

MOLEKÜL MODELLEME

HyperChem kullanarak MO diagramlarını oluşturma

1. Giriş

Kuantum teorisinin geliştirilmesinden hemen sonra, kuantum mekanik kanunları atom ve moleküllere uygulanmaya başlanmıştır. Prensip olarak, kuantum teorisi ile bir molekülün bütün kimyasal özellikleri hesaplanabilir. Aslında bir bileşiğin yapısı ve kimyası deneysel yöntemlerle belirlenebilir, ancak hesaplama yolu ile öngörünün yapılabilmesi çok yararlıdır ve pek çok uygulama alanı bulmuştur. Örneğin farmakolojide yeni ilaçların geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyacılar bilgisayar kullanarak sentezden önce ilaçların yapıları hakkında önbilgiye sahip olurlar, ilaçta istenen özellikleri belirlerler, sonra bu özelliklere uygun sentezleri gerçekleştirirler. Bu da para ve zaman kaybını önler.

Molekül Modelleme yazılımları, kimyacılar için çok yardımcıdır. Bu programlar vasıtasıyla moleküller bilgisayar ekranında döndürerek değişik açılardan görülebilir, geometrileri ve izomerik yapıları belirlenebilir, enerjileri tayin edilebilir, IR, UV, NMR spektrumları çizilebilir, MO diyagramları elde edilebilir.

Bu deneyde, HyperChem 7 programı kullanılarak moleküllerin üç boyutlu (3D) şekli oluşturulacak, moleküllerin geometrisi ve enerjisi belirlenecek (geometri optimizasyonu ile), moleküllerin bağ açıları, bağ uzunlukları, oluşum entalpileri

ve dipol momentleri hesaplanacaktır. Ayrıca moleküllerin MO diyagramları elde edilecek, HOMO ve LUMO orbitallerinin şekli belirlenecektir.

2. Hesaplamalı Kimyaya kısa bir bakış

Teorik Kimya, kimyayı matematiksel yöntemlerle tanımlar. Kimyasal yapıları ve tepkimeleri temel fizik kanunlarına dayanarak açıklamaya çalışır. **Hesaplamalı kimya** ise teorik kimyacılar tarafından geliştirilmiş matematiksel yöntemleri uygular ve elde edilen sonuçları yorumlar, böylece deneysel kimya ile teorik kimya arasında bir köprü kurar. Hesaplamalı kimya ile sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa-ömürlü, kararsız araürünler ve geçiş hallerini de çalışmak mümkün olur. Bu şekilde, gözlem yolu ile elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve tepkimeler hakkında bilgi sahibi olunabilir. Bu hesaplamalar ile elde edilen nitel veya nicel sonuçlar, kimyacıların çok faydalı öngörülerde bulunmasını sağlar.

Deneysel çalışmalarını desteklemek ya da deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla hesaplamalı yöntemleri kullanacak olan araştırmacılar için üç farklı seçenek vardır. Moleküler mekanik yöntemi (MM), *ab initio* yöntemi ve yarı-denel (semiampirik) yöntem

1. Moleküler mekanik yöntemleri

Bir kimyasal sistemde atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. AMBER, CHARM ve HYPERCHEM moleküler mekanik programlarından bazılarıdır. Bu yöntem oldukça hızlıdır ve temel haldeki sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilirler. Enzimler gibi büyük yapıları

sistemler için bile tepkime ısı ve konformasyon kararlılıkları gibi nicelikler hesaplanabilir. Ancak, bu yöntemle elektronik yapıya bağlı olan özellikler elde edilemez.

2. *Ab initio* yöntemleri

Kuantum mekaniğine dayanır, bu yöntemler ile molekül yapısı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir; bir tepkime mekanizması tam olarak modellenenir. Hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre binlerce kere daha fazladır. GAUSSIAN, GAMESS HYPERCHEM, CACHE v.s. *ab initio* yöntemlerinin kullanıldığı bazı paket programlardır.

Ab initio latince “başlangıçtan itibaren” anlamına gelir. Bu yöntem MM ve yarıdenel yöntemlerden farklıdır, deneysel parametre kullanmaz. *Ab initio* hesaplamalarında iki farklı matematiksel yaklaşım kullanılır; Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) ve Density Functional Theory (DFT). HF modelinde, elektron-elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. Bu yaklaşım, molekül frekanslarının hesaplanması ve molekül geometrisinin tayini için uygundur. DFT modelinde, molekül dalga fonksiyonları yerine, elektron ihtimaliyet yoğunluğu (ρ) hesaplanır, molekül özelliklerinin tayininde çok daha doğru sonuçlar verir.

3. Yarıdenel (semi-empirik) yöntemler

ab initio ve MM yöntemleri arasında yer alır ve kuantum mekaniğini kullanır. Bu yöntemlerde, molekül özelliklerin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceği parametreler mevcuttur. Schrödinger eşitliğinin yaklaşık çözümünü elde etmek

için o sisteme uygun parametrelerin kullanılması gerekir. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi *ab initio* yöntemlerinden çok daha kısadır. Yarıdenel bazı yöntemler şunlardır: CNDO, INDO, MINDO, ZINDO, AM1(Austin Model), PM3 (Parametric Method). Bu yöntemleri yapısında bulunduran paket programlarından bazıları MOPAC, AMPAC, HYPERCHEM vs. dir.

3. İşlemler

3a. Molekül Çizimi

1. HyperChem 7 programı açılır. Bunun için aşağıdaki işlem sırası takip edilir.

Başlat → Programlar → HyperChem Release 7 → HyperChem Professional (yeşil renkli)

Sağ üstteki *ekranı kapla* ikonuna tıklanarak ekran büyütülebilir.

2. **Built** menüsünden **Default Element** seçilir.

Built menüsündeki **Constrain Length and Angles** ve **Allow Arbitrary Valence** menülerinin aktif olmasına (✓) dikkat edilir.

3. **Element Table** çizelgesinden çizilecek atom üzerine çift tıklanır.

FARE ekran üzerine tıkladığına bağ yapmamış atom daire şeklinde görülecektir.

4. FARE atom üzerine getirilir, FARE'nin sol tuşuna basılıp çekilir ve tuş serbest bırakılır, böylece bağ çizilmiş olur.

Bu işlem gerektiği kadar tekrarlanarak moleküldeki bütün bağlar çizilir ve molekülün iskeleti oluşturulur. (Bağların hepsi aynı tip atomdan elde edilmiş bir yapı elde edilir.)

5. Tekrar **Element Table** çizelgesine gidilir ve değiştirilecek atom üzerine çift tıklanır.

6. İskelet üzerinde değiştirilecek atom üzerine tıklanır. Bu işlem tekrarlanarak istenen molekül geometrisi 2D (iki boyutlu) elde edilmiş olur.

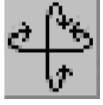
7. Bağı silmek için FARE bağ üzerine getirilir ve sağ tuş tıklanır.

9. Çift bağ çizmek için FARE bağ üzerine getirilir ve sol tuş tıklanır.

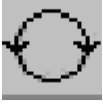
10. 3D görüntü elde etmek için **Build** menüsünden **Add H & Model Build** üzerine tıklanır. Böylece molekülün üç boyutlu “sticks” görüntüsü elde edilmiş olur.

11. Farklı görüntü elde etmek için **Display** menüsünden **Rendering** seçilir. Buradaki 6 seçenekten en çok kullanılan “Balls and Cylinders” seçilir.

3b. Molekölü Döndürme ve Taşıma



→ Rotato-out-of-plane / Düzlem dışı (x,y,z) döndürme



→ Rotate-in-plane / Düzlem içi (z) döndürme



→ Translate / Taşıma

Bu tuşlar şöyle kullanılır:

1. FARE ile istenen ikona basılır.
2. FARE molekül üzerine getirilir, ve sağ ,sol, ileri geri hareket ettirilir.

3c. Bağ Açısı ve Bağ Uzunluğu Ölçme



1. **Select**,  ikonuna basılır. **Select** menüsünden **Atoms** ve **Multiple Selections** aktif hale (✓) getirilir.

2. Bağ üzerine tıklanır. Ekranın alt menü çubuğunda *bağ uzunluğu* Å cinsinden verilir.

3. Bitişik iki bağ üzerine tıklanır, bu *bağlar arasındaki açı* ekranın altında verilir.

4. Select yapılan bağlar *yeşil renk* alır. İptali için bağa tıklanır ve sağ FARE tuşuna basılır.

5. Molekülün nokta grubunu bulmak için “single point” enerjisi hesaplanır. Alt menü çubuğunda *Symmetry* ifadesi nokta grubunu gösterir.

3f. Yeni Molekül Çizimi

1. **File** menüsünden **New** seçilir.

2. Draw,  ikonuna basılır.

3. Molekül çizimi bölümündeki 2. maddeden devam edilir.

4. Geometri optimizasyonu ve enerji hesabı

Geometri optimizasyonunun amacı enerjinin minimum olduğu geometrileri bulmaktır. Bu durum matematiksel olarak, enerjinin koordinatlara göre birinci türevinin (gradient) sıfır ve ikinci türevinin (kuvvet sabiti) pozitif olması anlamına gelir.

Bunun için şu işlemler yapılmalıdır:

1. **Setup** menüsünden sırası ile **Semi-empirical**, **PM3** ve **OK** tıklanır. Böylece hesaplama yöntemi tespit edilmiş olur.

2. **Compute** menüsünden sırasıyla **Geometry Optimization**, **Polack-Ribiere**, **OK** tıklanır. Hesaplama bittiğinde alt menü çubuğunda Conv=YES ifadesi görülür. Conv=NO ise aynı işlem YES elde edilinceye kadar tekrarlanır. Alt menü çubuğundaki E bağ enerjisini gösterir.

3. **Compute** menüsünden **properties** tıklanır, buradan toplam enerji (total energy) ve **dipol** moment elde edilir. **Sonra details** tıklanır, buradan oluşum entalpisi (heat of formation) elde edilir.

NOT: 1. Hesaplama yapmak için molekülün 3D yapısı elde edilmiş olmalıdır.

2.Select ile işaretlenmiş (yeşil renkli) yapılarda hesaplama yapılamaz.

6. Molekül Orbital Diyagramı

1. Molekülün geometri optimizasyonu yapılır.

2. **Compute** menüsünden **orbitals** tıklanır. MO diyagramı ufak ekranda görülür.

3. **Labels** aktif hale getirilerek elektronlar orbitallere yerleştirilir.

4. Orbitallerin üzerine tıklandığında, sol tarafta bu orbitalin, enerjisi, simetrisi, numarası elde edilir.

5. Sırası ile Orbital plotting, 3D isosurface, plot, OK tıklandığında bu orbitallerin görüntüsü elde edilmiş olur.

7. Hesaplamalar

1. a) BeH_2 , H_2O , BCl_3 , NH_3 , SiBr_4 , PCl_5 , BrF_5 , and SF_6 moleküllerinin şekilleri çiziniz.

b) Yarı denel PM3 yöntemi ile geometri optimizasyonlarını yapınız. Bağ uzunlukları, bağ açıları ve dipol momentlerini belirleyiniz.

2. Aşağıdaki çizelgeyi PM3 yöntemine göre doldurunuz.

	Enerji	ΔH_f	HCX bağ açısı	r (C-X) bağ uzunluğu
Florometan				
Klorometan				
Bromometan				
İyodometan				

a) Grup boyunca aşağı inildikçe bağ uzunluğu nasıl değişir?

b) Bent kuralını tanımlayınız. Hesaplama sonuçları bu kuralla uyum içinde midir?

3. a) N₂ ve CO moleküllerinin MO diyagramını elde ediniz.

b) Bağ derecelerini belirleyiniz.

c) HOMO - LUMO orbitallerini ve enerjilerini belirleyiniz.

d) HOMO ve LUMO orbitallerinin şekillerini elde ediniz.

4. F₂ molekülünün molekül orbital diyagramını, moleküler mekanik (MM) mm+ ve yarı-denel MNDO ve PM3 ile hesaplayınız. Sonuçları mukayese ediniz.

5. NH₃ (1A) ve NF₃ (1B) molekülleri için PM3 yöntemine göre aşağıdaki çizelgeyi doldurunuz . Buna göre

	NX ₃ (X=H)	NX ₃ (X=F)
N-X bağ uzunluğu		
Bağ derecesi		
XNX bağ açısı		
N üzerindeki yük		
X üzerindeki yük		
Dipol moment		
ΔH_f		

a) Hangi bağ daha polardır? Niçin?

b) Hangi molekül daha polardır? Bu beklenen bir durumudur? Açıklayınız.

c) Bağ açısı hangi molekülde daha küçüktür? Niçin?

NOT: Atomlar üzerindeki yükleri tayin edebilmek için **Display** menüsünden, **Labels, Charge** sıra ile tıklattılır.

6. Aşağıdaki çizelgeyi PM3 yöntemine göre doldurunuz.

Bileşik	Enerji (kcal/mol)	C-C bağ uzunluğu (denel)	C-C bağ uzunluğu (hesap)	C-H bağ uzunluğu	Bağ açısı
etan					
etilen					
asetilen					

a) Karbon-karbon bağ uzunluğu etan dan asetilene giderken değişir mi?

b) Bağ uzunluğu ile bağ kuvveti arasındaki ilişki nedir?

c) Karbon- hidrojen bağ uzunluğunda bir değişme var mıdır?