(O–O) oksijen mesafesi, R(O–H) bağı uzunluğu, hidrojen bağı kritik noktasındaki elektronik yoğunluk ρ değeri, bağlanma enerjisi BE ve OH gerilme titreşim frekansı OH kırmızıya kayması gibi hidrojen bağı özellikleri sadece monomer alt biriminin doğasına değil, aynı zamanda bu monomerlerin oynadığı verici veya alıcı rolüne de bağlıdır. (Masella & Flament, 1998).

Alkol-su dimer yapıları O-H...O hidrojen bağı ile karakterize edildiği gerçeğini ortaya koymaktadır.

Bu alkol-su yapıları, alkil protonları ve su oksijeni arasındaki daha zayıf tamamlayıcı hidrojen bağları ile daha da stabilize edilebilir. Su ve alkol hidroksil gruplarının amfoterik doğası gereği, her biri ya proton vericisi ya da proton alıcısı olarak hareket edebilir. (Evangelisti vd., 2017; Masella & Flament, 1998; Fileti vd., 2004; Finneran vd., 2015).

Sonuç olarak, bu çalışma belirtilen alkol-su kümelerinin, özellikle dimerlerinin hidrojen bağının yapısını ve dinamiklerini aydınlatmak için faydalı olabilir.

Teşekkür

Acknowledgement

Bu araştırmada yer alan kısmi nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir ve katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Etik beyanı

Declaration of ethical code

Bu makalenin yazarı, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışma beyanı

Conflicts of interest

Bu çalışmada çıkar çatışması olmadığını beyan ederim.

Kaynaklar

References

- Alagona, G., & Tani, A. (1981). Ab initio calculations as a source of intermolecular potential functions. Ethanol-water with a minimal basis set. *Journal of Chemical Physics*, 74(7), 3980-3988. <https://doi.org/10.1063/1.441578>
- Alavi, S., Takeya, S., Ohmura, R., Woo, T. K., & Ripmeester, J. A. (2010). Hydrogen-bonding alcohol-water interactions in binary ethanol, 1-propanol, and 2-propanol+methane structure II clathrate hydrates. *Journal of Chemical Physics*, 133(7), 074505. <https://doi.org/10.1063/1.3469776>
- Anisimov, V. M., Vorobyov, I. V., Roux, B., & MacKerell, A. D. (2007). Polarizable empirical force field for the primary and secondary alcohol

series based on the classical drude model. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 3(6), 1927-1946. doi: 10.1021/ct700100a

- Arunan, E., Desiraju, G. R., Klein, R. A., Sadlej, J., Scheiner, S., Alkorta, I., Clary, D. C., Crabtree, R. H., Dannenberg, J., Hobza, P., Kjaergaard, H. G., Legon, A. C., Mennucci, B., & Nesbitt, D. J. (2011). Definition of the hydrogen bond. *Pure and Applied Chemistry*, 83(8), 1637-1641. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-10-01-02>
- Bakkas, N., Bouteiller, Y., Loutellier, A., Perchard, J. P., & Racine, S. (1993). The water-methanol complexes. I. a matrix isolation study and an ab initio calculation on the 1-1 Species. *Journal of Chemical Physics*, 99(5), 3335-3342. <https://doi.org/10.1063/1.465143>
- Balcı, F. M. (2007). *Metantiyol hidrojen klorür dimer ve trimerleri üzerine kuantum mekaniksel bir çalışma* [Yüksek Lisans Tezi Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Curtiss, L. A., & Blander, M. (1988). Thermodynamic properties of gas-phase hydrogen-bonded complexes. *Chemical Reviews*, 88(6), 827-841. <https://doi.org/10.1021/cr00088a002>
- Desiraju, G. R., & Steiner, T. (1999). *The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology (International Union of Crystallography Monographs on Crystallography)* (1st ed.). Oxford University Press.
- Dixit, S., Crain, J., Poon, W. C. K., Finney, J. L., & Soper, A. K. (2002). Molecular segregation observed in a concentrated alcohol-water solution. *Nature*, 416(6883), 829-832. <https://doi.org/10.1038/416829a>
- Evangelisti, L., Gou, Q., Feng, G., Caminati, W., Mead, G. J., Finneran, I. A., Carroll, P. B., & Blake, G. A. (2017). Conformational equilibrium and internal dynamics in the iso-propanol-water dimer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(1), 568-573. <https://doi.org/10.1039/C6CP06315B>
- Fileti, E. E., Chaudhuri, P., & Canuto, S. (2004). Relative strength of hydrogen bond interaction in alcohol-water complexes. *Chemical Physics Letters*, 400(4-6), 494-499. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.10.149>
- Finneran, I. A., Carroll, P. B., Allodi, M. A., & Blake, G. A. (2015). Hydrogen bonding in the ethanol-water dimer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(37), 24210-24214. <https://doi.org/10.1039/C5CP03589A>
- Franks, F., & Desnoyers, J. E. (1985). *Water science reviews 1* (1st ed.). Cambridge University Press.

- Franks, F., & Ives, D. J. G. (1966). The structural properties of alcohol–water mixtures. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 20, 1-44. <https://doi.org/10.1039/QR9662000001>
- Guo, J. H., Luo, Y., Augustsson, A., Kashtanov, S., Rubensson, J. E., Shuh, D. K., Agren, H., & Nordgren, J. (2003). Molecular structure of alcohol-water mixtures. *Physical Review Letters*, 91(15), 157401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.157401>
- Johnson, E. R., Keinan, S., Mori-Sánchez, P., Contreras-García, J., Cohen, A. J., & Yang, W. (2010). Revealing noncovalent interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 132(18), 6498–6506. <https://doi.org/10.1021/ja100936w>
- Juurinen, I., Nakahara, K., Ando, N., Nishiumi, T., Seta, H., Yoshida, N., Morinaga, T., Itou, M., Ninomiya, T., Sakurai, Y., Salonen, E., Nordlund, K., Hämäläinen, K., & Hakala, M. (2011). Measurement of two solvation regimes in water-ethanol mixtures using X-ray compton scattering. *Physical Review Letters*, 107(19), 197401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.197401>
- Krack, M., Mohammed, F., Parinello, M., VandeVondele, J., Chassaing, T., & Hutter, J. (2005). Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach. *Computer Physics Communications*, 167(2), 103-128. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2004.12.014>
- Masella, M., & Flament, J. P. (1998). Relation between cooperative effects in cyclic water, methanol/water, and methanol trimers and hydrogen bonds in methanol/water, ethanol/water, and dimethylether/water heterodimers. *Journal of Chemical Physics*, 108(17), 7141-7151. <https://doi.org/10.1063/1.476131>
- Peeters, D., & Huyskens, P. (1993). Endothermicity or exothermicity of water/alcohol mixtures. *Journal of Molecular Structure*, 300, 539-550. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(93\)87046-C](https://doi.org/10.1016/0022-2860(93)87046-C)
- Scheiner, S. (1997). *Hydrogen bonding: A theoretical perspective* (1st ed.). Oxford University Press.
- Sum, A. K., & Sandler, S. I. (2000). Ab initio calculations of cooperativity effects on clusters of methanol, ethanol, propanol, and methanethiol. *Journal of Physical Chemistry A*, 104(6), 1121-1129. <https://doi.org/10.1021/jp993094b>