

MOLEKÜLER MEKANİK VE YOĞUNLUK FONKSİYONELLERİ TEORİSİ METODLARIYLA SİYANOASETİK ASİT MOLEKÜLÜNÜN MOLEKÜL VE RADİKAL YAPILARININ BELİRLENMESİ

Levent ATEŞ^{1,2}, Yusuf ERDOĞDU³, Ebru Karakaş SARIKAYA⁴, Feride Pınar
ÖZTURAN⁵, Ömer DERELİ⁴

¹Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Konya Türkiye

²Selçuk Üniversitesi, İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi, Konya Türkiye

³Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Ankara Türkiye

⁴Necmettin Erbakan Üniversitesi, Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Fizik Bölümü,
Konya Türkiye

⁵Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, NanobilimNanomühendislik
Anabilim Dalı, Konya Türkiye

leventates@selcuk.edu.tr, yusuferdogdu@gmail.com, ebrukarakas_84@hotmail.com,
pınar.ozturan2015@gmail.com, odereli@konya.edu.tr

Özet

Siyanoasetik asit molekülünün potansiyel enerji yüzeyleri moleküler mekanik metotlarla taranmış ve elde edilen konformasyonların geometrileri B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) baz setleriyle optimize edilmiştir. Molekülün beş farklı konformasyon tespit edilmiştir. En kararlı konformasyonun yapısı, molekül yapısı olarak atanmıştır. Molekül yapısıyla ilgili daha önce yapılmış deneysel bir çalışma olmadığından molekülün geometri parametreleri detaylı bir şekilde ilk defa bu çalışmada verilmiştir. Literatürde yer alan teorik çalışmalarda elde edilmiş olan konformasyonlardan daha fazla konformasyon yapısı bu çalışmada tespit edilmiştir. En kararlı yapı kullanılarak ışınlama sonucunda oluşabilecek muhtemel radikaller modellenmiştir. Modellenen bu radikallerin konformasyon analizleri yapıp en kararlı radikallerin Elektron Paramagnetik Rezonans parametreleri B3LYP metodu ve TZVP baz setleri kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan parametreler deneysel değerlerle karşılaştırılıp radikal yapısı belirlenmiştir. Tespit edilen radikalın detaylı geometri parametreleri ilk defa bu çalışmada verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Siyanoasetik asit, Konformasyon Analizi, Molekül Yapısı, Radikal Yapısı.

DETERMINATION OF MOLECULE AND RADICAL STRUCTURES OF CYANOACETIC ACID USING MOLECULAR MECHANIC AND DENSITY FUNCTIONAL THEORY METHODS

Abstract

Potential energy surfaces of cyanoacetic acid molecule was scanned by molecular mechanic methods and geometries of obtained conformers were optimized by B3LYP method and 6-311++G(d,p) basis sets. Five different conformers of the molecule were determined. The more structure of conformers than other theoretical studies performed before in the literature were determined. Using the most stable one, possible radicals which can be obtained from UV-irradiation were modeled. After the conformational analysis of these model radicals were performed, EPR parameters of the most stable ones were calculated by B3LYP method and TZVP basis sets. Comparing the calculated values with experimental counterparts, radical structure of the molecule was determined. Detailed geometry parameters of the obtained radical and molecule were given for the first time in this study.

Keywords: Cyanoacetic acid, Conformational Analysis, Molecular Structure, Radical Structure.

1. Giriş

Moleküllerin ve radikallerin bütün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yapılarıyla ilişkili olduğu bilinmektedir. Bu nedenle yeni bir molekül sentezlendiğinde, bu molekülün özelliklerinin ve etkileşimlerinin belirlenebilmesi için X-ışını kırınımı, elektron kırınımı ve mikrodalga spektroskopisi gibi yöntemlerle molekül yapıları araştırılır. Moleküllerin gama veya UV ışınlanması gibi yöntemlerle elde edilen radikallerinin yapısı ise Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) deneylerinden elde edilen aşırı ince yapı sabiti (A ile temsil edilir) ve g -değerinin yorumlanmasıyla tahmin edilebilir. Bunların dışında, bilgisayar teknolojisindeki gelişmelerle birlikte moleküler modelleme yöntemleriyle de moleküllerin ve radikallerin yapıları aydınlatılabilmektedir[1]. Daha önce deneysel tekniklerle yapıları belirlenmemiş veya belirlenememiş olan pek çok molekülün yapısı moleküler modelleme teknikleriyle

belirlenebilmektedir. Bu tekniklerle sadece molekül ve radikalin değil, aynı zamanda tüm olası konformasyonlarının da yapısı belirlenebilmektedir[2]. Bir molekülün en kararlı hâlinin yapısı kadar, diğer konformasyonlarının yapısının da bilinmesi önemlidir. Özellikle organik moleküllerde; molekülün biyolojik aktivitesi konformasyonel dağılımı ile yakından ilgilidir. Radikal, molekül ve konformasyonlarının yapısının belirlenmesinde kullanılan en etkili moleküler modelleme tekniği konformasyon analizidir.

Konformasyon analizi yapmanın pek çok yöntemi mevcuttur. Bunlar arasında en etkili olanı, molekül enerjilerini molekül yapısına bağlayan potansiyel enerji yüzeylerinin taranmasıdır[3].

Yaptığımız literatür çalışmaları göstermiştir ki siyanoasetik asit molekülünün yapısıyla ilgili deneysel bir çalışma mevcut değildir. Teorik konformasyon analizleri ile ilgili olarak literatürde iki çalışma vardır[4,5]. Fakat kapsamlı bir potansiyel enerji yüzeyi taraması yapılmamıştır. Hesaplamalara tahmini yapılarla başlanmış ve birinde üç, diğerinde iki konformasyon belirlenmiştir. Siyanoasetik asit molekülünün sıvı fazda UV ışınlanması sonrası yapılan deneysel EPR çalışmasında 19,9 G'lik bir hidrojen yarılması ve 3,1 G'lik bir azot yarılması gözlenmiştir. Radikalin g değeri ise 2,00334 olarak ölçülmüştür[6].

Bu çalışmada siyanoasetik asit molekülünün potansiyel enerji yüzeyleri taranarak kapsamlı bir konformasyon analizi yapılmış, elde edilen yapı kullanılarak olası radikaller modellenmiş, radikallerin EPR parametreleri hesaplanarak deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Bu sayede molekül ve radikal yapısı da tespit edilmiştir.

2.Hesaplama Detayları

Bu çalışmada konformasyon analizine Spartan14 programında [7] moleküler mekanik metotlar seçilerek konformasyonel dağılım hesaplamalarıyla başlanmıştır. Bu şekilde potansiyel enerji yüzeyleri tarandıktan sonra elde edilen konformasyonlar Gaussian03 programında DFT'nin B3LYP metodu[8-10] standart 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak optimize edilmiştir. Molekülün en kararlı yapısı belirlendikten sonra muhtemel radikaller modellenmiştir. Modellenen radikaller içinde ayrı ayrı konformasyon analizleri yukardaki prosedürle aynı şekilde gerçekleştirilmiştir. Model radikallerin en kararlı yapıları kullanılarak EPR parametrelerinin hesaplamasına

geçilmiştir.Bu hesaplamalar yine Gaussian03 programında[11] B3LYP metodu ve TZVP [12] baz setleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3. Sonuçlar

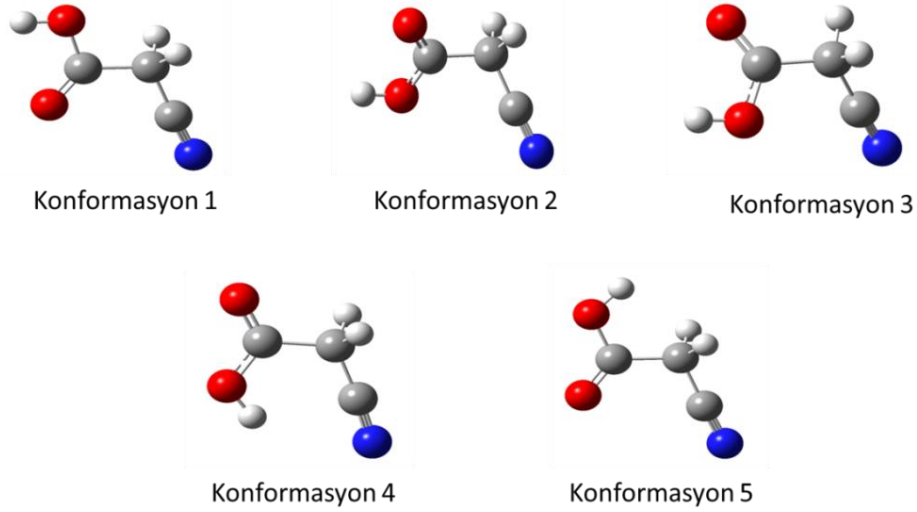
Bilindiği gibi molekül yapısı deneysel olarak x ışını kırınımı, nötron kırınımı gibi yöntemlerle belirlenebilmektedir.Buna ilaveten teorik hesaplamalarda moleküllerin ve konformasyonlarının yapıları da belirlenebilir[2].Yaptığımız literatür taraması sonucunda siyanoasetik asitdeneysel olarak ölçülmüş,bir moleküler yapısı bulunamamıştır. Bu nedenle bu çalışmada doğru radikali belirleyebilmek için öncelikle doğru moleküler yapının belirlenmesi gerekmektedir.Bu amaçla öncelikle molekülün konformasyon analiz çalışması yapılmıştır.

Konformasyon analizi için molekülün kimyasal olarak belirlenmiş olan açık formülleri kullanılarak Spartan 14 programında bir giriş dosyası oluşturulmuştur.Bu giriş dosyasındaki yapıda bulunan tüm tekli bağlara 10'ar derecelik dönmeler verilerek moleküler mekanik metotlarla konformasyonel dağılım hesaplaması yapılmıştır. Hesaplamalar sonucunda 7 farklı konformasyon elde edilmiştir. Kaba bir metot olan moleküler mekanikle elde edilen bu 7 konformasyonun yapılarını ve enerjilerini daha hassas bir şekilde belirleyebilmek için Gaussian 03 programı kullanılarak geometri optimizasyonları yapılmıştır. Geometri optimizasyonları daha hassas bir hesaplama yöntemi olan DFT'nin B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak yapılmıştır. Sonuç olarak elde edilen konformasyonların enerjileri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1.Siyanoasetik asit molekülünün gaz fazı konformasyonlarının enerjileri
vedipol momentleri

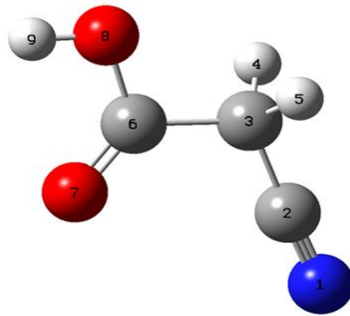
Konformasyonlar	Enerji (Hartree)	Dipol Moment (D)
1	-321,4183070	4,9235
2	-321,4181438	2,6639
3	-321,4181438	2,6648
4	-321,4123311	1,9020
5	-321,4123311	1,9020
6	-321,4068451	6,0738
7	-321,4068451	6,0738

Tablo 1’de görüldüğü gibi Konformasyon 4’ün enerjisi ve dipol momentini Konformasyon 5 ile, Konformasyon 6’nın enerjisi Konformasyon 7 ile aynıdır. Bu konformasyonların yapıları karşılaştırıldığında da benzer bir çakışma gözlemlenmiştir. Bununla birlikte siyanoasetik asit molekülünün 5 farklı konformasyonu olduğunu söyleyebiliriz. Bu konformasyonların optimize edilmiş yapıları Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Siyanoasetik asit molekülünün bu çalışmada elde edilmiş konformasyonları

Tablo 1’den de görüldüğü üzere bu 5 farklı konformasyon arasında en kararlı olan konformasyon 1 siyanoasetik asit molekülünün beklenen yapısıdır. Bu nedenle bu çalışmanın geri kalan kısmında siyanoasetik asit molekülünün yapısına ihtiyaç duyulduğunda bu konformasyon kullanılmıştır. Konformasyon 1’in yapısı atom numaralarıyla birlikte Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Siyanoasetik asit molekülünün en kararlı yapısı ve atom numaraları (kırmızılar oksijen, griler karbon, mavi azot ve beyazlar hidrojen atomlarıdır)

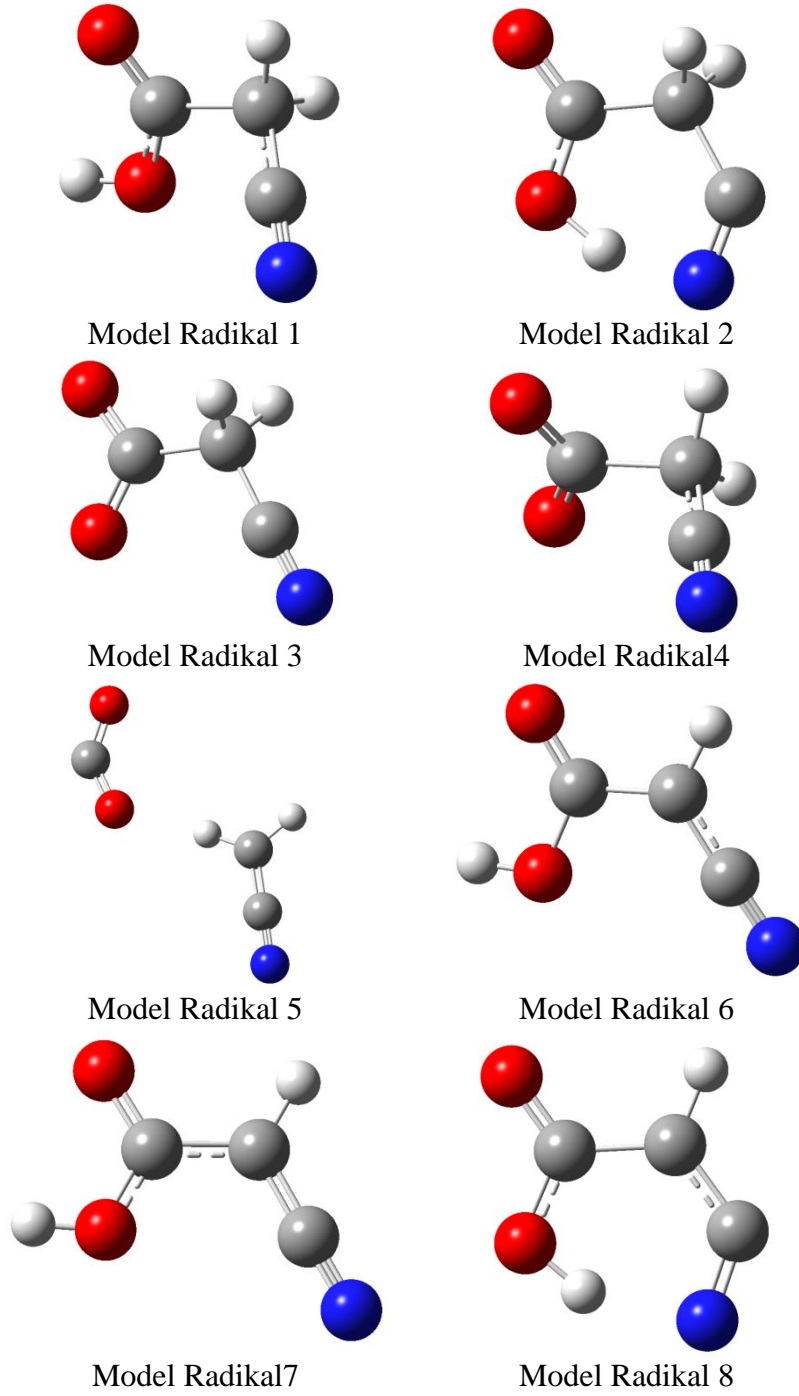
Siyanoasetik asit molekülünün bu çalışmada elde edilen ve konformasyon1 ile temsil edilen yapısının geometri parametreleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Siyanoasetikasitinen kararlı konformasyonunun optimize edilmiş geometri parametreleri

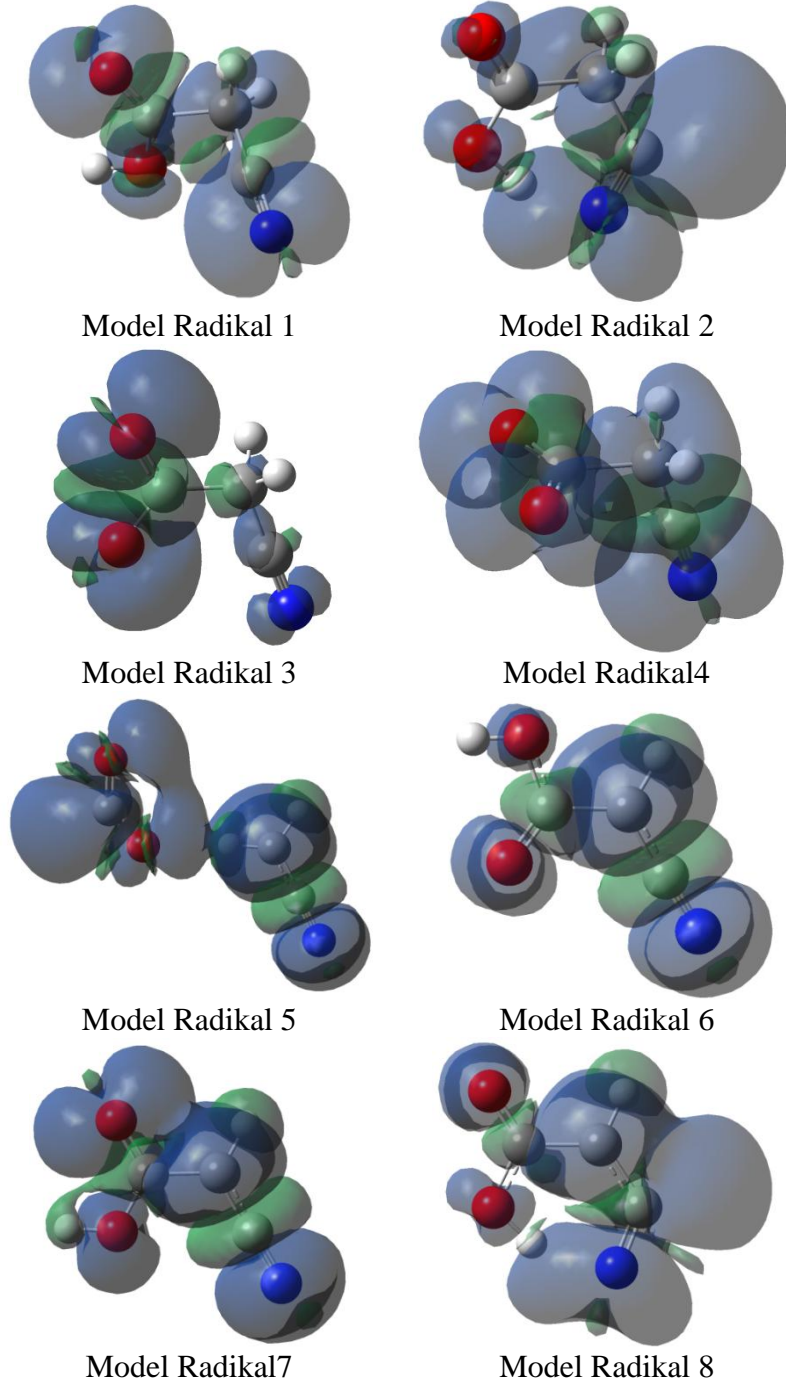
<i>Bağ uzunlukları (Å)</i>		<i>Bağ açıları (°)</i>		<i>Dihedral açıları (°)</i>	
R(N1,C2)	1,151	A(C2,C3,H5)	109,828	D(C2,C3,C6,O7)	0,009
R(C2,C3)	1,456	A(C2,C3,C6)	113,720	D(C2,C3,C6,O8)	180,004
R(C3,H4)	1,094	A(H4,C3,H5)	106,270	D(H4,C3,C6,O7)	122,505
R(C3,H5)	1,094	A(H4,C3,C6)	108,466	D(H4,C3,C6,O8)	57,500
R(C3,C6)	1,525	A(H5,C3,C6)	108,453	D(H5,C3,C6,O7)	122,484
R(C6,O7)	1,197	A(C3,C6,O7)	126,557	D(H5,C3,C6,O8)	57,512
R(C6,O8)	1,352	A(C3,C6,O8)	109,206	D(C3,C6,O8,H9)	180,014
R(O8,H9)	0,970	A(O7,C6,O8)	124,237	D(O7,C6,O8,H9)	0,009
		A(C6,O8,H9)	107,667		
		A(C2,C3,H4)	109,823		

Yukarıdaki hesaplamalarda elde edilen konformasyon 1’in yapısı kullanılarak 8 farklı radikal modellenmiştir. Model Radikal1(MR1), molekülden hiçbir şey koparılmadan molekülün bir elektron kaybettiği düşünülerek oluşturulan katyonik bir radikaldir; MR2 ise bununanyonikformudur. MR3, molekülden H9 atomunun koparılması ile oluşan nötr bir radikaldir. MR4, MR3’ün artı yüklü durumudur.MR5,MR3’ün negatif yüklü durumudur. MR6, molekülünden H4 atomunun koparılması ile oluşan nötr bir radikaldir.Molekülün UV ışınlanması sonucunda H4 atomunun kopmuş olabileceğini düşünülmektedir. Bu, aynı zamanda deneyci tarafından tahmin edilmiş olan radikaldir.MR7,MR6’nın artı yüklü durumudur ve MR8, MR6’nın negatif yüklü durumudur. Deney sıvı fazda yapıldığından radikaller oluşuktan sonra tekli bağlar etrafında kolayca dönebilecekleri düşünülerek yukarıda modellediğimiz her bir radikalın ayrı ayrı konformasyon analizleri yapılmış ve radikallerin en kararlı yapıları belirlenmiştir. Elde edilen radikallerin yapıları Şekil 3’de verilmiştir.

Model radikallerin eşleşmemiş elektronlarının etkileşim bölgelerini gösteren spin yoğunluk haritaları hesaplanmış ve Şekil 4’te verilmiştir.



Şekil 3. Model Radikallerin Optimize Edilmiş Yapıları



Şekil 4. Model Radikallerin Spin Yoğunluk Haritaları

Yukarıda belirtildiği şekilde modellenmiş olan radikallerin ESR parametreleri DFT'nin B3LYP metodu ve standart TZVP baz setleri kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçları Tablo3'te deneysel değerlerle karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 3.Siyanoasetik asit molekülünün deneysel ve teorik g faktörü ile aşırı ince yapı (G)değerleri

A	MR1	MR2	MR3	MR4	MR5	MR6	MR7	MR8	Deneysel
N(14)	1,828	11,156	0,051	0,912	1,895	3,295	1,894	7,397	3,1
H(1)	21,332	3,181	0,370	7,636	9,987	17,366	8,898	7,778	19,9
H(1)	3,019	3,344	0,368	7,644	9,500	----	----	----	
H(1)	0,075	7,567	----	----	----	0,858	2,393	0,329	
g_{iso}	2,00705	2,00121	2,01073	2,02715	2,00033	2,00393	2,02061	2,00407	2,00334

Karşılaştırmaları sağlıklı bir şekilde yapabilmek için literatürde verilen kriterlerden faydalanılmaktadır. Chipman, izole bir molekülün aşırı ince yapı sabitlerinin deneysel ve hesaplanmış değerleri arasındaki farkın %20'ler civarında olmasının çok makul görülebileceğini[13], Neese ise g değerinin hesaplanmış ve deneysel değerleri arasındaki farkın ± 1000 ppm olduğu sonuçların başarılı sayılacağını belirtmiştir[14].

Buna göre Tablo 3 incelendiğinde, MR1, MR2, MR3, MR4 ve MR7 radikallerinin hesaplanmış değerleri ile deneysel g değeri arasındaki fark 1000ppm'den çok fazla olduğundan bu radikallerin deneyde gözlenen radikal olamayacağı düşünülmüştür. Kalan radikallerin aşırı ince yapı sabitleri incelendiğinde deneye en yakın değerlerin MR6'da olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada siyanoasetik asit molekülünün UV fotolizasyonu sonucu elde edilen radikalın MR6 olduğu ilk defa bu çalışmada tespit edilmiştir. Radikalın moleküler yapısını belirleyen geometri parametreleri Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4.Siyanoasetik asit MR 6'nın optimize edilmiş geometri parametreleri

<i>Bond lengths (Å)</i>		<i>Bond angles (°)</i>		<i>Dihedral angles (°)</i>	
R(N1,C2)	1,166	A(C2,C3,H4)	119,381	D(C2,C3,H5,C6)	180,034
R(C2,C3)	1,386	A(C2,C3,H5)	124,115	D(C2,C3,H5,O7)	0,018
R(C3,H4)	1,082	A(H4,C3,H5)	116,505	D(H4,C3,H5,C6)	0,003
R(C3,H5)	1,466	A(C3,H5,C6)	122,748	D(H4,C3,H5,O7)	179,987
R(H5,C6)	1,211	A(C3,H5,O7)	113,191	D(C3,H5,O7,O8)	179,994
R(H5,O7)	1,349	A(C6,H5,O7)	124,061	D(C6,H5,O7,O8)	0,010
R(O7,O8)	0,969	A(H5,O7,O8)	107,729	D(C2,C3,H5,C6)	180,034
R(N1,C2)	1,166	A(C2,C3,H4)	119,381	D(C2,C3,H5,O7)	0,018
		A(C2,C3,H5)	124,115		
		A(H4,C3,H5)	116,505		

4. Tartışma

Siyanoasetik asit molekülünün yapısıyla ilgili daha önce Binev ve ark. tarafından yapılmış olan bir teorik çalışmada üç [4], Reva ve ark. tarafından yapılan bir başka çalışmada iki farklı konformasyon belirlenmiştir[5]. Bu çalışmada yapılan kapsamlı konformasyon analizi sonucunda beş farklı konformasyon belirlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen konformasyon 1-3'ün yapıları Binev'inki ile aynı, konformasyon 1-2'nin yapıları da Reva'nınki ile aynıdır fakat her iki çalışmadan farklı olarak literatürde olmayan iki farklı konformasyon daha tespit edilmiştir. Bu çalışmada modellenmiş olan MR6'nın, hesaplanmış olan EPR parametreleri, deneysel değerlerle çok iyi uyum göstermiş ve radikalın geometri parametreleri ilk defa bu çalışmada verilmiştir. Deneyle hesaplamalar arasındaki uyum, molekül ve radikal yapılarının hesaplanmasında kullanılan B3LYP metodunun, 6-311++G(d,p) baz setlerinin, aynı zamanda EPR parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan TZVP baz setlerinin oldukça iyi sonuçlar verdiğini göstermiştir. Bu ise benzer moleküller için daha sonra hesaplama yapacak olan araştırmacılara yol gösterici olacaktır.

Teşekkür

Bu çalışma Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir. (Proje No: 161210011)

Kaynaklar

- [1] Sayin U. Türkkân E. Dereli Ö. Yüksel H. Birey M. EPR study of gamma-irradiated single crystal 4-phenylsemicarbazide. *Radiation Physics and Chemistry*. 2010; 79(8): 863-869.
- [2] Sarıkaya E. K. Dereli Ö. Erdoğan Y. Güllüoğlu M. T. Molecular structure and vibrational spectra of 7-Ethoxycoumarin by density functional method. *Journal of Molecular Structure*. 2013; 1049: 220-226.
- [3] Sarıkaya E. K. Dereli Ö. Molecular structure and vibrational spectra of 7-Methoxy-4-methylcoumarin by density functional method. *Journal of Molecular Structure*. 2013; 1052: 214-220.

- [4] Binev I. G. Stamboliyska B. A. Binev Y. I. Experimental and ab initio MO studies on the IR spectra and structure of cyanoacetic acid, its oxyanion and dianion. *Journal of molecular structure*. 1998; 444(1): 235-245.
- [5] Reva I. D. Stepanian, S. G. Adamowicz, L. Fausto R. Conformational behavior of cyanoacetic acid: A combined matrix isolation Fourier transform infrared spectroscopy and theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2003; 107(33): 6351-6359.
- [6] Livingston R. Zeldes H. Paramagnetic resonance study of liquids during photolysis VII. Nitrite. *Journal of Magnetic Resonance*. 1969; 1(1): 169-177.
- [7] Spartan 08 (Wavefunction Inc. Irvine, CA, 2008).
- [8] Becke Axel D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*. 1993; 98,7: 5648-5652.
- [9] Becke Axel D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*. 1988; 38,6: 3098.
- [10] Chengteh L. Yang W. Parr. R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*. 1988; 37,2: 785.
- [11] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr. T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, et al. *Gaussian 03, Revision E.01* (Gaussian Inc. Pittsburgh, PA, 2003).
- [12] Godbout N. Salahub R. D. Andzelm J. Wimmer E. Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation. *Canadian Journal of Chemistry*. 1992; 70,2: 560-571.
- [13] Chipman D.M. *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*. Kluwer Academic Press. Netherlands pp. 1995; 109-138.
- [14] Neese F. Prediction of electron paramagnetic resonance g-values by Coupled Perturbed Hartree-Fock and Kohn-Sham Theory. *J. Chem. Phys.* 2001; 115: 11080-11096.