

2,3,4-Trihidroksibenzoik Asit Molekülünün Konformasyon, Titreşim, Geometrik ve Eletronik Özelliklerinin Kuantum Kimyasal Hesaplanması

Güventürk UĞURLU

Kafkas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 36100, Kars

Araştırma Makalesi
Research Article

Fizik
Physics

Geliş Tarihi/Received
18.10.2019

Kabul Tarihi/Accepted
17.12.2019

Öz: 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün temel hal geometrisini elde etmek için, molekülün potansiyel enerji yüzeyi C2-C1-C7-O5 ve C3-C2-O1-H iki dihedral açının fonksiyonu olarak, yoğunluk fonksiyoneli teorisi DFT/B3LYP yöntemi ile 6-31G baz seti kullanılarak elde edildi. Potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki en düşük enerjili konformasyonların geometri optimizasyon hesaplamaları yapılarak, molekülün temel hal geometrisi saptandı. Bu yapı kullanılarak, molekülün geometrisi, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbitallerin (LUMO) enerjileri, harmonik titreşim dalga sayıları, lineer optik özellikler (polarizebilite) ve lineer olmayan optik özellikleri (NLO) (hiperpolarizebilite) Gaussian 09W programı kullanılarak incelendi. Çalışılan molekülün yapısal ve elektronik özellikleri, ab initio Hartree Fock (HF) metodu ve yoğunluk fonksiyoneli DFT/B3LYP metodu 6-311++G(d,p) taban kümesi kullanılarak incelendi. Molekülün E_{HOMO} ve E_{LUMO} enerji değerleri kullanılarak, enerji aralığı ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) ve elektronik (elektronegativite, kimyasal yumuşaklık ve sertlik özellikleri) belirlendi. 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün titreşim modlarının işaretlenmesi toplam enerji dağılımı (TED) VEDA4f programında hesaplandı. Molekülün denge durumu (taban hali) enerji aralığı değerleri sırasıyla, B3LYP/6-311++ G(d,p) metodu ile 4.72 ve HF/6-311++G(d,p) metodu ile 9.95 eV olarak hesaplandı. Her iki metotta hesaplanan 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün yapısal parametreleri, moleküle ilgili daha önce yapılmış deneysel çalışma verileri ile karşılaştırıldı ve yapısal parametreler arasında iyi bir uyum olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit, Potansiyel enerji yüzeyi, NLO Özellikleri, DFT/B3LYP, HF

Quantum Chemical Calculation of Conformation, Vibration, Geometric and Electronic Properties of 2,3,4-Trihydroxybenzoic Acid Molecule

Abstract: To obtain the ground state geometry of the 2,3,4-Trihydroxybenzoic acid molecule, potential energy surface of the molecule as a function of the two main dihedral angles, C2-C1-C7-O5 and C3-C2-O1-H, was obtained by using the density functional theory DFT/B3LYP method with 6-31G.basis set. The geometry optimization calculations of the lowest energy conformations on the potential energy surface were made and the ground state geometry of the molecule was determined. Using this structure, the geometry of the molecule, the highest occupied molecular orbital (HOMO), the lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO), harmonic

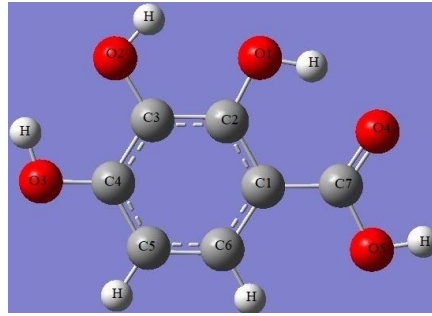
vibration waves, linear optical properties (polarizability) and nonlinear optical properties (NLO) (hyperpolarizability) values has been examined using Gaussian 09W program. Structural and electronic properties of the studied molecule were examined using ab initio Hartree Fock (HF) method and density functional DFT/B3LYP method using 6-311++G (d,p) the base set. The energy range ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) and electronics (electronegativity, chemical softness and hardness properties) of the molecule were determined using E_{HOMO} and E_{LUMO} energy values of the molecule. The total energy distribution (TED) of the 2,3,4-trihydroxybenzoic acid molecule was calculated in VEDA4f program. The energy gap values of ground state geometry of the molecule were calculated as 4.72 with B3LYP/6-311++G(d, p) and 9.95 eV at HF/6-311++G(d,p) methods, respectively. The structural parameters of the 2,3,4-trihydroxybenzoic acid molecule calculated in both methods were compared with the previous experimental data on the molecule and a good agreement was found between the structural parameters.

Keywords: 2,3,4-Trihydroxybenzoic Acid, Potential energy surface, NLO Properties, DFT/B3LYP, HF

1. GİRİŞ

Hidroksibenzoik asitler, ilgili esterler ve türevleri birçok bitkide (fasulye ve sarımsak gibi) önemli oranda bulunmaktadır (Kodama et al., 2007) ve antioksidan aktivitelerinden dolayı birçok çalışmaya konu olmuşlardır. 3,4,5-Trihidroksibenzoik asit ilaç endüstrisinde yaygın kullanımı olan önemli bir hammaddedir (Shete and Chitanand, 2015). Ayrıca, antioksidan ve antikanser aktiviteye sahip olan 3,4,5-Trihidroksibenzoik asit temel olarak bir antibakteriyel madde olan trimetoprimin üretiminde kullanılan bir fenolik bileşiktir (Cuvelier et al., 1992; Rice-Evans et al., 1996; Natella et al., 1999). Hidroksibenzoik asitler kendi aralarında ve birçok metal iyonları ile hidrojen bağı yaparak çeşitli kompleksleri elde edilmiştir (Kiss et al., 1994). Bu moleküllerin kararlı ve düzenli bir yapıya sahip olmaları birbiriyle bağ yapabilen fonksiyonel gruplara sahip olmalarındandır. 3,4,5-Trihidroksibenzoik asit molekülü fonksiyonel grup olarak karboksil grubu (-COOH) ve üç adet hidroksil (-OH) grubu içeren organik bileşiktir. Bu gruplar sadece kristal yapının meydana gelmesinde etkili olmayıp aynı zamanda molekülün kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirlemekte etkilidirler. Hidroksil grupları O-, N-, ve S- grupları ile hidrojen bağı oluşturma yeteneğine sahiptir. Katekol ve pirogallol tipi hidroksibenzoik asitlerin radikal temizleyici reaksiyonu tipik olarak başlangıçta hızlı ve ardından yavaş olan iki farklı basamak içerir (Kawabata et al., 2002; Kimura et al., 1999). Litareturde, bazı hidroksibenzoik asitleri ile ilgili birçok molekül sentezlenerek bunların yapıları çözülmüştür. 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit dihidrat molekülünün yapısı (Prior et al., 2010), 2,3,4-trihidroksibenzoik asit esterinin (Kodama et al., 2007) ve 2,3,4-trihidroksibenzoik asit (Li et al., 2012) moleküllerinin yapıları incelenmiştir. Bu çalışmada, moleküler düzeyde yalnızca kristal yapısı çözülen 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit

molekülünün konformasyon analizi, yapısal parametreleri (bağ uzunluğu, bağ ve torsiyon açıları), dipol moment (μ), harmonik titreşim dalgasayıları, polarizebilite (α), lineer olmayan optik (NLO) özellikleri (hiperpolarizebilite (β)), en yüksek dolu molekül orbital enerjileri (E_{HOMO}), en düşük boş molekül orbital enerjileri (E_{LUMO}) ve enerji aralığı ($\Delta E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) değerleri DFT/B3LYP ve HF metodları ve 6-311++ G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplandı. Bu çalışmada elde edilen verilerin bundan sonraki hidroksibenzoik asit bileşikleri ile ilgili yapılacak çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir. 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün numaralandırılmış optimize durumu Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün numaralandırılmış optimize şekli

2. MATERYAL VE METOT

Çalışmada; 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün konformasyon analizi DFT/B3LYP metodu ve 6-31G taban seti kullanılarak hesaplandı. Molekülün potansiyel enerji yüzeyi tarandıktan sonra elde edilen düşük enerjili konformasyonları DFT/Becke'nin 3 parametrelili hibrit değiş-tokuş fonksiyoneli (B3) (Becke et al., 1988) ile Lee-Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli (Lee et al., 1988; Becke, 1993) oluşan B3LYP teori seviyesinde ve Hartree Fock metodları ve 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak optimize edildi. Molekülün en kararlı yapısı belirlendikten sonra, her iki modelde titreşim frekansları dipol moment (μ), polarizebilite (α), hiperpolarizebilite (β), en yüksek dolu molekül orbital (HOMO), en düşük boş molekül orbital (LUMO) değerleri ve ΔE_g hesaplandı. Hesaplamalar sonucunda; polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerlerinin kartezyen bileşenleri (a.u) elde edildi. Bu kartezyen bileşen değerlerinden polarizebilite;

$$\alpha = \left(\frac{1}{3}\right) (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (1)$$

Hiperpolarizebilite;

$$\beta = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2} \quad (2)$$

Eşitlikleri ile hesaplandı

Molekülün HOMO ve LUMO enerji değerleri aşağıdaki denklemlerde kullanılarak;

$$\text{İyonizasyon potansiyeli} \quad I = -E_{\text{HOMO}} \quad (3)$$

$$\text{Elektron ilgisi} \quad A = -E_{\text{LUMO}} \quad (4)$$

$$\text{Elektronegatiflik;} \quad X = (I + A) / 2 \quad (5)$$

$$\text{Kimyasal sertlik} \quad \eta = (I - A) / 2 \quad (6)$$

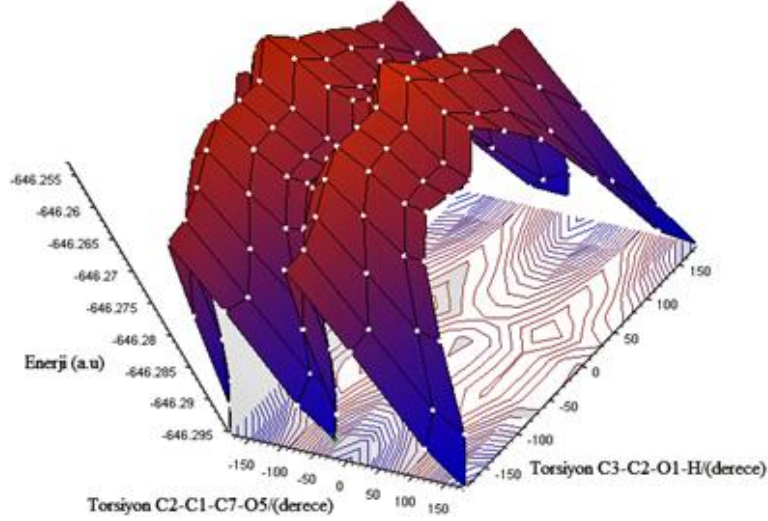
$$\text{Kimyasal yumuşaklık} \quad S = 1 / 2 \eta \quad (7)$$

gibi parametreler hesaplandı (Pearson, 1986).

3. BULGULAR

3.1. Konformasyonel analiz

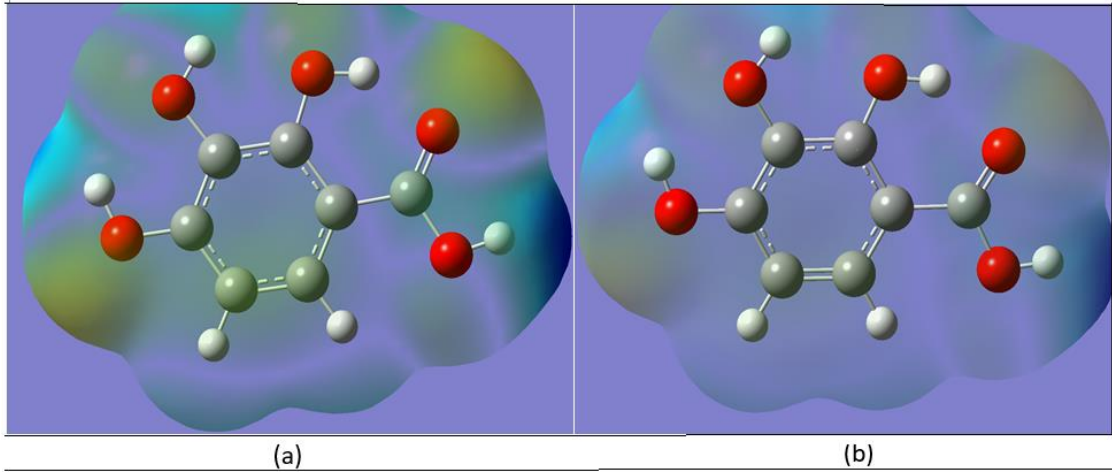
2,3,4-trihidroksibenzoik asit molekülünün üç boyuttaki (3D) yaklaşık geometrisi GaussView 5.0 (Dennington et al., 2009) görüntüleme paket programında çizilerek Gaussian 09 Rev B.01 paket programına (Frisch et al., 2010) giriş verisi olarak kullanıldı. Molekülün üç boyutlu potansiyel enerji yüzeyi (PES) C2-C1-C7-O5 ve C3-C2-O1-H dihedral açılarının fonksiyonu olarak DFT/B3LYP teori seviyesinde 6-31G temel seti kullanılarak yapıldı. Potansiyel enerji yüzeyi hesaplamasında, C2-C1-C7-O5 ve C3-C2-O1-H dihedral açıları 0° den 360° ye kadar 30° lik aralıklarla değiştirilerek toplam 169 noktada potansiyel enerji hesaplatılarak elde edilen potansiyel enerji yüzeyi Şekil 2’de verildi. Potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki mavi renkli düşük enerjili konformasyonlarının; moleküldeki fenil halkası ve fonksiyonel grupların (-COOH ve -OH) düzlemsel olduğu yapılara karşılık geldiği, bu durumda molekülün düzlemsel bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadırlar. PES üzerindeki düşük enerjili dört konformasyon tekrar her iki metot ile optimize edilerek molekülün taban durum geometrisi belirlendi.



Şekil 2. 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün potansiyel enerji yüzeyi

3.2. Elektrostatik Potansiyel Haritası

Elektrostatik potansiyel, moleküler bir sistemdeki atomlar üzerindeki yükler ile birim pozitif yük arasındaki etkileşim enerjisi olarak tanımlanır. Dolayısıyla kimyasal reaksiyonların belirlenmesinde önemli bir faktördür (Poltzer et al., 2002). Elektrostatik potansiyel enerji haritası üzerindeki kırmızı bölgeler; (-) yüklü elektrostatik potansiyelli bölgeleri, mavi bölgeler ise; (+) yüklü elektrostatik potansiyel bölgeleri temsil ederler (Cramer, 2004). Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritasının üzerinde bulunan en negatif bölgeler elektrofilik atağa en yatkın, en pozitif bölgeler ise nükleofilik atağa en yatkın bölge olduğu şeklinde yorumlanabilir (Levine, 2000). 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülüne ait moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyi haritası sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p)/HF/6-311++G(d,p) Şekil 3 (a) ve (b) ile verilmiştir.



Şekil 3. 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün elektrostatik potansiyel yüzeyi

3.3. Geometrik Optimizasyon

Konformasyon analizi sonucunda, molekülün minimum enerjili geometrik yapısı B3LYP/6-311++G(d,p) ve HF/6-311++G(d,p) metot ile simetri sınırlaması olmaksızın optimize edilmiş olup, hesaplanan geometrik parametreler, molekülün deneysel sonuçları (Li et al., 2012) ile karşılaştırmalı olarak Tablo 1’de verildi. Bu çalışmanın sonuçlarına göre, sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p)/HF/6-311++G(d,p) deneysel değerler; C1-C7 bağ uzunluğu 1.4567/1.466/1.457 (3) Å; C2-O1 bağ uzunluğu 1.3517/1.3351/1.365 (3) Å; C3-O2 bağ uzunluğu 1.3699/1.357/1.381 (3) Å; C4-O3 bağ uzunluğu 1.3542/1.3344/1.355 (2) Å; C7-O4 bağ uzunluğu 1.2294/1.1993/1.237 (3) Å; C7-O5 bağ uzunluğu 1.3483Å/1.3212/1.317 (3) Å; C1-C6-C5 bağ açısı 121.1/121.3/120.9°; C1-C7-O4 bağ açısı 124.2/124.3/122.7°; C1-C7-O5 bağ açısı 115.1/114.7/115.3°; O4-C7-O5 bağ açısı 120.7/121.0/122.0° ; C2-C1-C7-O4 dihedral açısı 0.0/0.0/2.3°; C6-C1-C7-O4 dihedral açısı 180.0/-180.0/-179.6° olarak elde edildi.

Tablo 1. 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün seçilmiş yapı parametreleri

Atomlar	Bağ uzunluğu/Å			Bağ açısı(°)				Torsiyon açısı(°)			
	DFT	HF	DEN ^a	Atomlar	DFT	HF	DEN ^a	Atomlar	DFT	HF	DEN ^a
C1-C2	1.4131	1.3993	1.407 (3)	C1-C2-O1	124.3	124.8	123.35	C6-C1-C2-C3	0.0	0.0	0.1
C1-C6	1.4086	1.399	1.404 (3)	C3-C2-O1	115.9	115.4	115.9	C6-C1-C2-O1	180.0	-180.0	-178.9
C1-C7	1.4567	1.466	1.457 (3)	C2-C3-C4	120.4	120.4	119.9	C7-C1-C2-C3	180.0	-180.0	178.2
C2-C3	1.3933	1.3841	1.384 (3)	C2-C3-O2	121.9	122.0	122.06	C7-C1-C2-O1	0.0	0.0	-0.8
C2-O1	1.3517	1.3351	1.365 (3)	C4-C3-O2	117.7	117.6	118.08	C2-C1-C6-C5	0.0	0.0	-0.1
C3-C4	1.3935	1.3803	1.382 (3)	C3-C4-O3	120.2	120.4	121.2	C7-C1-C6-C5	180.0	180.0	-178.2
C3-O2	1.3699	1.357	1.381 (3)	C5-C4-O3	119.6	119.2	118.4	C2-C1-C7-O4	0.0	0.0	2.3
C4-C5	1.4016	1.3938	1.391 (3)	C4-C5-C6	119.6	119.3	120.4	C6-C1-C7-O4	180.0	-180.0	-179.6
C4-O3	1.3542	1.3344	1.355 (2)	C1-C6-C5	121.1	121.3	120.9	C6-C1-C7-O5	0.0	0.0	-
C5-C6	1.381	1.3705	1.376 (3)	C1-C7-O4	124.2	124.3	122.7	C1-C2-C3-C4	0.0	0.0	-
C7-O4	1.2294	1.1993	1.237 (3)	C1-C7-O5	115.1	114.7	115.3	O1-C2-C3-O2	0.0	0.0	0.7
C7-O5	1.3483	1.3212	1.317 (3)	O4-C7-O5	120.7	121.0	122.0	O2-C3-C4-O3	0.0	0.0	-2.0
R ²	0.9482	0.9482							0.9999	0.9999	

(^a; (Li et al., 2012))

Molekül geometrisinin deneysel ve teorik değerleri arasındaki uyumu görmek için lineer regresyon analizi yapıldı ve determinasyon katsayısı (R²) çizelgenin sonunda verildi. Her iki yöntemle hesaplanan bağ uzunlukları ile deneysel olarak elde edilen bağ uzunlukları için determinasyon katsayısı eşit olup (R²= 0.9482) ve dihedral açılar içinde determinasyon katsayısı eşit olup (R²= 0.9999) olarak belirlendi. Molekülün teorik değerleri ile deneysel sonuçlar karşılaştırılarak uyumluluk saptanmıştır. Ancak, molekül geometrisinin teorik ve deneysel sonuçlar arasında bazı farklılıklar olduğu da gözükmemektedir. Deneysel değerlerden olan sapmaların deneysel ortamla (katı fazında), teorik çalışma (gaz fazında) olmasından

kaynaklandığı düşünülmesiyle birlikte teorik çalışmalarda molekül izole bir ortama sahip iken deneysel çalışma ortamları izole değildir.

3.4. Elektronik, Lineer ve Lineer Olmayan Özellikler

2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün temel hal geometrisinin temel durum enerjisi, dipol momenti (μ), polarizebilite (α) ve hiperpolarizebilite (β), en yüksek dolu molekül orbital (HOMO) ve en düşük boş molekül orbital (LUMO) değerleri B3LYP/6-311++G(d,p) ve HF/6-311++G(d,p) metotları ile hesaplandı ve sonuçlar Tablo 2’de verildi. Ayrıca, molekülün hesaplanmış HOMO ve LUMO enerji değerlerinden elde edilen; elektron ilgisi, iyonlaşma potansiyeli, enerji aralığı, elektronegatiflik, kimyasal yumuşaklık ve kimyasal sertlik özellikleri hesaplanarak Tablo 3’ de verildi. Molekülün kararlı yapısının dipol momenti sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p) /HF/6-311++G(d,p) 0.75/ 1.14 D olarak hesaplanmıştır.

Tablo 2. 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün elektronik, HOMO, LUMO enerji, dipol moment, polarizebilite, hyperpolarizebilite, ΔE_g değerleri

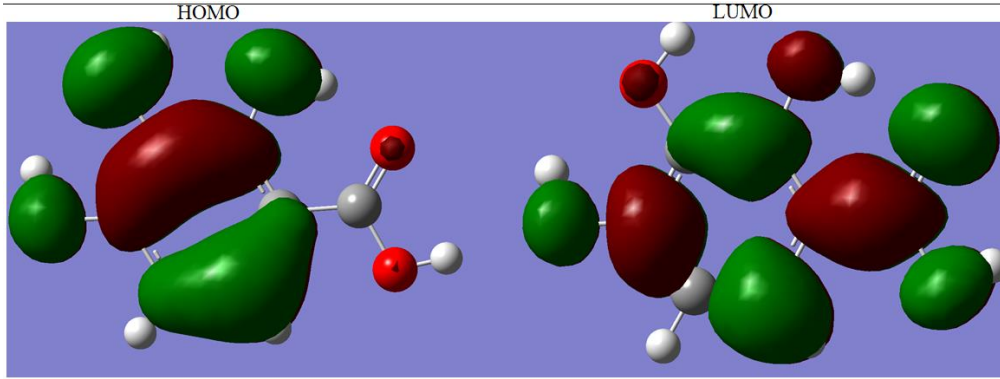
Metot	Electronic Energy (a.u)	μ (D)	α (a.u)	β (a.u)	E_{HOMO} (a.u)	E_{LUMO} (a.u)	ΔE_g (eV)
B3LYP	-646.706572556	0.75	104.38	953.51	-0.237623	-0.064321	4.72
HF	-643.097343586	1.14	90.33	549.58	-0.326665	0.038947	9.95

Polarizebilite değerleri 104.38/90.33 a.u ve hiperpolarizebilite 953.51/549.58 a.u olarak hesaplandı Molekülün B3LYP/6-311++G(d,p) metodunda hesaplanan dipol moment HF/6-311++G(d,p) metodunda hesaplanan değerden küçük olmasına karşılık hesaplanan polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri bu durumun tersidir.

Tablo 3. 2, 3, 4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün elektronik özellikleri

		Hatree	eV	kcal/mol	KJ/mol
	LUMO	-0.064321	-1.75022	-40.3616	-168.875
	HOMO	-0.237623	-6.46589	-149.109	-623.879
A	Elektron ilgisi	0.064321	1.75022	40.3616	168.875
I	İyonlaşma potansiyeli	0.237623	6.46589	149.109	623.879
ΔE	Enerji Aralığı	0.173302	4.71567	108.748	455.004
χ	Elektronegatiflik	0.150972	4.10805	94.7354	396.377
S	Kimyasal yumuşaklık	0.0433	1.17892	27.1869	113,751
η	Kimyasal sertlik Kimyasal	0.086651	2.35783	54.3738	227.502

Molekülün B3LYP/6-31++G(d,p) metodunda hesaplanan en yüksek dolu moleküler orbitale HOMO ve En düşük boş moleküler orbitale LUMO' ya ait üç boyutlu orbital yüzeyleri Şekil 4. de verilmiştir



Şekil 4. 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün en yüksek dolu ve en düşük boş orbitallerinin üç boyutlu (3D) çizimi

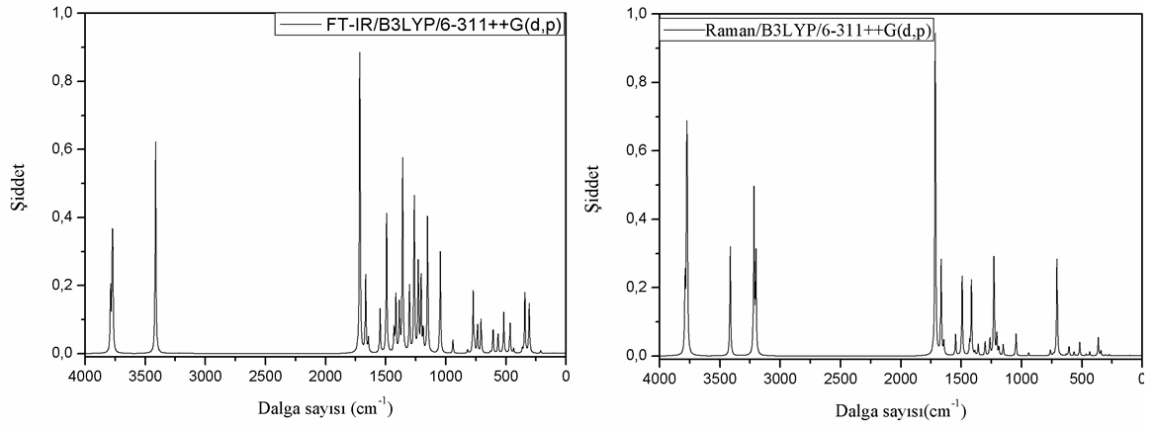
3.5. Titreşimsel Analiz

2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülü 18 atoma sahip olduklarından dolayı düzlem içi ve dışı olmak üzere 48 titreşim frekansına sahiptir. Bu çalışmada molekülünün titreşim frekansları B3LYP/6-311++G(d,p) ve HF/6-311++G(d,p) teori düzeyinde hesaplandı. B3LYP/6-311++G(d,p) modelinde hesaplatılan titreşim modun, potansiyel enerji dağılımı VEDA programında (Jamroz, 2004) işaretlenmeleri yapıldı. B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile elde edilen titreşim frekansları 0.983 (Sundaraganesana et al., 2005) ile HF/6-311++G(d,p) 0.906 skala faktörleri ile çarpılarak uyumlu hale getirildi. Molekülün her iki yöntemi ile elde edilen titreşim modları Tablo 4.'de verildi.

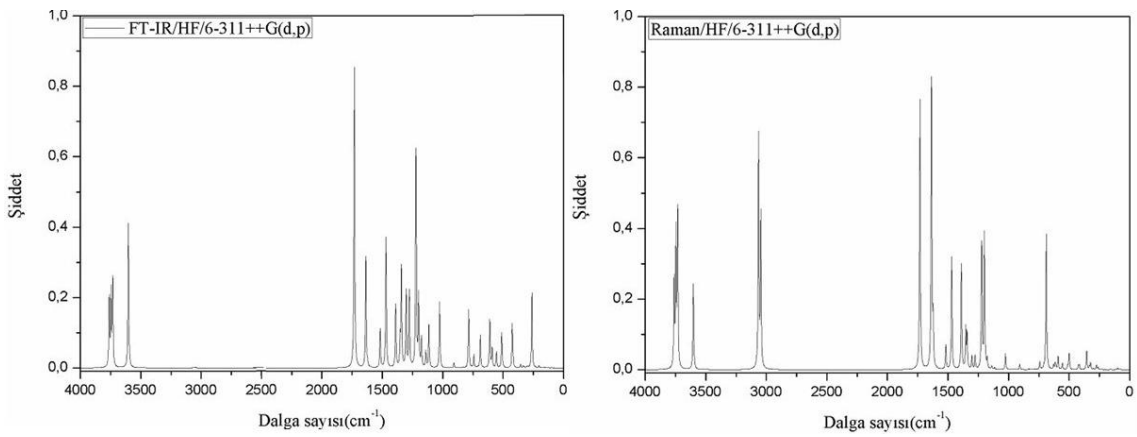
Ayrıca, B3LYP/6-311++G (d,p) ve HF/6-311++G(d,p) yöntemi ile hesaplanan FT-IR ve Raman spektrumları sırasıyla şekil 5 ve 6'da verildi. Molekülün her iki yöntemle hesaplatılan titreşim frekanslarında negatif değer görülmedi. Fenil halkasına bağlı O-H gerilme titreşimleri; sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p) / HF/6-311++G(d,p); yaklaşık 3628-3611/3764-3735 cm^{-1} aralığında; Karboksil grubunun O-H gerilme titreşimi 3270/3606 cm^{-1} ; fenil halkası C-H gerilme titreşimleri 3081-3066/3067-3048 cm^{-1} aralığında hesaplandı. Molekülün karakteristik titreşim bantlarından olan karbonil grubunun O=C bandının simetrik gerilme titreşimi sırasıyla 1642/1733 cm^{-1} olarak belirlendi.

Tablo 4. Molekülün 6-311++G(d,p) 'de hesaplanmış dalga sayıları (cm^{-1})

HF/(cm^{-1})		B3LYP /(cm^{-1})		ν =gerilme δ = düzlem içi bükülme τ = düzlem dışı bükülme
Skalasız	Skalalı	Skalasız	Skalalı	Titreşim Modları
4150.9	3764.9	3787.8	3628.8	$\nu\text{O1H}(44)$ $\nu\text{O2H}(53)$
4134.6	3750.1	3774.3	3615.8	$\nu\text{O2H}(46)$ $\nu\text{O3H}(49)$
4118.9	3735.8	3770.1	3611.8	$\nu\text{O5H}(99)$
3975.8	3606.0	3413.7	3270.3	$\nu\text{O1H}(51)$ $\nu\text{O3H}(47)$
3382.0	3067.5	3216.8	3081.7	$\nu\text{C6H}(92)$
3361.3	3048.7	3200.8	3066.4	$\nu\text{C5H}(92)$
1910.9	1733.2	1714.7	1642.7	$\nu\text{O4}=\text{H}(61)$ $\nu\text{C1-C6}(10)$
1806.1	1638.2	1665.9	1637.6	$\nu\text{C2C3}(54)$
1791.3	1624.7	1642.9	1615.0	$\nu\text{C4C3}(36)$ $\delta\text{HO2C3}(10)$ $\delta\text{C6C5C4}(10)$
1675.4	1519.6	1545.9	1519.7	$\nu\text{C6C5}(10)$ $\nu\text{C1C6}(10)$ $\nu\text{H5C6}(26)$
1621.9	1471.1	1491.8	1466.5	$\nu\text{C7C1}(11)$ $\delta\text{C6C5C4}(24)$
1533.7	1391.1	1430.4	1406.0	$\nu\text{C5C4}(24)$ $\nu\text{C1C6}(13)$ $\delta\text{HO3C4}(28)$
1493.0	1354.2	1414.8	1390.7	$\nu\text{C5C4}(19)$ $\nu\text{C7C1}(12)$ $\delta\text{HO5C7}(10)$
1481.2	1343.5	1385.3	1361.7	$\nu\text{O5C7}(24)$ $\delta\text{HO1C2}(15)$ $\delta\text{HO2C3}(10)$ $\delta\text{H5C6}(23)$
1437.6	1303.9	1358.5	1335.4	$\nu\text{O1C2}(13)$ $\delta\text{HO2C3}(14)$ $\delta\text{HO3C4}(21)$ $\delta\text{H5C6}(11)$
1408.8	1277.7	1301.5	1279.4	$\nu\text{O3C4}(35)$ $\delta\text{HO1C2}(12)$ $\delta\text{C2C3C4}(21)$
1348.1	1222.8	1261.7	1240.2	$\nu\text{O1C2}(23)$ $\delta\text{HO1C2}(14)$
1323.6	1200.5	1228.5	1207.6	$\nu\text{C1C6}(22)$ $\delta\text{HO1C2}(11)$ $\delta\text{HO5C7}(22)$ $\delta\text{HC5C6}(16)$
1298.1	1177.3	1205.0	1184.5	$\nu\text{C5C4}(15)$ $\delta\text{HO2C3}(42)$
1257.6	1140.6	1187.1	1167.0	$\nu\text{C2C3}(14)$ $\nu\text{O3C4}(11)$ $\delta\text{HO1C2}(11)$ $\delta\text{HO5C7}(18)$ $\delta\text{H6C5}(23)$
1229.8	1115.4	1150.9	1131.3	$\nu\text{O3C4}(10)$ $\delta\text{HO5C7}(10)$ $\delta\text{H6C5}(28)$
1131.5	1026.3	1045.2	1027.5	$\nu\text{O2C3}(45)$ $\delta\text{H6C5}(12)$
1073.9	974.0	946.9	930.8	$\delta\text{HC6C5C4}(78)$ $\tau\text{C1C6C5C4}(16)$
1001.3	908.2	939.3	923.4	$\delta\text{O1C2}(30)$ $\delta\text{C2C3C4}(10)$ $\delta\text{C5C4C3}(11)$
917.8	832.5	818.1	804.2	$\tau\text{HC5C6C1}(64)$ $\tau\text{O4C1O5C7}(17)$
866.3	785.7	771.7	758.6	$\tau\text{HC5C6C1}(18)$ $\tau\text{O4C1O5C7}(60)$
818.7	742.6	760.4	747.5	$\nu\text{O3C4}(18)$ $\delta\text{C2C3C4}(34)$
781.4	708.7	735.7	723.2	$\tau\text{HO1C2C1}(31)$ $\tau\text{HO3C4C5}(37)$
760.0	689.3	705.7	693.7	$\nu\text{C6C5}(35)$ $\nu\text{O5C7}(22)$ $\tau\text{O4C7O5}(15)$
693.9	629.4	694.9	683.1	$\delta\text{C6C5C4C3}(16)$ $\tau\text{O3C3C5C4}(56)$
679.5	616.3	629.3	618.6	$\delta\text{O4C7O5}(22)$ $\delta\text{C7C1C6}(11)$ $\delta\text{O5C7C1}(39)$
673.4	610.8	615.7	605.3	$\tau\text{O1C1C3C2}(62)$
652.5	591.8	605.9	595.6	$\nu\text{C7C1}(12)$ $\delta\text{C1C6C5}(19)$ $\delta\text{O4C7O5}(22)$ $\delta\text{O5C7C1}(19)$
612.9	555.9	564.0	554.4	$\delta\text{HO5C7C1}(47)$ $\tau\text{C6C5C4C3}(12)$ $\tau\text{O3C3C5C4}(12)$
564.2	511.7	516.8	508.1	$\nu\text{C4C3}(10)$ $\nu\text{O3C4}(12)$ $\tau\text{C6C5C4C3}(17)$
551.5	500.2	516.7	508.0	$\delta\text{C5C4C3}(35)$ $\delta\text{O1C2C3}(12)$ $\tau\text{HO5C7C1}(48)$
467.9	424.4	464.4	456.5	$\tau\text{HO2C3C2}(61)$ $\tau\text{HO3C4C5}(31)$
459.7	417.0	434.2	426.8	$\delta\text{C5C4C3}(10)$ $\delta\text{O2C3C4}(16)$ $\delta\text{O3C4C5}(35)$
392.2	355.7	363.4	357.3	$\nu\text{C7C1}(11)$ $\delta\text{C1C6C5}(29)$ $\delta\text{O1C2C3}(22)$
366.5	332.4	343.0	337.2	$\nu\text{C6C5C4}(15)$ $\delta\text{O1C2C3}(34)$ $\delta\text{O2C3C4}(13)$
357.0	323.8	341.3	335.4	$\tau\text{HO1C2C1}(34)$ $\tau\text{HO2C3C2}(20)$ $\tau\text{HO3C4C5}(11)$ $\tau\text{O2C2C4C3}(26)$
332.1	301.2	305.4	300.2	$\tau\text{HO1C2C1}(17)$ $\tau\text{HO3C4C5}(10)$ $\tau\text{O2C2C4C3}(48)$
302.6	274.4	297.3	292.2	$\delta\text{O2C3C4}(41)$ $\delta\text{O3C4C5}(38)$
288.6	261.8	273.7	269.0	$\tau\text{C1C6C5C4}(24)$ $\tau\text{C2C3C4C5}(26)$ $\tau\text{O1C1C3C2}(15)$
224.7	203.8	209.4	205.8	$\delta\text{C7C1C6}(57)$ $\delta\text{O5C7C1}(15)$
173.1	157.0	160.7	157.9	$\tau\text{C1C6C5C4}(29)$ $\tau\text{C2C3C4C5}(18)$ $\tau\text{C6C5C4C3}(31)$
110.1	99.8	101.5	99.8	$\tau\text{C2C3C4C5}(32)$ $\tau\text{C7C2C6C1}(37)$
88.5	80.3	89.0	87.5	$\tau\text{C1C6C5C4}(13)$ $\tau\text{O5C7C1C2}(75)$



Şekil 5. 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün FT-IR ve Raman spektrumu



Şekil 6. 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün FT-IR ve Raman spektrumu

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün konformasyon analizi yapılarak temel hal geometrisi belirlendi. Molekülün temel hal yapısının yapısal parametreleri, harmonik titreşim dalga sayıları, dipol moment (μ), polarizebilite (α), hiperpolarizebilite (β), en yüksek dolu molekül orbital (HOMO), en düşük boş molekül orbital (LUMO) değerleri DFT/B3LYP ve HF metotları ve 6-311++ G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplandı. Ayrıca, molekülün hesaplanmış E_{HOMO} ve E_{LUMO} enerji değerlerinden elde edilen; elektron ilgisi, iyonlaşma potansiyeli, enerji aralığı, elektronegatiflik, kimyasal yumuşaklık ve kimyasal sertlik özellikleri hesaplandı. Molekülün her iki yöntemle hesaplatılan titreşim frekanslarında negatif değer görülmedi. Fenil halkasına bağlı O-H gerilme titreşimleri; sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p)/HF/6-311++G(d,p); yaklaşık 3628-3611/3764-3735 cm^{-1} aralığında; Karboksil grubunun O-H gerilme titreşimi 3270/3606 cm^{-1} ; fenil halkası C-H gerilme titreşimleri 3081-3066/3067-3048 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır. Molekülün karakteristik titreşim bantlarından olan karbonil grubunun C=O bandının simetrik gerilme titreşimi sırasıyla 1642/1733 cm^{-1}

olarak hesaplandı. Her iki metotta hesaplanan 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün yapısal parametreleri, literatürdeki verilerle karşılaştırıldı ve yapısal parametreler arasında iyi bir uyum olduğu görüldü.

KAYNAKLAR

- Becke A.D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098–310.
- Becke A.D. (1993). Density-functional thermochemistry 3. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98 (7), 5648-5652.
- Cramer C.J. (2004) Essential of computational chemistry, *John Wiley and Sons*, London, 596s.
- Cuvelier M.-E., Richard H., Berset C. (1992). Comparison of the antioxidative activity of some acid-phenols: structure-activity relationship. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 56, 324–325
- Dennington, R., Keith, T., Millam, J. (2009). GaussView. Version 5. Semichem Inc. Shawnee Mission KS.
- 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 G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., 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 J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., 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., Foresman Farkas J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J. Fox D.J. (2010). Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT,
- Jamroz M.H. (2004). Vibrational Energy distribution Analysis. VEDA4 (Warsaw).
- Kawabata J., Okamoto Y., Kodama A., Makimoto, T., Kasai, T. (2002). Oxidative dimers produced from protocatechuic and gallic esters in the DPPH radical scavenging reaction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 5468-5471.
- Kimura T., Yamamoto S., Ogawa I., Miura, H., Hasegawa, M. (1999). Antioxidant ability of chicoric acid and its analogous compounds. *Nippon Kagaku Kaishi*, 739– 750.
- Kiss T., Micera G., Sanna D., Kozłowski H. (1994). Copper(II) and oxovanadium(IV) complexes of 2,3-dihydroxyterephthalic and 2,3,4-trihydroxybenzoic acids. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 3, 347-353.
- Kodama A., Shibano H., Kawabatay J. (2007). Oxidative Dimer Produced from a 2,3,4-Trihydroxybenzoic Ester. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 71 (7), 1731–1734.
- Lee C.T., Yang W.T., 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.
- Levine I.N. (2000). Many-Electron Atoms. Quantum New Jersey, 739s.
- Li J.H., Dong F.Y., Yuan X.F., Jiang R.W. (2012). 2,3,4-Trihydroxybenzoic acid 0.25 hydrate. *Acta Crystallographica*, E68, 825–832

- Natella F., Nardini, M., Di Felice M., and Saccini C. (1999). Benzoic and cinnamic acid derivatives as antioxidants: structure-activity relation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 1453-1459.
- Pearson R.G. (1986). Proceeding of the National Academy of Sciences; 83, 8440-8441.
- Politzer P., Murray J.S., Concha M.C. (2002). The complementary roles of molecular surface electrostatic potentials and average local ionization energies with respect to electrophilic processes. *International Journal of Quantum Chemistry*, 88(1) 19-27.
- Prior T.J., Sharp A. J. (2010). The Structure of the Antioxidant 2,3,4-Trihydroxybenzoic Acid Dihydrate. *Journal of Chemical Crystallography*. 40, 630-633.
- Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga, G. (1996). Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology & Medicine*, 20, 933-956.
- Shete H.G., Chitanand M.P. (2015). Bioconversion of Naturally Occurring Tannins into a Value Added Pharmaceutical Intermediate Gallic Acid a New Approach. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 4(11), 597-604.
- Sundaraganesana N., Ilakiamania S., Saleema H., Wojciechowskib P.M., Michalskab D. (2005). FT-Raman and FT-IR spectra, vibrational assignments and density functional studies of 5-bromo-2-nitropyridine. *Spectrochimica Acta Part A*, 61, 2995-3001.