

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Halil BERBER^{1*}, Ülkü Dilek UYSAL¹

SÜBSTİTÜE 4-(FENİLDİAZENİL)BENZEN-1,3-DİOL TÜREVİ AZO BOYAR MADDELERİN ASİTLİK SABİTLERİNİN DFT YÖNTEMİ İLE HESAPLANMASI

ÖZ

Bu çalışmada altı adet 4-(fenildiazenil)benzen-1,3-diol türevi azo boyar madde bileşiğinin tüm proton alma ve verme merkezlerinin asitlik sabitleri Gaussian09 programında DFT metodu ile B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanmıştır.

Teorik olarak hesaplanan asitlik sabitleri ile deneysel olarak hesaplanan asitlik sabitleri karşılaştırılarak uyumu incelenerek proton alma ve verme merkezleri belirlenmiştir. Birinci protonasyonun $R^2=0,9996$ korelasyon ile N1 azotunda olduğu belirlenmiştir. Birinci deprotonasyonun $R^2=0,9957$ korelasyon ile O1'e bağlı hidrojenen olduğu ve ikinci deprotonasyonun $R^2=0,9715$ korelasyon ile O1 ve O2'ye bağlı hidrojenlerden olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Azo boyar madde, Asitlik sabiti, Teorik hesaplama, pK_a , DFT.

CALCULATION OF ACIDITY CONSTANTS OF AZO DYES DERIVED 4- (PHENYLDIAZENYL)BENZENE-1,3-DIOL BY DFT METHOD

ABSTRACT

In this study, all acidity constants of six azo dyes derived from 4-(phenyldiazenyl)benzene-1,3-diol have been calculated by DFT method with Gaussian09 program (B3LYP/6-311++G(d,p)).

The theoretical data has compared with those of experimental ones. Then, proton gain and loose centers of these molecules have been determined. It has been indicated that first protonation is on N1 nitrogen with correlation constant $R^2=0,9996$. First deprotonation is on the hydrogen binding O1 with the correlation constants ($R^2=0,9957$) and second deprotonation is on the hydrogen binding O1 and O2 with $R^2=0,9715$.

Keywords: Azo dye, Acidity constant, Theoretical calculation, pK_a , DFT

¹ Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 26470- Eskişehir.

*E-posta hlberber@anadolu.edu.tr

Geliş: 15 Eylül 2014 **Düzelme:** 27 Mart 2015 **Kabul:** 07 Mayıs 2015

1.GİRİŞ

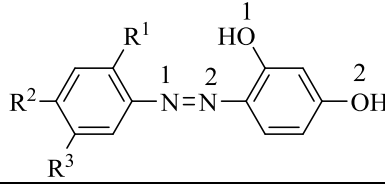
Günümüzde kullanılan teorik hesaplama yöntemleri ile moleküllerin birçok özellikleri deney yapmaya gerek kalmadan hesaplanmaya başlanmıştır. Hatta bu hesaplamalar şimdiye kadar elde edilmemiş veya edilememiş ve gerçek koşullarda var olamayacak bileşikler için kolayca uygulanabilmekte ve istenen sonuçlar alınabilmektedir. Teorik veri, deneysel çalışmayı yönlendirici ve aydınlatıcı olabilmekte ve deneysel çalışma ile kıyaslamalı olarak kullanılabilir. Bu sayede deneysel çalışmaların veya bulguların güvenilirliği artmakta veya yöntem desteklenmektedir. Bu nedenle teorik çalışmalara olan ilgi her geçen gün artmaktadır.

Literatürde; Gaussian programı kullanılarak bir seri azo türevi bileşiğin oluşum ısuları hesaplanmıştır. Hesaplamalarda HF ve DFT metodlarında başarılı sonuçlar gözlenmemiş fakat Gauss-n (Gn: G2, G2(MP2) ve G3) ve set olarak (CBS-n: CBS-4M, CBS-Q, ve CBS-QB3) üst düzey teorik modellerde başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Wei vd., 2010). 3,3'-dinitro-4,4'-azoxyfurazan molekülünün moleküler yapısı ve termal bozunması Gaussian 03 programında DFT metodunda B3LYP/6-311++G** seviyesinde hesaplanmıştır. Bu çalışmada azofurazan bileşiklerinin enerji hesabı ile mekanizmalarının anlaşılması sağlanmıştır (Wang vd., 2011). Azobenzen molekülünün cis ve trans izomerlerinin TiO₂ yüzeyine bağlanmaları ve yüzeyden ayrılmaları için gerekli enerji DFT yöntemiyle incelemiştir (Prates Ramalho vd., 2011). Bazı azo bileşiklerinin etilalkol, aseton ve N,N-dimetilformamid çözücülerinde asitlik sabitleri (pK_a) PM6 ve AM1 yöntemleri ile teorik olarak hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar hesaplanan sonuçlar ile iyi korelasyon vermiştir (R²=0,957) (Ebead, 2010). Bazı 2-aminobenzotiazol türevi azo boyar maddelerin asitlik sabitleri (pK_a) organik çözücü-su karışımlarında hem deneysel hem de MOPAC 2007 programında PM6 metodu ile hesaplanmıştır (Bead vd., 2010). Bazı pirazol[1,5-a]pirimidin-7(4H)-on türevi azo bileşikleri deneysel ve teorik olarak asit-baz özellikleri incelenmiştir. Teorik hesaplamalarda MOPAC 2009 (PM6 yöntemi) ve Gaussian 03 (DFT/B3LYP/6-31G** seviyesi) programları kullanılmıştır (Ebead, 2012). Arilazo piridon boyarmaddelerinin süstitüent etkilerinin azo-hidrazon ve asit-baz özellikleri deneysel ve kuantum kimyasal (TD-DFT (M06-2X/6-31+G(d,p)) yöntemlerle incelenmiştir (Dostanić vd., 2014).

pK_a değerleri asit-baz titrasyonlarında, çözücü ekstraksiyonlarında ve kompleks oluşumları çalışmaları için önemlidir (Niazi vd., 2008). Bir bileşiğin pH değeri; o bileşiğin reaktivitesini, spektral özelliklerini, enzimlerin aktivite merkezlerini etkiler (Murlowska vd., 2005; Ghalami-Choobar vd., 2012). Bu nedenle literatürde asitlik sabiti değerlerinin yarı-deneysel yöntemlerle belirlenmesine ait birçok çalışma bulunmaktadır (Charif vd., 2007; Dissanayake vd., 2009; Ebead, 2010; Ghalami-Choobar vd., 2012).

Bazı ilaç moleküllerinin sulu ortamda asitlik sabitleri (pK_a) teorik olarak Gaussian 98 programı ile HF/6-31 G** ve B3LYP/6-31 G** seviyelerinde hesaplanmıştır. Sulu ortamda asitlik sabitleri (pK_a) hesaplamalarında PCM modelinin başarılı sonuçlar verdiği belirtilmiştir (Ghalami-Choobar vd., 2012). C-süstitüe tetrazollerin çözücü fazındaki asitlik sabitleri (pK_a) teorik olarak Gaussian 98 programı ile CBS-QB3 ve CPCM metodu ile hesaplanmış ve uyumlu sonuçlar elde edilmiştir (Murlowska vd., 2005). Bir seri (21 adet) karbon asitlerinin Gaussian 98 programı ile B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde PCM modelinde asitlik sabitleri (pK_a) teorik olarak hesaplanmıştır. Sulu fazdaki hesaplamalarda lineer korelasyon R² > 0,93 olarak belirlenmiştir (Charif vd., 2007). Asetik asit, kloroasetik asit, siyano asetik asit, formik asit, okzalik asit, pivalik asit ve konformasyonlarının CBS-QB3 metodu ile CPCM/6-31G(d)/HF/6-31G(d), CPCM/631+G(d)/HF/6-31G(d), CPCM/6-31+G(d)/HF/6-31+G(d) seviyelerinde asitlik sabitleri (pK_a) teorik olarak Gaussian 98 programında hesaplanmıştır. Enerji hesaplamalarında hata 0,3 kcal/mol ve standart sapma 0,4 kcal/mol hassasiyetinde hesaplamalar yapılmıştır (Liptak vd., 2001). Hidroksamik asit ve izomerlerinin Gaussian 03 programı CBS-QB3 metodu kullanılarak HF/6-31G(d)/CPCM ve HF/6-31+G(d)/CPCM seviyesinde asitlik sabitleri (pK_a) ölçülmüştür. Asitlik sabitleri (pK_a) yaklaşık 0,32 birimlik hata ile hesaplanmıştır (Dissanayake vd., 2009).

Bu çalışmada, daha önceden tarafımızdan sentezlemiş olan bazı azo boyarmaddeleri (Tablo 1) kullanılmıştır (Ermış, 2003). Çalışmada kullanılan moleküllerin asitlik sabitleri tarafımızdan spektrofotometrik yöntem ile ölçülmüştür (Cookson, 1974; Berber vd., 2008).

Tablo 1. Çalışılan moleküller ve IUPAC isimleri.

Bileşik No	IUPAC Adı	Süstitüent		
		R ¹	R ²	R ³
1	4-(Fenildiazenil)benzen-1,3-diol	H	H	H
2	4-((2,4-Dihidroksifenil)diazenil)benzen-sülfonik asit	H	SO ₃ H	H
3	4-((2-Hidroksifenil)diazenil)benzen-1,3-diol	OH	H	H
4	3-((2,4-Dihidroksifenil)diazenil)-4-hidroksibenzen-sülfonik asit	OH	H	SO ₃ H
5	4-((2-Klorofenil)diazenil)benzen-1,3-diol	Cl	H	H
6	4-((2-Nitrofenil)diazenil)benzen-1,3-diol	NO ₂	H	H

2. HESAPLAMA YÖNTEMİ

Hesaplamlarda, CS ChemBioDraw Ultra 12.0 for Microsoft Windows (CS ChemBioDraw Ultra 12.0, 2010), Gaussian09 (Frisch vd., 2009), GaussView 5.0.9 (Dennington vd., 2009) ve Marvin Beans (Marvin Beans, 2010) paket programları ile 2 Adet 6 çekirdekli Intel Core i7 980X işlemci, 3.33GHz, L3 Cache 12 MB, LGA 1366 soket, X58 chipset iş istasyonu kullanılmıştır.

2.1. Yöntem

Gaussian 09 programı ile hesaplamalar DFT metodu, B3LYP fonksiyonu (Becke3–Lee–Yang–Parr) (Becke, 1993; Lee vd., 1988, Foresman vd., 1996) ve 6-311+g(d,p) basis seti ile yapılmıştır. Moleküllerin en kararlı konformasyonlarının belirlenmesinde moleküller ChemDraw programında çizildikten sonra Marvin Beans programına aktarılarak kararlı konformasyonları hesaplanmıştır. Moleküllerin hesaplanan kararlı konformasyonlarının Chem3D programında minimizasyonları yapılmıştır. Minimizasyonları yapılan moleküllerin tekrar Gaussian09 programında optimizasyonları DFT metodunda “opt=modredundant rb3lyp/6-311+g(d,p)” ile yapılarak tekrar en kararlı konformasyonları hesaplanmıştır. Moleküllerin hesaplanan en kararlı konformasyonlarından son olarak termodinamik sonuçlar “freq rb3lyp/6-311+g(d,p)” ile hesaplanmıştır. Asitlik sabiti hesaplamalarında korelasyona uymayan moleküllerin farklı konformasyonları bu bölümde belirtilen yöntem ile hesaplamaları uygun korelasyon sağlanıncaya kadar tekrar yapılmıştır.

2.2. Asitlik Sabiti Hesaplamaları

Asitlik sabiti hesaplamaları birçok farklı yaklaşım ile yapılmaktadır (Murlowska vd., 2005; Charif vd., 2007; Liptak vd., 2001; Dissanayake vd., 2009; Ghalami-Chooobar vd., 2012; Sadlej-Sosnowska, , 2007). Bu çalışmada asitlik sabiti hesaplamaları aşağıda açıklanan yöntem ile yapılmıştır (Ghalami-Chooobar vd., 2012).

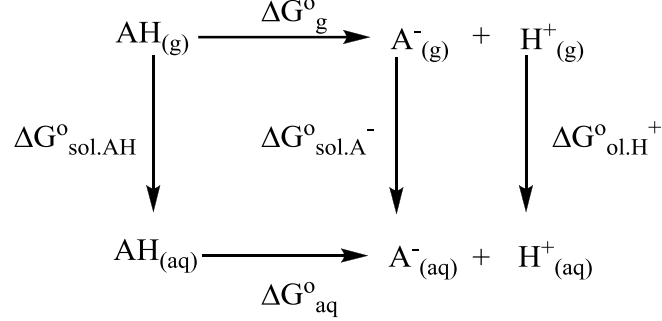
$$\Delta G_{\text{aq}}^{\circ} = \Delta G_{\text{g}}^{\circ} + \Delta G_{\text{s}}^{\circ} \quad (1)$$

$\Delta G_{\text{g}}^{\circ}$: gaz fazı serbest enerji değişimi

$\Delta G_{\text{s}}^{\circ}$: sıvı fazı serbest enerji değişimi

$\Delta G_{\text{aq}}^{\circ}$: çözünme serbest enerji değişimi

Protonlanmaya ilişkin genel mekanizma Şekil 1'deki gibi verilmektedir. Verilen reaksiyonlara göre eşitlik (1) düzenlendiğinde eşitlik (2) elde edilir. Genel mekanizma ile pK_a hesaplamalarında eşitlik (2) ve (3) kullanılmaktadır (AH: asidik molekül, A⁻: asidik molekülün konjuge bazı, H⁺: asit).

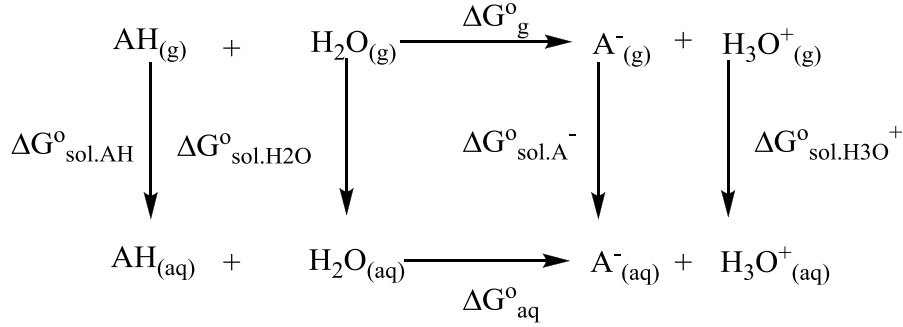


Şekil 1. Asitlik sabit termodinamik çevrim genel mekanizması.

$$\Delta G^{\circ}_{\text{aq}} = [\Delta G^{\circ}_s(\text{A}^{-}) + \Delta G^{\circ}_s(\text{H}^{+}) - \Delta G^{\circ}_s(\text{AH})] + [\Delta G^{\circ}_g(\text{A}^{-}) + \Delta G^{\circ}_g(\text{H}^{+}) - \Delta G^{\circ}_g(\text{AH})] \quad (2)$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{aq}} = -2,303RT \log K_a \quad (3)$$

Su fazında protonlanmaya ilişkin mekanizma Şekil 2'deki gibi verilmektedir. Şekil 1'deki mekanizmanın su fazındaki düzenlenmiş halidir. Su fazındaki pK_a hesaplamalarında eşitlik (4) ve (5) kullanılır.



Şekil 2. Asitlik sabit termodinamik çevrimin su fazındaki mekanizması.

$$\Delta G^{\circ}_{\text{aq}} = [\Delta G^{\circ}_s(\text{A}^{-}) + \Delta G^{\circ}_s(\text{H}_3\text{O}^{+}) - \Delta G^{\circ}_s(\text{AH}) - \Delta G^{\circ}_s(\text{H}_2\text{O})] + [\Delta G^{\circ}_g(\text{A}^{-}) + \Delta G^{\circ}_g(\text{H}_3\text{O}^{+}) - \Delta G^{\circ}_g(\text{AH}) - \Delta G^{\circ}_g(\text{H}_2\text{O})] \quad (4)$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{aq}} = 2,303RT \log (\text{H}_2\text{O}) - 2,303RT \log K_a \quad (5)$$

Deneyel ve hesaplanan pK_a arasındaki sapmayı (ΔpK_a) belirlemek için deneyel pK_a ile hesaplanan pK_a arasındaki fark alınarak hesaplanır. ΔpK_a hesaplamada eşitlik (6) kullanılır.

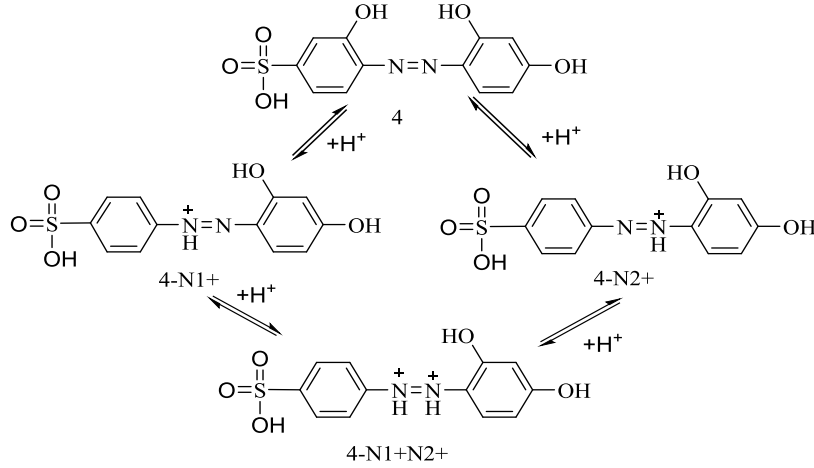
$$\Delta pK_a = pK_{a(\text{deneyel})} - pK_{a(\text{hesaplanan})} \quad (6)$$

Tüm hesaplamalarda 1 Hartree=627,5095 kcal mol⁻¹ alınmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Sübstitüe 4-(fenildiazenil)benzen-1,3-diol türevi azo boyarmadde moleküllerinin olası proton alma merkezleri

Sübstitüe 4-(fenildiazenil)benzen-1,3-diol türevi azo boyarmadde moleküllerine ait asitlik sabiti hesaplanacak moleküllerin nötr ve olası proton alma merkezleri molekül 4 üzerinde Şekil 3'te gösterilmiştir. Proton alma merkezlerine ait atomik yükler ise Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 3. Molekül 4'ün nötr ve proton alma merkezleri.

Tablo 2. Sübstitüe 4-(fenildiazenil)benzen-1,3-diol türevi azo boyar madde moleküllerinin atomik yükleri.

Molekül	Atom	Atomik yükleri
1	N1	-0,224
	N2	0,563
2	N1	-1,157
	N2	1,270
3	N1	-0,064
	N2	0,470
4	N1	-0,959
	N2	1,218
5	N1	-0,303
	N2	0,687
6	N1	-1,372
	N2	1,452

3.2. Sübstitüe 4-(fenildiazenil)benzen-1,3-diol Türevi Azo Boyar Madde Moleküllerinin Proton Alma Asitlik Sabitlerinin Hesaplanması

Moleküllerin proton alma asitlik sabitleri eşitlik (4) ve (5) kullanılarak hesaplanmıştır ve sonuçlar Tablo 3'de verilmiştir.

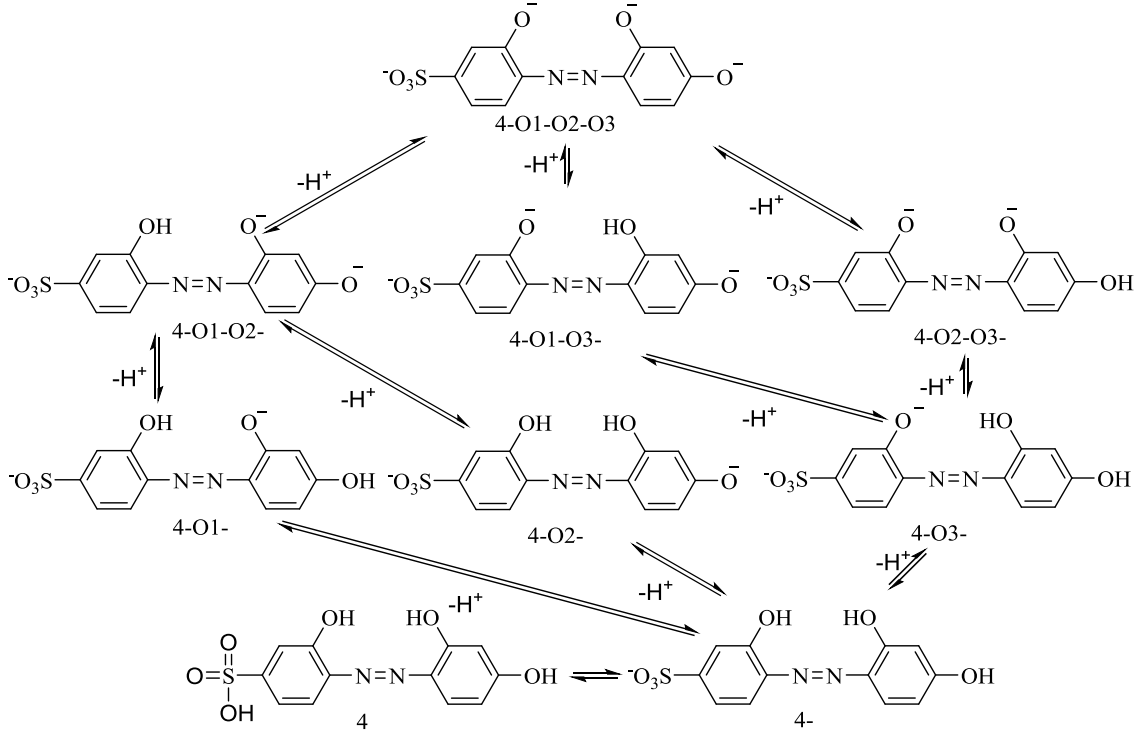
Tablo 3. Süstitüe 4-(fenildiazenil)benzen-1,3-diol türevi azo boyar madde moleküllerinin N1 ve N2 azotundan proton alma asitlik sabitlerinin termodinamik hesaplama sonuçları.

Moleküller	Sıvı Fazı (G _{aq})		Gaz Fazı(G _g)		Sıvı Fazı	Gaz Fazı	$\delta\Delta G(\text{BH}^+)$ kcal/mol	$\text{pK}_a(\text{hesaplanan})^a$	$\text{pK}_a(\text{deneysel})^b$	ΔpK_a^c
	B kcal/mol	BH ⁺ kcal/mol	B kcal/mol	BH ⁺ kcal/mol	ΔG_{aq} kcal/mol	ΔG_{g} kcal/mol				
1 \rightleftharpoons N1+	-453792,600	-454047,993	-453783,814	-453999,676	-19,574	-51,141	51,856	1,715	1,69	-0,025
2 \rightleftharpoons N1+	-845245,913	-845496,287	-845228,343	-845431,654	-14,554	-38,591	38,972	1,591	1,61	0,019
3 \rightleftharpoons N1+	-140005,298	-696264,456	-140002,748	-696214,884	-556023,339	-556047,416	815500,700	5,911	6,08	0,169
4 \rightleftharpoons N1+	-892456,102	-892788,609	-845362,000	-845432,082	-96,688	94,638	1,503	0,177	0,17	-0,007
5 \rightleftharpoons N1+	-742207,909	-742467,000	-742100,098	-742418,879	-23,271	-154,061	130,041	2,114	2,23	0,116
6 \rightleftharpoons N1+	-582120,101	-582378,632	-581500,158	-582324,667	-22,711	-659,789	500,489	2,699	2,77	0,071
1 \rightleftharpoons N2+	-453792,600	-453922,493	-453783,814	-454872,920	105,927	-924,385	600,190	2,778	1,69	-1,088
2 \rightleftharpoons N2+	-845245,913	-845554,017	-845228,343	-850492,522	-72,284	-5099,459	3792,528	3,579	1,61	-1,969
3 \rightleftharpoons N2+	-140005,298	-501261,319	-140002,748	-691214,256	-361020,201	-551046,789	668834,500	5,825	6,08	0,255
4 \rightleftharpoons N2+	-892456,102	-892782,728	-845362,000	-845483,110	-90,806	43,610	34,609	1,539	0,17	-1,369
5 \rightleftharpoons N2+	-742207,909	-742458,028	-742100,098	-742411,349	-14,299	-146,531	117,939	2,072	2,23	0,158
6 \rightleftharpoons N2+	-582120,101	-582224,894	-581500,158	-582578,458	131,027	-913,580	573,860	2,759	2,77	0,011
Moleküller	B kcal/mol	BH ²⁺ kcal/mol	B kcal/mol	BH ²⁺ kcal/mol	ΔG_{aq} kcal/mol	ΔG_{g} kcal/mol	$\delta\Delta G(\text{BH}^{2+})$ kcal/mol	$\text{pK}_a(\text{hesaplanan})^a$	$\text{pK}_a(\text{deneysel})^b$	ΔpK_a^c
1 \rightleftharpoons N1+N2+	-453792,600	-454479,671			-215,431	215,431	0,000			
2 \rightleftharpoons N1+N2+	-845245,913	-845794,972	-845228,343	-845480,365	-77,419	77,419	0,000			
3 \rightleftharpoons N1+N2+	-140005,298	-140807,463	-140002,748	-140001,748	-330,525	330,440	0,063	-1,203	-1,19	0,013
4 \rightleftharpoons N1+N2+	-892456,102	-893135,788	-845362,000	-845484,045	-208,046	207,395	0,477	-0,321	-0,33	-0,009
5 \rightleftharpoons 5N1+N2+	-742207,909	-742606,830	-742100,098	-742502,337	72,719	-72,799	0,059	-1,233	-1,11	0,123
6 \rightleftharpoons N1+N2+	-582120,101	-581993,761	-581500,158	-582427,577	597,979	-597,979	0,000	-5,533	-5,53	0,003

^aDeneysel pK_a (Berber vd., 2008), ^bHesaplanan pK_a , ^c $\Delta\text{pK}_a = \text{pK}_a(\text{deneysel}) - \text{pK}_a(\text{hesaplanan})$

3.3. Sübstitüe 4-(fenildiazenil)benzen-1,3-Diol Türevi Azo Boyar Madde Moleküllerinin Proton Verme Asitlik Sabitlerinin Hesaplanması

Sübstitüe 4-(fenildiazenil)benzen-1,3-diol türevi azo boyarmadde moleküllerine ait asitlik sabiti hesaplanacak moleküllerin nötr ve olası proton verme merkezleri molekül 4 üzerinde Şekil 4'te gösterilmiştir. Proton verme oksijenlere bağlı hidrojenlerden (O1, O2 ve O3) gerçekleşmektedir. Moleküllerin proton verme asitlik sabitleri eşitlik (4) ve (5) kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4 ve 5'te verilmiştir.



Şekil 4. Molekül 4'ün nötr ve proton verme merkezleri.

Tablo 4. Sübstitüe 4-(fenildiazenil)benzen-1,3-diol türevi azo boyar madde moleküllerinin O1 ve O2'ye bağlı hidrojenlerden proton verme asitlik sabitlerinin termodinamik hesaplama sonuçları.

Moleküller	Sıvı Fazı (G _s)		Gaz Fazı(G _g)		Sıvı Fazı	Gaz Fazı	$\delta\Delta G(B^-)$ kcal/mol	pK _a (hesaplana) ^a	pK _a (deneysel) ^b	ΔpK_a ^c
	BH kcal/mol	B ⁻ kcal/mol	BH kcal/mol	B ⁻ kcal/mol	ΔG_s kcal/mol	ΔG_g kcal/mol				
1 \rightleftharpoons O1-	-453792,6	-453499,556	-453783,814	-3853443,08	57,224	-3495776,146	2563471,162	6,409	6,44	0,031
2 \rightleftharpoons O1-	-845245,913	-844672,376	-845228,343	-18844507,97	337,718	-18095396,507	13269419,66	7,123	7,16	0,037
3 \rightleftharpoons O1-	-501005,298	-500707,234	-500992,748	-79990500649	62,244	-79990095773,008	58658121028	10,768	10,76	-0,008
4 \rightleftharpoons O1-	-892456,102	-891885,701	-892436,022	-10891715,02	334,580	-10095395,879	7402883,097	6,869	6,62	-0,249
5 \rightleftharpoons O1-	-891889,466	-741914,994	-742197,998	-2741857,892	149738,652	-2095776,773	1427063,421	6,154	6,19	0,036
6 \rightleftharpoons O1-	-582120,101	-581819,527	-582103,158	-6581758,659	64,754	-6095772,381	4470087,86	6,650		-
1 \rightleftharpoons O2-	-453792,6	-453502,693	-453783,814	-4453449,983	54,086	-4095783,048	3003468,905	6,478	6,44	-0,038
2 \rightleftharpoons O2-	-845245,913	-844679,906	-845228,343	-17844521,780	-999669,812	-17095410,312	13269435,3	7,123	7,16	0,037
3 \rightleftharpoons O2-	-501005,298	-500714,136	-500992,748	-16980500656,000	55,341	-16980095779,911	12451797954	10,095	10,76	0,665
4 \rightleftharpoons O2-	-892456,102	-891878,799	-892436,022	-3891721,923	341,483	-3095402,782	2269661,996	6,356	6,62	0,264
5 \rightleftharpoons O2-	-891889,466	-741918,132	-742197,998	-8741865,422	149735,514	-8095784,303	5826975,045	6,765	6,19	-0,575
6 \rightleftharpoons O2-	-582120,101	-581455,575	-582103,158	-5581779,994	428,706	-5095793,716	3736519,313	6,572	-	-
Moleküller	BH kcal/mol	B ²⁻ kcal/mol	BH kcal/mol	B ²⁻ kcal/mol	ΔG_s kcal/mol	ΔG_g kcal/mol	$\delta\Delta G(B^-)$ kcal/mol	pK _a (hesaplana)	pK _a (deneysel) ^a	ΔpK_a ^c
1 \rightleftharpoons O1-O2-	-453792,6	-453202,119	-453783,814	-8,64832E+13	118,840	-86483202191480,000				
2 \rightleftharpoons O1-O2-	-845245,913	-844379,959	-845228,343	-7,89112E+13	394,314	-78911223191069,000				
3 \rightleftharpoons O1-O2-	-501005,298	-500471,920	-500992,748	-3,46232E+15	61,738	-3462324852191540,000	2,53898E+15	15,405	15,09	-0,315
4 \rightleftharpoons O1-O2-	-892456,102	-742467,197	-892436,022	-1,92637E+13	149517,265	-19263657191132,400	1,41264E+13	13,150	13,40	0,250
5 \rightleftharpoons O1-O2-	-891889,466	-741616,931	-742197,998	-4,65375E+12	149800,896	-4653754191482,000	3,41268E+12	12,533	12,69	0,157
6 \rightleftharpoons O1-O2	-582120,101	-581835,214	-582103,158	-3,51367E+11	-186,754	-351366191419,261	2,57663E+11	11,411	-	-

^aDeneysel pK_a (Berber vd., 2008), ^bHesaplanan pK_a, ^c $\Delta pK_a = pK_a(\text{deneysel}) - pK_a(\text{hesaplanan})$

Tablo 5. Süstitüe 4-(fenildiazenil)benzen-1,3-diol türevi azo boyar madde moleküllerinin O3'e bağı hidrojenlerden proton verme asitlik sabitlerinin termodinamik hesaplamaları.

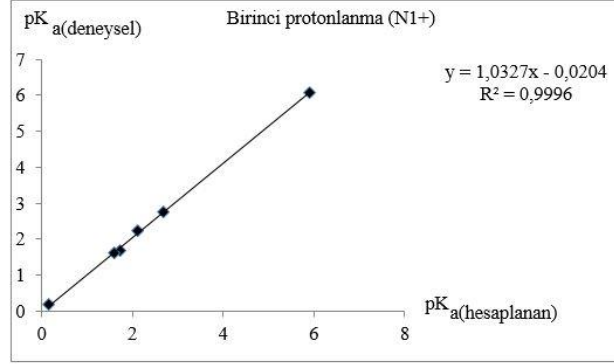
Molekül	Sıvı Fazı (G _s)		Gaz Fazı(G _g)		Sıvı Fazı ΔG _s kcal/mol	Gaz Fazı ΔG _g kcal/mol	δΔG(B ⁻)	pK _a (hesaplanan) ^a	pK _a (deneysel) ^b	ΔpK _a ^c
	BH kcal/mol	B ⁻ kcal/mol	BH kcal/mol	B ⁻ kcal/mol						
3 ⇌ O3-	-501005,298	-33587500259,000	-500992,748	-500709,744	59,734	-33587095383,329	24629998064,000	10,391	10,760	0,369
4 ⇌ O3-	-892456,102	-6891356,089	-892436,022	-891581,990	638,292	-6095036,947	4469127,968	6,650	6,620	-0,030
Molekül	BH kcal/mol	B ⁻ kcal/mol	BH kcal/mol	B ⁻ kcal/mol	ΔG _s kcal/mol	ΔG _g kcal/mol	δΔG(B ⁻)	pK _a (hesaplanan) ^a	pK _a (deneysel) ^b	ΔpK _a ^c
3 ⇌ O1-O3-	-501005,298	-39987500301,000	-500992,748	-500471,293	62,365	-39987191541,624	29323299297,000	10,467	10,760	0,293
4 ⇌ O1-O3-	-892456,102	-5891328,479	-892436,022	-891278,279	706,183	-5191126,217	3806224,806	6,580	6,620	0,040
3 ⇌ O2-O3-	-501005,298	-500246,019	-500992,748	-500415,445	118,213	-191487,031	140334,065	5,147	10,760	5,613
4 ⇌ O2-O3-	-892456,102	-5891251,296	-892436,022	-891581,990	402,472	-5191049,034	3806390,924	6,581	6,620	0,039

^aDeneysel pK_a (Berber vd., 2008), ^bHesaplanan pK_a, ^cΔpK_a=pK_a(deneysel) - pK_a(hesaplanan)

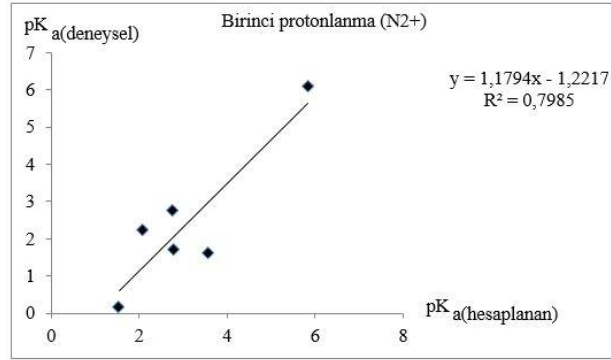
4. SONUÇ

4.1. Proton Alma Asitlik Sabiti

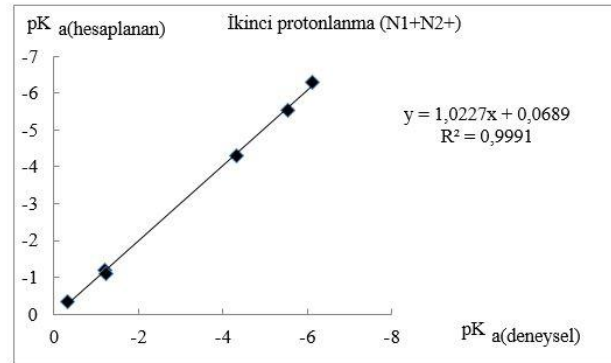
Hesaplanan proton alma asitlik sabiti değerleri (Tablo 3) kullanılarak deneysel pK_a -hesaplanan pK_a grafiği çizilerek Şekil 5'te verilmiştir. Tablo 3'deki deneysel ve hesaplanan pK_a arasındaki sapma (ΔpK_a) Şekil 6'da verilmiştir.



(a)

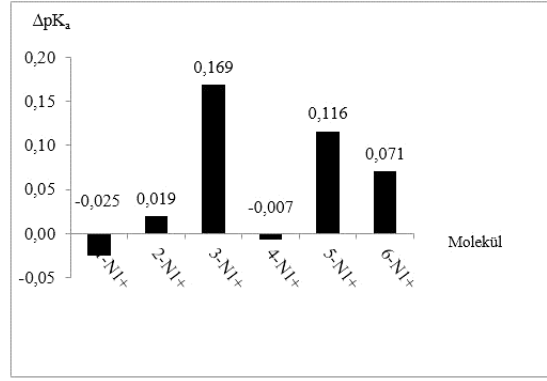


(b)

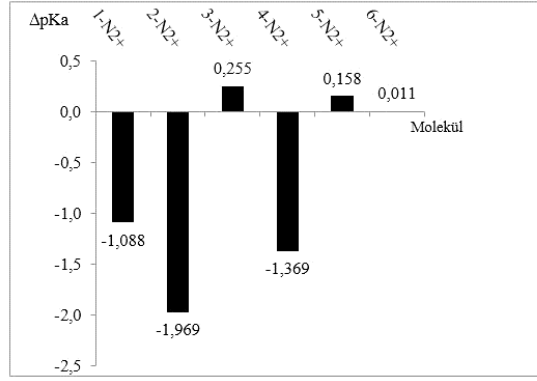


(c)

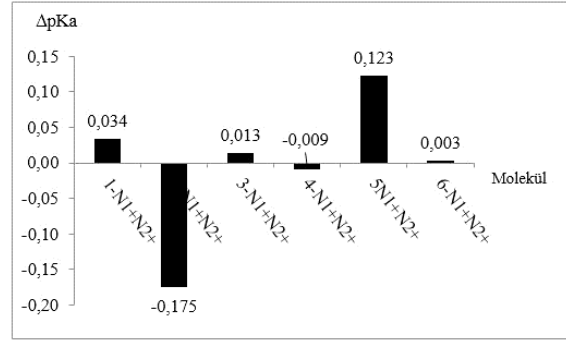
Şekil 5. Sübstitüe 4-(fenildiazenil)benzen-1,3-diol türevi azo boyarmadde moleküllerinin, (a) N1 Azotundan birinci deneysel–teorik protonlanmaya ait korelasyon grafiği. (b) N2 Azotundan birinci deneysel–teorik protonlanmaya ait korelasyon grafiği. (c) N1 ve N2 Azotundan ikinci deneysel–teorik protonlanmaya ait korelasyon grafiği.



(a)



(b)



(c)

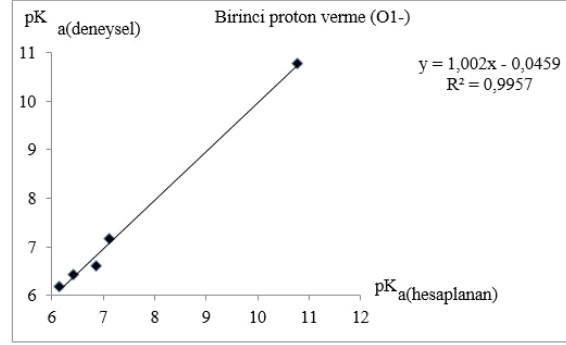
Şekil 6. (a) N1 Azotundan birinci protonlanmaya ait ΔpK_a farkı. (b) N2 Azotundan birinci protonlanmaya ait ΔpK_a farkı. (c) N1 ve N2 Azotlarından ikinci protonlanmaya ait ΔpK_a farkı

Hesaplama sonunda elde edilen verilerden çizilen deneysel pK_a -hesaplanan pK_a grafiğinden (Şekil 5) birinci proton alma N1 azotundan gerçekleştiği korelasyon değerlerine bakınca anlaşılmaktadır. N1 azotunda proton almada korelasyon $R^2=0,9996$ (Şekil 5. (a)) iken N2 azotundan proton almada korelasyon $R^2=0,7985$ (Şekil 5. (b)) olarak hesaplandı. Şekil 6 (a) ve (b)'de birinci protonlanma için ΔpK_a farkının en az Şekil 6 (a)'da en fazla ise Şekil 6 (b)'de olduğu görülmektedir. Birinci protonlanmada en iyi korelasyonun N1 azotundan olduğunu destekleyen bir diğer veri ise atomik yüklerdir. Moleküllere ait atomik yüklerin N1 azotunda negatif çıkması proton almanın N1 azotundan olduğunu desteklemektedir. Bu durum Tablo 2 görülmektedir. İkinci proton almanın hem N1 hem de N2 azotundan olmaktadır. Şekil 5 (c)'de ikinci proton almaya ait korelasyonun $R^2=0,9991$ olduğu görülmektedir. Şekil 6 (c)'de ikinci protonlanma için ΔpK_a farkının az olduğu belirlenmiştir.

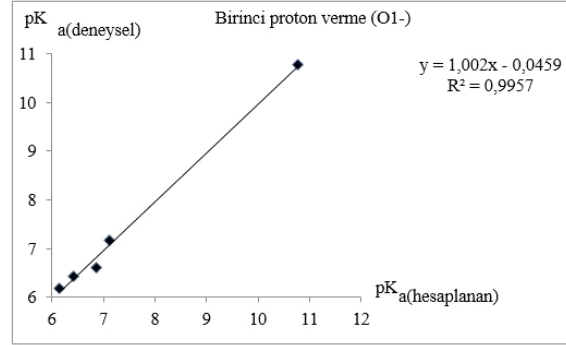
Bu durum deneysel ve hesaplanan pK_a değerlerinin oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir.

4.2. Proton Verme Asitlik Sabiti

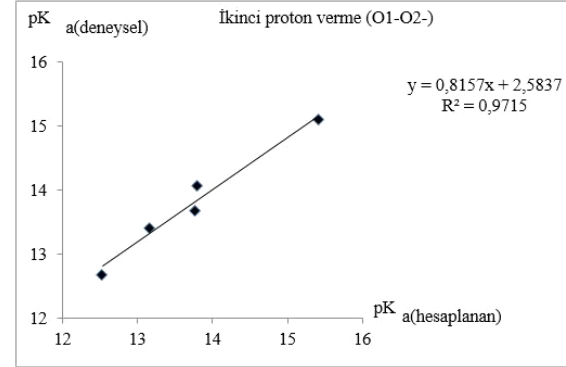
Hesaplanan proton verme asitlik sabiti değerleri (Tablo 4) kullanılarak deneysel pK_a -hesaplanan pK_a değerlerinin grafiği çizilerek Şekil 7’de verilmiştir. Deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki fark (ΔpK_a) grafiği Şekil 8’de verilmiştir.



(a)

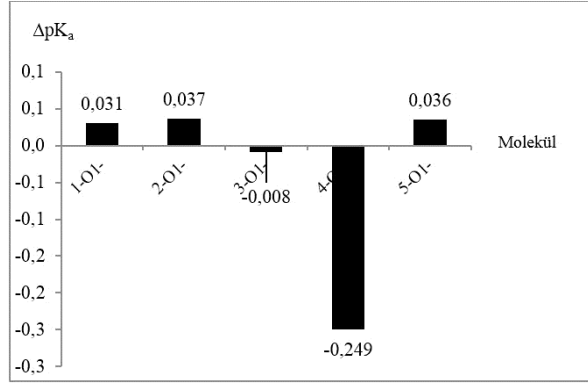


(b)

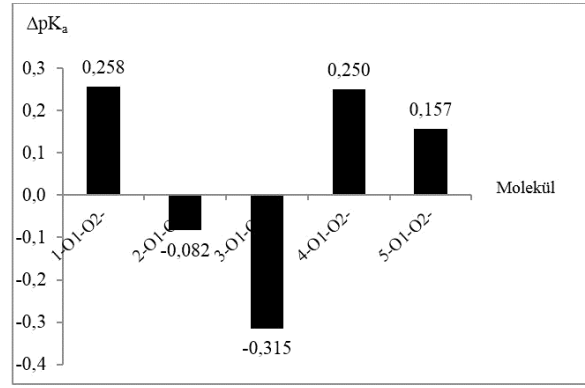


(c)

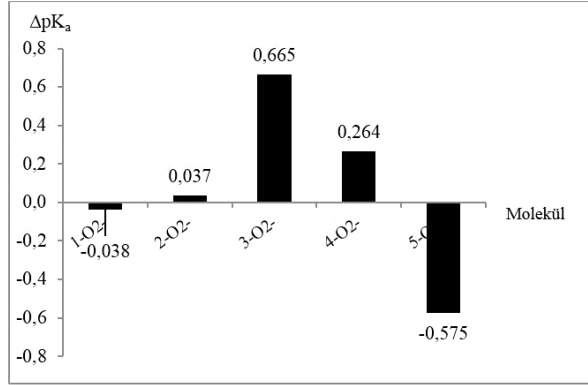
Şekil 7. Sübstitüe 4-(fenildiazenil)benzen-1,3-diol türevi azo boyarmadde moleküllerinin. (a) O1 oksijenine bağlı hidrojenlerden birinci deneysel-teorik proton vermeye ait korelasyon grafiği. (b) O2 oksijenine bağlı hidrojenlerden birinci deneysel-teorik proton vermeye ait korelasyon grafiği. (c) O1 ve O2 oksijenlerine bağlı hidrojenlerden ikinci deneysel-teorik proton vermeye ait korelasyon grafiği.



(a)



(b)



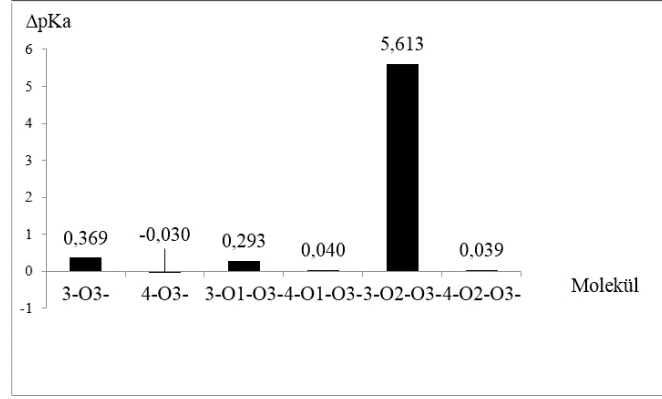
(c)

Şekil 8. Sübtitüe 4-(fenildiazenil)benzen-1,3-diol türevi azo boyarmadde moleküllerinin. (a) O1 oksijenine bağlı hidrojenlerden birinci proton vermeye ait ΔpK_a farkı. (b) O2 oksijenine bağlı hidrojenlerden birinci proton vermeye ait ΔpK_a farkı. (c) O1 ve O2 oksijenlere bağlı hidrojenlerden ikinci proton vermeye ait ΔpK_a farkı.

Hesaplama sonunda elde edilen verilerden çizilen deneysel pK_a -teorik pK_a grafiğinden (Şekil 7) birinci proton verme O1 oksijenine bağlı hidrojenlerden gerçekleştirildiği korelasyon değerlerine bakınca anlaşılmaktadır. (Şekil 7 (a)). O1 oksijenine bağlı hidrojenlerden proton vermede korelasyon $R^2=0,9957$ (Şekil 7.8. (a)) O2 oksijenine bağlı hidrojenlerden proton vermede korelasyon $R^2=0,9693$ (Şekil 7 (b)) olarak hesaplanmıştır. Şekil 8 (a) ve (b)'de birinci proton verme için ΔpK_a farkının en az Şekil 8 (a)'da en fazla ise Şekil 8 (b)'de olduğu görülmektedir. İkinci proton vermede hem O1 hem de O2 oksijenine bağlı hidrojenlerden olmaktadır. Şekil 7 (c)'de ikinci proton vermeye ait korelasyonun $R^2=0,9715$ olduğu görülmektedir. İkinci proton verme için ΔpK_a farkının Şekil 8'de verilmiştir.

İkinci proton verme hesaplama sonuçların göre deneysel ve hesaplanan pK_a değerlerinin oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir.

O3 oksijenine bağlı hidrojen proton vermeye ait hesaplamalar Tablo 2’de verilmiştir. O3 oksijenine bağlı hidrojen proton verme için korelasyon grafiği çizilmemiştir. Sadece ΔpK_a grafiği çizilmiş ve Şekil 9’da verilmiştir.



Şekil 9. Sübstitüe 4-(fenildiazenil)benzen-1,3-diol türevi azo boyar madde moleküllerinin, O1, O2 ve O3 oksijenine bağlı hidrojen proton verme ait ΔpK_a grafiği.

Molekül 3’te proton vermeye ait üç oksijenine bağlı hidrojen (O1, O2 ve O3) bulunmaktadır. Birinci proton vermenin hangi oksijene bağlı hidrojen olduğu Tablo 4 ve 5 incelendiğinde O1 oksijene bağlı hidrojen olduğu belirlendi. Bu durum aşağıda gösterilmiştir;

Moleküller	$pK_a(\text{hesaplanan})$	$pK_a(\text{deneysel})$	ΔpK_a
3 \rightleftharpoons O1-	10,768	10,760	-0,008
3 \rightleftharpoons O2-	10,095	10,760	0,665
3 \rightleftharpoons O3-	10,391	10,760	0,369

Yukarıdaki verilerden ΔpK_a değerinin en az O1 oksijene bağlı hidrojen olduğu görülmektedir. Bu durum birinci proton vermeni O1 oksijene bağlı hidrojen olduğunu ve deneysel ile hesaplanan pK_a değerlerinin neredeyse örtüştüğünü göstermektedir.

Molekül 4’te de proton vermeye ait üç oksijenine bağlı hidrojen (O1, O2 ve O3) bulunmaktadır. Birinci proton vermenin hangi oksijene bağlı hidrojen olduğu Tablo 4 ve 5 incelendiğinde O3 oksijene bağlı hidrojen olduğu belirlendi. Bu durum aşağıda gösterilmiştir;

Moleküller	$pK_a(\text{hesaplanan})$	$pK_a(\text{deneysel})$	ΔpK_a
4 \rightleftharpoons O1-	6,869	6,620	-0,249
4 \rightleftharpoons O2-	6,356	6,620	0,264
4 \rightleftharpoons O3-	6,650	6,620	-0,030

Yukarıdaki veriler incelendiğinde ΔpK_a değerinin en az O3 oksijene bağlı hidrojen olduğu görülmektedir. Bu durum birinci proton vermeni O1 oksijene bağlı hidrojen değil O3 oksijene bağlı hidrojen olduğunu göstermektedir. Molekül 4’te deneysel ile hesaplanan pK_a değerlerinin O3 oksijene bağlı hidrojen olduğu ve neredeyse örtüştüğünü göstermektedir.

Molekül 3'te ikinci proton vermeye ait üç oksijenine bağlı hidrojen (O1, O2 ve O3) bulunmaktadır. İkinci proton vermenin hangi oksijene bağlı hidrojenlerden olduğu Tablo 4 ve 5 incelendiğinde O1 ve O3 oksijenlerine bağlı hidrojenlerden olduğu belirlendi. Bu durum aşağıda gösterilmiştir;

Moleküller	pK _a (hesaplanan)	pK _a (deneysel)	ΔpK _a
3 ⇌ O1-O2-	15,405	15,090	-0,315
3 ⇌ O1-O3-	10,467	10,760	0,293
3 ⇌ O2-O3-	5,147	10,760	5,613

Yukarıdaki verilerden ΔpK_a değerinin en az O1 ve O3 oksijenlerine bağlı hidrojenlerden olduğu görülmektedir. Bu durum ikinci proton vermenin O1 ve O3 oksijenlerine bağlı hidrojenlerden olduğunu göstermektedir.

Molekül 4'te ikinci proton vermeye ait üç oksijenine bağlı hidrojen (O1, O2 ve O3) bulunmaktadır. İkinci proton vermenin hangi oksijene bağlı hidrojenlerden olduğu Tablo 4 ve 5 incelendiğinde O2 ve O3 oksijenlerine bağlı hidrojenlerden olduğu belirlendi. Bu durum aşağıda gösterilmiştir;

Moleküller	pK _a (hesaplanan)	pK _a (deneysel)	ΔpK _a
4 ⇌ O1-O2-	13,150	13,40	0,250
4 ⇌ O1-O3-	6,580	6,620	0,040
4 ⇌ O2-O3-	6,581	6,620	0,039

Yukarıdaki verilerden ΔpK_a değerinin en az O2 ve O3 oksijenlerine bağlı hidrojenlerden olduğu görülmektedir. Bu durum ikinci proton vermenin O1 ve O3 oksijenlerine bağlı hidrojenlerden olduğunu göstermektedir.

SONUÇ

Asitlik sabiti hesaplamalarında, deneysel ve hesaplanan sonuçların korelasyonunun doğru çıkması için molekülün geometrisinin oldukça önemli olduğu gözlenmiştir. Hesaplamalarda moleküllerin belirlenen en kararlı geometrisi ile yapılan asitlik sabiti (pK_a) hesaplamalarında deneysel ve hesaplanan asitlik sabiti (pK_a) sonuçlarının iyi korelasyon vermediği gözlenmiştir. Hesaplamalarda uygun korelasyon elde edilinceye kadar molekülün farklı kararlılıklarına ait geometriler ile hesaplamalar yapıldı. Uygun korelasyon veren geometrinin sonuçları alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Bu durumun deneysel asitlik sabiti (pK_a) hesaplamalarında çözücü fazındaki geometrinin hesaplamalarda belirlenen en kararlı geometri ile aynı olmamasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Bu durum teorik olarak asitlik sabiti (pK_a) hesaplamalarının oldukça zor ve zaman alıcı olmasına neden olmaktadır. Moleküllerin en kararlı geometrileri ile yapılan asitlik sabiti (pK_a) hesaplamaları sonuçların güvenilirliğini azalttığı sonucuna varılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No: 1102F027).

Bu çalışmada, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (Proje No: 1304F064) kapsamında alınan Gauss View 5.0 programı kullanılmıştır.

Bu çalışma, 19 Ocak 2011 tarihinde kaybettiğimiz hocamız Sayın Prof. Dr. Cemil Öğretir'e adanmıştır.

KAYNAKLAR

- Becke, A. D. (1993). Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *The Journal of Chemical Physics* 98, 5648–5652.
- Berber, H., Ogretir, C., Lekesiz E. C. S. ve Ermis, E. (2008). Spectroscopic Determination of Acidity Constants of Some Monoazo Resorcinol Derivatives. *Journal of Chemical & Engineering Data* 53 (5), 1049-1055.
- Charif, I. E., Mekelleche, S. M., Villemin, D. ve Mora-Diez, N. (2007). Correlation of Aqueous pKa Values of Carbon Acids with Theoretical Descriptors: A DFT Study. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 818, 1-6.
- Cookson, R. F. (1974). The Determination of Acidity Constants. *Chemical Reviews* 74 (1), 5–28.
- CS ChemBioDraw Ultra 12.0 Download Individual One Year Term English Windows, 2010.
- Dennington, R., Keith, T. ve Millam, J. (2009). GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.
- Dissanayake, D.P. ve Senthilnithy, R. (2009). Thermodynamic Cycle for the Calculation of Ab Initio pKa Values for Hydroxamic Acid. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 910, 93-98.
- Dostanić, J., Mijin, D., Ušćumlić, G., Jovanović, D.M., Zlatař, M. ve Lončarević, D. (2014). Spectroscopic and Quantum Chemical Investigations of Substituent Effects on the Azo-Hydrazone Tautomerism and Acid–Base Properties of Arylazo Pyridone Dyes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 123, 37-45.
- Ebead, Y.H. (2010). The Role of the Medium On The Acid Dissociation Constants of Some Azo Dyes in View of Experimental and Theoretica Data, *Journal of Molecular Structure* Volume 982(1–3), 100-106.
- Ebead, Y.H. (2012). Spectrophotometric Investigations and Computational Calculations of Prototropic Tautomerism and Acid–Base Properties of Some New Azo Dyes. *Dyes and Pigments* 92(1), 705-713.
- Ebead, Y.H., Salman, H.M.A., Khodari, M. ve Ahmed, A.A. (2010). Spectrophotometric Investigations of The Role of The Organic Solvent on The Acid Dissociation Constants of Some Azo Dyes Derived from 2-Aminobenzothiazole. *Journal of Molecular Liquids* 154, (1), 52-57.
- Ermis, E. (2003). *Bazı 2-Süstitüe Anilin ve Benzen-1,3-Diol ile Monoazo Bilesiklerinin-Sentezlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Foresman, J.B. ve Frisch, A. (1996). *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 64.

- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, H., Nakatsuji, M., Caricato, X., Li, H.P., Hratchian, A.F., Izmaylov, J., Bloino, G., Zheng, G.A., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A., Peralta, Jr. J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., J.J., Brothers, Heyd, E., Kudin, K.N., Staroverov, R., Kobayashi, J., Normand, K., Raghavachari, A., Rendell, J.C., Burant, S.S., Iyengar, V.N., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., ve Fox, D.J. (2009). Gaussian 09. Revision B.01. Gaussian Inc.. Wallingford, CT.
- Ghalami-Choobar, B., Dezhampanah, H., Nikparsa, P. ve Ghiami-Shomami, A. (2012). Theoretical Calculation of the pK_a Values of Some Drugs in Aqueous Solution. *International Journal of Quantum Chemistry* 112, 2275–2280.
- Lee, C., Yang, W. ve Parr, R.G. (1988). Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into A Functional of The Electron Density. *Physical Review B* 37, 785–789.
- Liptak, M. D. ve Shields, G. C. (2001). Accurate pK_a calculations for Carboxylic Acids using Complete Basis Set and Gaussian-n Models Combined with CPCM Continuum Solvation Methods. *Journal of the American Chemical Society* 123, 7314-7319.
- Marvin Beans :<http://www.chemaxon.com/>, 2010.
- Murlowska, K., Sadlej-Sosnowska, N. (2005). Absolute Calculation of Acidity of C-Substituted Tetrazoles in Solution. *Journal of Physical Chemistry A* 109, 5590-5595.
- Niazi, A., Zolgharnein, J., Davoodabadi, M. Z. (2008). Spectrophotometric Determination of Acidity Constant of Some Indicators in Various Micellar Media Solutions by Rank Annihilation Factor Analysis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 70(2), 343-349.
- Prates Ramalho, J.P. ve Illas, F. (2011). Theoretical Study of the Adsorption and Dissociation of Azobenzene on the Rutile $TiO_2(110)$ Surface. *Chemical Physics Letters* 501, 379–384.
- Sadlej-Sosnowska, N. (2007). Calculation of Acidic Dissociation Constants in Water: Solvation Free Energy Terms. Their Accuracy and Impact. *Theoretical Chemistry Accounts* 118, 281-293.
- Wang, L., Yi, C., Zou, H., Liu, Y. ve Li, S. (2011). Theoretical Study on the Thermal Decomposition Mechanism of 3,3'-dinitro-4,4'-azoxyfurazan. *Computational and Theoretical Chemistry* 963, 135–140.
- Wei, T., Zhang J., Zhu, W., Zhang, X. ve Xiao, H. (2010). A Comparison of High-Level Theoretical Methods to Predict The Heats of Formation of Azo Compounds. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 956(1-3), 55-60.