

**T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ASETON - *n*-PENTAN KOMPLEKSİNİN  
FARKLI KUANTUM KİMYASAL  
METOTLARLA İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan  
İbrahim AYDIN**

**Tezi Yöneten  
Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU**

**Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Temmuz 2008  
KAYSERİ**

Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU danışmanlığında **İbrahim AYDIN** tarafından hazırlanan “**Aseton – n-Pentan Kompleksinin Farklı Kuantum Kimyasal Metotlarla İncelenmesi**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

11/07/2008

**JÜRİ:**

Başkan: Prof. Dr. Emin SARIPINAR



Üye : Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

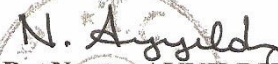


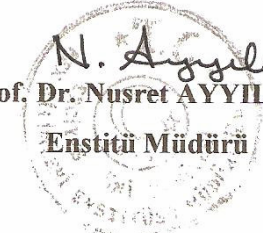
Üye : Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU

**ONAY :**

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun ~~29/07/2008~~ tarih ve ~~2008/22~~ -13 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

29/07/2008

  
**Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ**  
**Enstitü Müdürü**



**TEŞEKKÜR**

Bu çalışmanın planlanması ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU 'ya sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam süresince bilgisayar laboratuvarını benimle paylaşan değerli hocam Prof. Dr. Yahya GÜZEL'e; geniş bilgi ve deneyimleriyle titreşim konusunda bana yardımcı olan Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN'a da ayrıca teşekkür ederim.

Çalışmalarım sürecinde yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım Serdar KOLAY'a teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam boyunca bana destek veren tüm Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine, yüksek lisans öğrencisi arkadaşlarıma ve Aksaray Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Personeline teşekkürü bir borç bilirim.

Maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili anneme, babama ve tüm aileme şükranlarımı sunarım.

# ASETON - *n*-PENTAN KOMPLEKSİNİN FARKLI KUANTUM KİMYASAL METOTLARLA İNCELENMESİ

İbrahim AYDIN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2008

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU

## ÖZET

Deneysel olarak incelenen aseton-*n*-pentan azeotropunun 1:3 mol oranında oluştuğu öne sürülmüştür. Bu tez çalışmasında bu aseton-*n*-pentan kompleks sistemi için hesaplamalar yapılarak sistemde olması muhtemel hidrojen bağları ve kompleks oluşumuna bağlı olarak moleküler özelliklerdeki değişimler incelenmiştir. Bu amaçla semiempririk PM3, Yoğunluk Fonksiyonel Teori, Hartree-Fock ve ikinci dereceden Møller-Plesset (MP2) hesaplamaları Gaussian 03 program paketi kullanılarak yapılmıştır. Öncelikle kompleksi oluşturan moleküllerin her biri ve oluşan kompleks yapı belirtilen teori düzeylerinde optimize edilmiş; daha sonra da bu optimize yapı kullanılarak bağ uzunlukları, bağ açıları, Mulliken yük değerleri, toplam enerji ve frekans değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan hidrojen bağ uzunlukları ve kararlılık enerjisi değerleri incelenmiş ve sistemde zayıf hidrojen bağı oluştuğu sonucuna varılmıştır. Ek olarak PM3 dışındaki hesaplamalar için NBO analizi yapılarak kompleks oluşumunun moleküllerdeki bağların özellikleri üzerinde ne gibi etkiler yaptığı ve gerçekleşen hiperkonjugatif etkileşimler incelenmiştir. Sırasıyla HF, DFT ve MP2 hesaplamalarında 1, 3, ve 6 hiperkonjugatif etkileşim bulunmuştur. Enerjileri incelenerek zayıf etkileşimler olduğu sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Yoğunluk fonksiyonu teorisi, MP2, hiperkonjugatif etkileşim, NBO analizi, kompleks yapılar.

# ANALYSIS OF ACETONE- *n*-PENTANE COMPLEX USING DIFFERENT QUANTUM CHEMICAL METHODS

**İbrahim AYDIN**

**Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**M. Sc. Thesis, July 2008**

**Thesis Supervisor: Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU**

## ABSTRACT

It was proposed that experimentally studied acetone-*n*-pentane azeotrope has 1:3 mole ratio. In this thesis, possible hydrogen bonds and the change of molecular properties upon complexation for acetone-*n*-pentane complex have been studied by performing some theoretical calculations. For this purpose, semiempirical PM3, Density Functional Theory, Hartree-Fock and second order Møller-Plesset (MP2) calculations have been carried out using Gaussian 03 program. Firstly, isolated molecules which are part of complex and complex structure were optimized individually at the theory levels mentioned above. Bond lengths, bond angles, Mulliken charges, total energy, and vibrational frequencies of the related molecules have been calculated using these optimized structures. It is concluded that weak hydrogen bonds are formed in the azeotropic complex considering hydrogen bond lengths and stabilization energy values. Additionally, NBO analysis have been performed to see change of bond characteristics and hyperconjugative interactions upon complexation for all the calculations excluding PM3 method. As a result, 1, 3, and 6 hyperconjugative interactions have been obtained for HF, DFT ve MP2 calculations, respectively. They are concluded to be weak interactions considering their energies.

**Keywords:** Density function theory, MP2, hyperconjugative interaction, NBO analysis, complex structures.

## İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY.....	i
TEŞEKKÜR .....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
KISALTMALAR VE SİMGELER .....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xi
1. BÖLÜM	
GİRİŞ.....	1
2. BÖLÜM	
GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. Moleküller Arası Etkileşimler .....	3
2.1.1. Van der Waals Kuvvetleri (London Kuvvetleri).....	4
2.1.2. Dipol-Dipol Etkileşimleri.....	4
2.1.3. Hidrojen Bağı.....	5
2.2. Atoms in Molecules (AIM) Analizi.....	13
2.3. NBO Analizi.....	14
2.4. Molekül Titreşimleri.....	14
2.5. Elektronik Yapı Hesaplama Metotları.....	16
2.5.1. Ab Initio Yöntemler.....	17
2.5.1.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	17
2.5.1.2. Hartree-Fock Yöntemi.....	17
2.5.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teori.....	18
2.5.3. B3PW91 Melez Yoğunluk Fonksiyoneli .....	19
2.5.4. İkinci Dereceden Møller-Plesset Perturbasyon Teorisi (MP2).....	20
2.5.5. Semi-Empirik Metotlar.....	20
2.6. Moleküler Geometri Optimizasyonu.....	21
2.7. Azeotropik Karışımlar.....	22
2.8. Aseton – <i>n</i> -pentan İkili Azeotropu için Yapılan Deneysel Çalışma.....	22

3.BÖLÜM	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	25
3.1. Materyal.....	25
3.2. Yöntem.....	25
4. BÖLÜM	
BULGULAR VE TARTIŞMA.....	28
4.1. Geometrik Yapı.....	28
4.2. Mulliken ve NBO Yük Değerleri.....	41
4.3. Titreşim Spektrumları.....	54
4.4. Kararlılık Enerjisi.....	61
4.5. HOMO ve LUMO.....	62
5. BÖLÜM	
SONUÇLAR.....	65
KAYNAKLAR.....	68
ÖZGEÇMİŞ .....	75

**KISALTMALAR VE SİMGELER**

AIM	Atoms in Molecules
B3PW91	Perdew-Wang-91 Korelasyon Fonksiyoneli ile Becke -3 Parametre
BD	İki Merkezli Bağ
BO	Born-Oppenheimer Yaklaşımı
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory)
$E_{ZP}$	Sıfır Noktası Enerjisi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
HF	Hartree-Fock Yaklaşımı
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
LP	Yalnız Çift
LUMO	En Düşük Boş Moleküler Orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MP2	İkinci Dereceden Møller-Plesset Perturbasyon Teorisi
NBO	Natural Bond Orbital
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PM3	Parametrik Model Numarası 3
vdW	van der Waals

## TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Jeffrey'in Hidrojen Bağı Sınıflandırması.....	10
Tablo 4.1.1.	Aseton ve Kompleksin PM3 Metodu ile Optimize Olmuş Yapıları İçin Geometrik Parametreler.....	31
Tablo 4.1.2.	<i>n</i> -pentan ve Kompleksin PM3 Metodu ile Optimize Olmuş Yapıları İçin Geometrik Parametreler.....	32
Tablo 4.1.3.	Kompleks için PM3 Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda Moleküller Arası Etkileşim Uzaklıkları ve Açılırları.....	32
Tablo 4.1.4.	Aseton ve Kompleksin HF/631++G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapıları İçin Geometrik Parametreler.....	33
Tablo 4.1.5.	<i>n</i> -pentan ve Kompleksin HF/631++G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapıları İçin Geometrik Parametreler.....	34
Tablo 4.1.6.	Kompleks için HF/631++G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda Moleküller Arası Etkileşim Uzaklıkları ve Açılırları.....	34
Tablo 4.1.7.	Aseton ve Kompleksin DFT/B3PW91/631G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapıları İçin Geometrik Parametreler.....	35
Tablo 4.1.8.	<i>n</i> -pentan ve Kompleksin DFT/B3PW91/631G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapıları İçin Geometrik Parametreler.....	36
Tablo 4.1.9.	Kompleks için DFT/B3PW91/631G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda Moleküller Arası Etkileşim Uzaklıkları ve Açılırları..	36
Tablo 4.1.10.	Aseton ve Kompleksin MP2/631G Metodu ile Optimize Olmuş Yapıları İçin Geometrik Parametreler.....	37
Tablo 4.1.11.	<i>n</i> -pentan ve Kompleksin MP2/631G Metodu ile Optimize Olmuş Yapıları İçin Geometrik Parametreler.....	38
Tablo 4.1.12.	Kompleks için MP2/631G Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda Moleküller Arası Etkileşim Uzaklıkları ve Açılırları.....	38
Tablo 4.2.1.	Aseton ve Kompleks için Optimize Olmuş Yapılarda Mulliken ve NBO Yükleri ve Yük Farkları .....	42

Tablo 4.2.2.	<i>n</i> -pentan ve Kompleksin PM3 Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda Mulliken Yükleri ve Yük Farkları .....	44
Tablo 4.2.3.	<i>n</i> -pentan ve Kompleks için HF/631++G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda Mulliken Yükleri ve Yük Farkları.....	45
Tablo 4.2.4.	<i>n</i> -pentan ve Kompleks için DFT/B3PW91/631G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda Mulliken Yükleri ve Yük Farkları.....	46
Tablo 4.2.5.	<i>n</i> -pentan ve Kompleks için MP2/631G Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda Mulliken Yükleri ve Yük Farkları.....	47
Tablo 4.2.6.	Aseton ve Kompleks için HF/631++G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda C=O Bağında NBO Hibritleşme Yüzdesi Değişimleri.....	48
Tablo 4.2.7.	Aseton ve Kompleks için DFT/B3PW91/631G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda C=O Bağında NBO Hibritleşme Yüzdesi Değişimleri.....	49
Tablo 4.2.8.	Aseton ve Kompleks için MP2/631G Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda C=O Bağında NBO Hibritleşme Yüzdesi Değişimleri...	49
Tablo 4.2.9.	<i>n</i> -pentan ve Kompleksin HF/631++G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda Moleküller Arası Etkileşimde Bulunan Hidrojen Atomları ile Karbon Atomları Arasındaki NBO Hibritleşme Yüzdesi Değişimleri. ....	50
Tablo 4.2.10.	<i>n</i> -pentan ve Kompleks için DFT/631G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda Moleküller Arası Etkileşimde Bulunan Hidrojen Atomları ile Karbon Atomları Arasındaki NBO Hibritleşme Yüzdesi Değişimleri. ....	50
Tablo 4.2.11.	<i>n</i> -pentan ve Kompleks için MP2/631G Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda Moleküller Arası Etkileşimde Bulunan Hidrojen Atomları ile Karbon Atomları Arasındaki NBO Hibritleşme Yüzdesi Değişimleri. ....	51
Tablo 4.2.12.	Kompleks Yapı ve Monomerler Arasındaki NBO Verici –Alıcı Etkileşimleri.....	52

Tablo 4.3.1.	Aseton ve Kompleks için Optimize Olmuş Yapılarda Hesaplanan Titreşim Frekans ve Şiddetlerinin Karşılaştırılması.....	56
Tablo 4.3.2.	Monomer <i>n</i> -pentan ve Kompleks için Optimize Olmuş Yapılarda Hesaplanan Titreşim Frekans ve Şiddetlerinin Karşılaştırılması.....	59
Tablo 4.3.3.	Dimer <i>n</i> -pentan ve Kompleks için Optimize Olmuş Yapılarda Hesaplanan Titreşim Frekans ve Şiddetlerinin Karşılaştırılması.....	60
Tablo 4.4.1.	Aseton, <i>n</i> -pentan ve Kompleks için Optimize Olmuş Yapılarda Hesaplanan Bağlanma Enerjileri.....	62
Tablo 4.4.2.	Aseton, <i>n</i> -pentan ve Kompleks için Optimize Olmuş Yapılarda Sıfır Noktası Enerjisi ( $E_{ZP}$ ) Düzeltmesi ile Hesaplanan Bağlanma Enerjileri.....	62
Tablo 4.5.1.	Aseton, <i>n</i> -pentan ve Kompleks için HF, DFT ve MP2 Metotlarında HOMO ve LUMO Enerji Değerleri.....	64

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Bazı Hidrojen İçeren Moleküllerin Kaynama Noktaları.....	6
Şekil 2.2.	HF Molekülleri Arasında Oluşan Hidrojen Bağları.....	7
Şekil 2.3.	Buz Kristalinin Yapısı ve Sudaki Hidrojen Bağları .....	8
Şekil 2.4.	Klorofenolün orto İzomerinin trans, cis Şekli ve Dimer Halde meta Durumu.....	9
Şekil 2.5.	Bağ Gerilme ve Bükülme Titreşim Türleri.....	16
Şekil 2.6.	Aseton- <i>n</i> -pentan Azeotropu için Önerilen Yapı.....	23
Şekil 3.1.1.	GaussView 3.09’da Optimizasyon ve Frekans Hesaplanması için Gerekli Seçimlerin Yapılması.....	25
Şekil 3.1.2.	GaussView 3.09’da Optimizasyon ve Frekans Hesaplanmasında Metot ve Temel Setlerin Seçimi.....	26
Şekil 3.2.3.	GaussView 3.09’da NBO Hesaplaması için Gerekli Seçimlerin Yapılması .....	26
Şekil 4.1.1.	Asetonun Optimize Edilmiş Yapısı.. ..	29
Şekil 4.1.2.	<i>n</i> -pentan’ın Optimize Edilmiş Yapısı.....	29
Şekil 4.1.3.	Kompleksin Optimize Edilmiş Yapısı.....	30
Şekil 4.2.1.	Aseton Molekülünün IR Vektörleri .....	55
Şekil 4.2.2.	<i>n</i> -pentan Molekülünün IR Vektörleri.....	57
Şekil 4.3.	Aseton, <i>n</i> -pentan ve Kompleksleri için HOMO ve LUMO Dağılımları.....	63
Şekil 5.1.	C-H...O Moleküller Arası Etkileşiminde H...O Bağ Uzaklıkları ve C-H...O Bağ Açılımları.....	66

## 1.BÖLÜM

### GİRİŞ

Hidrojen bağı bir elektronegatif atoma kovalent bağ ile bağlanmış bir hidrojen atomuyla yüksek elektron yoğunluğuna sahip bir başka atom arasında gerçekleşir. Eğer yüksek elektron yoğunluğuna sahip bu atom bir diğer molekülde ise moleküller arası hidrojen bağı olarak sınıflandırılır. Eğer H-bağı yapan atomlar aynı moleküle ait ise bu durumda da molekül içi olarak adlandırılır. Hidrojen bağı kovalent ve iyonik bağlara nazaran çok zayıf olmasına rağmen birçok biyolojik sistemde önem taşır. Örneğin DNA molekülü hidrojen bağı sayesinde oluşan bir biyolojik moleküldür.

Birden fazla molekül çeşidi içeren bir sistem eğer tek kaynama noktasına sahip ise azeotrop olarak adlandırılır. Bu bileşenler distilasyonla birbirinden ayrılamazlar. Farklı sıvılara ait moleküller birleşerek daha kompleks bir yapı oluşturmuştur. Kaynama sırasında kompleksi oluşturan moleküller arası bağlar kırılmadığı için kompleks yapı sıvıdan toplu olarak uzaklaşır. Bazı durumlarda azeotropun kaynama noktası bileşenlerin her birinin kaynama noktasından daha yüksek olabileceği gibi bazı durumlarda da daha düşük kaynama noktasına sahip olabilir. Bu tür sistemlerde sistemi oluşturan moleküllerin sistem içerisindeki özellikleriyle tek başına bulunmaları durumundaki özellikleri moleküller arası etkileşimden dolayı farklılaşacaktır. Bu farklılaşma deneysel ve teorik bir çok araştırmanın konusudur [1-13].

Geçenlerde yapılan bir çalışmada aseton-n-pentan ikili azeotrop sistemi deneysel olarak incelenmiştir[1]. Bu azeotrop sisteminin aseton ve n-pentan'ın 1:3 oranında birleşmesi sonucu olduğu öne sürülmüştür. Bu sistem için adı geçen çalışmada FT-IR spektrumu ve proton NMR spektrumundaki kaymalar incelenmiştir. Spektrumda oluşan piklerden

azeotropun yapısına dair sonuçlar çıkarılmıştır. Bileşenlerin saf hallerindeki spektrumlarıyla azeotrop halindeki spektrumları karşılaştırılmıştır.

Bu tez çalışmasında izole molekülle azeotrop arasında geometrik yapı, dipol moment, yük değerleri gibi parametreler açısından karşılaştırılma yapılmıştır. Ayrıca deneysel olarak gözlemlenen değerlerin teorik olarak hesaplanıp deneysel sonuçların açıklanabilirliği araştırılmış ve bu amaçla titreşim frekansı karşılaştırması yapılmıştır. Burada hesaplanan hidrojen bağ uzunlukları ve bağ enerjisi oluşan hidrojen bağının sınıfını tahmin etmemizi sağlayacaktır. Ek olarak uygun metotlar için NBO analiziyle oluşan bağların özelliklerindeki değişimler ve hiperkonjugatif etkileşimler incelenmiştir. Aseton ve n-pentan için tek olarak ve kompleks olarak GaussView 3.09 programı[14] ile iş dosyası hazırlanıp optimizasyon için başlangıç yapıları oluşturulmuştur. Daha sonra yapılar Gaussian 03 [15] ile PM3, DFT, HF ve MP2 metotları ile optimize edilmiştir. Bu optimize yapıların geometrik parametrelerine ve NBO analizi sonuçlarına bakarak yapıda kaç tane H-bağı oluştuğuna karar verilmiştir. Sonuç değişik metotlarla elde edilen optimize yapılar kullanılarak titreşim spektrumu hesaplanmış ve deneysel verilerle karşılaştırarak hangi metodun deneysel sonuçları en iyi şekilde açıkladığına karar verilmiştir.

## 2.BÖLÜM

### GENEL BİLGİLER

#### 2.1. Moleküller Arası Etkileşimler

Moleküller arası etkileşimler iki grupta toplanabilir. Bunlardan birincisinde yeni maddeler oluşur. Özellikleri farklı yeni maddelerin oluşumuna götüren böyle etkileşimlere kimyasal bağ adı verilir. Kovalent bağ, iyonik bağ ve metalik bağlar böyle bağlardır.

Moleküller arası etkileşimin ikinci grubunda kimyasal bağların dışında bütün etkileşimler girer. Moleküller, moleküller arası kuvvetler tarafından bir arada tutulurlar. Bu etkileşimler kimyasal bağlarda olduğu gibi yeni maddelerin oluşmasına sebep olmayan zayıf etkileşimlerdir. Fakat onların bir takım özelliklerini etkiler. Örneğin bir gazdaki moleküller arası çekme kuvveti gazın ideal davranışından sapmasına neden olur.

Maddelerin özelliklerini etkileyen bu kuvvetler hem büyüklükleri hem de etkinliklerinin geçerli olduğu uzaklıklar yönünde sıralanması; iyon-dipol etkileşimi, dipol-dipol etkileşimi, iyon-indüklenmiş dipol etkileşimi, dipol-indüklenmiş dipol etkileşimi, indüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol etkileşimidir.

Bu etkileşimler karşılıklı çekme ile ilgilidir. Ancak buna karşı bir kuvvet olmaması düşünülemez. Bu çekme kuvvetlerinin tersine, çekirdek-çekirdek itmesi ve daha önemli olarak iç elektron tabakaları arasındaki itme sonucunda itme kuvvetleri ortaya çıkmaktadır.

Bazı kovalent bağı hidrojenli bileşikler arasındaki çekim kuvvetleri dipol-dipol etkileşiminden daha yüksektir [17,18].

### **2.1.1. Van der Waals Kuvvetleri (London Kuvvetleri)**

Johannes Van der Waals 1873 yılında gaz molekülleri arasında etkileşim kuvvetlerinin bulunduğunu belirtmiş ve F. London 1928 yılında bu kuvvetlerin oluşumunu açıklamıştır. Bu kuvvetlerin bir atom veya molekülde elektronların serbest hareketleri sonucu ortaya çıktığı düşünülmüştür. Atom içindeki elektron yoğunluğu, ortalama olarak küresel simetrik olduğu halde, herhangi bir anda atomdaki yük dağılımı bu simetriyi yitirebilir. Elektron yoğunluğunun, atomun bir tarafında, diğer tarafına göre daha fazla olması sonucunda komşu atomlardaki yük dağılımının da değişmesine sebep olur. Böylece geçici dipoller oluşur. Dipoller arasındaki çekme güçlü olmakla beraber oluşma süreleri kısa olduğundan bunlar moleküller arası en zayıf etkileşimlerdir. Apolar moleküller arasındaki çekim kuvvetleri, London kuvvetleridir ve polar moleküller arasında da diğer kuvvetlere (dipol-dipol etkileşimleri ve hidrojen bağı) ek olarak bulunabilmektedir [18].

### **2.1.2. Dipol-Dipol Etkileşimleri**

Dipol-Dipol etkileşimleri, polar moleküller arasında görülür. Bu moleküller devamlı dipol özelliğindedir ve elektrik alanında yönlendirilir. İki polar molekül birbirine yaklaşırken öyle yönlendirilir ki birinin pozitif kutbu, diğerinin negatif kutbuna yaklaşır. Bu yolla iki dipol arasında bir elektrostatik çekim kuvveti oluşur. Fakat bu çekim, zıt yüklü iyonlar arasındaki çekim kuvvetine göre çok daha zayıftır. Bunun sebeplerini şöyle sıralanabilir:

- Dipollerin ucunda kısmî yükler bulunur.
- Atomlar ve moleküller aynı zamanda devamlı hareket halindedirler ve çarpışmalar dipollerin düzgün yönlendirmelerini engellerler.
- Dipollerin aynı yüklü uçları arasında da itme kuvvetleri oluşacaktır.

Dipol-dipol etkileşimleri iyonik ve kovalent bağların % 1'i kadar güçlüdür. Gaz halinde, normal basınçlarda moleküller birbirinden uzak olduğu için dipol-dipol etkileşimleri çok zayıftır. Gazın basıncı arttıkça moleküller birbirine daha çok yaklaşır, eğer gazın sıcaklığı da azalırse kinetik enerji de azalır. Bu iki etkinin birleşmesiyle dipol-dipol etkileşimleri artacağından gazın sıvılaşması hatta katılaşması olanaklıdır.

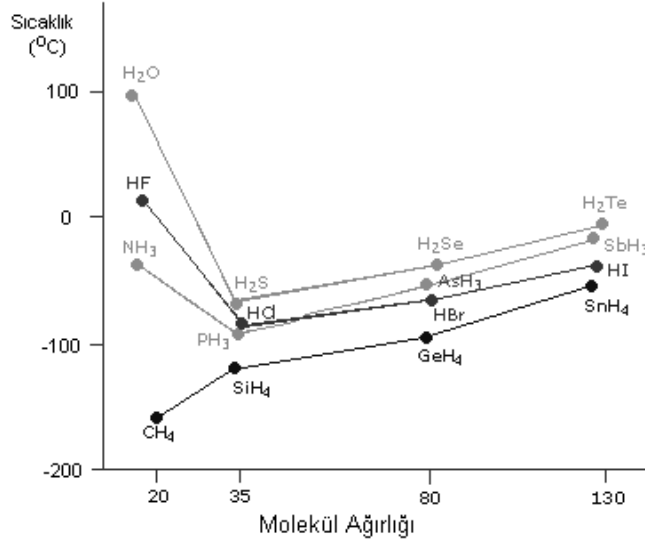
Moleküllerde çekim kuvvetlerinin haricinde itme kuvvetleri de mevcuttur. Böyle bir kuvvetin olmaması halinde tanecikler birbirine tümüyle çakışır. Gerçekte ise atom ve iyonların birbirine çok yaklaşmaları halinde çekirdekler ve iç elektronlar birbirlerini iterler. Bu itme çok kısa uzaklıklarda geçerlidir. Aralarındaki uzaklıktaki çok küçük bir azalma itme kuvvetinde çok büyük bir artmaya neden olur [18,19].

### **2.1.3. Hidrojen Bağı**

Klasik hidrojen bağı tanımına göre ortaklaşmamış elektron çifti bulunduran ve elektronegatifliği yüksek olan F, O, N atomlarından birine bağlı H atomu ile bu üç atomdan biri arasındaki etkileşim hidrojen bağı olarak adlandırılır. Hidrojen bağı da bir dipol-dipol etkileşimidir ancak diğer dipol-dipol etkileşimlerinden daha güçlüdür.

Hidrojen bağı için literatürde birçok tanım yapılmıştır. Örneğin Scheiner, hidrojen bağının geniş ölçüde elektrostatik bir etkileşim olduğunu belirtmiştir [16]. Hidrojen bağları kimyasal, fiziksel ve biyolojik işlemlerde çok önemli rol oynar. Örneğin; su yaşamımızın vazgeçilmezidir ve yapısında hidrojen bağı vardır. Proteinin şeklini veren hidrojen bağlarıdır. Ağaçları dik tutan hidrojen bağlarıdır. DNA zincirlerini bağlayan hidrojen bağlarıdır. Birçok deneysel ve teorik çalışmalar doğrudan hidrojen bağını anlamaya uğraşırken, aktif bir çalışma alanı sunar. Hidrojen bağlarının yapısal olarak uygunluğu ve reaksiyon katalizi için önemi açısından, son zamanlarda yapılan birçok teorik ve deneysel araştırmalar olduğunu ve bunların genellikle F, N ve O içeren hidrojenli bağlar ile sınırlandırıldığı; zayıf hidrojen bağlar olarak adlandırılanların ise biyolojik makro moleküller için önemli olduğunun açıklayan çalışmalar mevcuttur [20-22].

Birçok organik molekülün yanı sıra HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, HCN vb gibi anorganik moleküllerin arasında oldukça kuvvetli olan hidrojen bağları oluşmakta ve bu nedenle de böyle maddelerin özellikleri beklenenden çok farklı olmaktadır.



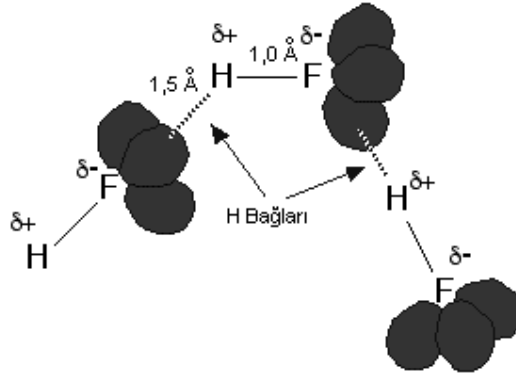
Şekil 2.1. Bazı Hidrojen İçeren Moleküllerin Kaynama Noktaları [23].

Şekil 2.1.'deki bazı hidrojenli moleküllerin kaynama noktalarının molekül ağırlıklarına göre grafiği gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi moleküller arası çekim kuvvetleri molekül büyüdükçe (elektron sayısı arttıkça) artacağından kaynama noktasının da yükselmesi normaldir. Ama H<sub>2</sub>O, HF ve NH<sub>3</sub>'ün bu düzenli gidişe uymadıkları görülmektedir. Örneğin, genel gidişe göre H<sub>2</sub>O'nun H<sub>2</sub>S'den biraz daha küçük bir kaynama noktasına sahip olması beklenirken, çok daha büyük bir kaynama noktasına sahip olduğu görülmektedir. HF ve NH<sub>3</sub>'te de benzer durum söz konusudur.

H<sub>2</sub>O ve H<sub>2</sub>S moleküllerinin dipol momentleri biraz farklıdır. Su molekülünün dipol momentleri 1,86 D, hidrojen sülfür molekülününki ise 1,1 D'dir. Yani su molekülünde artı ve eksi yükler biraz daha belirgin bir şekilde birbirinden ayrılmıştır. Dolayısıyla H<sub>2</sub>O molekülleri arasındaki dipol çekimi H<sub>2</sub>S molekülleri arasındaki çekimden biraz daha büyüktür. Bu çekimi yenerek molekülleri birbirinden ayırmak için daha büyük bir enerji vermek gerekir. Bu nedenle suyun kaynama noktası biraz daha yüksek olabilir. Ama grafikten görüleceği gibi suyun kaynama noktası hidrojen sülfürünkünden biraz değil

çok yüksektir. Bu farkı sadece dipol momentlerinin biraz farklı oluşuyla açıklamak mümkün değildir.

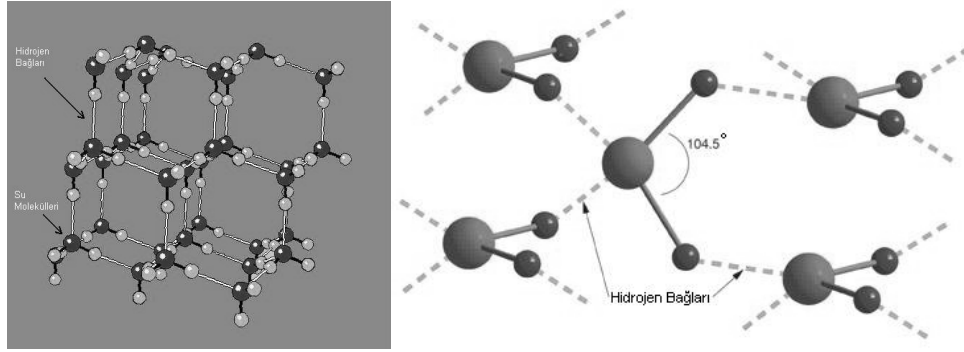
Bu özellik sapmaları, moleküller arasında hidrojen bağları oluştuğu düşünerek açıklanır. H<sub>2</sub>O (veya HF ve NH<sub>3</sub> vb) molekülerinin arasında değişik bir bağlanma olduğu, molekülün birindeki H atomunun diğer moleküldeki O atomuna bağlandığı düşünülür. Buna göre, elektronegatifliği yüksek bir atoma bağlı bulunan bir H atomu, bu bağı bozmadan, başka bir molekülde bulunan ve ortaklanmamış elektron çifti taşıyan diğer bir atoma da bağlanabilmektedir. H atomu böylece iki molekül arasında bir köprü oluşturmuş gibidir. Şekil 2.2.'de HF molekülleri arasında oluşan hidrojen bağları gösterilmiştir.



Şekil 2.2. HF Molekülleri Arasında Oluşan Hidrojen Bağları [24].

Hidrojen bağlarının bazı biyolojik yapılarda büyük bir önemi vardır. Protein ve nükleik asitlerin kararlılaşmasında anahtar rol oynamaktadır [25].

Hidrojen bağlarının varlığı su moleküllerinin katı fazda üç boyutlu olarak her yana doğru dallanan altıgenlerden oluşmuş açık bir yapı meydana getirmesinin de sorumlusudur.

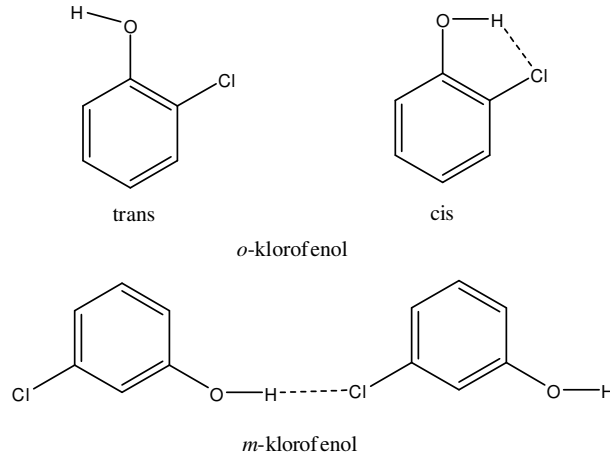


Şekil 2.3. Buz Kristalinin Yapısı ve Sudaki Hidrojen Bağları [26].

Bu yapı nedeniyle buz kristali içinde büyük boşluklar bulunur. Dolayısıyla buz, suyun üzerinde yüzer. Bu açık yapının kararlılığı tek bir oksijen atomunun çevresinde oluşan geometrik düzenle açıklanabilir. Nitekim hidrojen bağları oluşturabilen HF veya  $\text{NH}_3$  molekülleri böyle bir yapı meydana getiremezler. HF molekülü üç ortaklanmamış elektron çiftine karşılık yalnızca bir H atomuna sahip olduğundan HF moleküllerinin oluşturduğu hidrojen bağları ya açık bir zincir ya da kapalı bir halka (iki boyutlu bir yapı) oluşturabilir; sudaki gibi üç boyutlu bir yapı mümkün değildir. Üç H atomuna karşılık yalnızca bir ortaklanmamış elektron çifti içeren  $\text{NH}_3$  molekülü için de aynı durum söz konusudur [27].

Hidrojen bağları meydana gelişlerine göre molekül içi (intramoleküler) ve moleküller arası (intermoleküler) olmak üzere başlıca iki gruba, moleküller arası hidrojen bağları da ayrıca kendi içinde homo-intermoleküler ve hetero-intermoleküler hidrojen bağları olarak ikiye ayrılmaktadır.

Molekülün iki atomu arasında oluşan molekül içi hidrojen bağları intramoleküler hidrojen bağı olarak adlandırılmaktadır. Bu bağlar molekülün kimyasal ve fiziksel özelliklerini büyük ölçüde etkileyebilir. Somut bir örnek olarak klorofenolün üç izomeri üzerinde durabiliriz. Klorofenolün *orto* izomerinin bir *trans* bir de *cis* şekli vardır (Şekil 2.4.).



Şekil 2.4. Klorofenolün *orto* İzomerinin *trans*, *cis* Şekli ve Dimer Halde *meta* Durumu [27].

Moleküldeki Cl atomu, O atomuna bağlı bulunan H atomuna yakın olduğu için, H atomuyla Cl atomu arasında bir molekül içi hidrojen bağı meydana gelmesi beklenir. Bu bağı kazandırdığı enerji nedeniyle *o*-klorofenolün *cis* şekli *trans* şeklinden daha kararlı olmalıdır. Spektral incelemeler sonucunda *o*-klorofenolün %91'inin *cis* şeklinde olduğunu kanıtlamaktadır. Klorofenolün diğer izomerlerinde (*meta* ve *para* izomerleri) O atomu ile Cl atomu arasındaki uzaklık büyük olduğu için molekül içi hidrojen bağı oluşamaz. Ama moleküller arası hidrojen bağı oluşabilir. Bu durum, klorofenol moleküllerinin fiziksel özelliklerine açıkça yansımaktadır. Moleküller arası hidrojen bağı yapabilen *meta* ve *para* izomerlerin kaynama noktası (*meta*: 214 °C, *para*: 220 °C), ancak molekül içi hidrojen bağı yapabilen *orto* izomerinkinden (175 °C) oldukça yüksektir [27].

Hidrojen bağı yüksek elektronlu bir bölge ve düşük elektronlu hidrojen arasındaki bir bağıdır. En çok rastlanan bir hidrojen bağı A-H...B tipidir. A ve B elektronegatif atomlar ve B bir veya daha fazla serbest elektron içeren atomdur.

Jeffrey'in yaptığı bir çalışmada [28] hidrojen bağının sınıflandırılmasına esas teşkil edebilecek parametrik değişimleri özetlemiştir.

Tablo 2.1. Jeffrey'in Hidrojen Bağı Sınıflandırması [28].

Hidrojen Bağı Tipi	Güçlü Hidrojen Bağı (proton paylaşımı)	Orta Derece Hidrojen Bağı	Zayıf Hidrojen Bağı
<i>Etkileşim Türü</i>	<i>Güçlü Kovalent ve iyonik</i>	<i>Elektrostatik Baskın</i>	<i>Elektrostatik ve Dağılım</i>
$r(\text{H}\cdots\text{B}), \text{Å}$	1.2–1.5	1.5–2.2	$\geq 2.2$
$\Delta R(\text{A-H}), \text{Å}$	0.08–0.25	0.02–0.08	$\geq 0.02$
$\Delta R(\text{A-H})/r(\text{H}\cdots\text{B})$	$\approx 1$	$< 1$	$\ll 1$
$r(\text{A}\cdots\text{B}), \text{Å}$	2.2–2.5 (2.6)	2.5 (2.6)–3.2	$\geq 3.2$
$\phi_{\text{H}} (\angle \text{AHB})$	170–180°	130–170°	90–130°
$ E_{\text{HB}} , \text{kcal.mol}^{-1}$	15–40	4–15	$\leq 4$
$\Delta \nu(\text{A-H})/\nu(\text{A-H}), \%$	25	10–25	$\leq 10$

Hidrojen bağı sınıflandırmasına göre hidrojen bağı A-H $\cdots$ B şeklinde olup proton verici grup A-H ve sp orbitallerinde serbest elektron içeren proton alıcı B atomudur. Bir hidrojen bağı (H $\cdots$ ) geometrik tanımı A-H $\cdots$ B de iki bağ mesafesi R(A-H), r(H $\cdots$ B) ve bağ açısı  $\phi \equiv \angle \text{AHB}$ 'dir.

A-H bağ mesafesinin uzamasını ise monomerde kovalent bağ karakterinin görel olarak zayıflamasına bağlı olarak bağın uzadığını açıklamıştır. A-H bağ mesafesindeki değişimin sıfırdan büyük  $\Delta R(\text{A-H}) > 0$  ve A-H bağ mesafesindeki değişimi;

$$\Delta R(\text{A-H}) \equiv R_{\text{A-H}\cdots\text{B}}^{(\text{A-H})} - R_{\text{A-H}}^{(\text{A-H})} \quad (2.1)$$

olarak vermiştir.

Bu değişim  $\Delta R(\text{A-H})$  0.08 - 0.25 Å ise güçlü kovalent veya iyonik, 0.02 – 0.08 Å civarındaki ise değişim baskın elektrostatik,  $\leq 0.02$  Å ise zayıf olarak tanımlamıştır. r(H $\cdots$ B) proton alıcı B atomu ile proton köprüsü arasındaki mesafedir. r(H $\cdots$ B) arasındaki mesafe 1,2 -1,5 Å Güçlü kovalent veya iyonik, 1,5-2,2 Å baskın elektrostatik etkileşim,  $\geq 2.2$  Å ise zayıf elektrostatik etkileşimler olarak sınıflandırmıştır. Kovalent A-H bağ uzaklığı ile H $\cdots$ B bağı arasındaki oran 1'den çok küçükse bu orta veya zayıf bir etkileşim olarak tanımlanmıştır. Jeffrey'in yaptığı sınıflandırmaya göre H-bağı açısı  $\phi_{\text{H}}$ ; lineer etkileşimlerde 170-180° güçlü kovalent veya iyonik, 130-170° baskın elektrostatik

etkileşim, 90-130° açıdaki etkileşimler ise zayıf elektrostatik etkileşimler olarak sınıflandırılmaktadır.

A-H bağındaki protonun gerilme titreşim modu,

$$\Delta\nu(\text{A-H}) \equiv \nu_{\text{A-H}\cdots\text{B}}(\text{A-H}) - \nu_{\text{A-H}}(\text{A-H}) \quad (2.2)$$

denklemlerle gösterilir ve klasik H-bağlarında negatif yönde değişim gösterir. IR absorpsiyon şiddetindeki değişimi de aşağıdaki denklemlerle verebiliriz

$$\text{IR}_{\text{A-H}\cdots\text{B}}(\nu(\text{A-H}))/\text{IR}_{\text{A-H}}(\nu(\text{A-H})) \quad (2.3)$$

Bu değişim de pozitif olur ve bu artış değeri hidrojen bağının aydınlatılmasında büyük rol oynar.

Bir hidrojen bağında hidrojen bağı kararlılık enerjisi  $E_{\text{HB}}$  aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$E_{\text{HB}} \equiv E(\text{A-H}\cdots\text{B}) - [E(\text{A-H}) + E(\text{B})] \quad (2.4)$$

Bu denklemler göre kompleksin kararlı olabilmesi için hidrojen bağı enerjisi  $E_{\text{HB}}$  0'dan küçük olmalıdır. Mutlak değer olarak Hidrojen bağı enerjisi ( $|E_{\text{HB}}|$ ); güçlü etkileşimlerde 15-40 kcal.mol<sup>-1</sup>, orta seviyedeki etkileşimler için 4-15 kcal.mol<sup>-1</sup> ve zayıf etkileşimler için  $\leq 4$  kcal.mol<sup>-1</sup> olarak tanımlanmıştır.

Hidrojen bağının en yaygın olanı orta kuvvette olan hidrojen bağıdır. En yüksek elektronegativiteye sahip olan F atomunun bulunduğu FH $\cdots$ F hidrojen bağı enerjisi yaklaşık 40 kcal.mol<sup>-1</sup> olan en kuvvetli hidrojen bağıdır.

A-H $\cdots$ B şeklinde gösterilen hidrojen bağları sıradan bir kovalent bağa (70-80 kcal.mol<sup>-1</sup>) göre çok daha zayıf olduklarından direkt olarak uzak infrared bölgesinde ve bağ kuvvetine göre 300-10 cm<sup>-1</sup> aralığında incelenirler [29].

İçinde hidrojen bağı olan bir molekülde ve bağlarında başlıca şu değişimler meydana gelir.

1. A – H bağıının uzunluğu artar gerilme titreşimi frekansı azalır (bağ zayıflar).
2. A – H bağıının bükülme titreşimi frekansı artar.
3. A – H bağıının bant genişliği ve bant şiddeti artar.
4. A – H ve B'nin polarlıkları artar.
5. Hidrojen çekirdeğinin etrafındaki elektron yoğunluğu azalır, çünkü A – H ' e yaklaşan B'nin üzerinde bulunan yalnız elektron çifti hidrojenle A arasındaki bağıın elektron yoğunluğunu bozar ve elektron bulutu büyük ölçüde A'nın üzerine kayar.
6. A ve B atomları arasındaki uzaklık bu atomların Van der Waals yarıçaplarının toplamından daha azdır.

Hidrojen bağı incelemelerinde pratik olarak en çok dikkate alınan özellik gerilme titreşimi frekansının azalmasıdır ve bu kırmızıya kayma olarak adlandırılır.

Hidrojen bağı anlamaya yönelik yapılan birçok deneysel ve teorik çalışma mevcuttur [3,22,31-52]. Son zamanlarda yapılan çalışmalar biyolojik makromoleküller için zayıf hidrojen bağıının büyük önemi olduğunu açığa çıkartmıştır [22]. C-H...O bağlanması ile ilgili Delanoye ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada [3] klorofloro haloformların aseton ve oksiran ile oluşturduğu komplekslerde oluşan hidrojen bağlarının deneysel ve teorik olarak elde edilen IR titreşim spektrumları karşılaştırılmış ve C-H gerilmelerinde maviye kaymalar gözlemlenmiştir. Quzinghong ve arkadaşları [31] dimetil sülfoksit ile suyun farklı komplekslerinde C-H...O hidrojen bağlarında yük, NBO, enerji ve titreşim analizi yapmışlardır. Soscun ve arkadaşları ise etantiollerle zeolitler arası etkileşimleri ab initio ve DFT yöntemleriyle incelemiş; değişik yapılar için S...H hidrojen etkileşmelerini karşılaştırmıştır[32]. Başka bir çalışmada Ramalingam ve arkadaşları [33] 5-amino-2-nitrobenzoik asit'in titreşim frekanslarının deneysel ve hesapsal yöntemlerle karşılaştırmasını yapmış, oluşabilecek hidrojen bağlarını incelemiştir. Bonacin ve arkadaşları ise çalışmalarında[34] violurik asit ile 6-amino-5-nitrozourasil arasında oluşan hidrojen bağlarına incelemiş; titreşim değerlerinin deneysel ve teorik açıdan karşılaştırmalarını yaparak hidrojen bağıının etkilerini değerlendirmiştir. Diğer bir çalışmada Gholiverd ve ark.[35] yeni bir bileşik olarak karboksilamidofosfatın konformasyonel, yapısal ve titreşim analizini teorik ve deneysel olarak incelemiş; titreşim spektrumlarındaki kaymalardan yola çıkarak yapıdaki

hidrojen bağlarını açıklamaya çalışmıştır. Pejov ve ark. ise [36] fenol-asetilen arasındaki  $C\equiv C$  bağı ile  $\pi$ -tipi hidrojen bağına incelemiştir. İki farklı Cu(II) kompleksi üzerinde çalışmalar yapan Shi ve arkadaşları ise her birinin görece kararlılıklarının molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları tarafından etkilendiğini HF ve DFT hesaplamaları sonucunda ortaya atmış ve incelemişlerdir[37]. Evans ve ark. ise trimetilfosfin kompleksleri için yapı, bağlanma enerjileri ve titreşim frekanslarını hesaplamışlardır[38]. Gonçalves ve arkadaşları yaptığı bir çalışmada ise [39] iki farklı doğal ksanton bileşiğinin titreşim analizini ve NMR özelliklerinin ab initio ve HF hesaplamalarını yapmış; hidrojen bağlarının bu özellikler üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Morzyk-Ociepa ve arkadaşları ise 1-metiltimin'in titreşim spektrumlarını deneysel ve teorik olarak incelemiş, yapıdaki moleküller arası hidrojen bağının varlığına ilişkin verileri ortaya koymuştur[40]. Farklı bir çalışmada ise 5-iminoduanomisin'de için bir model ile molekülüçü hidrojen bağı incelenmiş; buna bağlı olarak geometrik yapılarındaki değişimler teorik olarak incelenmiştir[41]. Yoshida ve arkadaşları yaptıkları başka bir çalışmada[42] 2-metoksietanol ve 2-metiltiyoetanol 'un konformasyonel ve titreşim spektroskopik analizlerini DFT ile incelemiş; molekül içi hidrojen bağından kaynaklanan titreşim değerlerinde deneysel olarak elde edilen yüksek kaymayı teorik olarak da elde etmişlerdir.

Yukarıdaki çalışmalara benzer şekilde oluşabilecek molekül içi veya moleküller arası hidrojen bağlarıyla ilgili birçok çalışma daha literatürde mevcuttur [43-52].

## 2.2. Atoms in Molecules(AIM) Analizi

Richard F. W. Bader tarafından ortaya atılan AIM kuramı (Atoms in Molecules: Moleküllerdeki Atomlar) hidrojen bağının tanımlanması ve sınıflandırılması için çok yararlı parametreler ortaya koyar. AIM kuramı bağ oluşumu ve kompleks oluşumu sonucunda oluşan elektron yoğunluğu değişimlerinin gözleme imkanı sunmaktadır. Bu kuramda molekül içerisinde elektron yoğunluğunun topolojik yönleri üzerinde durulur. Birbirine kimyasal bağlanan iki atom çekirdeği arasında gradyent vektörün 0 olduğu ( $\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$ ) nokta BCP (bond critical point: bağ kritik noktası) olarak tanımlanır.

Bader ve Esensin çalışmasında kovalent bağlar için BCP değeri  $10^{-1}$  a.u.'den daha fazla bir mertebede bulunmuştur. Elektron yoğunluğu Laplasyanı ( $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$ ) ise elektron yoğunluğunun bölgesel konsantrasyonunun ölçüsüdür. Eğer pozitif değer almışsa o noktada elektron yoğunluğu en düşüktür. H-bağlı sistemler için  $\rho(\mathbf{r}_c)$  oldukça yaklaşık  $10^{-2}$  veya daha azdır van der Waals komplekslerinde ise bu  $10^{-3}$  a.u.'e kadar düşer [53].

### 2.3. NBO Analizi

NBO (Natural Bond Orbital: Natürel Bağ Orbitali) analizi çok-elektron moleküler dalga fonksiyonunun yerleşik elektron çiftleri, “bağ” birimleri cinsinden analizini yapar. Bu analiz sonucunda natürel atomik orbitaller, natürel melez orbitaller, natürel bağ orbitalleri, ve natürel yerleşik moleküler orbitaller belirlenir. Daha sonra bu popülasyon ve enerji analizi yapmak için kullanılır. Özellikle hidrojen bağı kompleksleri için önemli olan hiperkonjugatif etkileşimlerin de bu analiz aracılığıyla belirlenmesi mümkündür [54].

### 2.4. Molekül Titreşimleri

Moleküler titreşim spektroskopisi, madde ile elektromanyetik dalganın karşılıklı etkileşimini inceler [55]. Elektromanyetik dalgaların madde ile etkileşimi sonucu titreşim hareketinde değişme meydana gelir. Moleküllerin titreşim hareketleri Infrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile incelenebilir. Bu yöntemlerle molekülün yapısal özellikleri olan moleküldeki bağların uzunluğu, bağlar arasındaki açılar ve molekül simetrisi ile ilgili bilgiler elde edilebilir. Ayrıca Infrared ve Raman spektroskopi yöntemleri ile moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri olan bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler, molekülün elektronik dağılımı ile ilgili bilgiler de elde edilebilir [56].

Bir molekülün toplam enerjisi; öteleme enerjisi, nükleer dönme enerjisi, dönme enerjisi, titreşim enerjisi ve elektronik enerjisi olmak üzere beş kısımdan oluşur. Bu enerjilerden öteleme enerjisi sürekli bir enerji olması sebebiyle dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğer enerjilerin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir[34]. Bu enerjiler arasındaki etkileşimler ihmal edilebilir olduğundan, elektronik enerji geçişleri,

titreşim ve dönme geçişlerinden ayrı incelenmelidir. Bu durumda bir molekülün toplam enerjisi, elektronik, titreşim ve dönme enerjileri olmak üzere,

$$E_T = E_{elektron} + E_{titr.} + E_{dönme} \quad (2.5)$$

şeklinde yazılabilir. Bir moleküldeki toplam enerji değişimi,

$$\Delta E_T = \Delta E_{elektron} + \Delta E_{titr.} + \Delta E_{dönme} \quad (2.6)$$

ifadesi ile belirlenir. Bu ifadede toplam enerjiyi oluşturan elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirlerine göre oranları,

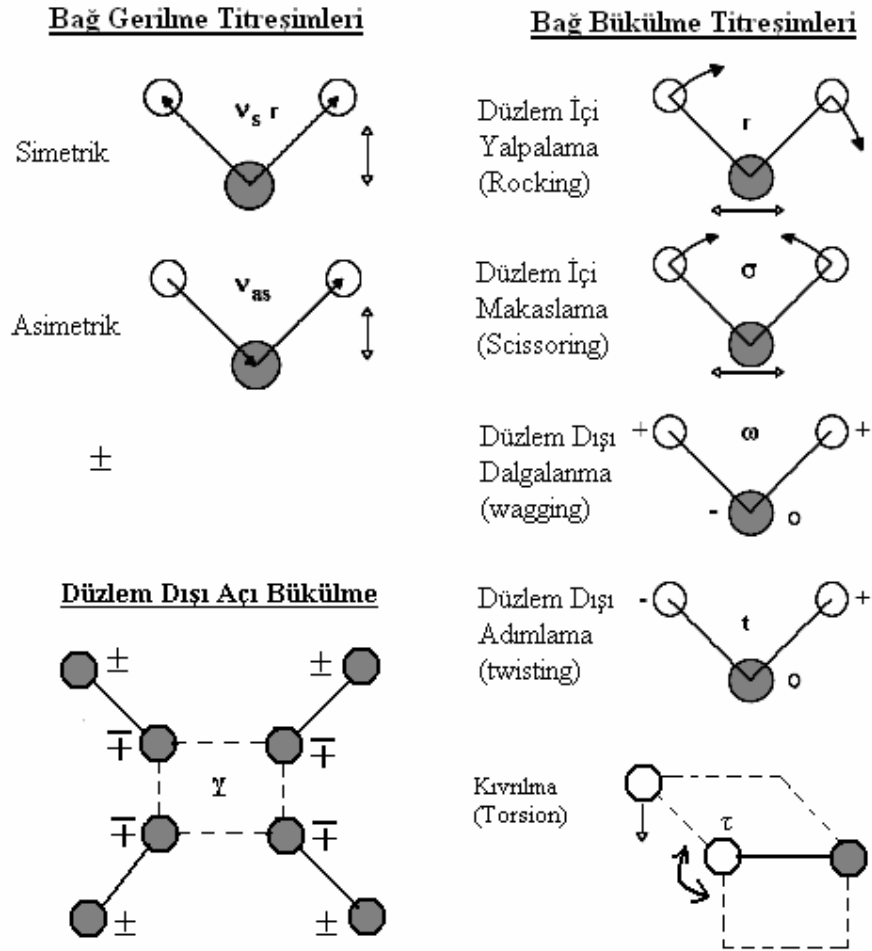
$$\Delta E_{elektron} \cong \Delta E_{titr.} \times 10^3 \cong \Delta E_{dönme} \times 10^6 \quad (2.7)$$

şeklinde verilir [58].

Yukarıdaki enerji ifadelerinden her biri, değişik deneysel ve teorik metotlar ile incelenmektedir. Bu çalışmada molekülün titreşim enerjileri incelenmiştir.

Molekülün titreşimlerini analiz ederken serbestlik derecesinin sayısını tespit etmek yararlıdır. N atomlu bir molekülün toplam 3N tane serbestlik derecesi vardır. Bunlardan üçü ötelenme hareketine aittir. Dönme hareketine ait olansa doğrusal moleküller için iki, doğrusal olmayan moleküller için üçtür. Buna göre doğrusal moleküllerde 3N-5 tane, doğrusal olmayan moleküllerde ise 3N-6 tane serbestlik derecesi vardır[58].

Bir molekülün herhangi bir titreşim hareketi esnasında yapabileceği temel titreşim hareketleri Şekil 2.5'de verilmiştir.



Şekil 2.5. Bağ Gerilme ve Bükülme Titreşim Türleri [59-61].

## 2.5. Elektronik Yapı Hesaplama Metotları

Elektronik yapı metotları kuantum mekaniği kuralları üzerine kuruludur. Kuantum mekaniğinin en temel eşitliği bir diferansiyel denklem olan Schrödinger eşitliğidir:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.8)$$

Birden fazla elektron içeren atomik sistemler için Schrödinger denkleminin mutlak çözümü mümkün değildir. Daha fazla elektron ihtiva eden atomlar için çözümler ancak çeşitli yaklaşık metotlar kullanılarak yapılabilir. Bu çözümler hidrojen atomu için Schrödinger denkleminin çözümünde elde edilen dalga fonksiyonları üzerine kuruludur.

Bazı sistemler için analitik çözüme eşdeğer sayılabilecek sonuçlar elde edilebilir. Çok elektronlu atomik sistemler için problemi karmaşık hale getiren elektronlar arası etkileşimlerdir. Negatif yüklü elektronlar birbirlerini iter. Elektronik yapı metotları, elektronlar arası etkileşimleri bazı matematiksel yaklaşımlarla ifade eder. Elektronik yapı metotları ab initio, DFT ve semiempirik metotlar olmak üzere üç büyük sınıfa ayrılır. Bazı bilim adamları DFT'yi de ab initio metotlar içerisinde kabul eder.

### **2.5.1. Ab Initio Yöntemler**

Ab initio kelime anlamı olarak başlangıçtan anlamına gelmektedir. Ab initio, Schrödinger denklemini deneysel parametreleri kullanmaksızın doğrudan çözmeye çalışır. Hesaplamalar az sayıdaki fiziksel sabitlere ve kuantum mekaniğinin kurallarına dayandırır.

#### **2.5.1.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı**

Bir molekülün enerjisi veya diğer fiziksel büyüklükleri Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilir. Bu yaklaşıma göre elektrondan çok daha ağır olan çekirdeklerin, bağıl olarak daha yavaş hareket ettiği için sabit kabul edilebileceğini ve elektronların çekirdek etrafında hareket ettiğini kabul eder Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer Yaklaşımı adı verilir [35].

#### **2.5.1.2. Hartree-Fock Yöntemi**

En yaygın olarak kullanılan ab initio hesaplamalarında en temel yaklaşım merkezi alan yaklaşımı üzerine kurulu olan Hartree-Fock (HF) hesaplamasıdır. Bu hesaplamalarda Coulombic elektron-elektron itmesinin, itme teriminin integralinin alınmasıyla hesaba katılması söz konusudur. Ancak bu itmenin etkisi ortalama olarak ele alınır, net bir şekilde ele alınmaz. Bu yaklaşım enerjinin mutlak enerjiden yüksek veya eşit olarak hesaplandığı varyasyonel hesaplamadır. Merkezi alan yaklaşımından dolayı, HF hesaplamalarından elde edilen değerler daima mutlak enerji değerinden yüksek olur ve taban seti genişletildikçe Hartree-Fock limiti olarak adlandırılan limit değere doğru yönelir.

Bu metodun avantajlarından biri çözümleri çok zor olan çok-elektronlu Schrödinger denklemini birçok basit tek elektron denklemine bölerek basitleştirmesidir. Her bir tek elektron denklemi tek-elektronlu dalga fonksiyonunu elde etmek üzere çözülür. Buradan diğer elektronların oluşturduğu ortalama bir alanda hareket eden elektronun tavrını anlatan orbitaller elde edilir.

İkinci yaklaşım ise dalga fonksiyonunun bazı matematiksel fonksiyonlarla ifade edilmesi gereğinden kaynaklanır. Bu fonksiyonlar ise tam olarak sadece birkaç elektronlu sistemler için bilinir. Bu amaçla kullanılan fonksiyonlardan birisi de Gaussian tipi orbitallerin (GTO)  $\exp(-ar^2)$  doğrusal kombinasyonundan oluşur. Dalga fonksiyonu atomik orbitallerin taban fonksiyonlarının doğrusal kombinasyonundan oluşur. Bu yaklaşımdan dolayı birçok HF hesaplamaları sonucu elde edilen enerji değerleri HF limitinin üzerinde olacaktır[63].

### 2.5.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teori

Son yıllarda DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teori) moleküler hesaplamalarda da oldukça popüler oldu. Doğruluk düzeyi yakın diğer ab initio metotlara nazaran daha kısa sürede hesaplama yapması kullanım yaygınlığının artmasında önemli bir faktör oldu. Bu teori diğer ab initio metotlara nazaran çok daha yakın zamanda geliştirildi. Bundan dolayı henüz bu teori ile incelenmeyen bir çok kimyasal problem bulunmaktadır. Bu da bir çok bilimsel makalede yaygın olarak kullanılmasında etkin bir faktördür.

DFT'nin dayandığı temel düşünce molekülün enerjisinin dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğu kullanılarak belirlenebileceğidir. Hohenberg ve Kohn'un bunun mümkün olduğunu ortaya atmasından sonra bu teori geliştirilmiştir. Orijinal teorem molekülün temel hal enerjisini bulmaya yöneliktir. Bu teoremin pratik uygulaması Hartree-Fock'a benzer bir yapıda metodu formüle eden Kohn ve Sham tarafından geliştirildi. Bu formülasyonda, matematiksel olarak HF orbitallerine benzer bir şekilde, elektron yoğunluğu taban fonksiyonlarının lineer kombinasyonları şeklinde ifade edildi. Bu fonksiyonlardan oluşan determinant Kohn-Sham orbitalleri olarak adlandırılır. Bu orbital determinantından elektron yoğunluğu elde edilir buradan da enerji hesaplanır. Yarım-spinli parçacıklardan oluşan sistemlerin antisimetrik dalga fonksiyonlarından

kaynaklanan elektron yoğunluklarına sahiptirler. Bundan dolayı bu işlemin yapılması gereklidir. Kohn-Sham orbitallerinin fiziksel yorumlanması konusunda tartışma vardır. Matematiksel olarak HF orbitallerine veya uygun hesaplamalardan elde edilen natürel orbitallerle eşdeğer olmadığı muhakkaktır. Bununla birlikte, Kohn-Sham orbitalleri de diğer orbitallerin yaptığı gibi elektronun molekül içerisindeki tavrını ifade etmektedir. DFT orbital özdeğerleri, HF orbital enerjileriyle uyuşmadığı gibi fotoelektron spektroskopisinden elde edilen değerlerle de uyuşmamaktadır. Benzerliklerin nasıl ifade edileceği ve farklılıkların fiziksel olarak nasıl açıklanacağı hala tartışılan bir konudur.

Burada fonksiyonel fonksiyonun (elektron yoğunluğu fonksiyonunun) fonksiyonu anlamında kullanılmaktadır. Mutlak fonksiyonel bilinmemektedir. Bunun için, avantaj ve dezavantajlara sahip olan bir çok fonksiyonel söz konusudur. Bu fonksiyonların bazıları temel kuantum mekaniğinden türetilmektedir bazıları ise deneysel sonuçlarla en uyumlu sonuçları vermek için fonksiyonları parametrize ederek geliştirilmiştir. Bundan dolayı DFT'nin ab initio ve semiempirik versiyonları mevcuttur. Bununla birlikte DFT ya ab initio olarak sınıflandırılır ya da kendi sınıfına konulur.

Dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğu kullanmanın avantajı Coulomb itmesini hesaplamak için gerekli integrallerin üç boyutlu fonksiyon olan elektron yoğunluğu üzerinden yapılmasıdır. Ek olarak elektron korelasyonu da hesaplamaya dahil edilebilir. Performansı yüksek DFT fonksiyonları MP2 hesaplama sonuçlarına benzer düzeyde doğruluğa sahip sonuçlar verir[63].

### 2.5.3. B3PW91 Melez Yoğunluk Fonksiyoneli

Becke [64,65], değişik bileşenlerin ağırlıklarının yarıdeneysel katsayılarla belirlendiği aşağıdaki denklemlerle verilen melez fonksiyoneli ortaya atmıştır:

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LSD} + a(E_{XC}^{\lambda=0} - E_X^{LSD}) + bE_X^B + cE_C^{PW91} \quad (2.9)$$

Burada üç parametre vardır. Üç deneysel parametre G2 veri setinde bulunan atomlaşma, iyonlaşma ve proton ilgisi değerleriyle uyumlu sonuçlar verecek şekilde belirlenmiştir. Bunun sonucunda parametreler a=0,20; b=0,72 ve c=0,81 olarak elde edilmiştir. G2

atomlaşma enerjilerindeki ortalama mutlak değer hedef değer olan 2 kcal/mol'e oldukça yakınlaşmıştır. Elbette bu parametreler bahsedilen veri setlerine göre belirlendiği için genel olarak da aynı performansı sağlamayabilir[66].

#### 2.5.4. İkinci Dereceden Møller-Plesset Perturbasyon Teorisi (MP2)

Møller-Plesset perturbasyon teorisinde elektron korelasyonunun Hartree-Fock Hamiltonien işlemcisine bir perturbasyon olduğu farz edilir.

$$\mathbf{H}=\mathbf{H}_0+\lambda\mathbf{H}_1 \quad (2.10)$$

Yukarıdaki eşitlikte  $\mathbf{H}_0$  Hartree-Fock Hamiltonien işlemcisi ve  $\lambda\mathbf{H}_1$  ise küçük olduğu kabul edilen  $\mathbf{H}_0$ 'ya uygulanan perturbasyondur. Yukarıdaki eşitliğe göre dalga fonksiyonu ve enerji güç serileri şeklinde yazılabilir.

$$\Psi=\Psi_0+\lambda\Psi_1+\lambda^2\Psi_2+\lambda^3\Psi_3\dots \quad (2.11)$$

$$E=E_0+\lambda E_1+\lambda^2 E_2+\lambda^3 E_3+\lambda^4 E_4+\dots \quad (2.12)$$

Yeterince küçük perturbasyonlar için sadece  $\Psi_0$  (Hartree-Fock dalga fonksiyonu) ve  $\Psi_1$  çok önemlidir. Daha büyük perturbasyonlar için,  $\Psi_2$ ,  $\Psi_3$ , ... mutlaka hesaba katılmalıdır. [67-69].

#### 2.5.5. Semi-Empirik Metotlar

Ab initio metotları özellikle elektron korelasyonunu da kapsadığı zaman, hesaplamalar çok büyük boyutlara ulaşır. Hesaplamalardaki bu tür bir zorluk metodun büyük moleküllere uygulanmasını sınırlar. Yarı-deneysel metotlarda ise integrallerin çoğu, spektroskopik veriler veya iyonlaşma enerjileri gibi fiziksel özelliklerden yaralanarak ve belli integralleri sıfıra eşitlemek için bir dizi kurallar kullanarak hesaplanır. Yarıdeneysel metotlar Hartree-Fock teorisinin deneysel düzeltmeler kullanmak suretiyle asitleştirilmiş bir versiyonu olarak düşünülebilir. Yarıdeneysel metotlar sırasıyla ZNDO, CNDO, NDO, NDDO, MINDO/3, MNDO, AM1, PM3, PM5 ve PM6 şeklinde

sıralayabiliriz. MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) metodu diferansiyel diatomik çakışmanın ihmalı (NDDO: Neglect of Differential Diatomic Overlap) üzerine kurulmuştur. Bunlardan PM3 metodu ise (Parametric Method 3) J. J. P. Stewart tarafından MNDO metodu üzerine kurulmuştur. Yarı-ampirik metotlarda hesaplamaları hızlandırmak ve kuantum yaklaşık mekaniksel metodu düzeltmek amacıyla birçok yaklaşımlar gerçekleştirilir. Parametrizasyonun nasıl yapıldığı metodun karakteristiğini ifade eder. MNDO, AM1 (Austin Model 1) ve PM3 metotlarında parametrizasyon hesaplanan enerjilerin toplam enerji yerine ısı enerjisi olması üzerine dayanır. AM1 ve PM3 metotları, termodinamik ve yapısal özellikleri hesaplamada yaklaşık olarak aynı doğruluk düzeyine sahiptir [71,76,77].

## 2.6. Moleküler Geometri Optimizasyonu

Optimizasyon işlemi molekülü tanımlayan kartezyen ya da iç koordinatlarla verilmiş yaklaşık bir geometri ile başlar. Bu geometri bilgilerinden başlanarak molekülün geometrisi potansiyel enerji yüzeyinde bölgesel bir minimuma indirilerek optimize edilir. Elde edilen geometri global minimumda da olabilir. Ancak global minimumu bulmak için farklı başlangıç geometrilerinden başlayarak optimizasyon yapılmalıdır. Elde edilen en düşük enerjili minimum global minimum olarak adlandırılır. Optimizasyon işlemi sırasında geometri, enerji değeri verilen kritere göre sabit kalıncaya kadar belli kurallar çerçevesinde değiştirilir. Enerjinin sabit kalmasının dolayısıyla minimize edilmesinin ölçüsü de gradient norm değerlerinin sıfır olmasıdır. Gradient norm, atomik konumların bir fonksiyonu olarak moleküler sistemin enerjisinin değişim hızıdır. Bu şekilde bulunan Sıfır gradient değeri değişim hızının sıfırlandığını dolayısıyla geometrinin minimum enerjide olduğunu gösterir. Gerçek anlamda gradient normu sıfıra düşürmek oldukça zordur. Genel olarak daha ileri teori düzeyinde çalışılacak bir molekül için uygun bir semiempirik metotla ön optimizasyon gerçekleştirilir. Elde edilen optimize yapı daha ileri teori düzeyinde bir optimizasyon için başlangıç yapısı olarak kullanılır. Optimizasyon işlemi bittikten sonra program kendiliğinden bazı moleküler nicelikleri hesaplar ve çıktı dosyasında verir. Programın kendiliğinden hesapladığı bu niceliklere ek olarak kullanıcının istediği diğer nicelikleri de gerekli anahtar kelimeler yazılmasına bağlı olarak hesaplayabilir [70,77].

## 2.7. Azeotropik Karışımlar

‘Azeotrop’ terimi ‘değişme olmadan kaynayan’ anlamına gelmektedir. Birçok faz diyagramında ideal halden sapmalara rastlanır. Karışım oluşturan moleküller arasında ideal durumdaki buhar basıncından daha düşük buhar basıncı verecek, moleküller arası etkileşimin olması durumunda yüksek kaynama noktalı bir azeotrop elde edilir. Moleküller arası etkileşim sıvıyı kararlı hale getirir. Bu davranışı gösteren sistemlere örnek olarak triklorometan/propanon ile nitrik asit /su karışımları verilebilir. Bir minimumu gösteren (düşük kaynama noktalı) faz diyagramları karışımın ideal çözeltiliye göre kararsız, dolayısıyla moleküller arası etkileşimlerin daha zayıf olduğu sistemleri göstermektedir. Bu sistemlere örnek olarak dioksan/su ve etanol/su karışımları gösterilebilir. Azeotropik bileşime ulaşıncaya iki sıvıyı damıtma ile birbirinden ayırmak olanaksızdır. Çünkü yoğunlaşan buhar, azeotrop sıvı karışımla aynı bileşimdedir.

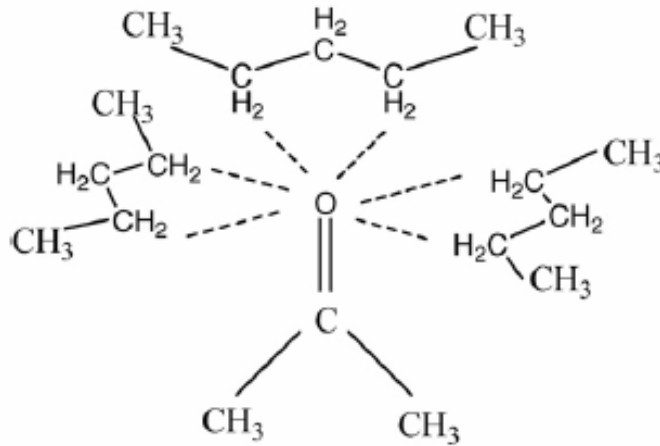
Azeotroplar kaynama noktalarına göre maksimum kaynayan azeotroplar ve minimum kaynayan azeotroplar olmak üzere iki ayrı şekilde sınıflandırılır. Azeotrop oluşturan sıvıların saf haldeki kaynama noktalarından daha yüksek kaynama noktasına sahip karışımlara maksimum kaynayan azeotroplar; azeotropu oluşturan sıvıların saf haldeki kaynama noktalarından daha düşük sıcaklıkta kaynayan karışımlara minimum kaynayan azeotroplar denir. Kaynama noktaları birbirine yakın olan sıvılar, kaynama noktaları birbirlerinde daha farklı olan sıvılardan daha fazla azeotrop oluşturma eğilimi gösterir [18].

## 2.8. Aseton – *n*-pentan İkili Azeotropu için Yapılan Deneysel Çalışma

Deneysel olarak yapılan çalışmada[1] aseton ve *n*-pentan ‘ın 733 mm Hg basınç altında saf örneklerinin kaynama noktalarının 51,5 °C ve 33 °C olduğu gözlemlenmiştir. 1:3 mol oranında karıştırılarak oluşturulan azeotropun ise kaynama noktası 29 °C olarak ölçülmüştür. Bu değer asetondan 22,5 °C, *n*-pentan dan da 4 °C daha azdır. Bu durum, azeotropumuzun minimum kaynayan azeotroplar sınıfında olduğunu göstermektedir. Düşük kaynama noktasına gelme durumu azeotrop içerisinde iki molekül arasında zayıf çekim kuvvetleri olduğunu göstermektedir.

Aseton'da gaz fazında ve/veya inert çözücü içeren çözeltilerde yoğunlaşmış fazla ilgili C=O titreşim modunda deneysel çalışmalarda daha düşük frekans görülmüştür

Gaz fazında aseton molekülleri yalnız başına ve bağımsız olduğu zaman CH<sub>3</sub> bükülme modları uzayda serbestçe yer değiştirebilir, bu sebeple, yoğunlaşmış fazdaki haline göre daha az enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Yoğun fazda ortamda diğer moleküllerin bulunması ve sterik engel yüzünden bu titreşim hareketleri meydana gelmesi için daha fazla enerjiye ihtiyacı vardır. Sıvı halde moleküllerin toplu halde bulunması esnasında moleküller arası çekim kuvveti bir molekülün hidrojeni ile diğer moleküldeki yalnız elektron çifti arasında çekici bir güç gibi bir davranış gösterir. Sonuçta bükülme modları bir miktar daha fazla enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Deneysel çalışmalardaki IR frekans değişimi incelendiğinde yukarıdaki fikri desteklemektedir. Aseton ve *n*-pentandaki C-H gerilme modunda önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Aseton, *n*-pentan ve azeotropun incelenen spektrumunda, *n*-pentandaki CH<sub>3</sub> ve CH<sub>2</sub> gruplarının tüm deformasyon frekanslarının azeotropta daha düşük frekansta olduğu görülmüştür.



Şekil 2.6. Aseton- *n*-pentan Azeotropu için Önerilen Yapı [1].

Genel olarak Jalilian'ın çalışmalarının sonucunda; kaynama noktasındaki azalma, FT-IR ve <sup>1</sup>H NMR spektral gözlemlerine dayanılarak, aseton - *n*-pentan'ın birim yapısının (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO : (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)<sub>3</sub> şeklinde olduğu sonucuna varılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucu iki tür arasında *n*-pentan'ın CH<sub>2</sub> gruplarının hidrojenleri ile asetondaki oksijen atomu arasında çekim kuvveti olduğu düşüncesi savunulmuştur. Oksijen atomu, azeotrop

içerisindeki hidrokarbonları diğerlerinden daha yakın olarak bir araya toplamaktadır, böylece birim yapı içerisinde 3 tane *n*-pentan ve 1 tane aseton molekülü olduğu sonucuna varılmıştır.

## 3. BÖLÜM

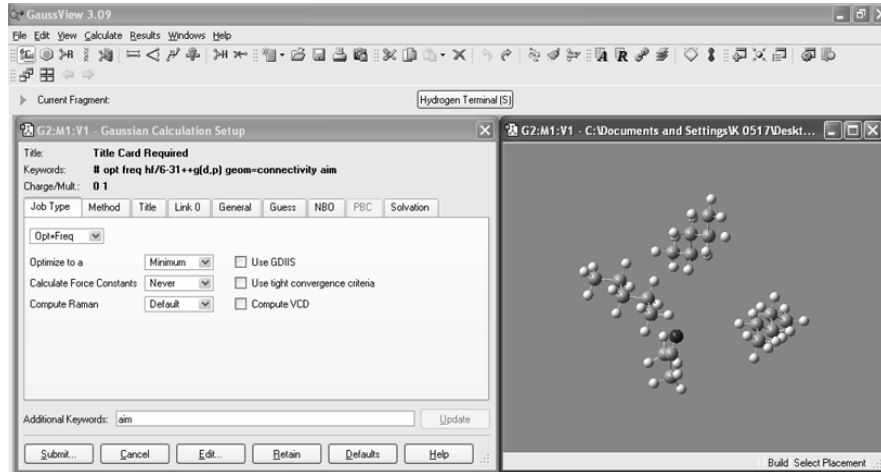
### MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

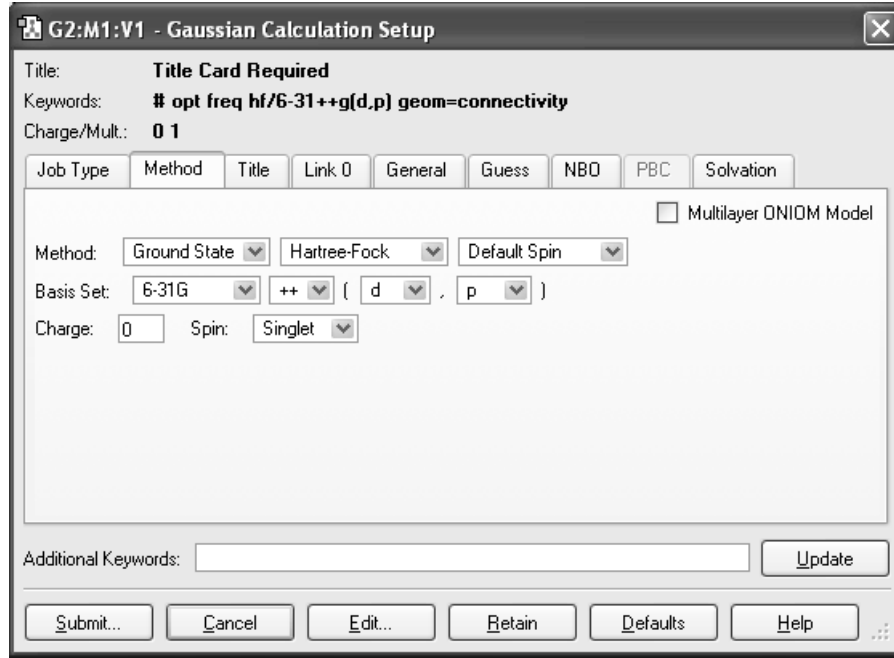
Bu çalışmadaki hesaplamaların büyük çoğunluğu Intel® Pentium® D 945 3.4 GHz, 2X2 MB L2 800MHz işlemcili, 1 GB DDR2 RAM, 120 GB SATA HDD konfigürasyonuna sahip bir bilgisayarda gerçekleştirilmiştir. Hesaplamaların tamamı Gaussian 03 kuantum kimyasal hesaplama program paketi [15] kullanılarak yapılmıştır. Gaussian 03 için gerekli olan iş dosyaları (.gjf uzantılı dosyalar) ise GaussView 3.09 [14] programı ile yapılmıştır.

#### 3.2. Yöntem

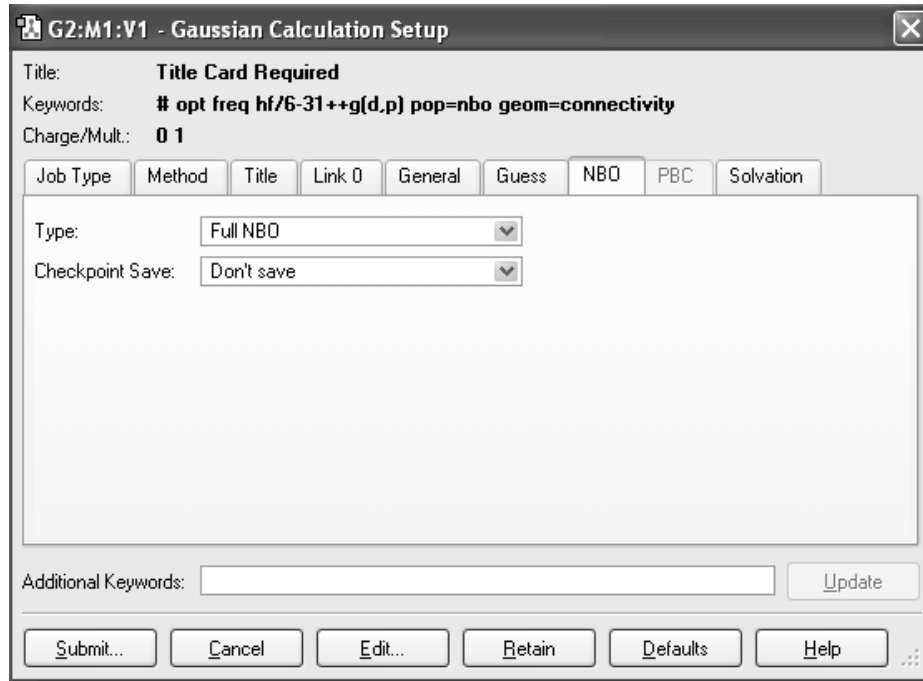
İncelenen aseton, n-pentan ve bu ikisinin 1:3 mol oranında birleşiminden oluşan ikili azeotropu için GaussView 3.09 programı aracılığıyla başlangıç geometrileri oluşturulmuştur. Daha sonra aynı programda “Calculate” menüsünden “Gaussian” alt menüsü seçilerek gerekli hesaplama parametreleri belirlenmiştir. (Şekil 3.1.1-3)



Şekil 3.1.1. GaussView 3.09’da Optimizasyon ve Frekans Hesaplanması için Gerekli Seçimlerin Yapılması.



Şekil 3.1.2. GaussView 3.09’da Optimizasyon ve Frekans Hesaplanması için Metot ve Temel Setlerin Seçimi.



Şekil 3.1.3. GaussView 3.09’da NBO Hesaplaması için Gerekli Seçimlerin Yapılması.

Böylece hazırlanan .gjf uzantılı Gaussian iş dosyaları Gaussian 03 programına sunulup her bir yapı optimize edilmiş ve yük, frekans vb. değerler hesaplanmıştır. Gaussian 03 programı yaptığı hesaplama sonuçlarını kullanıcının istediği bir isimle .log uzantılı bir dosyaya yazar. Hesaplama işlemi bittikten sonra bu .log dosyası GaussView 3.09 programıyla okutulabilir. İstenirse bu .log dosyası bir metin editörü ile de açılabilir. GaussView 3.09 kullanılarak açılan .log dosyasından optimize olmuş moleküler geometrinin görüntüsü elde edilir. İsteğe bağlı olarak yük değerlerini, IR vektörleri, titreşim mod animasyonları, titreşim spektrumları vb özellikleri bu programla elde etmek mümkündür.

Bir sonraki aşamada Gaussian 03 programının hesaplama sonuçlarını yazdığı .log uzantılı dosyadan optimize olmuş geometri parametrelerinin (bağ uzunluğu, bağ açısı) sayısal değerleri ve  $dE/dx$  değerleri, her bir atomun diğer bütün atomlardan uzaklığını veren matris, her bir atom üzerinde bulunan Mulliken yük değerleri, NBO analiz değerleri ve farklı modlarda frekans değerleri elde edilmiştir.

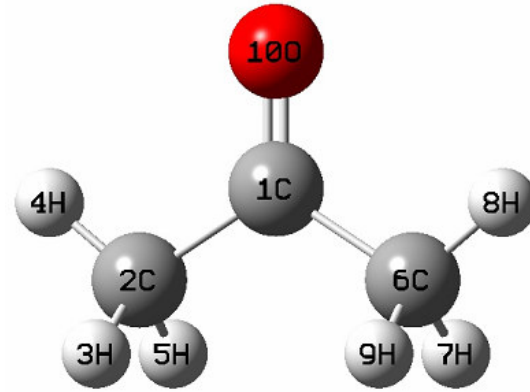
## 4. BÖLÜM

### BULGULAR VE TARTIŞMA

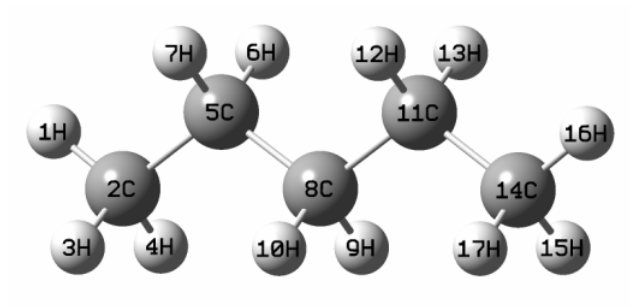
#### 4.1 Geometrik Yapı

Bu çalışmada, Jalilian'ın yaptığı çalışmadaki[1] IR ve H-NMR spektrum değişimlerine, kaynama noktaları ve mol oranına dayanılarak önerilen genel yapı kullanılmıştır. Öngörüde bulunulan yapıdan yola çıkarak kompleks için başlangıç geometrisi oluşturulmuş ve bu kompleks yapı farklı metotlarda optimize edilmiştir. Daha düşük enerjili minimumların olabileceği göz önüne alınarak farklı geometrilere başlangıç yapılarak da optimizasyon gerçekleştirilmiştir.

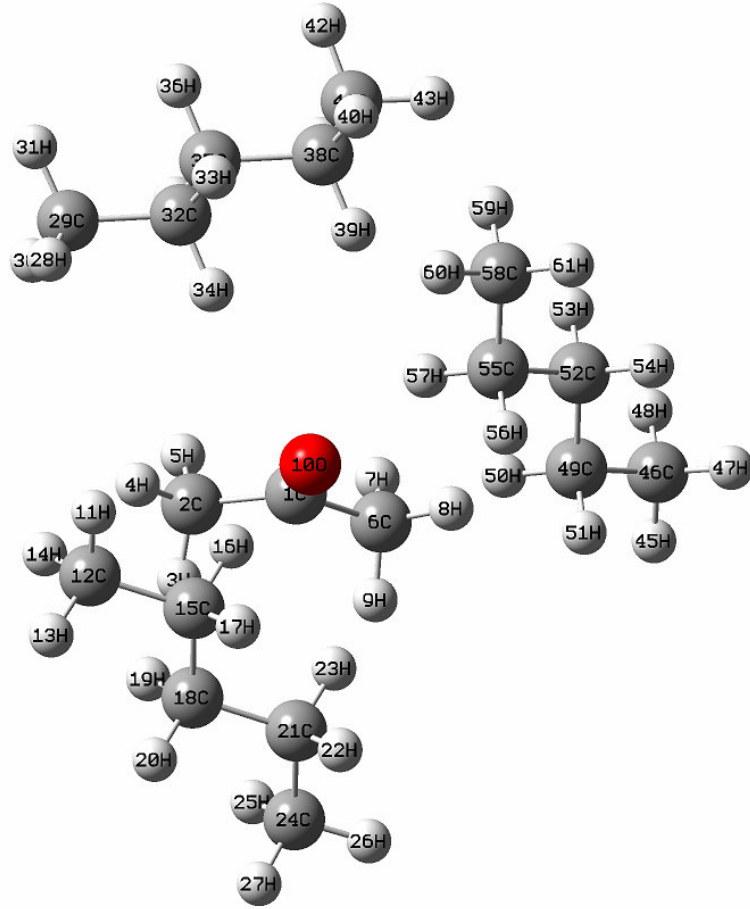
Çalışmamızda incelenen kompleks yapının parçası olan her bir molekülün izole hali için ve kompleks yapı için başlangıç geometrisi GausView 3.09 programı ile hazırlanmış ve Gaussian 03W ile geometri optimizasyonu yapılmıştır. Sıfır sanal frekans elde edilmesi yapının minimumda olduğunu göstermiştir. İncelenen aseton, *n*-pentan ve komplekslerinin yapısı PM3, HF/631++G(d,p), DFT/B3PW91/631G(d,p) ve MP2/321G ile optimize edilmiştir. Şekil 4.1.1, Şekil 4.1.2 ve Şekil 4.1.3'te atomların numaralandırılmaları verilmiştir. Kullanılan metotlarla elde edilen bağ uzunlukları ve önemli bağ açısı değerleri kompleks yapıda bulunan üç *n*-pentan için ayrı ayrı 1, 2 ve 3 numaralandırması yapılarak verilmiştir.



Şekil 4.1.1. Asetonun Optimize Edilmiş Yapısı.



Şekil 4.1.2. *n*-pentan'ın Optimize Edilmiş Yapısı.



Şekil 4.1.3. Kompleksin Optimize Edilmiş Yapısı.

Tablo 4.1.1. Aseton ve Kompleksin PM3 Metodu ile Optimize Olmuş Yapıları İçin Geometrik Parametreler.

Parametre	Monomer	Kompleks	Parametre Değişimi
<i>Bağ Uzunluğu (Å)</i>			
R(C1,C2)	1,505	1,103	-0,402
R(C1,C6)	1,505	1,098	-0,407
R(C1,O10)	1,216	1,217	0,001
R(C2,H3)	1,098	1,512	0,414
R(C2,H4)	1,098	1,109	0,011
R(C2,H5)	1,098	1,115	0,017
R(C6,H7)	1,098	1,519	0,421
R(C6,H8)	1,098	1,109	0,011
R(C6,H9)	1,098	1,109	0,011
<i>Açı (Derece)</i>			
A(C2,C1,C6)	115,5	115,6	0,2
A(C2,C1,O10)	122,3	122,2	0,0
A(C6,C1,O10)	122,3	122,1	-0,1
A(C1,C2,H3)	112,9	112,9	0,0
A(C1,C2,H4)	110,4	110,5	0,1
A(C1,C2,H5)	110,4	110,4	0,0
A(H3,C2,H4)	107,7	107,9	0,2
A(H3,C2,H5)	107,7	107,4	-0,3
A(H4,C2,H5)	107,6	107,6	0,0
A(C1,C6,H7)	110,4	110,2	-0,2
A(C1,C6,H8)	112,9	112,7	-0,2
A(C1,C6,H9)	110,4	111,4	1,0
A(H7,C6,H8)	107,7	107,8	0,1
A(H7,C6,H9)	107,6	107,8	0,2
A(H8,C6,H9)	107,7	106,7	-1,0

Tablo 4.1.2. *n*-pentan ve Kompleksin PM3 Metodu ile Optimize Olmuş Yapıları İçin Geometrik Parametreler.

Parametre	Monomer	Kompleks			Parametre Değişimi		
		1	2	3	1	2	3
<i>Bağ Uzunluğu (Å)</i>							
R(H1,C2)	1,098	1,103	1,104	1,103	0,005	0,005	0,005
R(H1,H3)	1,098	1,098	1,098	1,098	-0,001	0,000	0,000
R(H1,H4)	1,097	1,098	1,097	1,098	0,001	0,000	0,000
R(H1,C5)	1,512	1,512	1,512	1,512	0,000	0,000	0,000
R(C5,H6)	1,108	1,109	1,110	1,115	0,000	0,002	0,006
R(C5,H7)	1,108	1,115	1,116	1,115	0,007	0,007	0,007
R(C5,C8)	1,520	1,519	1,519	1,519	-0,001	-0,001	-0,001
R(C8,H9)	1,109	1,109	1,109	1,109	0,000	0,000	0,000
R(C8,H10)	1,109	1,109	1,109	1,109	0,000	0,000	0,000
R(C8,C11)	1,520	1,519	1,519	1,519	-0,001	-0,001	-0,001
R(C11,H12)	1,108	1,109	1,116	1,115	0,000	0,007	0,007
R(C11,H13)	1,108	1,115	1,114	1,115	0,007	0,006	0,007
R(C11,C14)	1,512	1,512	1,512	1,512	0,000	0,000	0,000
R(C14,H15)	1,098	1,098	1,098	1,098	0,000	-0,001	-0,001
R(C14,H16)	1,097	1,103	1,103	1,104	0,006	0,006	0,006
R(C14,H17)	1,098	1,098	1,098	1,098	-0,001	0,000	0,000
<i>Açı (Derece)</i>							
A(H6,C5,C8)	109,9	110,0	110,0	110,1	0,1	0,1	0,2
A(H7,C5,C8)	109,9	110,3	110,5	110,5	0,4	0,6	0,6
A(H6,C5,H7)	105,5	105,2	104,9	104,9	-0,3	-0,6	-0,6
A(C8,C11,H12)	109,9	110,0	110,0	110,0	0,1	0,1	0,1
A(C8,C11,H13)	109,9	110,3	110,5	110,6	0,4	0,6	0,7
A(H12,C11,H13)	105,5	105,2	105,1	104,7	-0,3	-0,4	-0,8

Tablo 4.1.3. Kompleks için PM3 Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda Moleküller Arası Etkileşim Uzaklıkları ve Açıları.

Parametre	Kompleks	Parametre	Kompleks
<i>Bağ Uzaklığı (Å)</i>		<i>Açı (Derece)</i>	
R(O10,H16)	3,270	A(C15,H16,O10)	132,5
R(O10,H17)	4,102	A(C15,H17,O10)	<120
R(O10,H23)	4,123	A(C21,H23,O10)	127,8
R(O10,H22)	3,268	A(C21,H22,O10)	<120
R(O10,H34)	4,402	A(C32,H34,O10)	127,3
R(O10,H33)	3,879	A(C32,H33,O10)	<120
R(O10,H39)	4,460	A(C38,H39,O10)	135,1
R(O10,H40)	4,986	A(C38,H40,O10)	<120
R(O10,H50)	5,070	A(C49,H50,O10)	139,3
R(O10,H51)	4,555	A(C49,H51,O10)	<120
R(O10,H57)	3,888	A(C55,H57,O10)	138,5
R(O10,H56)	4,477	A(C55,H56,O10)	<120

Tablo 4.1.4. Aseton ve Kompleksin HF/631++G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapıları İçin Geometrik Parametreler.

Parametre	Monomer	Kompleks	Parametre Değişimi
<i>Bağ Uzunluğu (Å)</i>			
R(C1,C2)	1,512	1,512	0,000
R(C1,C6)	1,512	1,512	0,000
R(C1,O10)	1,194	1,195	0,001
R(C2,H3)	1,086	1,086	0,000
R(C2,H4)	1,081	1,081	0,000
R(C2,H5)	1,086	1,087	0,001
R(C6,H7)	1,086	1,086	0,000
R(C6,H8)	1,081	1,081	0,000
R(C6,H9)	1,086	1,087	0,001
<i>Açı (Derece)</i>			
A(C2,C1,C6)	116,8	116,8	0,0
A(C2,C1,O10)	121,6	121,6	0,0
A(C6,C1,O10)	121,6	121,6	0,0
A(C1,C2,H3)	110,1	110,3	0,2
A(C1,C2,H4)	109,9	110,0	0,1
A(C1,C2,H5)	110,1	109,9	-0,2
A(H3,C2,H4)	109,7	109,8	0,1
A(H3,C2,H5)	107,3	107,3	0,0
A(H4,C2,H5)	109,7	109,6	-0,1
A(C1,C6,H7)	110,1	110,3	0,2
A(C1,C6,H8)	109,9	110,0	0,1
A(C1,C6,H9)	110,1	109,9	-0,2
A(H7,C6,H8)	109,7	109,8	0,1
A(H7,C6,H9)	107,3	107,3	0,0
A(H8,C6,H9)	109,7	109,6	-0,1

Tablo 4.1.5. *n*-pentan ve Kompleksin HF/631++G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapıları İçin Geometrik Parametreler.

Parametre	Monomer	Kompleks			Parametre Değişimi		
		1	2	3	1	2	3
<i>Bağ Uzunluğu (Å)</i>							
R(H1,C2)	1,086	1,086	1,086	1,087	0,000	0,000	0,001
R(H1,H3)	1,087	1,087	1,087	1,087	0,000	0,000	0,000
R(H1,H4)	1,087	1,087	1,087	1,087	0,000	0,000	0,000
R(H1,C5)	1,528	1,528	1,528	1,528	0,000	0,000	0,000
R(C5,H6)	1,089	1,088	1,089	1,087	-0,001	0,000	-0,001
R(C5,H7)	1,089	1,089	1,088	1,089	0,000	-0,001	0,000
R(C5,C8)	1,529	1,529	1,529	1,529	0,000	0,000	0,000
R(C8,H9)	1,090	1,090	1,090	1,090	0,000	0,000	0,000
R(C8,H10)	1,090	1,090	1,090	1,090	0,000	0,000	0,000
R(C8,C11)	1,529	1,529	1,529	1,529	0,000	0,000	0,000
R(C11,H12)	1,089	1,089	1,088	1,089	0,000	-0,001	0,000
R(C11,H13)	1,089	1,088	1,089	1,088	-0,001	0,000	-0,001
R(C11,C14)	1,528	1,528	1,528	1,528	0,000	0,000	0,000
R(C14,H15)	1,087	1,088	1,087	1,087	0,001	0,000	0,000
R(C14,H16)	1,086	1,086	1,086	1,086	0,000	0,000	0,000
R(C14,H17)	1,087	1,087	1,087	1,087	0,000	0,000	0,000
<i>Açı (Derece)</i>							
A(H6,C5,C8)	109,3	109,2	109,1	109,3	-0,1	-0,2	0,0
A(H7,C5,C8)	109,3	109,2	109,2	109,2	-0,1	-0,1	-0,1
A(H6,C5,H7)	106,3	106,5	106,5	106,3	0,2	0,2	0,0
A(C8,C11,H12)	109,3	109,2	109,1	109,2	-0,1	-0,2	-0,1
A(C8,C11,H13)	109,3	109,3	109,2	109,3	0,0	-0,1	0,0
A(H12,C11,H13)	106,3	106,4	106,5	106,5	0,1	0,2	0,2

Tablo 4.1.6. Kompleks için HF/631++G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapıları İçin Geometrik Parametreler.

Parametre	Kompleks	Parametre	Kompleks
<i>Bağ Uzaklığı (Å)</i>		<i>Açı (Derece)</i>	
R(O10,H16)	3,555	A(C15,H16,O10)	141,2
R(O10,H17)	5,161	A(C15,H17,O10)	<120
R(O10,H23)	3,311	A(C21,H23,O10)	146,4
R(O10,H22)	5,001	A(C21,H22,O10)	<120
R(O10,H34)	3,383	A(C32,H34,O10)	143,1
R(O10,H33)	5,004	A(C32,H33,O10)	<120
R(O10,H39)	3,256	A(C38,H39,O10)	146,0
R(O10,H40)	4,922	A(C38,H40,O10)	<120
R(O10,H50)	3,182	A(C49,H50,O10)	168,1
R(O10,H51)	4,813	A(C49,H51,O10)	<120
R(O10,H57)	4,210	A(C55,H57,O10)	137,8
R(O10,H56)	5,546	A(C55,H56,O10)	<120

Tablo 4.1.7. Aseton ve Kompleksin DFT/B3PW91/631G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapıları İçin Geometrik Parametreler.

Parametre	Monomer	Kompleks	Parametre Değişimi
<i>Bağ Uzunluğu (Å)</i>			
R(C1,C2)	1,515	1,513	-0,002
R(C1,C6)	1,515	1,513	-0,002
R(C1,O10)	1,214	1,217	0,003
R(C2,H3)	1,096	1,096	0,000
R(C2,H4)	1,091	1,090	0,000
R(C2,H5)	1,096	1,096	0,000
R(C6,H7)	1,096	1,096	0,000
R(C6,H8)	1,091	1,090	0,000
R(C6,H9)	1,096	1,096	0,000
<i>Açı (Derece)</i>			
A(C2,C1,C6)	116,5	116,5	0,1
A(C2,C1,O10)	121,8	121,7	0,0
A(C6,C1,O10)	121,8	121,7	0,0
A(C1,C2,H3)	110,5	110,7	0,2
A(C1,C2,H4)	109,8	110,1	0,3
A(C1,C2,H5)	110,5	110,0	-0,5
A(H3,C2,H4)	109,6	109,9	0,2
A(H3,C2,H5)	106,8	106,7	0,0
A(H4,C2,H5)	109,6	109,4	-0,2
A(C1,C6,H7)	110,5	110,7	0,2
A(C1,C6,H8)	109,8	110,1	0,3
A(C1,C6,H9)	110,5	109,9	-0,5
A(H7,C6,H8)	109,6	109,9	0,2
A(H7,C6,H9)	106,8	106,7	0,0
A(H8,C6,H9)	109,6	109,4	-0,2

Tablo 4.1.8. *n*-pentan ve Kompleksin DFT/B3PW91/631G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapıları İçin Geometrik Parametreler.

Parametre	Monomer	Kompleks			Parametre Değişimi		
		1	2	3	1	2	3
<i>Bağ Uzunluğu (Å)</i>							
R(H1,C2)	1,095	1,095	1,095	1,095	0,000	0,000	0,001
R(H1,H3)	1,096	1,096	1,096	1,096	0,000	0,000	0,000
R(H1,H4)	1,096	1,096	1,096	1,096	0,000	0,000	0,000
R(H1,C5)	1,527	1,527	1,527	1,527	0,000	0,000	0,000
R(C5,H6)	1,099	1,098	1,099	1,098	-0,001	0,000	-0,001
R(C5,H7)	1,099	1,099	1,098	1,099	0,000	-0,001	0,000
R(C5,C8)	1,529	1,529	1,529	1,529	0,000	0,000	0,000
R(C8,H9)	1,100	1,100	1,100	1,100	0,001	0,000	0,000
R(C8,H10)	1,100	1,100	1,100	1,100	0,000	0,001	0,000
R(C8,C11)	1,529	1,529	1,529	1,529	0,000	0,000	0,000
R(C11,H12)	1,099	1,098	1,098	1,099	0,000	-0,001	0,000
R(C11,H13)	1,099	1,098	1,099	1,098	-0,001	0,000	-0,001
R(C11,C14)	1,527	1,527	1,527	1,527	0,000	0,000	0,000
R(C14,H15)	1,096	1,096	1,096	1,096	0,000	0,000	0,000
R(C14,H16)	1,095	1,095	1,095	1,095	0,000	0,000	0,000
R(C14,H17)	1,096	1,096	1,096	1,096	0,000	0,000	0,000
<i>Açı (Derece)</i>							
A(H6,C5,C8)	109,2	109,2	109,1	109,1	0,0	-0,1	-0,1
A(H7,C5,C8)	109,2	109,1	109,1	109,1	-0,1	-0,1	-0,1
A(H6,C5,H7)	105,9	105,9	105,9	106,1	0,0	0,0	0,2
A(C8,C11,H12)	109,2	109,1	109,1	109,1	-0,1	-0,1	-0,1
A(C8,C11,H13)	109,2	109,1	109,1	109,1	-0,1	-0,1	-0,1
A(H12,C11,H13)	105,9	105,8	105,8	106,0	-0,1	-0,1	0,1

Tablo 4.1.9. Kompleks için DFT/B3PW91/631G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda Moleküller Arası Etkileşim Uzaklıkları ve Açılıarı.

Parametre	Kompleks	Parametre	Kompleks
<i>Bağ Uzaklığı (Å)</i>		<i>Açı (Derece)</i>	
R(O10,H16)	2,945	A(C15,H16,O10)	152,5
R(O10,H17)	4,484	A(C15,H17,O10)	<120
R(O10,H23)	3,382	A(C21,H23,O10)	158,5
R(O10,H22)	4,792	A(C21,H22,O10)	<120
R(O10,H34)	2,975	A(C32,H34,O10)	165,5
R(O10,H33)	4,486	A(C32,H33,O10)	<120
R(O10,H39)	3,126	A(C38,H39,O10)	147,8
R(O10,H40)	4,594	A(C38,H40,O10)	<120
R(O10,H50)	2,881	A(C49,H50,O10)	178,0
R(O10,H51)	4,417	A(C49,H51,O10)	<120
R(O10,H57)	3,782	A(C55,H57,O10)	139,9
R(O10,H56)	5,059	A(C55,H56,O10)	<120

Tablo 4.1.10. Aseton ve Kompleksin MP2/631G Metodu ile Optimize Olmuş Yapıları İçin Geometrik Parametreler.

Parametre	Monomer	Kompleks	Parametre Değişimi
<i>Bağ Uzunluğu (Å)</i>			
R(C1,C2)	1,523	1,521	-0,003
R(C1,C6)	1,523	1,521	-0,003
R(C1,O10)	1,264	1,268	0,004
R(C2,H3)	1,100	1,100	0,000
R(C2,H4)	1,095	1,096	0,000
R(C2,H5)	1,100	1,100	0,000
R(C6,H7)	1,100	1,100	0,000
R(C6,H8)	1,095	1,096	0,000
R(C6,H9)	1,100	1,100	0,000
<i>Açı (Derece)</i>			
A(C2,C1,C6)	117,3	117,7	0,3
A(C2,C1,O10)	121,3	121,2	-0,1
A(C6,C1,O10)	121,3	121,1	-0,2
A(C1,C2,H3)	110,5	110,4	-0,1
A(C1,C2,H4)	109,2	109,3	0,2
A(C1,C2,H5)	110,5	110,4	-0,1
A(H3,C2,H4)	109,5	109,6	0,0
A(H3,C2,H5)	107,6	107,6	0,0
A(H4,C2,H5)	109,5	109,5	0,0
A(C1,C6,H7)	110,5	110,4	0,0
A(C1,C6,H8)	109,2	109,4	0,2
A(C1,C6,H9)	110,5	110,3	-0,2
A(H7,C6,H8)	109,5	109,6	0,1
A(H7,C6,H9)	107,6	107,6	0,0
A(H8,C6,H9)	109,5	109,5	0,0

Tablo 4.1.11. *n*-pentan ve Kompleksin MP2/631G Metodu ile Optimize Olmuş Yapıları İçin Geometrik Parametreler.

Parametre	Monomer	Kompleks			Parametre Değişimi		
		1	2	3	1	2	3
<i>Bağ Uzunluğu (Å)</i>							
R(H1,C2)	1,099	1,100	1,100	1,100	0,000	0,000	0,001
R(H1,H3)	1,100	1,100	1,101	1,100	0,000	0,001	0,000
R(H1,H4)	1,100	1,101	1,100	1,101	0,001	0,000	0,001
R(H1,C5)	1,546	1,546	1,546	1,546	0,000	0,000	0,000
R(C5,H6)	1,103	1,101	1,103	1,101	-0,002	0,000	-0,001
R(C5,H7)	1,103	1,103	1,101	1,104	0,000	-0,002	0,001
R(C5,C8)	1,547	1,546	1,546	1,547	0,000	0,000	0,000
R(C8,H9)	1,104	1,105	1,105	1,104	0,000	0,001	0,000
R(C8,H10)	1,104	1,105	1,105	1,105	0,001	0,000	0,001
R(C8,C11)	1,547	1,546	1,546	1,547	0,000	-0,001	0,000
R(C11,H12)	1,103	1,103	1,100	1,104	0,000	-0,003	0,000
R(C11,H13)	1,103	1,101	1,104	1,102	-0,002	0,001	-0,001
R(C11,C14)	1,546	1,546	1,546	1,546	0,000	0,000	0,000
R(C14,H15)	1,100	1,101	1,100	1,100	0,001	0,000	0,000
R(C14,H16)	1,099	1,099	1,100	1,100	0,000	0,001	0,000
R(C14,H17)	1,100	1,100	1,101	1,101	0,000	0,001	0,001
<i>Açı (Derece)</i>							
A(H6,C5,C8)	108,9	108,6	108,4	108,4	-0,3	-0,5	-0,5
A(H7,C5,C8)	109,0	108,9	109,0	109,0	-0,1	0,0	0,0
A(H6,C5,H7)	106,5	106,9	107,0	106,7	0,4	0,5	0,2
A(C8,C11,H12)	109,0	108,4	108,3	108,7	-0,6	-0,7	-0,3
A(C8,C11,H13)	109,0	109,0	109,0	109,0	0,0	0,0	0,0
A(H12,C11,H13)	106,5	107,0	107,0	106,6	0,5	0,5	0,1

Tablo 4.1.12. Kompleks için MP2/631G Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda Moleküller Arası Etkileşim Uzaklıkları ve Açılıarı.

Parametre	Kompleks	Parametre	Kompleks
<i>Bağ Uzaklığı (Å)</i>		<i>Açı (Derece)</i>	
R(O10,H16)	2,558	A(C15,H16,O10)	131,8
R(O10,H17)	4,248	A(C15,H17,O10)	<120
R(O10,H23)	2,775	A(C21,H23,O10)	129,3
R(O10,H22)	4,367	A(C21,H22,O10)	<120
R(O10,H34)	2,646	A(C32,H34,O10)	129,4
R(O10,H33)	4,315	A(C32,H33,O10)	<120
R(O10,H39)	2,751	A(C38,H39,O10)	129,7
R(O10,H40)	4,365	A(C38,H40,O10)	<120
R(O10,H50)	2,799	A(C49,H50,O10)	151,0
R(O10,H51)	4,228	A(C49,H51,O10)	<120
R(O10,H57)	2,649	A(C55,H57,O10)	157,4
R(O10,H56)	4,133	A(C55,H56,O10)	<120

Farklı metotlarda optimize edilmiş yapılar incelendiğinde moleküller arası etkileşime doğrudan maruz kalan atomların bağ uzunlukları ve bağ açılarında değişimler

kaçınılmaz bir sonuç olarak görülmektedir. Monomer yapılar ile kompleks yapı arasındaki karşılaştırmalar yukarıdaki tablolarda belirtilmiştir.

Çalışılan metotlarda aseton ile komplekste yapılan karşılaştırmalarda PM3 ile elde edilen optimize yapıdaki O atomuna bağlı C atomu ile diğer C atomları arası bağlardaki 0,4 Å civarı kısalma DFT ve MP2 metotlarında 0,0025 Å civarında olup, HF metodunda bu değişim yok gibidir. Asetonda C=O bağ (C1,O10) uzunluğunda aynı şekilde monomer yapıda çok az miktarlarda bir artış gözlemlenmiştir. Elde ettiğimiz verilerle PM3 metodu dışındaki diğer üç metodumuzda bağ uzunluklarında önemli bir değişimin olmadığını söyleyebiliriz. Etkileşim olabilecek atomlara ait açılar için yapılan karşılaştırmalarda da asetonun izole hali ile kompleks yapıdaki hali arasında önemli bir fark olmadığı görülmektedir.

Daha önceden de ifade edildiği gibi kompleks yapıda üç *n*-pentan ve bir aseton bulunmasından dolayı *n*-pentanlara kompleks yapı ile ilgili tablolarda 1, 2 ve 3 numaraları verilmiştir. Kompleks yapı ile *n*-pentan arası karşılaştırmaları incelediğimizde kompleks yapıdaki O atomuna yakın olan H'lerin bağlı olduğu C atomları ile H'ler arası bağ uzunluklarında küçük değişimler olduğu görülmektedir. Şekil 4.1.3'deki kompleks yapıyı incelediğimizde 10 numaralı konumdaki oksijen atomuyla yakınlarındaki 16, 23, 34, 39, 50 ve 57 numaradaki H atomlarının H-bağı oluşturacak şekilde etkileşmesini bekleyebiliriz. H bağının en belirgin etkilerinden biri C-H bağ uzunluğundaki değişimdir. Bu değişimler PM3 metodunda 0,007 Å civarı bir artış olarak görülürken diğer 3 metotta 0,001 Å ile 0,003 Å arası değişen ve genelde azalan bir değişim göstermektedir. Asetonda olduğu gibi *n*-pentanda da açılal olarak büyük bir değişim gözlemlenmemiştir. Bağ uzunluklarında fazla değişim olmamasından yola çıkarak hidrojen bağı etkileşimlerinin çok güçlü olmadığını söyleyebiliriz.

İlgili metotlarda ayrıca olması muhtemel C-H...O moleküller arası etkileşimlerindeki atomlar için atomlar arasında uzaklıklar ve açı değerleri tablo haline getirilmiştir. Bu tabloları oluşturmamızın sebebi, *n*-pentan moleküllerindeki C atomlarına kovalent bağla bağlanmış hidrojen atomları ile asetondaki elektronegatif O atomunun bağ yapmamış elektron çifti ile etkileşmesi sonucu oluşabilecek hidrojen bağlarının etkilerini görebilmektir. Optimize edilmiş kompleks yapıya baktığımızda *n*-pentan moleküllerinin

farklı düzlemlerde olduğunu görüyoruz. Bu da pozitif yüklü H atomlarının birbirlerini itmesiyle açıklanabilir. Kabaca, bu atomların itme kuvvetiyle moleküller arası çekim kuvvetinin ancak böyle bir yapıda dengelendiği söylenebilir. Değişik hesaplama düzeylerinde elde edilen sonuçlarda da bu çıkarımla ilgili çok ciddi farklılaşmalar oluşmadığı da görülmüştür.

Elde ettiğimiz tablolar ışığında kompleks yapıda O atomuna yakın CH<sub>2</sub> gruplarında H...O uzaklıkları incelendiğinde tek C-H grubunun O atomuna daha yakın olduğu anlaşılmaktadır. Her bir metot için oluşturulan tablolarda H...O uzaklığının ortalama 3 Å olduğunu görmekteyiz.

CH<sub>2</sub> gruplarında etkileşimde bulunabilecek H atomları için C-H...O etkileşimi yakın hidrojen atomlarında doğrusala yakın iken diğer H atomlarında doğrusaldan çok uzak olduğu görülmektedir. Yapılan teorik çalışmalarda da oksijen hidrojen bağ etkileşiminin en iyi doğrusal bir açıda gerçekleştiği öne sürülmüştür [28]. Buna göre doğrusallıktan çok uzak olan bu etkileşimlerin zayıf olduğunu söyleyebiliriz.

Jeffrey'in sınıflandırmasına göre uzunluğu 2,2 Å'dan daha büyük olan hidrojen bağları zayıf hidrojen bağlarıdır[28]. Bu çalışmadaki H-bağ uzunluğu olarak en küçük değer 2,56 Å'dur. Buna göre kompleksteki bütün H-bağı olarak düşünülebilecek etkileşimler göre zayıf hidrojen bağı sınıfına girmektedir.

A-H...B gibi bir hidrojen bağında A...B mesafesi A ve B'nin van der Waals (vdW) yarıçaplarından küçük olmalıdır[77]. Buna göre böyle bir bağa konu olan C...O uzaklıkları C ve O atomlarının vdW yarıçaplarından daha küçük olmalıdır. C ve O için vdW yarıçapları sırasıyla 1,70 Å ve 1,52 Å'dur [78]. Bu ölçüye göre uzunluğu 3,22 Å'dan daha büyüklerin H-bağı olarak düşünülmemesi gerekir. Semiempirik PM3 metoduna göre bu limitin altında hiçbir değer olmaması sebebiyle bu kritere göre hidrojen bağı etkileşmesi söz konusu değildir. Ancak daha yüksek düzeyde yapılan hesaplamalarda bu limitin altında değerler mevcuttur. Semiempirik PM3 metodu belli moleküllerin deneysel değerlerinden elde edilen parametreleri kullanılarak hesaplama yaptığı için her zaman iyi sonuç vermesi beklenmemektedir. Bu ölçüye göre H-bağı

sayısı HF/631++G(d,p)'de 1; DFT/B3PW91/631G(d,p)'de 4; MP2/631G' düzeyinde yapılan hesaplamalarda ise 6 olarak gözükmektedir.

H-bağı etkileşimi en iyi A-H...B açısının 180 derece olması durumunda gerçekleşir. Bu amaçla optimize edilmiş kompleksteki bu açılar (C-H...O açıları) her bir metot için ilgili tablolarda verilmiştir. Tablolara baktığımızda kompleks yapıdaki bu açı değerleri yukarıda bahsi geçen H...O uzaklıkları esas alındığında PM3 metodunda yüksek bir sapma gösterir. Sadece bağ uzunluğu itibariyle H-bağı sayılabilecek olan yapılarda MP2/631G metodu haricinde 180 derecelik açıdan az bir (30 derece veya daha az) sapma göstermektedir. MP2/631G metodunda ise H-bağı olabilecek 6 yapıdan sadece 2 tanesinde bu açı 150°'den büyüktür.

Daha sonra bahsedilecek NBO analizi sonuçlarından olan hiperkonjugatif etkileşimler hangilerinin H-bağı olduğu konusunda bize daha iyi ölçüler verecektir.

#### **4.2. Mulliken ve NBO Yük Değerleri**

Elektron yoğunluğundan farklı olarak atomik yükler kuantum mekaniksel olarak kesin bir şekilde hesaplanamaz. Bu durumda bu niceliği hesaplamak için geliştirilen bütün metotlar belli ölçülerde rasgelelik ihtiva eder[55]. Atomik yükleri hesaplamak için Mulliken yoğunluk analizi, natürel yoğunluk analizi, Breneman'ın CHelpG metodu ve Merz-Kollman-Singh metodu gibi değişik hesaplama yolları Gaussian 03 programında bulunmaktadır[22].

Bu çalışmada herhangi bir optimizasyon sonucunda programın kendiliğinden hesapladığı Mulliken yük değerleri değerlendirilmiştir. Mulliken yük dağılım metodu bazı eksikliklerine rağmen çok yaygın olarak kullanılır. Yaygın olarak kullanılmasında bir çok programda bulunması etkin bir faktördür. Mulliken yük dağılımı metodunun esası dalga fonksiyonlarının atomlara dağılımını yaparken iki orbitalin çakışmasının söz konusu olduğu yerleri eşit olarak dağıtılması üzerine dayanır. Fakat bu dağılım her bir elementin elektronegativitesini tam olarak yansıtmaz. Bazı aşırı durumlarda bir orbitalde negatif elektron nüfusu verebilir veya bir orbitalde 2'den fazla elektron hesaplayabilir. Bunlar güçlü bir şekilde kullanılan taban sete bağlıdır. Sonuç olarak

Mulliken yükleri deneysel sonuçları nicel olarak tahmin etmekten ziyade nitel bir takım tahminler yapmak için kullanılır[72].

Çalışılan komplekslerdeki moleküller arası etkileşimleri daha iyi anlamak için optimize yapılar üzerinde NBO analizi gerçekleştirilmiştir. NBO analizi için Gaussian 03 program paketi içerisinde mevcut olan program kullanılmıştır. Monomer ve kompleks yapılarda atomların NBO atomik yüklerindeki değişimleri de Mulliken yükleri ile aynı tablolarda (Tablo 4.2.1-5) verilmiştir. Ayrıca moleküller arası oluşabilecek C-H...O etkileşimlerinde rol oynayan atomları için yapılan NBO popülasyon analizleri farklı bağ türleri için incelenmiştir.

Tablo 4.2.1. Aseton ve Kompleks için Optimize Olmuş Yapılarda Mulliken ve NBO Yükleri ( $q_i$ ) ve Yük Farkları ( $\Delta q_i$ )

No	Atom	Mulliken( $q_i$ )			NBO( $q_i$ )		
		Aseton	Kompleks	$\Delta q_i$	Aseton	Kompleks	$\Delta q_i$
<i>PM3</i>							
1	C	0,276	0,280	0,004	-	-	-
2	C	-0,170	-0,189	-0,019	-	-	-
3	H	0,067	0,070	0,003	-	-	-
4	H	0,060	0,063	0,003	-	-	-
5	H	0,060	0,075	0,014	-	-	-
6	C	-0,170	-0,198	-0,028	-	-	-
7	H	0,060	0,069	0,008	-	-	-
8	H	0,067	0,079	0,011	-	-	-
9	H	0,061	0,069	0,008	-	-	-
10	O	-0,314	-0,317	-0,003	-	-	-
		$\Sigma q =$	$0,001$				
<i>HF/631G++(d,p)</i>							
1	C	0,413	0,503	0,090	0,675	0,678	0,003
2	C	-0,361	-0,364	-0,003	-0,701	-0,699	0,002
3	H	0,125	0,123	-0,002	0,223	0,223	0,000
4	H	0,154	0,106	-0,049	0,239	0,237	-0,002
5	H	0,125	0,122	-0,003	0,223	0,225	0,002
6	C	-0,361	-0,391	-0,030	-0,701	-0,700	0,001
7	H	0,125	0,127	0,002	0,223	0,223	0,000
8	H	0,154	0,084	-0,070	0,239	0,238	-0,001
9	H	0,125	0,129	0,004	0,223	0,225	0,002
10	O	-0,499	-0,431	0,067	-0,642	-0,650	-0,008
		$\Sigma q =$	$0,008$		$\Sigma q =$	$0,000$	

Tablo 4.2.1. (Devamı) Aseton ve Kompleks için Optimize Olmuş Yapılarda Mulliken ve NBO Yükleri ( $q_i$ ) ve Yük Farkları ( $\Delta q_i$ )

No	Atom	Mulliken( $q_i$ )			NBO( $q_i$ )		
		Aseton	Kompleks	$\Delta q_i$	Aseton	Kompleks	$\Delta q_i$
<i>DFT/B3PW91/631G(d,p)</i>							
1	C	0,424	0,434	0,010	0,583	0,593	0,009
2	C	-0,464	-0,468	-0,004	-0,809	-0,809	0,000
3	H	0,151	0,152	0,002	0,260	0,261	0,001
4	H	0,166	0,173	0,007	0,268	0,270	0,002
5	H	0,151	0,157	0,006	0,259	0,264	0,004
6	C	-0,464	-0,468	-0,005	-0,809	-0,809	0,000
7	H	0,151	0,152	0,002	0,260	0,261	0,001
8	H	0,166	0,174	0,008	0,268	0,270	0,002
9	H	0,151	0,157	0,007	0,259	0,264	0,005
10	O	-0,430	-0,431	-0,001	-0,538	-0,553	-0,015
		$\Sigma q =$	<u>0,032</u>		$\Sigma q =$	<u>0,012</u>	
<i>MP2/631G</i>							
1	C	0,489	0,511	0,022	0,630	0,649	0,018
2	C	-0,540	-0,549	-0,010	-0,778	-0,778	0,000
3	H	0,182	0,188	0,005	0,252	0,256	0,004
4	H	0,210	0,222	0,011	0,267	0,268	0,001
5	H	0,182	0,188	0,006	0,252	0,257	0,005
6	C	-0,540	-0,543	-0,004	-0,778	-0,778	-0,001
7	H	0,182	0,187	0,005	0,252	0,256	0,003
8	H	0,210	0,216	0,005	0,267	0,269	0,002
9	H	0,182	0,189	0,007	0,252	0,257	0,005
10	O	-0,559	-0,575	-0,016	-0,618	-0,644	-0,026
		$\Sigma q =$	<u>0,034</u>		$\Sigma q =$	<u>0,012</u>	

Tablo 4.2.2. *n*-pentan ve Kompleks için PM3 Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda Mulliken Yükleri ( $q_i$ ) ve Yük Farkları ( $\Delta q_i$ )

No	Atom	Mulliken( $q_i$ )						
		<i>n</i> -pentan	Kompleks			$\Delta q_i$		
			1	2	3	1	2	3
1	H	0,038	0,045	0,050	0,046	0,007	0,012	0,008
2	C	-0,109	-0,121	-0,122	-0,122	-0,012	-0,013	-0,013
3	H	0,038	0,040	0,040	0,042	0,002	0,002	0,004
4	H	0,037	0,037	0,038	0,040	0,000	0,002	0,003
5	C	-0,098	-0,115	-0,116	-0,120	-0,017	-0,018	-0,022
6	H	0,048	0,053	0,051	0,051	0,005	0,002	0,003
7	H	0,048	0,061	0,061	0,059	0,013	0,013	0,011
8	C	-0,104	-0,098	-0,102	-0,100	0,006	0,003	0,004
9	H	0,051	0,048	0,051	0,051	-0,003	0,001	0,000
10	H	0,051	0,051	0,053	0,053	0,001	0,002	0,002
11	C	-0,098	-0,115	-0,117	-0,123	-0,017	-0,019	-0,025
12	H	0,048	0,061	0,059	0,062	0,013	0,011	0,013
13	H	0,048	0,053	0,048	0,055	0,005	0,000	0,007
14	C	-0,109	-0,121	-0,123	-0,122	-0,012	-0,014	-0,013
15	H	0,038	0,037	0,040	0,038	0,000	0,002	0,001
16	H	0,037	0,044	0,046	0,050	0,008	0,009	0,013
17	H	0,038	0,040	0,042	0,040	0,002	0,004	0,002
		$\Sigma q =$	<u>0,000</u>	<u>-0,001</u>	<u>0,000</u>			

Tablo 4.2.3. *n*-pentan ve Kompleks için HF/631++G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda Mulliken ve NBO Yükleri ( $q_i$ ) ile Yük Farkları ( $\Delta q_i$ ).

No	Atom	Mulliken( $q_i$ )						NBO( $q_i$ )							
		Kompleks			$\Delta q_i$			Kompleks			$\Delta q_i$				
		<i>n</i> -pentan	1	2	3	1	2	3	<i>n</i> -pentan	1	2	3	1	2	3
1	H	0,038	0,045	0,050	0,046	0,007	0,012	0,008	0,207	0,207	0,207	0,203	-0,001	-0,001	-0,004
2	C	-0,109	-0,121	-0,122	-0,122	-0,012	-0,013	-0,013	-0,601	-0,598	-0,598	-0,598	0,003	0,003	0,003
3	H	0,038	0,040	0,040	0,042	0,002	0,002	0,004	0,203	0,200	0,200	0,201	-0,003	-0,003	-0,002
4	H	0,037	0,037	0,038	0,040	0,000	0,002	0,003	0,203	0,201	0,201	0,200	-0,002	-0,002	-0,002
5	C	-0,098	-0,115	-0,116	-0,120	-0,017	-0,018	-0,022	-0,413	-0,415	-0,415	-0,418	-0,002	-0,002	-0,005
6	H	0,048	0,053	0,051	0,051	0,005	0,002	0,003	0,203	0,200	0,200	0,199	-0,002	-0,002	-0,004
7	H	0,048	0,061	0,061	0,059	0,013	0,013	0,011	0,203	0,213	0,213	0,217	0,010	0,010	0,014
8	C	-0,104	-0,098	-0,102	-0,100	0,006	0,003	0,004	-0,411	-0,407	-0,407	-0,408	0,004	0,004	0,003
9	H	0,051	0,048	0,051	0,051	-0,003	0,001	0,000	0,202	0,199	0,199	0,202	-0,003	-0,003	0,000
10	H	0,051	0,051	0,053	0,053	0,001	0,002	0,002	0,202	0,199	0,199	0,198	-0,003	-0,003	-0,004
11	C	-0,098	-0,115	-0,117	-0,123	-0,017	-0,019	-0,025	-0,413	-0,416	-0,416	-0,413	-0,003	-0,003	0,000
12	H	0,048	0,061	0,059	0,062	0,013	0,011	0,013	0,203	0,211	0,211	0,208	0,008	0,008	0,005
13	H	0,048	0,053	0,048	0,055	0,005	0,000	0,007	0,203	0,202	0,202	0,200	-0,001	-0,001	-0,002
14	C	-0,109	-0,121	-0,123	-0,122	-0,012	-0,014	-0,013	-0,601	-0,598	-0,598	-0,599	0,003	0,003	0,002
15	H	0,038	0,037	0,040	0,038	0,000	0,002	0,001	0,203	0,196	0,196	0,202	-0,006	-0,006	-0,001
16	H	0,037	0,044	0,046	0,050	0,008	0,009	0,013	0,207	0,206	0,206	0,206	-0,002	-0,002	-0,001
17	H	0,038	0,040	0,042	0,040	0,002	0,004	0,002	0,203	0,202	0,202	0,200	0,000	0,000	-0,002
		$\Sigma q =$	0,000	-0,001	0,000				$\Sigma q =$	0,002	0,002	0,000			

Tablo 4.2.4.  $n$ -pentan ve Kompleks için DFT/B3PW91/631G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda Mulliken ve NBO Yükleri ( $q_i$ ) ile Yük Farkları ( $\Delta q_i$ ).

No	Atom	Mulliken( $q_i$ )						NBO( $q_i$ )							
		Kompleks			$\Delta q_i$			Kompleks			$\Delta q_i$				
		$n$ -pentan	1	2	3	1	2	3	$n$ -pentan	1	2	3	1	2	3
1	H	0,125	0,126	0,125	0,118	0,000	0,000	-0,007	0,244	0,243	0,243	0,239	0,000	-0,001	-0,005
2	C	-0,389	-0,390	-0,390	-0,390	-0,001	0,000	-0,001	-0,710	-0,709	-0,709	-0,709	0,001	0,001	0,000
3	H	0,126	0,124	0,120	0,124	-0,003	-0,006	-0,003	0,236	0,235	0,233	0,235	-0,002	-0,004	-0,001
4	H	0,126	0,119	0,124	0,124	-0,007	-0,002	-0,002	0,236	0,232	0,235	0,235	-0,004	-0,001	-0,002
5	C	-0,235	-0,249	-0,246	-0,250	-0,014	-0,012	-0,016	-0,479	-0,485	-0,484	-0,485	-0,006	-0,005	-0,006
6	H	0,119	0,144	0,119	0,147	0,025	-0,001	0,027	0,238	0,251	0,238	0,253	0,013	0,000	0,014
7	H	0,119	0,119	0,142	0,114	-0,001	0,022	-0,005	0,238	0,238	0,250	0,235	0,000	0,012	-0,003
8	C	-0,215	-0,214	-0,213	-0,214	0,002	0,002	0,001	-0,481	-0,480	-0,479	-0,480	0,002	0,002	0,001
9	H	0,115	0,107	0,112	0,115	-0,008	-0,003	0,000	0,236	0,232	0,234	0,236	-0,005	-0,002	-0,001
10	H	0,115	0,112	0,106	0,109	-0,003	-0,009	-0,006	0,236	0,234	0,231	0,233	-0,002	-0,005	-0,004
11	C	-0,235	-0,240	-0,243	-0,239	-0,005	-0,009	-0,005	-0,479	-0,481	-0,482	-0,480	-0,002	-0,003	-0,002
12	H	0,119	0,120	0,135	0,116	0,001	0,016	-0,003	0,238	0,239	0,247	0,236	0,001	0,008	-0,002
13	H	0,119	0,131	0,120	0,136	0,012	0,000	0,016	0,238	0,244	0,239	0,247	0,006	0,000	0,008
14	C	-0,389	-0,389	-0,389	-0,389	0,000	0,000	0,000	-0,710	-0,709	-0,709	-0,709	0,001	0,001	0,001
15	H	0,126	0,120	0,125	0,125	-0,006	-0,001	-0,001	0,236	0,233	0,236	0,235	-0,003	-0,001	-0,001
16	H	0,125	0,124	0,124	0,123	-0,001	-0,001	-0,002	0,244	0,243	0,243	0,242	-0,001	-0,001	-0,001
17	H	0,126	0,125	0,120	0,123	-0,001	-0,006	-0,003	0,236	0,236	0,233	0,234	-0,001	-0,004	-0,002
		$\Sigma q =$	$-0,011$	$-0,009$	$-0,008$				$\Sigma q =$	$-0,004$	$-0,001$	$-0,003$			

Tablo 4.2.5 *n*-pentan ve Kompleks için MP2/631G Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda Mulliken ve NBO Yükleri ( $q_i$ ) ile Yük Farkları ( $\Delta q_i$ ).

No	Atom	Mulliken( $q_i$ )						NBO( $q_i$ )							
		Kompleks			$\Delta q_i$			Kompleks			$\Delta q_i$				
		<i>n</i> -pentan	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
1	H	0,151	0,151	0,151	0,141	0,000	0,000	0,000	0,233	0,232	0,227	0,227	-0,001	-0,001	-0,006
2	C	-0,450	-0,450	-0,450	-0,451	0,000	0,000	0,000	-0,681	-0,679	-0,680	-0,680	0,002	0,002	0,000
3	H	0,149	0,144	0,136	0,146	-0,004	-0,012	-0,003	0,227	0,224	0,218	0,225	-0,002	-0,009	-0,001
4	H	0,149	0,137	0,145	0,145	-0,011	-0,004	-0,004	0,227	0,219	0,225	0,224	-0,008	-0,002	-0,003
5	C	-0,297	-0,317	-0,317	-0,322	-0,020	-0,020	-0,024	-0,455	-0,457	-0,458	-0,462	-0,002	-0,003	-0,007
6	H	0,148	0,192	0,145	0,188	0,044	-0,003	0,040	0,227	0,244	0,225	0,245	0,017	-0,002	0,018
7	H	0,148	0,143	0,189	0,141	-0,005	0,041	-0,007	0,227	0,224	0,244	0,223	-0,003	0,016	-0,004
8	C	-0,283	-0,270	-0,270	-0,282	0,012	0,013	0,001	-0,458	-0,450	-0,450	-0,455	0,008	0,008	0,003
9	H	0,145	0,125	0,136	0,145	-0,020	-0,009	0,000	0,225	0,211	0,220	0,223	-0,014	-0,005	-0,002
10	H	0,145	0,136	0,127	0,137	-0,008	-0,018	-0,008	0,225	0,220	0,213	0,220	-0,005	-0,012	-0,005
11	C	-0,298	-0,317	-0,320	-0,318	-0,019	-0,022	-0,021	-0,455	-0,460	-0,460	-0,459	-0,004	-0,004	-0,003
12	H	0,148	0,143	0,200	0,142	-0,005	0,052	-0,006	0,227	0,224	0,249	0,224	-0,003	0,022	-0,003
13	H	0,148	0,195	0,142	0,191	0,047	-0,006	0,043	0,227	0,249	0,223	0,244	0,022	-0,004	0,016
14	C	-0,450	-0,447	-0,448	-0,451	0,002	0,002	-0,001	-0,681	-0,678	-0,678	-0,680	0,003	0,003	0,001
15	H	0,148	0,129	0,145	0,148	-0,019	-0,004	-0,001	0,227	0,215	0,224	0,225	-0,012	-0,002	-0,001
16	H	0,151	0,150	0,150	0,147	-0,001	-0,001	-0,004	0,233	0,232	0,232	0,231	0,000	-0,001	-0,002
17	H	0,149	0,145	0,132	0,142	-0,003	-0,017	-0,007	0,227	0,225	0,217	0,223	-0,002	-0,010	-0,004
		$\Sigma q =$	-0,011	-0,007	-0,007	-0,011			$\Sigma q =$	-0,005	-0,002	-0,002			

Tablo 4.2.1-4.2.5'te Aseton *n*-pentan ve Kompleks arasında dört farklı metoda göre hesaplanmış Mulliken yükleri ve NBO yükleri karşılaştırılmıştır. Mulliken ve NBO yüklerine bakacak olursak negatif yükler asetona, *n*-pentan ve komplekslerinde elektronegativitesi en yüksek olan O ve C atomları üzerinde toplanmıştır. Elektronegativitesi daha düşük olan H'de pozitif yükler toplanmıştır. Hidrojen atomlarının elektronegatiflik değerleri C'dan daha azdır. Dolayısıyla negatif yüklerin C-H bağlarında negatif yükün C üzerinde toplanmasını bekleriz ki elde edilen değerler de bunu doğrulamaktadır. Ayrıca olası C-H...O Hidrojen bağlarına katılan C, H ve O 'nin Mulliken ve NBO yüklerindeki değişimler incelendiğinde asetona molekülündeki O atomu ile etkileşimde bulunan C-H gruplarındaki H atomlarında yük artışı diğer hidrojen atomlarına göre bariz farklılık göstermesi; aynı şekilde ilgili C atomlarındaki negatif yükün kompleks yapıda monomer yapıya göre daha da artmış olması moleküller arası etkileşimin olduğunun göstergesi olarak düşünülebilir.

Tablo 4.2.12'de kompleks yapı içerisinde monomerler arasındaki verici –alıcı etkileşimleri verilmiştir. Burada elektronegatif atomun yalnız elektron çiftinden C-H antibağına elektron transferleri görülmektedir. Bu hiperkonjugatif etkileşimler H-bağı etkileşiminin delillerindedir. Bu tablodan çıkardığımızı göre HF metoduna göre 1, DFT metoduna göre 3, ve MP2 metoduna göre de 6 hiperkonjugatif etkileşim söz konusudur.

Tablo 4.2.6. Aseton ve Kompleks için HF/631++G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda C=O Bağında NBO Hibritleşme Yüzdesi Değişimleri.

		Aseton				Kompleks				Değişim			
		(a)	% s	% p	% d	(a)	% s	% p	% d	(a)	% s	% p	% d
$\sigma$	C	33,42	31,21	68,61	0,18	33,42	31,16	68,66	0,17	0,00	-0,05	0,05	-0,01
C=O	O	66,58	45,78	53,67	0,55	66,58	45,70	53,75	0,55	0,00	-0,08	0,08	0,00
$\pi$	C	30,10	0,00	99,69	0,31	29,76	0,00	99,68	0,32	-0,34	0,00	-0,01	0,01
C=O	O	69,90	0,00	99,48	0,52	70,24	0,00	99,48	0,52	0,34	0,00	0,00	0,00

(a) Bağ elektronlarının atomlar üzerinde bulunma yüzdeleri.

Tablo 4.2.7. Aseton ve Kompleks için DFT/B3PW91/631G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda C=O Bağında NBO Hibritleşme Yüzdesi Değişimleri.

		Aseton				Kompleks				Değişim			
		(a)	% s	% p	% d	(a)	% s	% p	% d	(a)	% s	% p	% d
$\sigma$	C	33,82	30,58	69,30	0,12	33,65	30,37	69,52	0,12	-0,17	-0,21	0,22	0,00
C=O	O	66,18	43,37	56,27	0,36	66,35	43,47	56,17	0,36	0,17	0,10	-0,10	0,00
$\pi$	C	33,87	0,00	99,82	0,18	33,16	0,00	99,82	0,18	-0,71	0,00	0,00	0,00
C=O	O	66,13	0,00	99,65	0,35	66,84	0,00	99,66	0,34	0,71	0,00	0,01	-0,01

(a) Bağ elektronlarının atomlar üzerinde bulunma yüzdeleri.

Tablo 4.2.8. Aseton ve Kompleks için MP2/631G Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda C=O Bağında NBO analizine göre Hibritleşme Yüzdesi Değişimleri.

		Aseton			Kompleks			Değişim		
		(a)	% s	% p	(a)	% s	% p	(a)	% s	% p
$\sigma$	C	34,36	30,31	69,69	34,13	30,00	70,00	-0,23	-0,31	0,31
C=O	O	65,64	38,43	61,57	65,87	38,41	61,59	0,23	-0,02	0,02
$\pi$	C	31,42	0,00	100,00	30,10	0,00	100,00	-1,32	0,00	0,00
C=O	O	68,58	0,00	100,00	69,90	0,00	100,00	1,32	0,00	0,00

(a) Bağ elektronlarının atomlar üzerinde bulunma yüzdeleri.

Tablo 4.2.9. *n*-pentan ve Kompleks için HF/631++G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda Moleküller Arası Etkileşimde Bulunan Hidrojen Atomları ile Karbon Atomları Arasındaki NBO Hibritleşme Yüzdesi Değişimleri.

	Kompleks												Fark					
	<i>n</i> -pentan				1				2				3					
	(a)	% s	% p	% d	(a)	% s	% p	% d	(a)	% s	% p	% d	(a)	% s	% p	% d		
C(5)-H(6)	C	60,24	22,89	77,00	0,10	60,71	23,08	76,81	0,10	60,09	22,84	77,06	0,10	60,94	23,19	76,71	0,11	
	H	39,76	99,91	0,09	39,29	99,91	0,09	39,91	99,91	0,09	39,06	99,91	0,09	39,06	99,91	0,09	0,00	
C(5)-H(7)	C	60,24	22,89	77,00	0,10	60,11	22,86	77,03	0,10	60,77	23,11	76,79	0,10	60,04	22,81	77,08	0,10	
	H	39,76	99,91	0,09	39,89	99,91	0,09	39,23	99,91	0,09	39,96	99,91	0,09	39,96	99,91	0,09	0,00	
C(11)-H(12)	C	60,24	22,89	77,00	0,10	60,17	22,87	77,03	0,10	60,73	23,10	76,80	0,10	60,11	22,86	77,03	0,10	
	H	39,76	99,91	0,09	39,83	99,91	0,09	39,27	99,91	0,09	39,89	99,91	0,09	39,89	99,91	0,09	0,00	
C(11)-H(13)	C	60,24	22,89	77,00	0,10	60,64	23,06	76,84	0,10	60,09	22,83	77,07	0,10	60,48	22,99	76,91	0,10	
	H	39,76	99,91	0,09	39,36	99,91	0,09	39,91	99,91	0,09	39,52	99,91	0,09	39,52	99,91	0,09	0,00	

(a) Bağ elektronlarının atomlar üzerinde bulunma yüzdeleri.

Tablo 4.2.10. *n*-pentan ve Kompleks için DFT/631G(d,p) Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda Moleküller Arası Etkileşimde Bulunan Hidrojen Atomları ile Karbon Atomları Arasındaki NBO Hibritleşme Yüzdesi Değişimleri.

	Kompleks												Fark					
	<i>n</i> -pentan				1				2				3					
	(a)	% s	% p	% d	(a)	% s	% p	% d	(a)	% s	% p	% d	(a)	% s	% p	% d		
C(5)-H(6)	C	62,12	22,73	77,22	0,05	62,83	23,17	76,78	0,05	62,09	22,65	77,30	0,05	62,94	23,25	76,70	0,05	
	H	37,88	99,96	0,04	37,17	99,96	0,04	37,91	99,96	0,04	37,06	99,96	0,04	37,06	99,96	0,04	0,00	
C(5)-H(7)	C	62,12	22,73	77,22	0,05	62,09	22,65	77,30	0,05	62,76	23,12	76,83	0,05	61,96	22,59	77,36	0,05	
	H	37,88	99,96	0,04	37,91	99,96	0,04	37,24	99,96	0,04	38,04	99,96	0,04	38,04	99,96	0,04	0,00	
C(11)-H(12)	C	62,12	22,73	77,22	0,05	62,14	22,70	77,25	0,05	62,54	22,98	76,97	0,05	62,01	22,66	77,28	0,05	
	H	37,88	99,96	0,04	37,86	99,96	0,04	37,46	99,96	0,04	37,99	99,96	0,04	37,99	99,96	0,04	0,00	
C(11)-H(13)	C	62,12	22,73	77,22	0,05	62,42	22,90	77,05	0,05	62,11	22,67	77,28	0,05	62,51	22,93	77,02	0,05	
	H	37,88	99,96	0,04	37,58	99,96	0,04	37,89	99,96	0,04	37,49	99,96	0,04	37,49	99,96	0,04	0,00	

(a) Bağ elektronlarının atomlar üzerinde bulunma yüzdeleri.

Tablo 4.2.11. *n*-pentan ve Kompleks için MP2/631G Metodu ile Optimize Olmuş Yapılarda Moleküller Arası Etkileşimde Bulunan Hidrojen Atomları ile Karbon Atomları Arasındaki NBO Hibritleşme Yüzdesi Değişimleri.

	Kompleks												Fark									
	<i>n</i> -pentan				1				2				3				1		2		3	
	(a)	% s	% p	(a)	% s	% p	(a)	% s	% p	(a)	% s	% p	(a)	% s	% p	(a)	% s	% p	(a)	% s	% p	
<b>C(5)-H(6)</b>	C	61,51	23,06	76,94	62,39	23,70	76,30	61,38	22,99	77,01	62,47	23,70	76,30	0,88	0,64	-0,64	-0,13	-0,07	0,07	0,96	0,64	-0,64
	H	38,49	100,00		37,61	100,00		38,62	100,00		37,53	100,00		-0,88	0,00		0,13	0,00		-0,96	0,00	
<b>C(5)-H(7)</b>	C	61,51	23,07	76,93	61,36	22,96	77,04	62,35	23,64	76,36	61,29	22,89	77,11	-0,15	-0,11	0,11	0,84	0,57	-0,57	-0,22	-0,18	0,18
	H	38,49	100,00		38,64	100,00		37,65	100,00		38,71	100,00		0,15	0,00		-0,84	0,00		0,22	0,00	
<b>C(11)-H(12)</b>	C	61,51	23,07	76,93	61,35	22,92	77,08	62,63	23,83	76,17	61,34	22,93	77,07	-0,16	-0,15	0,15	1,12	0,76	-0,76	-0,17	-0,14	0,14
	H	38,49	100,00		38,65	100,00		37,37	100,00		38,66	100,00		0,16	0,00		-1,12	0,00		0,17	0,00	
<b>C(11)-H(13)</b>	C	61,51	23,07	76,93	62,61	23,82	76,18	61,28	22,90	77,10	62,33	23,65	76,35	1,10	0,75	-0,75	-0,23	-0,17	0,17	0,82	0,58	-0,58
	H	38,49	100,00		37,39	100,00		38,72	100,00		37,67	100,00		-1,10	0,00		0,23	0,00		-0,82	0,00	

(a) Bağ elektronlarının atomlar üzerinde bulunma yüzdeleri.

Tablo 4.2.12. Kompleks Yapı ve Monomerler Arasındaki NBO Verici –Alıcı Etkileşimleri

Kompleks		Monomer		Kompleks		Monomer	
Verici NBO	Elektron Sayısı	aseton Elektron Sayısı	Alıcı NBO	Elektron Sayısı	n-pentan Elektron Sayısı	E(2) kcal/mol	
<i>HF/631++G(d,p)</i>							
LP (2) O10	1,91714	1,91698	BD*(1) C49 - H50	0,01066	0,1100	0,08	
<i>DFT/B3PW91/631G(d,p)</i>							
BD (2) C1 - O10	1,98244	1,98313	BD*(1) C15 - H16	0,01643	0,00608	0,07	
LP (1) O10	1,97383	1,97708	BD*(1) C15 - H16	0,01643	0,00608	0,14	
LP (2) O10	1,89145	1,89139	BD*(1) C15 - H16	0,01643	0,00608	0,23	
BD (2) C1 - O10	1,98244	1,98313	BD*(1) C32 - H34	0,01608	0,00608	0,10	
BD (2) C1 - O10	1,98244	1,98313	BD*(1) C38 - H39	0,01542	0,00608	0,11	
LP (1) O10	1,97383	1,97708	BD*(1) C32 - H34	0,01608	0,00608	0,10	
LP (2) O10	1,89145	1,89139	BD*(1) C32 - H34	0,01608	0,00608	0,14	
LP (1) O10	1,97383	1,97708	BD*(1) C49 - H50	0,01701	0,00608	0,22	
LP (2) O10	1,89145	1,89139	BD*(1) C49 - H50	0,01701	0,00608	0,41	
<i>MP2/631G</i>							
BD (2) C1 - O10	1,98407	1,98546	BD*(1) C15 - H16	0,01248	0,01176	0,08	
BD (2) C1 - O10	1,98407	1,98546	BD*(1) C18 - H19	0,01328	0,01252	0,08	
BD (2) C1 - O10	1,98407	1,98546	BD*(1) C18 - H20	0,01275	0,01252	0,07	
BD (2) C1 - O10	1,98407	1,98546	BD*(1) C21 - H22	0,01173	0,01176	0,05	
BD (2) C1 - O10	1,98407	1,98546	BD*(1) C21 - H23	0,01234	0,01176	0,37	
LP (1) O10	1,97496	1,97954	BD*(1) C15 - H16	0,01248	0,01176	0,28	
LP (1) O10	1,97496	1,97954	BD*(1) C21 - H22	0,01173	0,01176	0,36	
LP (2) O10	1,93953	1,93932	BD*(1) C15 - H16	0,01248	0,01176	0,24	
LP (2) O10	1,93953	1,93932	BD*(1) C21 - H22	0,01173	0,01176	0,08	
BD (2) C1 - O10	1,98407	1,98546	BD*(1) C35 - H36	0,01273	0,01252	0,06	
BD (2) C1 - O10	1,98407	1,98546	BD*(1) C35 - H37	0,01322	0,01252	0,07	
BD (2) C1 - O10	1,98407	1,98546	BD*(1) C38 - H39	0,01256	0,01176	0,44	
BD (2) C1 - O10	1,98407	1,98546	BD*(1) C38 - H40	0,01188	0,01176	0,06	
LP (1) O10	1,97496	1,97954	BD*(1) C32 - H34	0,01246	0,01176	0,24	
LP (1) O10	1,97496	1,97954	BD*(1) C38 - H39	0,01256	0,01176	0,63	
LP (2) O10	1,93953	1,93932	BD*(1) C32 - H34	0,01246	0,01176	0,29	
LP (2) O10	1,93953	1,93932	BD*(1) C38 - H39	0,01256	0,01176	0,05	
LP (1) O10	1,97496	1,97954	BD*(1) C49 - H50	0,01381	0,01176	0,44	
LP (1) O10	1,97496	1,97954	BD*(1) C55 - H57	0,01210	0,01176	0,47	
LP (2) O10	1,93953	1,93932	BD*(1) C49 - H50	0,01381	0,01176	1,01	

E(2) İkinci Derece Pertubasyon Enerjisi, LP (1) ,LP ( 2 ) (Elektronegatif Atom Üzerindeki Serbest Elektronlar ), BD (1) (σ -Bağındaki Elektronlar), BD\* ( 1 ) ( σ – Karşı Bağındaki Elektronlar ), BD ( 2 ) ( π -Bağındaki Elektronlar )

Tablo 4.2.6-8'de yapılan karşılaştırmalarda asetonda ve kompleks yapıda HF, DFT ve MP2 metotlarında C=O bağındaki  $\sigma$  ve  $\pi$  bağları için ayrı ayrı bağ elektron bulunma yüzdeleri ile her atomun üzerindeki elektronların s, p ve d orbitallerinde bulunma yüzdelerindeki değişimler gösterilmiştir. C atomunda oluşan melezde  $\sigma$  bağındaki s orbitalinin katkı miktarının p orbitalleri lehine azaldığı görülmüştür. O atomlarında ise bu değişim C atomlarına göre çok daha az olmuştur. Bu değişimler  $\pi$  bağları için tahmin edileceği gibi nerdeyse yok gibidir.

Tablo 4.2.9-11'de yapılan karşılaştırmalarda ise *n*-pentan ve kompleks yapıda HF, DFT ve MP2 metotlarında optimize yapıda moleküller arası etkileşim olabileceği düşünülen C-H bağ elektronlarının atomlar üzerinde bulunma yüzdeleri ile ilgili atomlar üzerinde s,p ve d orbitallerinde bulunma yüzdelerindeki değişimler karşılaştırılmıştır.

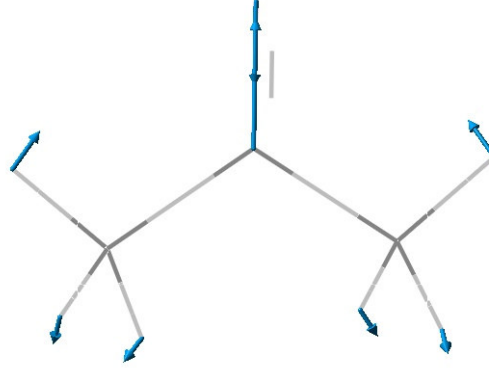
Oluşan bağların karakteri atomik orbitaller cinsinden verilmektedir. Bu arada atomlar üzerinde bağ yapmak üzere oluşan hibritleşmeler de elde edilmektedir. Buradaki pi bağları tabiatları gereği C ve O atomlarının p atomik orbitallerinden oluşması gerekir. C ve H atomları arasındaki sigma bağlarına C tarafından s orbitalleri yanında p orbitalleri de katkı sağlamaktadır. Ancak H atomunda temel hal olarak sadece s orbitali bulunduğu için bu bağlara H atomunun sadece s orbitali katkıda bulunmaktadır. Pi bağlarına baktığımızda C ve O atomlarının p orbitallerinde kompleksleşmeye bağlı olarak ciddi bir değişim olmadığı görülmektedir. Diğer taraftan C-H sigma bağlarındaki C atomu üzerindeki hibritleşmedeki p karakterinin kompleks oluşumuna bağlı olarak bazı atomlarda azaldığı bazılarında ise arttığı görülmektedir.

İncelenen NBO analizlerindeki karşılaştırmalarda; bağ elektronlarının C ve H atomları üzerinde bulunma yüzdeleri etkileşim olduğu düşünülen C-H bağlarında O atomuna daha uzak olan hidrojene sahip C-H bağına göre C atomlarından H atomuna doğru artış gösterdiği; bunun tam tersine diğer uzak H atomunda ise az miktardaki değişimin H atomundan C atomuna doğru arttığı görülmektedir.

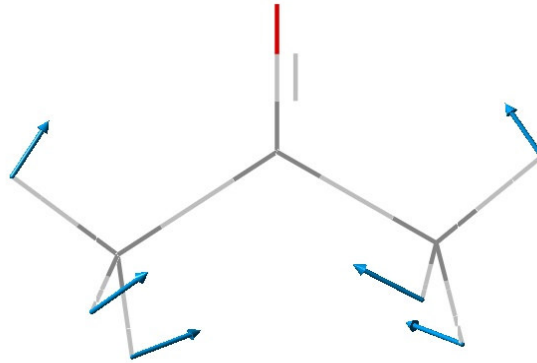
### 4.3. Titreşim Spektrumları

Bu çalışmada aseton, *n*-pentan (monomer) ve ikisinin sırasıyla 1:3 mol oranında karışımıyla oluşturulmuş kompleksleri (kompleks) olmak üzere üç farklı yapı için optimizasyon ve titreşim hesabı yapılmıştır. Yapılan titreşim hesaplamalarında aseton monomeri deneysel ortamdaki (sıvı) etkileşimleri içermediği için hesaplamalarımızı sıvı ortamın küçük bir parçası olarak kabul edebileceğimiz asetonun trimer hali için optimizasyon yapılmaya gerek duyulmuştur. Deneysel çalışmada da değinildiği gibi[1] asetondaki C=O gerilmesinin sıvı halde diğer asetonların CH<sub>3</sub> gruplarından etkileşmesi söz konusu olabilecektir. Bu etkileşimi trimer bir yapıda gözleyebiliriz. Saf asetonun oluşan sıvılarda asetonun O ile diğer asetonun elektron açısından eksik merkezi C'ü arasında kompleks yapıdaki H-bağlarından çok daha fazla bir etkileşim vardır. C=O bağı kompleks yapıda olduğu gibi daha az etkileşimli bir ortama geçince bağda kısalma, frekansta da artma gerçekleşecektir. Bu değişimi görmek amacıyla kompleks yapı dışında bir de aseton trimeri oluşturulmuş kompleksle saf aseton arasındaki frekans karşılaştırması bu trimerler üzerinden yapılmıştır. Aynı şekilde sıvı ortamda *n*-pentanda elektrostatik etkileşimleri daha iyi açıklayabilmek için monomer yapının yanında dimer olarak optimizasyonu yapıp titreşim frekansları incelenmiştir. Her üç yapı için de semiempirik-PM3, Hartree-Fock (HF)/6-31++G(d,p) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT)/B3PW91/631G(d,p) metotları kullanılarak optimizasyon ve frekans hesabı gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalarda geometri için herhangi bir simetri kısıtlaması getirilmemiştir. Çünkü yapı kararlı yapısından daha yüksek bir simetriye sahip olması durumunda negatif frekanslar üretecektir. Bu durumda frekans hesaplarının doğruluğundan söz edilemez.

Elde edilen yapılarımız için 3N-6 titreşim hareket serbestliğine karşılık çok sayıda titreşim frekansı elde edilmiştir. Elde ettiğimiz titreşim modlarından aseton ve *n*-pentan için 3 farklı modda (Şekil 4.2.1, Şekil 4.2.2) monomer ve kompleks yapıdaki titreşim karşılaştırması yapılmıştır. Deneysel verilere ek olarak *n*-pentan için 3. modda (Şekil 4.2.2) O atomuyla etkileşimde olabilecek C-H asimetric gerilme titreşimleri teorik olarak karşılaştırılmıştır.

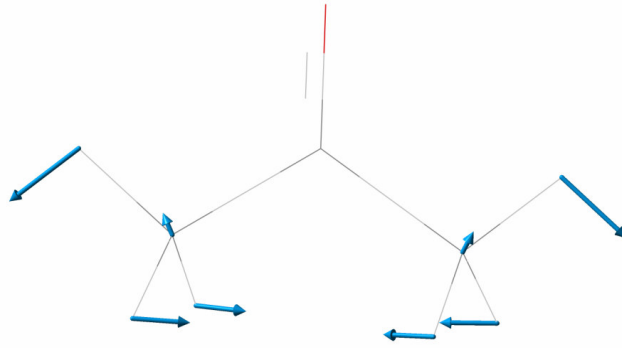


1. Mod (C=O Gerilme Titreşimi)



2. Mod (CH<sub>3</sub> Simetrik Şemsiye Hareketi; Simetrik Deformasyon)

Şekil 4.2.1. Aseton Molekülünün IR Vektörleri.

3. Mod (CH<sub>3</sub> Asimetrik Yalpalama:Rocking)

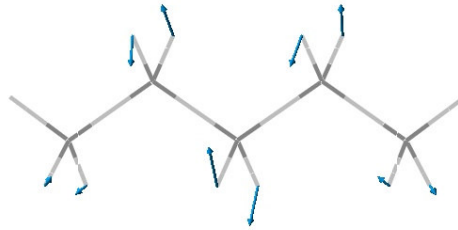
Şekil 4.2.1. (Devamı) Aseton Molekülünün IR Vektörleri.

Tablo 4.3.1. Aseton ve Kompleks için Optimize Olmuş Yapılarda Hesaplanan Titreşim Frekans ve Şiddetlerinin Karşılaştırılması.

Mod	Aseton		Kompleks (frekans (cm <sup>-1</sup> ) / şiddet(I))	$\Delta\nu$	
	monomer Aseton (frekans (cm <sup>-1</sup> ) / şiddet(I))	trimer Aseton (frekans (cm <sup>-1</sup> ) / şiddet(I))		$\Delta\nu_1/\Delta I_1$	$\Delta\nu_2/\Delta I_2$
<b>PM3</b>					
1	1979,09 / 221,68	1967,94 / 42,14	1976,62 / 209,53	-2,47 / -12,15	8,68 / 167,39
2	1386,54 / 17,79	1390,06 / 40,87	1371,02 / 8,91	-15,52/ -8,88	-19,04/ -31,96
3	1032,89 / 1,12	1035,30 / 1,26	1051,20/ 5,72	18,31/ 4,6	15,72 / 4,46
<b>HF/631++G(d,p)</b>					
1	1993,81 / 0,77	1974,14 / 0,86	1988,13 / 0,69	-31,87 / -0,08	13,99 / -0,17
2	1527,08 / 0,61	1527,59 / 0,86	1526,96 / 0,81	-2,68 / 0,2	-0,63 / -0,05
3	1180,96 / 0,53	1186,42/ 0,03	1180,80/ 0,81	-0,16/ 0,28	-5,62 / 0,78

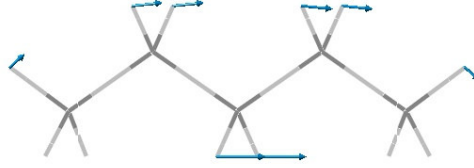
Tablo 4.3.1. (Devamı) Aseton ve Kompleks için Optimize Olmuş Yapılarda Hesaplanan Titreşim Frekans ve Şiddetlerinin Karşılaştırılması.

Mod	Aseton		Kompleks (frekans (cm <sup>-1</sup> ) / şiddet(I))	$\Delta v$	
	monomer Aseton (frekans (cm <sup>-1</sup> ) / şiddet(I))	trimer Aseton (frekans (cm <sup>-1</sup> ) / şiddet(I))		$\Delta v_1 / \Delta I_1$	$\Delta v_2 / \Delta I_2$
<b>DFT/B3PW91/631G(d,p)</b>					
1	1837,37 / 158,16	1816,75 / 316,27	1819,82 / 200,04	-17,55 / 41,88	3,07 / -116,23
2	1386,54 / 17,79	1390,06 / 40,87	1389,05 / 24,27	2,51 / 6,48	-1,01 / -16,6
3	1080,98 / 0,12	1090,84 / 0,06	1082,78 / 0,08	1,80 / -0,04	-8,06 / 0,02
<b>Deneyssel[1]</b>					
1	1714,4		1720,2	5,8	
2	1363,4		1361,5	-1,9	
3	1093,4		1091,5	-1,9	



1. Mod (CH<sub>2</sub> Rocking: Yalpalama)

Şekil 4.2.2. n-pentan Molekülünün IR Vektörleri.



2. Mod ( $\text{CH}_3$  Asimetric Twisting:Dalgalanma; Deformasyon)



3. Mod ( $\text{CH}_2$  Asimetric Gerilme)

Şekil 4.2.2. (Devamı) *n*-pentan Molekülünün IR Vektörleri

Tablo 4.3.2. Monomer *n*-pentan ve Kompleks için Optimize Olmuş Yapılarda Hesaplanan Titreşim Frekans ve Şiddetlerinin Karşılaştırılması.

Mod	<i>monomer n-pentan</i> (frekans (cm <sup>-1</sup> ) / şiddet(I))	<b>Kompleks</b> (frekans (cm <sup>-1</sup> ) / şiddet(I))			$\Delta v$		
					$\Delta v_1$ / $\Delta I_1$	$\Delta v_2$ / $\Delta I_2$	$\Delta v_3$ / $\Delta I_3$
<b>PM3</b>							
1	762,33 / 2,54	770,80 / 0,83	775,22 / 0,83	788,61 / 3,83	8,47 / -1,71	12,89/ -1,17	26,28/ 1,29
2	1437,47 / 0,05		1438,67 / 0,12			1,2 / 0,07	
3	3034,49 / 0,0007		3031,49 / 1,71			-3 / 1,7093	
<b>HF/631++G(d,p)</b>							
1	780,16 / 0,86	780,26 /0,85	781,06 / 0,47	781,24 / 0,79	-0,10 / -0,01	0,90 / -0,39	1,08 / -0,07
2	1402,99 / 0,86	1402,55 / 0,84	1402,69 / 0,83	1403,33 / 0,85	-0,44 / -0,02	-0,30 / -0,03	0,34 / -0,01
3	3158,22 / 0,86	3159,62 / 0,84	3160,99 / 0,68	3161,66 / 0,57	1,4 / -0,02	2,77 / -0,18	3,44 / -0,29
<b>DFT/B3PW91/631G(d,p)</b>							
1	733,98 / 5,33	735,19 / 5,09	737,49 / 3,80	737,84 / 8,83	1,21 / -0,24	3,51 / -1,53	3,86 / 3,5
2	1413,36 / 1,17	1414,16 / 1,05	1414,53 / 0,22	1414,96 / 1,37	0,8 / -0,12	1,17 / -0,95	1,6 / 0,2
3	3032,9 / 0,007	3035,34 / 0,92	3037,96 / 1,18	3038,19 / 4,06	2,44 / 0,913	5,06 / 1,173	5,29 / 4,053
<b>Deneyisel[1]</b>							
1	865,9		862			-3,9	
2	1461,8		1456,9			-4,9	

Tablo 4.3.3. Dimer *n*-pentan ve Kompleks için Optimize Olmuş Yapılarda Hesaplanan Titreşim Frekans ve Şiddetlerinin Karşılaştırılması.

Mod	<i>dimer n-pentan</i>	Kompleks			$\Delta\nu$		
	(frekans (cm <sup>-1</sup> ) / şiddet(I))	(frekans (cm <sup>-1</sup> ) / şiddet(I))					
<b>PM3</b>							
1	776,64 / 0,007	770,80 / 0,83	775,22 / 0,83	788,61 / 3,83	-5,84	-1,42	11,97
2	1477,36 / 0,21		1438,67 / 0,12			-38,69	
3	3012,66 / 0,01		3031,49 / 1,71			18,83	
<b>HF/631++G(d,p)</b>							
1	779,89 / 2,05	780,26 / 0,85	781,06 / 0,47	781,24 / 0,79	0,37	1,17	1,35
2	1403,18 / 3,33	1402,55 / 0,84	1402,69 / 0,83	1403,33 / 0,85	-0,63	-0,49	0,15
3	3158,73 / 7,13	3159,62 / 0,84	3160,99 / 0,68	3161,66 / 0,57	0,89	2,26	2,93
<b>DFT/B3PW91/631G(d,p)</b>							
1	733,90 / 6,13	735,19 / 5,09	737,49 / 3,80	737,84 / 8,83	1,29	3,59	3,94
2	1415,06 / 0,94	1414,16 / 1,05	1414,53 / 0,22	1414,96 / 1,37	-0,9	-0,53	-0,1
3	3032,42 / 0,05	3035,34 / 0,92	3037,96 / 1,18	3038,19 / 4,06	2,92	5,54	5,77
<b>Deneysel[1]</b>							
1	865,9		862			-3,9	
2	1461,8		1456,9			-4,9	

Yapılan hesaplamalarda aseton için eşleştirme yapılabilen frekans ışığında ölçekleme faktörü aseton – kompleks karşılaştırmaları esas alındığında PM3 metodu için ortalama 0,930, HF/631++G(d,p) metodu için ortalama 0,884, DFT/B3PW91/631g(d,p) metodu için ise ortalama 0,965 olarak alınmıştır. *n*-pentan – kompleks karşılaştırmaları için ise bu değerler her bir metot için sırasıyla 1,031 , 1,056 ve 1,063 olarak belirlenmiştir. Deneysel değerlerden farklı olarak; *n*-pentan için 3. modda uzama değişimleri de karşılaştırılmıştır.

Aseton–kompleks karşılaştırmaları sonucu özdeş titreşim modlarında HF ve DFT metotlarında C=O gerilme titreşimi (1.Mod) deneysel ve hesapsal yöntemler sonucu maviye kayma (blue shift) sergilerken diğer deformasyon modlarında sadece HF metodu deneysel değerlerle aynı kırmızıya kayma (red shift) özelliği göstermektedir.

Ayrıca *n*-pentan – kompleks titreşimleri hesapsal yöntemlerle karşılaştırılmış olup kompleks yapısı içerisinde üç *n*-pentan bulunduğu için görülebilen 3 modun da frekans değerleri hesapsal olarak işlenmiştir. Sonuçlara bakıldığında HF metodunda kompleks yapının 1. modundaki(rocking) ilk titreşim; 2. modundaki (deformasyon) her üç titreşimin deneysel verilerle uyumlu bir şekilde kırmızıya kayma (red shift) şeklinde olduğu görülmüştür. Diğer metotta ise bu değişim deneysel verilere ters yönde maviye kayma olarak görülmüştür. Moleküller arası etkileşime girebilen C-H 'lerin asimetric gerilme titreşimleri 3. modda karşılaştırılmıştır.

Genel olarak yapılan titreşim frekansı çalışmalarında kullanılan metotlardan HF/631++G(d,p) metodu deneysel verilere en uygun sonuçları vermiştir.

#### 4.4. Kararlılık Enerjisi

Monomer yapılar ve  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:(\text{C}_5\text{H}_{12})_3$  kompleksi için çeşitli başlangıç konfigürasyonları oluşturulmuş, farklı hesapsal metotlarda optimize edilmiştir. Optimize yapılar için enerji değerleri Tablo 4.4.1.'de özetlenmiştir. Bu yapılara ait enerji değerleri atomik birim (atomic unit: a.u.) cinsinden elde edilmiş olup her bir değer 627,509 çevirme faktörü kullanılarak kcal/mol türüne çevrilmiştir. Kararlılık enerjisini hesaplamak için aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$\Delta E = E_{\text{Kompleks}} - (E_{\text{Aseton}} + 3 \times E_{n\text{-pentan}}) \quad (4.1)$$

Hesaplamamızda ayrıca monomer ve kompleks yapıdaki ZPE (Zero Point Vibrational Energy: Sıfır Noktası Titreşim Enerjisi) değerleri de hesaba katılmıştır. Genelde büyük taban setlere sahip hesaplama sonuçlarında  $E_{\text{ZP vib.}}$  değeri hesaba katılarak yapılan hesaplamalarda doğruluk derecesi yüksek sonuçlar elde etmemize olanak sağlamaktadır.

Sıfır nokta enerjisi düzeltmesi ile (4.1) eşitliği

$$\Delta E_{ZP \text{ vib.}} = E_{ZP \text{ vib. Kompleks}} - (E_{ZP \text{ vib. Aseton}} + 3 \times E_{ZP \text{ vib. } n\text{-pentan}}) \quad (4.4)$$

şeklinde verilir. Tablo 4.4.2. bu denkleme göre oluşturulmuştur.

Tablo 4.4.1. Aseton, *n*-pentan ve Kompleks için Optimize Olmuş Yapılarda Hesaplanan Kararlılık Enerjileri(kcal.mol<sup>-1</sup>).

<i>Metod</i>	<i>E<sub>n-pentan</sub></i>	<i>E<sub>Aseton</sub></i>	<i>E<sub>Kompleks</sub></i>	<i>ΔE</i>
<b>PM3</b>	-34,563	-53,376	-174,222	-17,156
<b>HF/631++G(d,p)</b>	-123.213,325	-120.467,559	-490.108,732	-1,199
<b>DFT/B3PW91/631G(d,p)</b>	-124.069,567	-121.165,907	-493.376,404	-1,795
<b>MP2/631G</b>	-123.440,558	-120.653,854	-490.986,510	-10,981

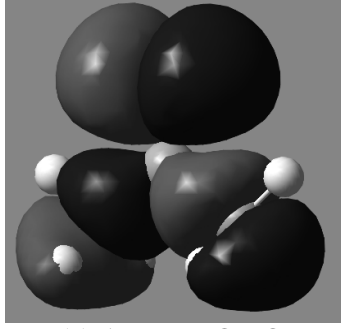
Tablo 4.4.2. Aseton, *n*-pentan ve Kompleks için Optimize Olmuş Yapılarda Sıfır Noktası Enerjisi (*E<sub>ZP</sub>*) Düzeltmesi ile Hesaplanan Kararlılık Enerjileri(kcal.mol<sup>-1</sup>).

<i>Metod</i>	<i>E<sub>ZP vib. n-pentan</sub></i>	<i>E<sub>ZP vib. Aseton</sub></i>	<i>E<sub>ZP vib. Kompleks</sub></i>	<i>ΔE<sub>ZP vib.</sub></i>
<b>PM3</b>	64,648	-0,813	181,1637	-11,968
<b>HF/631++G(d,p)</b>	-123.106,559	-120.411,617	-489.732,152	-0,858
<b>DFT/B3PW91/631G(d,p)</b>	-123.968,425	-121.113,305	-493.019,317	-0,737

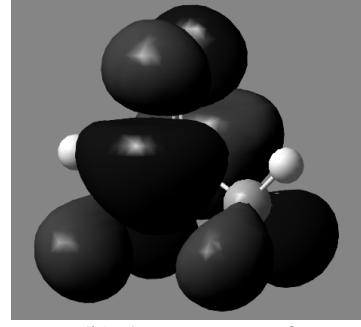
#### 4.5. HOMO ve LUMO

Şekil 4.3.'te asetonun, *n*-pentanın ve kompleksin HOMO ve LUMO'ları gösterilmiş olup eV cinsinden enerji değerleri verilmiştir.

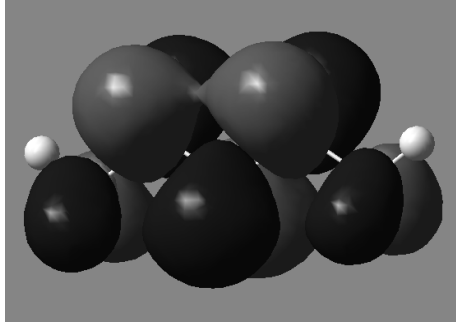
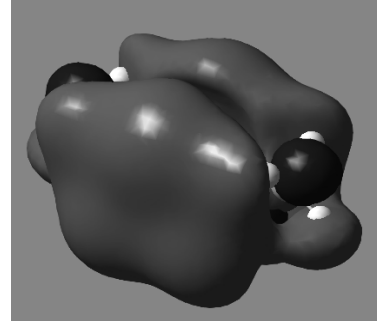
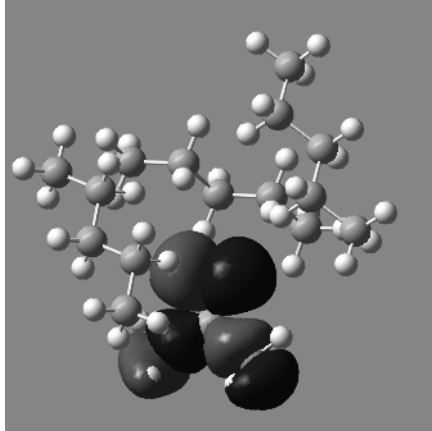
Çalışılan yapılar için DFT, HF ve MP2 metotlarında HOMO ve LUMO değerleri Tablo 4.5.1'de gösterilmektedir.



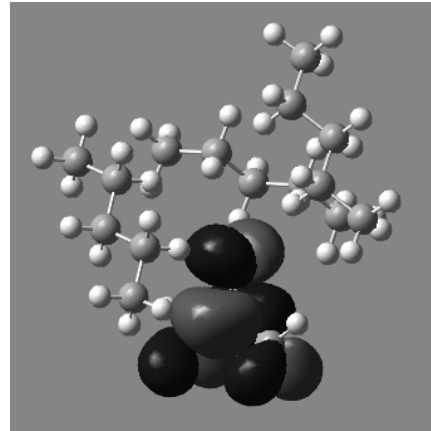
(a) Aseton HOMO



(b) Aseton LUMO

(c) *n*-pentan HOMO(d) *n*-pentan LUMO

(e) Kompleks HOMO



(f) Kompleks LUMO

Şekil 4.3. Aseton, *n*-pentan ve Kompleksleri için HOMO ve LUMO Dağılımları.

Tablo 4.5.1 Aseton, *n*-pentan ve Kompleksleri için HF, DFT ve MP2 Metotlarında HOMO ve LUMO Enerji Değerleri(eV).

	Aseton		<i>n</i> -pentan		Kompleks	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
<b>HF/631G++(d,p)</b>	-0,377	-0,171	-0,438	-0,076	-0,378	-0,172
<b>DFT/B3PW91/631G(d,p)</b>	-0,375	-0,172	-0,433	-0,042	-0,376	-0,174
<b>MP2/631G</b>	-0,350	-0,160	-0,423	-0,023	-0,352	-0,164

Şekillere ilk baktığımızda göze çarpan ilk husus kompleksin HOMO ve LUMO orbitallerinin aseton molekülü etrafında oluşmasıdır. Diğer taraftan kompleksin HOMO ve LUMO enerji değerleri de asetonun HOMO ve LUMO değerlerine çok yakın veya aynı olmasıdır. Bu durum bize kompleks yapının HOMO ve LUMO'larına katkının % 100'e yakın bir şekilde aseton molekülü tarafından sağlandığını gösterir. Bütün teori düzeylerinde çıkan moleküler orbitaller bu yoruma uymaktadır. Moleküllerden oluşan bu komplekste moleküller kısmi değişikliklere uğramalarına rağmen orijinal özelliklerini büyük ölçüde korumaktadırlar.

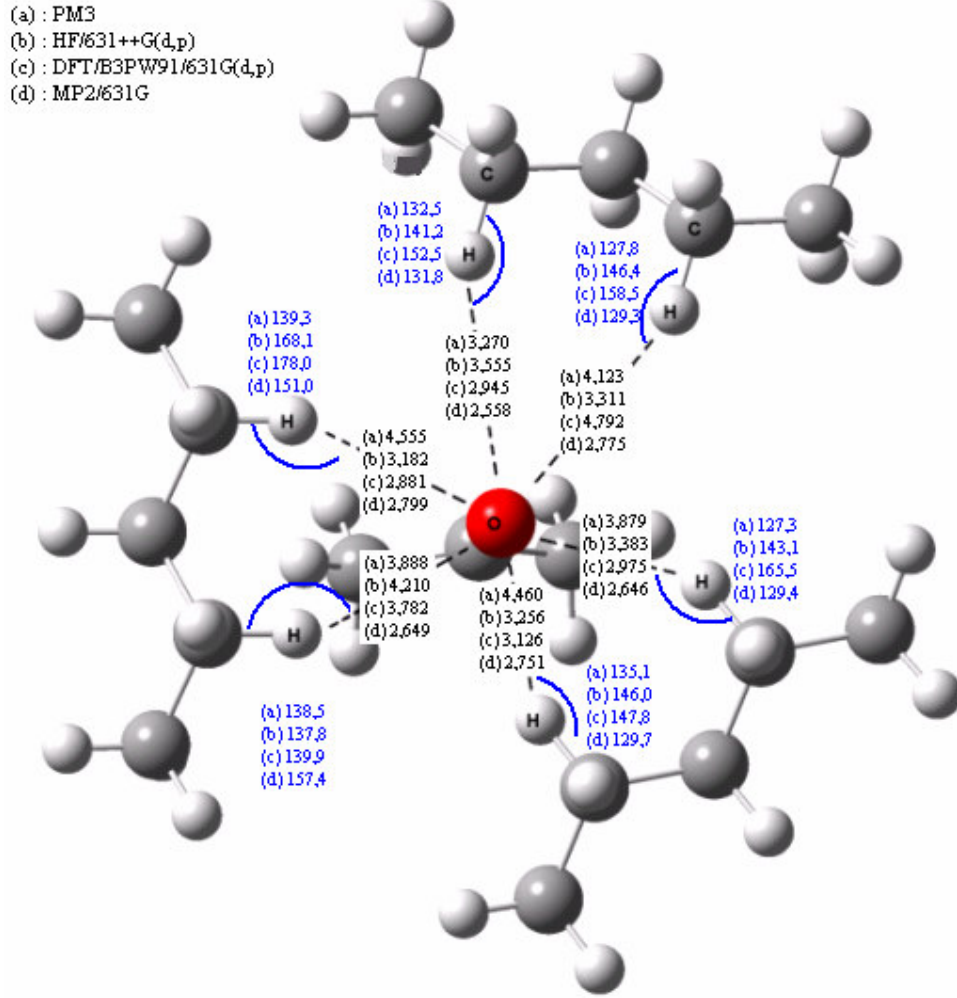
## 5. BÖLÜM

### SONUÇLAR

Bu çalışmada monomer yapıda aseton, *n*-pentan; kompleks yapıda ise aseton ve *n*-pentan'ın sırasıyla 1:3 oranıyla karışımıyla oluşturulmuş azeotrop sistemi Gaussian 03 programı kullanılarak PM3, DFT, HF ve MP2 metotları ile çalışılmıştır.

Yapılan hesaplamalar sonucunda, kompleksleşmeye bağlı olarak asetondaki C=O çift bağının uzaması ve buna bağlı olarak frekanstaki artışı deneysel değişimlerle uyum sağlamıştır. Bunun sonucu olarak aseton ile *n*-pentan molekülleri arasındaki zayıf H-bağı etkileşiminin C=O çift bağının uzamasına sebep olduğu yorumu desteklenmektedir.

Şekil 5.1.'de etkileşim olabilecek C-H...O'larda etkileşim uzaklıkları ve tahmin ettiğimiz H bağlarının doğrusallığı ile ilgili farklı hesaplama metotlarından elde edilen açısal değerler gösterilmiştir. İncelenen değerlere baktığımızda etkileşimde bulunan H...O atomları arası uzaklıklar 2,558 – 4,792 Å olarak görülmektedir. Jeffrey'in sınıflandırmasına göre uzunluğu 2,2 Å'dan daha büyük olan hidrojen bağları zayıf hidrojen bağlarıdır[28]. Buna göre, bu kompleks yapıyı bir arada tutan etkileşimi H-bağı etkileşimi olarak kabul edersek, sınıf olarak da zayıf hidrojen bağı olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 5.1. C-H...O Moleküller Arası Etkileşimde H...O Bağ Uzaklıkları ( $\text{Å}^\circ$ ) ve C-H...O Bağ Açılıları.

Ayrıca öngörülen azeotrop yapısına göre asetonunda bulunan O atomunun da azeotrop yapıda Mulliken ve NBO atomik yük değerlerinde ve NBO hibritleşme yüzdesi değişimleri incelendiğinde çok küçük değişimler olduğu görülmüştür. Öngörülen kompleks yapının optimize olmuş halinde izole moleküllere göre oluşan yük farklılıkları çalışmamızda moleküllerarası etkileşimlerin delillerinden biri olarak ele alınmıştır.

Sonuç olarak bu hidrokarbonlar üzerinde etkin olan moleküller arası çekimler saf *n*-pentan'a göre artış gösterir. Bu olayın sonucunda ilgili grupların bükülme modlarının frekanslarda azalmalar olduğu sonucunu çıkarabiliriz. Elde ettiğimiz teorik değerler kompleksimizde moleküller arası zayıf hidrojen bağının olabileceğini de

göstermektedir. Yaptığımız titreşim spektrumu hesaplamalarını ve deneysel verileri karşılaştırırsak HF/631++G(d,p) metodunun kompleks yapıyı en iyi açıkladığı sonucuna varabiliriz. Sonuçta azeotrop yapının enerjisi yapıyı oluşturan moleküler parçalarının izole haldeki enerjilerinin toplamından düşük olduğuna göre kararlı bir yapı oluşmuştur. Buna göre moleküller arası bir çekim kuvvetinin varlığından söz etmek mümkündür.

NBO analizi çerçevesinde elde edilen alıcı-verici etkileşimlerinden de HF düzeyinde 1, DFT düzeyinde 3 ve MP2 düzeyinde de 6 H-bağı etkileşiminin izlerine raslanmıştır. Kompleks yapının bir arada olabilmesi için en azından merkezdeki aseton molekülüyle çevresindeki *n*-pentan molekülleri arasında 3 moleküller arası etkileşim olması gerekir. HF düzeyinde elde edilen NBO hiperkonjugatif etkileşim sayısının kompleks yapıdaki bütün etkileşimleri ifade etmediği ortaya çıkar. Her ne kadar yaptığımız AIM teorisi analizi sonuç vermemişse de van der Waals etkileşimine yakın düzeyde zayıf bir H-bağı etkileşiminin kompleksimiz içerisinde var olduğunu söyleyebiliriz.

## KAYNAKLAR

1. Jalilian, M.R., Spectra and structure of binary azeotropes II. Acetone–n-pentane, *Spectrochimica Acta, Part A*, 66, 91, 2007.
2. Jalilian, M.R., Spectra and structure of binary azeotropes III. Acetone–n-hexane, *Spectrochimica Acta Part A*, 66, 976-978, 2007.
3. Delanoye, S.N., Herrebout, W.A., Veken, B.J., Blue Shifting Hydrogen Bonding in the Complexes of Chlorofluoro Haloforms with Acetone-d<sub>6</sub> and Oxirane-d<sub>4</sub>, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 11854, 2002.
4. Devereux, M., Popelier, P.L.A., The Effects of Hydrogen-Bonding Environment on the Polarization and Electronic Properties of Water Molecules, *J. Phys. Chem. A*, 2007.
5. Du, J., Li, Y., Wei, W., Wu, G., Zhao, Y., Kanazawa, K., Nemoto, T., Nakanishi, H., Low-Barrier Hydrogen Bond between Phosphate and the Amide Group in Phosphopeptide, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 16350, 2005.
6. Facelli, J.C., Pugmire, R.J., Grant, D.M., Effects of Hydrogen Bonding in the Calculation of <sup>15</sup>N Chemical Shift Tensors: Benzamide, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 5488, 1996.
7. Ibrahim, Y., Mabrouki, R., Meot-Ner, M., El-Shall, M.S., Hydrogen Bonding Interactions of Pyridine with Water: Stepwise Solvation of Distonic Cations, *J. Phys. Chem. A* 111, 1006, 2007.
8. Mansergas, A., Anglada, J.M., The Gas-Phase Hydrogen-Bonded Complex between Ozone and Hydroperoxyl Radical. A Theoretical Study, *J. Phys. Chem. A* 111, 976, 2007.
9. Nagy, P.I., Erhardt, P.W., Ab Initio Study of Hydrogen-Bond Formation between Cyclic Ethers and Selected Amino Acid Side Chains, *J. Phys. Chem. A* 110, 13923, 2006.
10. Nibu, Y., Marui, R., Shimada, H., IR Spectroscopy of Hydrogen-Bonded 2-Fluoropyridine-Methanol Clusters, *J. Phys. Chem. A* 110, 12597, 2006.
11. Rankin, K.N., Gauld, J.W., Boyd, R.J., Catalysis Mediated by Hydrogen Bonding: A Computational Study of the Aminolysis of 6-Chloropyrimidine, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 5384, 2000.

12. Sørensen, J., Clausen, H.F., Poulsen, R.D., Overgaard, J., Schiøtt, B., Short Strong Hydrogen Bonds in 2-Acetyl-1,8-dihydroxy-3,6-dimethylnaphthalene: An Outlier to Current Hydrogen Bonding Theory?, *J. Phys. Chem. A* 111, 345, 2007.
13. Wieczorek, R., Dannenberg, J.J., Enthalpies of Hydrogen-Bonds in  $\alpha$ -Helical Peptides. An ONIOM DFT/AM1 Study, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 14534, 2005.
14. GaussView 3.09, Gaussian Inc., Carnegie Office Park, Pittsburg, USA.
15. Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; 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.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
16. Scheiner, S., "Fundamental Features of Hydrogen Bonds" in Pauling's Legacy – Modern Modelling of the Chemical Bond, Theoretical and Computational Chemistry, Vol.6, Eds. Z.B. Maksic, W.J. Orville-Thomas, 571-591, Elsevier, Amsterdam, 1999.
17. Yaşa, M.A., İkili Karışımlarda Moleküller Arası Etkileşimlerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2003.
18. Atkins, P., Fizikokimya, Bilim Yayınevi, Ankara, 2006.
19. Atkins, P., Temel Kimya, 341-343, İstanbul, 2001.
20. Sum, A.K., Sandler, S.I., Ab Initio Calculations of Cooperativity Effects on Clusters of Methanol, Ethanol, 1-Propanol, and Methanethiol. *J. Phys. Chem. A*, 104(6), 1121-1129, 2000.

21. Scheiner, S., Hydrogen Bonding: A theoretical perspective. Oxford University Press, 1997.
22. Desiraju, G.R., Steiner, T., The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology. IUCr Monographs on Crystallography, No.9.Oxford University Press, 1999.
23. <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/suppmnt1.htm>, Aralık 2007.
24. <http://www.chemguide.co.uk/inorganic/group7/hfhbonds.gif>, Aralık 2007.
25. [http://www.sdu.edu.tr/sablon/fakulteler/orman/dergi/dergipdf/2004\\_Sayi1/2004\\_1\\_1\\_2\\_BUner.pdf](http://www.sdu.edu.tr/sablon/fakulteler/orman/dergi/dergipdf/2004_Sayi1/2004_1_1_2_BUner.pdf), Aralık 2007.
26. <http://www.its.caltech.edu/~atomic/snowcrystals/ice/iceIh.gif>, Aralık 2007.
27. Erdik E., Sarıkaya Y., Temel Üniversite Kimyası, 336-342, Ankara, 1993.
28. Jeffrey, G. A., An Introduction to Hydrogen Bonding Oxford University Press, New York, 1997.
29. Joesten, M.D., J. Chem. Educ., 59, 362 p, 1982.
30. Joesten, M.D., Schaad J., Hydrogen Bonding, Marcel Dekker, New York, 1974.
31. Qingzhong, L., Wang, N., Zhiwu Y., Effect of hydration on the C-H...O hydrogen bond: A Theoretical Study, Journal of Molecular Structure-Theochem, 847, 68-74, 2007.
32. Soscún H, Olga Castellano, Javier Hernandez, Federico Arrieta, Yaneth Bermúdez, Alan Hinchliffe, Marcos Rosa Brussin, Morella Sanchez, Anibal Sierraalta, Fernando Ruelle An Ab Initio and DFT Study of the Interaction between Ethanethiol and Zeolites, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 278, 1-2, sf. 165-172, 2007.
33. Ramalingam, M., Sundaraganesan, N., Saleem, H., Swaminathan, J., Experimental (FTIR and FT-Raman) and Ab Initio and DFT Study of Vibrational Frequencies of 5-amino-2-nitrobenzoic Acid, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Baskıda, 2007.
34. Bonacin, J.A., Formiga, A.L.B., Melo, V.H.S., Toma, H.E., Vibrational Spectra and Theoretical Studies of Tautomerism and Hydrogen Bonding in the Violuric acid and 6-amino-5-nitrosouracil System, Vibrational Spectroscopy, 44, 1, sf. 133-141, 2007.
35. Gholivand, K., Alizadehgan, A.M., Arshadi, S., Firooz, A.A., Conformational, Structural Analysis and Vibrational Spectra of a New Carbacylamidophosphate

- Compound: Experimental and Theoretical Study, *Journal of Molecular Structure*, 791, 1-3, sf. 193-200, 2006.
36. Pejov, L., Solimannejad, M., Stefov, V., The  $\pi$ -type Hydrogen Bond with Triple C–C Bond Acting as a Proton-acceptor. A Gradient-corrected Hybrid HF-DFT and MP2 Study of the Phenol–acetylene Dimer in the Neutral S0 Ground State, *Chemical Physics*, 323, 2-3, sf. 259-270, 2006.
37. Shi, T., He, S., Wang, X., Wang, Y., Tang, Z., Wen, Z., Electronic Structure Calculations of Copper (II) Complexes of  $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$  and  $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4)(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ , *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 732, 1-3, sf. 201-209, 2005.
38. Evans, E.W., George, W.O., Platts, J.A., Ab Initio and DFT Computer Studies of Complexes of Trimethylphosphine and Products of Substituted Phosphonium Cations with Hydroxide, Chloride and Fluoride Anions: Phosphorus Analogues of Choline and Acetylcholine, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 730, 1-3, sf. 185-197, 2005.
39. Gonçalves, N.S., Cristiano, R., Pizzolatti, M.G., Miranda, F.S., Vibrational Analysis and NMR Properties Based on Ab Initio and DFT Calculations of Two Naturally Occurring Xanthenes: 1,5-dihydroxy-2,3-dimethoxyxanthone and 1-hydroxy-5-methoxy-2,3-methylenedioxyxanthone, *Journal of Molecular Structure*, 733, 1-3, sf. 53-61, 2005.
40. Morzyk-Ociepa, B., Nowak, M.J., Michalska, D., Vibrational Spectra of 1-methylthymine: Matrix Isolation, Solid State and Theoretical Studies, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60, 8-9, sf. 2113-2123, 2004.
41. Mariam, Y.H., Chantranupong, L., Niles J., Computational Studies of Intramolecular Hydrogen-Bonding Interactions and Proton Transfer in the Tautomers of 1,4-dihydroxy-5,8-naphthoquinone Imine: a model for 5-iminoduanomycin, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 487, 1-2, sf. 127-144, 1999.
42. Yoshida, H., Harada, T., Matsuura, M., Conformational and Vibrational Analyses of 2-methoxyethanol and 2-(methylthio)ethanol by Density Functional Theory, *Journal of Molecular Structure*, 413-414, sf. 217-226, 1997

43. Nasser, S.M., Hadipour, N.L., Mohebbi, A.R., Investigation of the Effects of Ionic Hydrogen Bonds ( $C=O\cdots H-C$  and  $+N-H\cdots O=C$ ) in Crystalline dl-proline by Ab Initio and DFT Calculated NQR Parameters, *Journal of Molecular Structure*, 846, 1-3, sf. 119-122, 2007.
44. Yuan, S., Wang, J., Duan, Y., Li, Y., Jiao, H., An ONIOM2 Study on Pyridine Adsorption in the Main Channels of Li- and Na-MOR, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 256, 1-2, sf. 130-137, 2006.
45. Chen, X., Zhan, C., First-principles Studies of C-13 NMR Chemical Shift Tensors of Amino Acids in Crystal State, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 682, 1-3, sf. 73-82, 2004.
46. García-Muruais, A., Cabaleiro-Lago, E. M., Hermida-Ramón, J. M., Ríos, M. A., The study of  $A(CH_3OH)_1-6$  ( $A = Li^+, Na^+$ ) in the Gas Phase Based on Ab Initio Calculations, Analysis of the Solvation Process, *Chemical Physics*, 254, 2-3, sf. 109-123, 2000.
47. Smets, J., Schoone, K., Ramaekers, R., Adamowicz, L., Maes G., Theoretical Density Functional and Ab initio Computational Study of the Tautomeric, Vibrational and H-bond Properties of 1,7-di- $CH_3$ -guanine: A Comparison with FT-IR Data from Matrix Isolation Experiments, *Journal of Molecular Structure*, 442, 1-3, sf. 201-220, 1998.
48. Sabolović, J., Kaitner, B., The Effect of Hydrogen Bonding in Two Crystal Modifications of Aquabis(N,N-dimethylglycinato- $\kappa N, \kappa O$ ) Copper(II): Experimental and Theoretical Study, *Inorganica Chimica Acta*, 361, 8, sf. 2418-2430, 2008.
49. Hatzipanayioti, D., Tzeferakos, G., Petropoulos, P., DFT and Experimental Investigation of Catecholate Derivatives of Benzoic Acid and Pyridine, *Chemical Physics*, 345, 1, sf. 119-129, 2008.
50. Bouazizi, S., Nasr, S., Structural investigations of High Concentrated Aqueous LiCl Solutions: X-ray Scattering and MD Simulations Approach *Journal of Molecular Structure*, 875, 1-3, sf. 121-129, 2008.
51. Esrafil, M.D., Behzadi, H., Hadipour N.L., Density Functional Theory Study of  $N-H\cdots O$ ,  $O-H\cdots O$  and  $C-H\cdots O$  Hydrogen-bonding Effects on the  $^{14}N$  and  $^2H$  Nuclear Quadrupole Coupling Tensors of N-acetyl-valine, *Biophysical Chemistry*, 133, 1-3, sf. 11-18, 2008.

52. Yılmaz, A., Bölükbaşı, O., Bakiler, M., An Experimental and Theoretical Vibrational Spectra of Isoniazide, *Journal of Molecular Structure*, 872, 2-3, sf. 182-189, 2008.
53. Bader, R.F.W., "Atoms in Molecules: A Quantum Theory", Oxford University Press, Oxford (1990).
54. <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5/>, Kasım 2007.
55. Woodward, L.A., "Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy, Oxford University Press, New York, 1-55, 1972.
56. Chang, R., "Basic Principles of Spectroscopy" , Mc Graw Hill, New York, 1-100, 1971.
57. Whiffen, D.H., "Spectroscopy", 2nd ed. , Longman, London, 550-560, 1971.
58. Banwell, C. N., Fundamentals Of Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill, England, 30-80, 1983.
59. Gans, P., "Vibrating Molecules" , Chapman and Hall , London , 15-25, 1971.
60. Szymnanski, H.A., Keiser, W.E., Alpert, N.L., "IR Theory and Practice of IR spectroscopy", Plenum Press, New York, 10-62 (1970).
61. Özpozan, T., Titreşim Spektroskopisi (IR & RAMAN) Teori ve Uygulamaları, Erciyes Üniversitesi Yayını, Yayın no 25, Kayseri, Nisan 1996.
62. Köse, F., Bazı Polimer Bileşiklerinin Titreşim Spektrumunun Hesaplanması Amacıyla Kullanılan Hesaplama Yöntemlerinin Karşılaştırılmalı İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2005.
63. Young, D.C., Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems, Wiley, 99, New York, 2001.
64. Becke, A.D., A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories, *J. Chem. Phys.*, 98, 1372, 1993.
65. Becke, A.D., Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange", *J. Chem. Phys.*, 98, 5648, 1993.
66. Koch, W., Holthausen, M.C., Chemist's Guide to Density Functional Theory, Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
67. Hehre, W.J., Radom, L., Schleyer, P.v.R., Pople, J.A., Ab Initio Molecular Orbital Theory, 1st Ed., Wiley-Interscience Publication, New York, 350-359, 1986.
68. Lowe, L.P., Quantum Chemistry, 2nd Ed., Academic Press, San Diego, CA, 350-359, 1993.

69. Foresman, J.B., Frisch, Æ, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian Inc., Pittsburgh, 1996.
70. Leach, A. R., Molecular Modelling, Longman, England, 1996.
71. Stewart, J.J.P, Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method J. Comp. Chem., 209, 1989.
72. Hohenberg P. and Kohn W., Phys. Rev., 136, B864,1964.
73. Frank, J., Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons Ltd., 2001.
74. Parr, R.G. and Yang W., Density Functional Theory, Oxford University Press, 1989.
75. Leach, A. R., Molecular Modelling, Longman, England, 1996.
76. Stewart, J.J.P, Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements, Journal of Molecular Modeling, Vol. 13, No. 12, 2007.
77. Hinchliffe, A., Modelling Molecular Structures, 2nd Edition, Wiley, Chichester, 2000.
78. Parthasarathi, R., Subramanian, V., Characterization of Hydrogen Bonding: From van der Waals Interactions to Covalency, Hydrogen Bonding New Insights, Springer, Netherlands, 2006.
79. A. Bondi, Van der Waals Volumes and Radii, J. Phys. Chem., 68, 441-451. 1964.

**ÖZGEÇMİŞ**

**Adı Soyadı** : İbrahim AYDIN  
**Baba Adı** : Celal  
**Anne Adı** : Emine

1980 yılında Antakya ilinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kayseri’de tamamladı. 2001 yılında Niğde Üniversitesi Fen - Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2005 yılında bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Yüksek Lisans’a başladı. Halen öğrenimini sürdürmektedir.

**Adres** : Fevzi Çakmak Mah. Bozantı Cad. İnanç Apt. No:120/20 Kocasinan / KAYSERİ

**Tel** : (0352)2150901

**E-mail:** ibrahimaydin@gmail.com