

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

**ASETON-n-HEKZAN AZEOTROPUNUN
FARKLI KURAMSAL
METOTLARLA İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan
Serdar KOLAY**

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

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Temmuz 2008
KAYSERİ**

Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU danışmanlığında **Serdar KOLAY** tarafından hazırlanan “**Aseton-n-Hekzan Azeotropunun Farklı Kuramsal Metotlarla İncelenmesi**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

04.07.2008

JÜRİ:

Başkan : Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN

Üye : Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU

Üye : Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 29/07/2008 tarih ve 2008/22-12 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

29/07/2008


Enstitü Müdürü
Prof .Dr. Nusret AYYILDIZ

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca çok ilgi ve yardımlarını gördüğüm Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU'ya sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım .

Tez çalışmalarım da bana yardımcı olan arkadaşım İbrahim AYDIN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince bilgisayar laboratuvarını benimle paylaşan Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr .Yahya GÜZEL'e çok teşekkür ederim.

Bilgisayarlarını benimle paylaşan kardeşlerime, kuzenim İrfan YAVAŞ ve ailesine , Murat ŞENKULAK ve ailesine çok teşekkür ederim.

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

ASETON-n-HEKZAN AZEOTROPUNUN FARKLI KURUMSAL METOTLARLA İNCELENMESİ

Serdar KOLAY

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2008

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU

ÖZET

Bu çalışmada Jalilian'ın deneysel olarak incelediği 2:1 mol oranındaki aseton-n-hekzan ikili azeotropu kuramsal olarak incelenmiştir. Bu kompleks yapının ve bu kompleks yapıyı oluşturan moleküllerin kuramsal olarak incelenmesinde bütün hesaplamalar Gaussian 03 program paketi kullanılarak yapılmıştır. Moleküllerin özelliklerinin kompleks yapı oluşumuna bağlı olarak nasıl değiştiğini görmek için semiempirik PM3, Hatree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyonel Teori hesaplamaları yapılmıştır. Bu metotlarla önce geometri optimizasyonu yapılmış ve bu optimize edilmiş geometri kullanılarak sistemin enerjisi, titreşim spektrumları, dipol momentleri, Mulliken yükleri hesaplanmıştır. Yukarıdaki özelliklere ilaveten NBO analizi yapılarak oluşan bağların özelliklerinin kompleks oluşumuna bağlı olarak nasıl değiştiği ve hiperkonjugatif etkileşimler incelenmiştir. Ek olarak AIM teorisi analizi yapılarak bağ kritik noktaları, elektron yoğunlukları ve Laplasyanlar hesaplanmıştır. Oluşan kompleks yapıdaki hidrojen bağ uzunlukları ve hidrojen bağ enerjileri belirlenerek söz konusu hidrojen bağının zayıf hidrojen bağı sınıfına girdiği sonucuna varılmıştır. Son olarak, hesaplanan frekans kaymaları deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler : Azeotrop, Hidrojen Bağı, Yoğunluk Fonksiyonel Teori, NBO analizi, AIM Teorisi Analizi.

ANALYSIS OF ACETONE-n-HEKZAN AZEOTROPE USING DIFFERENT THEORETICAL METHODS

Serdar KOLAY

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, July 2008

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU

ABSTRACT

In this study, acetone-n-hexane azeotrope with 2:1 molar ratio which has been studied experimentally by Jalilian has been analyzed. All the calculations to study this azeotropic system and its fragments have been carried out by Gaussian 03 program package. Semiempirical PM3, Hartree-Fock and Density Functional Theory calculations have been carried out to see the effects of complex formation on the molecular properties. Firstly, geometry optimization has been done using these methods and total energy, vibrational spectrum, dipole moment, Mulliken charges are calculated using this optimized geometry. In addition to the calculation of the properties given above, Natural Bond Orbital analysis was done to see changes of bond properties and hyperconjugative interactions upon complexation. Additionally; bond critical points, electron density and Laplacians have been calculated employing AIM theory analysis. Hydrogen bond formed in the complex has been classified as weak hydrogen bond according to length and binding energy of hydrogen bond. Finally, frequency shift values obtained theoretically were compared with experimental values.

Anahtar Kelimeler: Azeotrope , Hydrogen Bond , Density Functional Theory , NBO Analysis , AIM Theory Analysis.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY.....	i
TEŞEKKÜR	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
 1.BÖLÜM	
GİRİŞ.....	1
 2. BÖLÜM	
GENEL BİLGİLER	3
2.1. Azeotrop Yapı	3
2.2. Moleküler Arası Bağlar.....	4
2.2.1. İyonik Bağlar	5
2.2.2. Van der Waals Bağları	5
2.2.3. Hidrojen Bağı.....	5
2.3. Hidrojen Bağları İçin AIM Analizi.....	8
2.3.1. H-Bağlarının Karakterizasyonunda AIM teorisi.....	8
2.3.2. Zayıf Bağlı Kompleksler İçin Elektron Yoğunluğu Özellikleri.....	9
2.3.3. Elektron Yoğunluğunun Bütünlenmiş Özellikleri ve Popelier Ölçüsü.....	10
2.3.4. Grabowski'nin Δ_{Com} Hidrojen Bağı Ölçüsü.....	10
2.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	13
2.5. Natural Bağ Orbital Analizi.....	13
2.6. Hesaplama Metodları.....	14
2.6.1. Semiempirik Moleküler Orbital Yöntemleri.....	15
2.6.2. Ab Initio Yöntemler.....	16

2.7.	Schrödinger Eşitliği	16
2.8.	Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	16
2.9.	Hartree-Fock Yöntemi.....	17
2.10.	Yoğunluk Fonksiyonel Teori	17
2.11.	B3LYP Melez Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi.....	18
2.12.	Geometrik Optimizasyon.....	19

3.BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1. Materyal.....	20
3.2. Yöntem.....	20

4.BÖLÜM

BULGULAR ve TARTIŞMA.....	24
4.1. Geometrik Yapı.....	24
4.2. Mulliken Yükler	37
4.3. NBO Analizi.....	42
4.4. HOMO ve LUMO.....	55
4.5. Kararlılık Enerjileri.....	57
4.6. AIM Kuramı Sonuçları.....	58
4.7. Titreşim Frekanslarında Kayma.....	59

5.BÖLÜM

SONUÇ.....	66
KAYNAKLAR.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	72

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teori
B3LYP	Lee-Yang-Parr Korelasyon Fonksiyoneli ile Becke'nin 3 Parametrelili Melez Fonksiyoneli
HF	Hatree-Fock yaklaşımı
MP2	İkinci mertebeden Moller Plesset
PM3	Parametrik metot 3
E	Enerji
μ	Dipol moment
q	Yük
r	Atomlar arası uzaklık
BD	İki merkezli bağ
LP	Lone Pair (Yalnız çift)
E_{ZP}	Zero Point Energy (Sıfır nokta enerjisi)
ΔE	Kararlılık Enerjisi
$\nabla^2 \rho(r_c)$	Elektron Yoğunluğunun Laplaysanı
$\rho(r_c)$	Toplam Yoğunluk
NBO	Natürel Bağ Orbitali
BKN	Bağ Kritik Noktası
HBKN	Hidrojen Bağ Kritik Noktası
AIM	Atoms in Molecules

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1 .Jeffrey'in Hidrojen Bağı Sınıflandırması.....	6
Tablo 2.2. Çeşitli Hidrojen bağ kompleksleri için elektron yoğunluğu ($\rho(r_c)$) (MP2/aug-cc-pVDZ) ve Kararlılaşma enerjisi	12
Tablo 4.1. Semiempirik PM3 Hesaplamalarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Asetonda Bağ Uzunluğu ve Bağ Açıları Değişimi.....	27
Tablo 4.2. Semiempirik PM3 Hesaplamalarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Hekzan'da Bağ Uzunluğu ve Bağ Açıları Değişimi.....	28
Tablo 4.3. HF/6-31G (d,p) Hesaplamalarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Asetonda Bağ Uzunluğu ve Bağ Açıları Değişimi.....	29
Tablo 4.4. HF/6-31G (d,p) Hesaplamalarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Hekzan'da Bağ Uzunluğu ve Bağ Açıları Değişimi.....	30
Tablo 4.5. HF/6-31++G (d,p) Hesaplamalarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Asetonda Bağ Uzunluğu ve Bağ Açıları Değişimi.....	31
Tablo 4.6. HF/6-31++G (d,p) Hesaplamalarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak n-Hekzan'da Bağ Uzunluğu ve Bağ Açıları Değişimi.....	32
Tablo 4.7. DFT/B3LYP/6-31G (d,p) Hesaplamalarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Aseton'da Bağ Uzunluğu ve Bağ Açıları Değişimi.....	33
Tablo 4.8. DFT/B3LYP/6-31G (d,p) Hesaplamalarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak n-Hekzan'da Bağ Uzunluğu ve Bağ Açıları Değişimi.....	34
Tablo 4.9. Kompleks Sistemde Olası Hidrojen Bağ uzunlukları.....	35

Tablo 4.10. Azeotrop Sistemde Metilen Karbonları İle Elektronegatif Oksijen Atomları Arasındaki Mesafe.....	36
Tablo 4.11. Azeotrop Yapıda Metilen Grupları Arasındaki (C—H) _(A-H) ---O _(B) Bağ Uzunlukları.....	36
Tablo 4.12. Azeotrop Yapıda Hidrojen Bağ Açıları	36
Tablo 4.13. Semiempirik PM3 Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Aseton Moleküllerinde Mulliken Yük Değişimi.....	38
Tablo 4.14. Semiempirik PM3 Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak n-Hekzan Moleküllerinde Mulliken Yük Değişimi.....	38
Tablo 4.15. HF/6-31G (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Aseton Moleküllerinde Mulliken Yük Değişimi.....	39
Tablo 4.16. HF/6-31G (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak n-Hekzan Moleküllerinde Mulliken Yük Değişimi.....	39
Tablo 4.17. HF/6-31++ G (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Aseton Moleküllerinde Mulliken Yük Değişimi.....	40
Tablo 4.18. HF/6-31++ G (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak n-Hekzan Moleküllerinde Mulliken Yük Değişimi.....	40
Tablo 4.19. DFT/B3LYP/6-31G (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Aseton Moleküllerinde Mulliken Yük Değişimi.....	41

Tablo 4.20. DFT/B3LYP/6-31G (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak n-Hekzan Moleküllerinde Mulliken Yük Değişimi.....	41
Tablo 4.21. HF/6-31G (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Aseton Moleküllerinde NBO Yük Değişimi.....	43
Tablo 4.22. HF/6-31G (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak n-Hekzan Moleküllerinde NBO Yük Değişimi.....	44
Tablo 4.23. HF/6-31G++ (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Aseton Moleküllerinde NBO Yük Değişimi.....	45
Tablo 4.24. HF/6-31G++ (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak n-Hekzan Moleküllerinde NBO Yük Değişimi.....	45
Tablo 4.25. DFT/B3LYP/6-31G (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Aseton Moleküllerinde NBO Yük Değişimi.....	46
Tablo 4.26. DFT/B3LYP/ 6-31G (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak n-Hekzan Moleküllerinde NBO Yük Değişimi.....	46
Tablo 4.27. Hatree-Fock HF/6-31G (d,p) Kompleks oluşumuna bağlı olarak n-Hekzanda NBO Parametrelerin Değişimi %s (s orbitali), % p (p orbitali) , H.O (Hibrit Orbitali).....	47
Tablo 4.28. HF/6-31 G (d.p) Kompleks oluşumuna bağlı olarak Aseton NBO Parametrelerin Değişimi %s (s orbitali), % p (p orbitali), H.O (Hibrit Orbitali).....	48

Tablo 4.29. HF/6-31G Hesaplamalarında Azeotrop Yapıda NBO Verici –Alıcı Etkileşimleri (LP (1) ,LP (2) (Elektronegatif Atom Üzerindeki Yalnız Elektron Çiftleri) ,BD (2) (π -Bağındaki Elektronlar).....	49
Tablo 4.30. HF/6-31G++ (d, p) Kompleks oluşumuna bağlı olarak n-Hekzan’da NBO Parametrelerin Değişimi %s (s orbitali), % p (p orbitali), H.O (Hibrit Orbitali).....	50
Tablo 4.31. HF/6-31 G++ (d.p) Kompleks oluşumuna bağlı olarak Aseton’da NBO Parametrelerin Değişimi. %s (s orbitali), % p (p orbitali), H.O (Hibrit Orbitali).....	51
Tablo 4.32. DFT/ B3LYP /6-31G (d,p) Kompleks oluşumuna bağlı olarak n-Hekzanda NBO Parametrelerin Değişimi. %s (s orbitali), % p (p orbitali), H.O(Hibrit Orbitali).....	52
Tablo 4.33. DFT/B3LYP/6-31G (d,p) Kompleks oluşumuna bağlı olarak Asetonda NBO Parametrelerin Değişimi.%s (s orbitali), % p (p orbitali), H.O (Hibrit Orbitali).....	53
Tablo 4.34. DFT/B3LYP/6-31G Hesaplamalarında Azeotrop Yapıda NBO (Naturel Bond Orbital) Verici –Alıcı Etkileşimleri.(LP (1),LP (2) (Elektronegatif Atom Üzerindeki Yalnız Elektron Çiftleri), BD (2) (π -Bağındaki Elektronlar)).....	54
Tablo 4.35. Aseton, n-Hekzan ve Azeetroplarının Enerjileri ve H-bağı Kararlılık Enerjisi Değerleri.....	57
Tablo 4.36. Aseton, n-Hekzan ve Azeetroplarının ZPE (Sıfır Nokta Enerjisi) Düzeltilmiş Enerjileri ve H-bağı Kararlılık Enerjisi Değerleri.....	58

Tablo 4.37. Azeotrop yapıya ait DFT/B3LYP/6-31G (d,p) BKN’da	
Toplam Yoğunluk ve Laplaysanları.....	59
Tablo 4.38. Azeotrop yapıya ait HF/6-31G (d ,p) BKN’da	
Toplam Yoğunluk ve Laplaysanları.....	59
Tablo 4.39. Monomer ,Dimer ve Trimer Yapı ile Azeotrop Arasındaki Semiempirik	
PM3 Gerilme Frekans Değişimleri.(Simetrik Gerilme (s.g), (Asimetrik	
Gerilme (as.g).....	61
Tablo 4.40. Monomer ,Dimer ve Trimer Yapı ile Azeotrop Arasındaki	
HF/6-31G (d,p) Gerilme Frekans Değişimleri.(Simetrik Gerilme (s.g),	
(Asimetrik Gerilme (as.g).....	62
Tablo 4.41. Monomer ,Dimer ve Trimer Yapı ile Azeotrop Arasındaki HF/6-31G++	
(d,p) Gerilme Frekans Değişimleri.(Simetrik Gerilme (s.g), (Asimetrik	
Gerilme (as.g).....	63
Tablo 4.42. Monomer ,Dimer ve Trimer Yapı ile Azeotrop Arasındaki DFT/B3LYP	
/6- 31G(d,p) Gerilme Frekans Değişimleri. (Simetrik Gerilme (s.g),	
(Asimetrik Gerilme (as.g).....	64
Tablo 4.43. İzole Molekülden Komplekse Geçerken $\nu(\text{C-H})$ Gerilme Frekanslarında	
$\Delta\nu(\text{A-H}) / \nu(\text{A-H})$, % Değişimi.....	65

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Hidrojen Bağın Çeşitli Tiplerin Sınıflandırılması Kararlılık Enerjisi ve $\rho(r_c)$ Esas Alınır.....	12
Şekil 3.1. Gaussview 3.09’da Optimizasyon Ve Frekans Hesaplanması İçin Gerekli Seçimlerin Yapılması.....	21
Şekil 3.2. GaussView 3.09’da Optimizasyon ve Frekans Hesaplanmasında Metotların ve Temel Setlerin Seçimi.....	21
Şekil 3.3. GaussView 3.09’da NBO Hesaplaması İçin Gerekli Seçimlerin Yapılması.....	22
Şekil 4.1. Aseton Molekülüne ait Optimize Geometrik Yapı	26
Şekil 4.2. n-Hekzan Molekülüne ait Optimize Geometrik Yapı.....	26
Şekil 4.3. Azeotrop Yapıya ait Optimize Geometrik Yapı.....	27
Şekil 4.4. Hatree-Fock HF/6-31G (d,p) Aseton, n-Hekzan ve Azeotrop Yapıya ait HOMO-LUMO Enerji Değerleri.....	55
Şekil 4.5. Hatree-Fock HF/6-31G ++ (d,p) , Aseton n-Hekzan ve Azeotroplarına ait HOMO-LUMO Enerji Değerleri.....	56
Şekil 4.6. DFT/B3LYP/ 6-31G (d,p) Aseton, n-Hekzan ve Azeotrop Yapıya ait HOMO-LUMO Enerji Değerleri.....	56

1.BÖLÜM

GİRİŞ

Azeotroplar birden fazla bileşene sahip olmasına rağmen tek kaynama noktasına sahip çözeltilerdir. Bunun için bu bileşenler distilasyonla 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.

Moleküller arası etkileşimin en önemlilerinden bir de hidrojen bağıdır. DNA ve dolayısıyla genetik bilginin taşınması hidrojen bağına önemli ölçüde bağlıdır. Sıvı ve katı suyunda özelliklerinde hidrojen bağı baskın bir faktördür. Hidrojen bağı sistemlerde genel olarak $A-H\cdots B$ şeklinde bir yapı söz konusudur. Burada H atomunun kovalent olarak bağlandığı A atomu ve nispeten uzaktan etkileştiği B atomu yüksek elektronegativiteye sahip atomlardır. Hidrojen bağı etkileşimi bazı durumlarda o kadar güçlü olur ki böyle durumlarda H atomu A ve B atomlarının tam ortasında yer alır ve simetrik olarak adlandırılır. Diğer durumlarda da asimetrik olarak adlandırılır[1]. Hidrojen bağı değişik kompleks sistemler uzun zamandır geniş bir incelemeye konu olmuştur[7-23]. Yakın zamanda yayınlanan bir çalışmada Jalilian aseton-n-hekzan ikili azeotropunu deneysel olarak incelemiştir ve düşük kaynama noktalı azeotrop olduğunu bulmuştur. Aynı çalışmada kompleks oluşumuna bağlı olarak gerçekleşen farklılaşmalar olarak bileşenlerin saf hallerinin ve kompleksin titreşim spektrumunda ve NMR spektrumundaki kaymaları belirlenmiştir[2-3] .

Elde edilen deneysel verilerden yola çıkarak da kompleks yapısına ilişkin bir tahminde bulunulmuştur.

Bu tez çalışmasında bu ikili azeotropun birim yapısı ve bu kompleks yapıyı oluşturan moleküller kuramsal olarak incelenmiştir. Jalilian tarafından tahmin edilen yapıdan yola çıkarak oluşturulan başlangıç yapısı Semiempirik PM3, Hatree-Fock, ve Yoğunluk Fonksiyonel Teori hesaplamalarıyla optimize edilmiş daha sonra da bu optimize yapılar kullanılarak titreşim spektrumu, Mulliken yük, NBO analizi hesaplamaları yapılmıştır. Buna bağlı olarak aseton ve n-hekzan moleküllerinin bazı özelliklerinin kompleks oluşumuna bağlı olarak nasıl değiştiği incelenmiştir. Hidrojen bağ enerjisi ve bağ uzunluklarına bakılarak hangi sınıfa girdiği tahmin edilmiştir.

2.BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1. Azeotrop Yapı

Azeotrop yapılar sabit bir kaynama noktasına sahip farklı ikili yada üçlü saf sıvıların karışımı sonucu oluşmuş yeni çözeltiye verilen isimdir. Azeotroplar genelde ikili yada üçlü karışımlar halinde bulunurlar .İkili karışımlara örnek olarak aseton (K.N 51.5 °C) ve n-hekzan (K.N. 64 °C) saf sıvılarının karışımıyla 1:2 mol oranında oluşan aseton–n-hekzan azeotropudur (K.N. 45 °C).

Azeotroplar kaynama noktalarına göre literatürde iki ayrı şekilde sınıflandırılır. Azeotrop oluşturan sıvıların saf haldeki kaynama noktalarından daha yüksek kaynama noktasına sahip karışımlara maksimum kaynayan azeotrop denir. Azeotropu oluşturan sıvıların saf haldeki kaynama noktalarından daha düşük sıcaklıkta kaynayan karışımlara ise minimum kaynayan azeotroplar denir. Azeotop karışımların % 90ı minimum kaynama noktasına sahip karışımlardır.

Kaynama noktaları birbirine yakın olan sıvılar, kaynama noktaları birbirlerinden çok farklı olan sıvılardan daha fazla azeotropizm gösterir . Azeotrop karışımları için ideal diyemeyiz. Bunun için Raoult yasasından sapmalar söz konusudur. Saf asetonun kaynama noktası 51,5 °C ve n-hekzanın kaynama noktası 64 °C dir. Azeotropun minimum kaynama noktasının (733 mmHg) 45 °Cdir. Azeotropun kaynama noktası n-hekzanınkinden 19°C daha düşük ve asetonun kaynama noktasından ise 6.5 °C daha düşüktür. Kaynama noktasındaki düşüş n-hekzan için asetonunkinden 3 kat daha fazladır. Buna göre azeotrop molekülleri arasında etkileşimin bileşenlerin saf hallerindeki etkileşimlerden daha az olduğu söylenebilir. Yüksek dipol momentli

asetonun ($9.3 \times 10^{-30} \text{ cm}$) komşu moleküller ile etkileşimlerinin çok güçlü olduğu söylenebilir[2-3].

2.2. Moleküler Arası Bağlar

Moleküller arası bağların doğası üzerine yapılan teorik çalışmalar enerjetik olarak bir doğrultuda kararlı hale geldiklerini ve kimyasal bağlara benzer şekilde, minimumun daha uzak noktalarda oluşmasına ve daha az enerjetik olmasına rağmen, Morse eğrisine benzer bir eğri oluşturdıklarını göstermiştir.

Bu moleküller arası bağların doğasını anlamak için etkileşim enerjisinin baskın bileşenini analiz etmek faydalı olacaktır. Klasik mekaniği kullanarak, uzayın belli noktalarında sabitlenmiş olan A ve B moleküllerin birbirinden yeterince uzak olması durumunda aralarındaki etkileşim iki multipol seti arasında elektrostatik enerji olarak yaklaşık bir şekilde ifade edilebilir. Bozulmamış A ve B molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşim enerjileri için terimler güç serisi şeklinde yazılabilir:

$$E_{el} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} - \frac{q_A q_B}{r} - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)} \frac{q_A \mu_B}{r^2} \cos \theta - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)} \frac{\mu_A \mu_B}{r^4} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi) - \dots \quad (2.1)$$

Yük kuvadrupol terimi gibi diğer terimlerin de bazı komplekslerde önemli olabileceğine dikkat ediniz. Bu ifadede r kütle merkezleri arasındaki uzaklık, θ_1 ve θ_2 her bir molekülün dipolü (kütle merkezlerine konulmuş) ve kütle merkezlerini birleştiren eksen arasındaki açı, ve ϕ eksen etrafındaki dihedral açıdır. Bu ifadede ilk terim yük-yük terimi olarak adlandırılır ve sadece net yüklerin sıfırdan farklı olması durumunda vardır. İkinci terim yük-dipol terimi olarak adlandırılır ve sadece fragmanlardan biri sıfırdan farklı yüke ve diğeri kalıcı sıfırdan farklı dipol momente sahipse söz konusudur. Son olarak da dipol-dipol terimi olarak adlandırdığımız terim vardır ve iki molekül kalıcı dipol momente sahipse vardır.

Bilinen bütün moleküler arası bağlar etkileşimin karakterine bağlı olarak aşağıdaki üç ana sınıftan birine girer: iyonik bağlar , van der Waals bağları ve Hidrojen bağlarıdır[4].

2.2.1. İyonik Bağlar

İyonik bağlar fragmentlerden birinin net yüke sahip olması (tanım olarak iyon halinde olması) durumundaki moleküller arası bağlardır. Tipik örnek $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ etkileşimidir fakat iyon-çözücü etkileşimi de bu sınıfa girer. Bu etkileşimlerin enerjisinde elektrostatik terim baskındır (bilhassa yük-yük veya yük-dipol terimi). Bu bağlarda iki iyonun zıt yüke sahip olması gerekir. Aksi halde birbirlerini iterler. Böylece bağ olmak için gerekli enerji ile ilgili ölçüt sağlanmamış olur[5].

2.2.2. Van der Waals Bağları

Van der Waals bağları güçlü bir yerleşik elektronların (yalnız çiftler, pi-orbitalleri) bulunduğu A ve B atomlarının A...B bağı kritik noktasıyla bağlanması durumundaki moleküller arası bağlardır. Bu bağlar dispersiyon terimlerinden kaynaklanır ve bütün bağların en zayıfıdır. Prototip sayılabilecek örnek Ar_2 dimeridir, veya pi-yığınları arasına toplanmış aromatik moleküller arasındaki bağıdır. Kompleks moleküler yapılarda, AIM analizi ile hesaplanan bağ kritik noktalarının topolojisine bakarak hidrojen bağı veya van der Waals bağı olduğuna karar verebilir[5].

2.2.3. Hidrojen Bağı

Hidrojen bağları $\text{A-H}\cdots\text{X}$ topolojisi gösteren moleküler arası bağlardır. Burada A ve X elektronegatif atomlardır. Klasik hidrojen bağı tanımına göre bu elektronegatif atomlar N, O ve F olabilir. Çoğu durumda proton vericisi olarak adlandırılan proton alıcı grup (X) üzerinde elektron toplanan bölgeye (yalnız elektron çifti veya pi-bağı elektronları gibi) doğru yönelen (A-H) grubu bulunur. H ve X atomları arasında $\text{H}\cdots\text{X}$ bağ kritik noktası olmasını gerektirir. Prototip örnek olarak su dimerlerinde $\text{O-H}\cdots\text{O}$ bağı verilebilir. Bununla beraber, net yükün olduğu etkileşimlerle bir veya daha fazla molekülün ortak olduğu yığınlar da bu topoloji ve bağ özellikleri bulunabilir (bunun için $\text{A-H}\cdots\text{X}$ topolojisi veren kararlı iyon-çözücü etkileşimleri de buraya dahil edilmelidir). Eğer bağ nötr dimerler içerirse etkileşim enerjisinde baskın terim dipol-dipol terimidir, fakat fragmentlerin yüklü olması durumunda bu daima söz konusu değildir[5].

Jeffrey H-bağlarını belli ölçütlere göre güçlü, orta ve zayıf olarak sınıflandırmıştır. Tablo 2.1.'de Jeffrey'in sınıflandırılması verilmiştir[6].

Tablo 2.1. Jeffrey'in Hidrojen Bağı Sınıflandırması[6]

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>
$r(H\cdots B)$, Å	1.2–1.5	1.5–2.2	≥ 2.2
$\Delta R(A-H)$, Å	0.08–0.25	0.02–0.08	≥ 0.02
$\Delta R(A-H)/r(H\cdots B)$	≈ 1	< 1	$\ll 1$
$r(A\cdots B)$, Å	2.2–2.5 (2.6)	2.5 (2.6)–3.2	≥ 3.2
ϕH	170–180°	130–170°	90–130°
$ E_{HB} $, kcal.mol ⁻¹	15–40	4–15	≤ 4
$\Delta \nu(A-H)/\nu(A-H)$, %	25	10–25	≤ 10

Hidrojen bağı ile oluşmuş değişik kompleksler için literatürde değişik çalışmalar vardır[7-22]. Böyle bir çalışma 2004 yılında R. Parthasarathi ve arkadaşları fenol-su komplekslerinde hidrojen bağı karakteri konusunda çalışma yapmışlardır. Yapı, kararlılık ve hidrojen bağı etkileşimini için ab initio kuantum hesaplamalar gerçekleştirmişler ve yoğunluk fonksiyonel teorik metotlar ile topolojik özelliklerine bakmışlardır. AIM (Atomic in Molecules) analizi yaparak fenol-su kompleksleri üzerinde hidrojen bağı kritik noktaların da elektron yoğunluğu ve Laplasyan yoğunluğunu hesaplamışlardır[7]. Vasiliy S. ve arkadaşları ise asetik asit-su kompleksinde AIM ve NBO Analizi yapmışlardır[8]. Elsa Sánchez-García ve arkadaşları da formik asit-asetilen kompleksini DFT ve ab initio metotlarıyla çalışmışlardır. Bağlanma enerjisini -3.93 kcal/mol ve 7.98 kcal/mol arasında olan altı kompleksten bahsetmişler. Bu komplekslerdeki $OH\cdots\pi$, $CH\cdots\pi$ ve $CH\cdots O$ etkileşimlerini zayıf hidrojen bağı sınıfına girdiği sonucuna varmışlardır [9]. Aseton-su arasındaki hidrojen bağı teorik analizi ile ilgili bir çalışma Kaline Coutinho tarafından ab initio hesaplamalarla gerçekleştirilmiştir. Bağlanma enerjisini de 5.6 kcal mol⁻¹ olarak bulmuştur[10].

Sławomir J. Grabowski ve arkadaşları tarafından $HCCH\cdots H_2$, $FCCH\cdots H_2$, $HCCH\cdots HLi$, $FCCH\cdots HLi$, $HCCH\cdots HBeH$, $FCCH\cdots HBeH$, $HCCH\cdots HBeF$ ve

FCCH...HBeF komplekslerinde moleküller arası etkileşimleri ab initio hesaplamalar ve AIM analizi ile çalışmışlardır. Değişik parametrelerin analizinden yola çıkarak güçlü etkileşmenin olduğu sistemleri H-bağlı zayıf etkileşimlileri ise van der Waals kompleksi olarak sınıflandırmışlardır. Ancak bu iki etkileşim arasındaki sınırların yeterince belirgin olmadığını da ifade etmişlerdir[11].

Shchavlev ve arkadaşları tarafından 2005 yılında 2-prilidon'un monomer ve dimerleri DFT ile[12], Pan ve arkadaşları düşük-bariyerli hidrojen bağların karakterizasyonu ab initio ve DFT ile[13], Cao ve arkadaşları metanollü 2,4-dinitroimidazol kompleksini MP2 ve DFT ile[14], Kyrychenko ve arkadaşları bifonksiyonel heteroazaoramotik moleküller ve hidroksilik solventler arasındaki moleküler arası hidrojen bağlarını moleküler dinamik ve DFT ile [15], Munshi yük yoğunluk analizinden substitute kumarinlerde zayıf C-H...O ve C-H...N etkileşimlerini DFT ile[16], Bovenkamp ve arkadaşları C-H...O tipi bir hidrojen bağını ab initio [17] ile çalışmışlardır. Daha bir çok benzeri çalışma örnek olarak verilebilir[18-22].

Hidrojen Bağının Varlığı için kriterler

- 1.) Doğru topolojik model (Bağ kritik noktasının ve bağ yolunun varlığı).
- 2.) Bağ kritik noktasında elektron yoğunluğunun ve bağ kritik noktasında elektron yoğunluğunun Laplasyanının uygun değerde olması.
- 3.) H ve Y atomlarının birbirlerine nüfuz etmesi.
- 4.) Hidrojenin net yükünde artma .
- 5.) Hidrojenin enerjetik olarak kararsızlaşması
- 6.) Dipolar polarizasyonun azalması
- 7.) Hidrojen atom hacminin azalması[23].

Ancak iki özellik bütün H-bağı çeşitlerinde görülür. Birincisi proton alıcısından proton vericisine önemli miktarda yük transferi. İkincisi ise A-H...B bağı oluşumu ve bunun sonucunda A-H bağının zayıflamasıdır. Bu zayıflamaya bağ uzaması ve A-H gerilme frekansının azalması eşlik eder. Kompleks oluşumuna bağlı olarak gerçekleşen moleküler özelliklerde gerçekleşen önemli değişimlerin son derece küçük olduğuna dikkat etmek gerekir. Bunlar enerjilerde, bağ uzunluklarda ve elektron

yoğunluklarındaki değişimlerdir ve tipik kimyasal değişimlere göre iki veya daha fazla derecede daha azdır [23].

2.3. Hidrojen Bağları İçin AIM Analizi

Bader'in AIM teorisi çeşitli moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağı etkileşimine uygun bir bakış aracı sağlamaktadır. AIM teorisinin avantajlarından bir tanesi bağ oluşumu veya kompleks oluşumu sonucunda elektron dağılımındaki değişimler hakkında bilgi elde etmeyi sağlamaktadır. Aşağıdaki kısımda, AIM teorisinin önemli yönleri H-bağı etkileşimlerinin karakterizasyonu çerçevesinde anlatılıp tartışılmıştır[24].

2.3.1. H-Bağlarının Karakterizasyonunda AIM Teorisi

AIM teorisi bir kişiye kimyasal bağ ve bağ gücünü elektron dağılımı cinsinden çalışma imkanı sağlar. Elektron yoğunluğunun topolojik yönlerini ve bu suretle bağ yolu ve bağ kritik noktası (BCP) üzerinden kimyasal bağ tanımını kullanmaktadır. BCP (gradyant vektörünün yok olduğu (sıfırlandığı), $\nabla\rho(r) = 0$, noktadır) kimyasal bağla bağlandığı kabul edilen denge geometrisine sahip molekülün iki çekirdeğinin arasındadır. Brader'in grubu AIM teorisinin geliştirilmesinde ve moleküller arası etkileşimler için kullanılmasında çok yüksek katkı sağlamıştır. Popelier ve arkadaşları AIM teorisini çeşitli kimyasal problemleri ifade etmek için kullanılmıştır [Çeşitli sistemlerde van der Waals ve H-bağı etkileşimlerinin karakterize edilmesi AIM teorisi ile gerçekleşmiştir. AIM kuramı üzerine kurulu çeşitli ölçüler geleneksel ve geleneksel olmayan H-bağlarını araştırmak için ortaya atılmıştır. Grabowski ve arkadaşları değişik sistemlerde H-bağını çalışmak için kullanmıştır. Molekül içi rezonans destekli H-bağları ve pi-elektron delokalizasyonu ve He, Ne, ve Ar'un hidrojen florür ve hidrojen klorür ile etkileşimini anlamak için de kullanılmıştır. İki-hidrojen bağlı kompleksler yüksek düzeyli post-HF kuramı ile AIM kuramı kullanılarak çalışılmıştır.

Moleküler elektron yoğunluğu dağılımı ilgili çok parçacık dalga fonksiyonu

$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ ' den aşağıdaki şekilde çıkarılabilir:

$$\rho(r) = N \sum_{\sigma} \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (2.1)$$

Burada, toplama işlemi bütün spin koordinatları için yapılır, integral tümü üzerinden fakat bir uzaysal koordinat için (x konum ve spini gösterir) ve N ise toplam elektron sayısıdır. Dalga fonksiyonu ψ in taban fonksiyonlarının $\{\phi_i\}$ doğrusal kombinasyonu şeklinde ifade edilen moleküler orbitallerden kurulması durumunda, en basit HF yaklaşımıyla $\rho(\mathbf{r})$ aşağıdaki şekle sahip olur

$$\rho(r) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(r) \phi_{\nu}^*(r) \quad (2.2)$$

Burada P elektron yoğunluğu-bağ derecesi matrisini ifade etmektedir. $\frac{1}{2}P$ nin de ortonormal tabanda aynı potansiyele (idempotent) sahip olduğu görülür. BCP'de elektron yoğunluğu ve elektron yoğunluğunun Laplasyan'ı sırasıyla $\rho(r_c)$ ve $\nabla^2 \rho(r_c)$ şeklinde gösterilir. Bağ yolu ve BCP'deki $\rho(r_c)$ ile ilgili özellikler kovalent, iyonik bağ, H-bağı, ve van der Waals etkileşimlerini karakterize etmek için kullanılır[24 içinde ref].

2.3.2. Zayıf Bağlı Kompleksler İçin Elektron Yoğunluğu Özellikleri

Bader ve Essen CP'nin değişik sınıflarını gözlemlemişlerdir[225]. Paylaşımlı (yani kovalent) etkileşimin ayırıcı özelliğinin BCP'deki elektron yoğunluğunun yüksek oluşu ($>10^{-1}$ a.u.) olduğu sonucuna varmışlardır. $\rho(r_c)$ in eğriliği genel olarak yüksektir. Elektron yoğunluğunun Laplasyanı ($\nabla^2 \rho(r_c)$) elektron yoğunluğunun lokal konsantrasyonunun ölçüsüdür ve $\rho(r_c)$ mertebesinde eksi veya pozitif değer alabilir. Eksi $\nabla^2 \rho(r_c)$ değeri belli bir noktada elektron konsantrasyonunu verirken artı $\nabla^2 \rho(r_c)$ değeri aynı şeyin azalmasını ifade eder. Daha önceki AIM analizlerinden açık bir şekilde yapılan çıkarım H-bağlı sistemlerde, soy-gaz dimerlerinde ve iyonik sistemlerde $\rho(r_c)$ son derece küçüktür ($\sim 10^{-2}$ a.u. veya H-bağ kompleksleri için daha

düşük ve van der Waals kompleksleri için 10^{-3} a.u.) ve Laplasyan pozitifdir[24 içinde ref].

2.3.3 Elektron Yoğunluğunun Bütünlenmiş Özellikleri ve Popelier Ölçüsü

AIM kuramına göre topolojik atomlar çekirdeğe doğru çekilmiş elektron yoğunluğu gradient yolu demeti ihtiva eden uzaydaki bölgeler olarak tanımlanır. Kuantum mekaniğine sıkı bir şekilde teorik tutunmasından dolayı, AIM moleküllerdeki ve moleküller arası kompleksleşmelerdeki atomların özelliklerini anlamak amacıyla paylaşırma düzeni olarak düşünülebilir. Elektron yoğunluğunun topografik yönlerine ilaveten, Popelier H-bağı etkileşimlerini anlamak için bazı ölçüler ortaya attı. Bunlar: (1) Doğru topolojik model (BCP ve gradient yolu) (2) BCP’de uygun elektron yoğunluğu (3) BCP’de elektron yoğunluğunun Laplasyanının uygun değerde olması (4) hidrojen ve alıcı atomlarının karşılıklı birbirine girmesi. H-bağındaki hidrojen atomunun toplu özelliklerine ait olan ölçüler: (5) net yükün artması, (6) enerjetik olarak kararsızlaşma (7) dipolar polarizasyonda azalma ve son olarak (8) atomik hacimdeki azalma.[24 içinde ref]

2.3.3. Grabowski’nin Δ_{Com} Hidrojen Bağı Ölçüsü

Grabowski ve arkadaşları H-bağılı moleküler sistemlerde detaylı AIM analizi yapmıştır. Bu çalışmalarda, geleneksel olan ve geleneksel olmayan H-bağları, dihidrojen, ve kısmi H-bağları incelenmiştir. H-bağılı olarak sınıflandırılan sistemlerin çok değişik olabilmelerine karşın, AIM kuramını kullanarak H-bağı etkileşimleri için ölçü ortaya atmak mümkündür. Bazı dimerler üzerine yapılan sistematik analiz sonucunda, H-bağı için proton verici bağın özellikleri kullanılarak yeni bir ölçü ortaya konulmuştur. Bu X-H bağının geometrik ve topolojik özellikleri üzerine kuruludur:

$$\Delta_{com} = \left\{ \left[r_{X-H} - r_{X-H}^0 / r_{X-H}^0 \right]^2 + \left[\left(r_{X-H}^0 - r_{X-H} \right) / r_{X-H}^0 \right]^2 \right\} + \left[\left(\nabla^2 \rho_{X-H} - \nabla^2 \rho_{X-H}^0 \right) / \nabla^2 \rho_{X-H}^0 \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (2.3)$$

burada r_{X-H} , ρ_{X-H} , ve $\nabla^2_{\rho_{X-H}}$ H-bağında yer alan proton verici parametrelerine karşılık gelmektedir, yani sırasıyla bağ uzunluğu, BCP'de elektron yoğunluğu ve yoğunluğun Laplasyanıdır. Üst simge olarak 0 da H-bağı oluşumu içerisinde olmayan X-H bağı için aynı parametrelere karşılık gelmektedir. H-bağı gücünü ifade eden parametre geometrik veri üzerine kurulabilir:

$$\Delta_{geo} = (r_{X-H} - r_{X-H}^0) / r_{X-H}^0 \quad (2.4)$$

Sadece topolojik parametre üzerine olursa

$$\Delta_{el} = (\rho_{X-H}^0 - \rho_{X-H}) / \rho_{X-H}^0 \quad (2.5)$$

Sadece Laplasyan üzerine olursa

$$\Delta_{lap} = \left| (\nabla^2 \rho_{X-H} - \nabla^2 \rho_{X-H}^0) / \rho_{X-H}^0 \right| \quad (2.6)$$

Değişik dimerlerin Δ_{com} değerleri ve H-bağı gücü arasındaki iyi ilişki güvenilir bir ölçü olarak kullanılabileceğini ortaya koymaktadır[25 içinde ref:].

Komplekslerin kararlılık enerjileri aşağıdaki formülle hesaplanır;

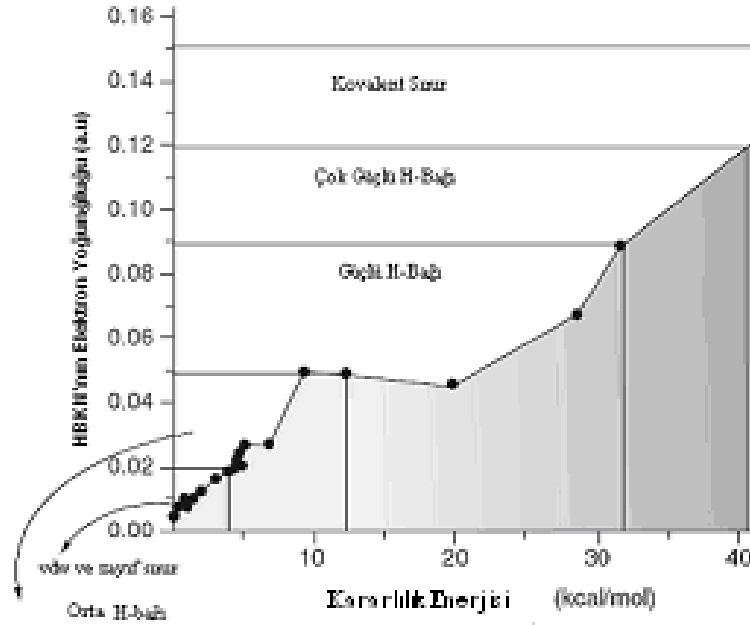
$$E_{Kararlılık} = E_{kompleks} - \sum_{i=1}^n E_i \quad (2.7)$$

Burada $E_{kompleks}$ kompleksin toplam enerjisi, E_i inci monomerin toplam enerjisi, n ise kompleksdeki toplam monomer sayısını ifade eder.

Tablo 2.2'de bazı Hidrojen bağı kompleksleri için kararlılık enerjisiyle birlikte bağ kritik noktasında elektron yoğunluğu değerleri verilmiştir. Söz konusu verilerden çizilmiş grafik de Şekil 2.2'de görülmektedir. Bazı yerlerdeki sapmalar hariç elektron yoğunluğu ile kararlılık enerjisi arasında doğrusal korelasyon olduğu söylenebilir[27].

Tablo 2.2. Çeşitli Hidrojen bağ kompleksleri için elektron yoğunluğu ($\rho(r_c)$) (MP2/aug-cc-pVDZ) ve Kararlılık enerjisi[26-27].

Hidrojen Bağ Kompleksi	Kararlılık enerjisi (kcal/mol)	$\rho(r_c)(e/a^3)$
NH ₃ —HF	12.4	0.0482
NH ₃ -HCl	9.33	0.0497
C ₆ H ₅ OH ---H ₂ O	6.28	0.0262
CH ₃ OH----CH ₃ OH	5.22	0.0264
CH ₃ OH---H ₂ O	5.16	0.0198
C ₂ H ₄ ----HF	4.16	0.0183
CH ₄ ---Ar	0.11	0.0038



Şekil 2.1. Hidrojen Bağı Çeşitli Tiplerin Sınıflandırılması
Kararlılık Enerjisi ve $\rho(r_c)$ Esas Alınır[27].

2.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Molekül titreşimleri; bağ gerilmesi, açısal bükülme, burulma ve düzlem dışı bükülme olmak üzere dört grupta sınıflandırılmaktadır. N atomlu bir molekülde her atomun konumu x , y , z koordinatları ile verilir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi oldukça karışıktır. Bir molekülün temel titreşim modları bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketidir. N atomlu bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Doğrusal olmayan bir molekülde 3 eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında da dönme hareketleri olduğu için, serbestlik derecesinden çıkarılırsa, $3N-6$ tane temel titreşim elde edilir. Bu doğrusal moleküller için $3N-5$ dir[28].

Hidrojen bağı oluşumuna bağlı olarak titreşim spektrumunda aşağıdaki değişimler gözlenir.

a) A-H Gerilme Frekansı

A-H gerilme titreşiminin düşük frekanslara kayması hidrojen bağı kompleksler için sık rastlanır bir durumdur.

b) A-H Gerilme Şiddeti

A-H gerilme bant şiddetinde göreceli bir artış gerçekleşir. Zayıf hidrojen bağı bazı örneklerinde şiddetteki artış frekans değişimlerine nazaran daha duyarlı bir şekilde gerçekleşebilir.

c) A-H Gerilme Bant Genişliği

A-H gerilme frekansının bant genişlemesi hidrojen bağının en çok göze çarpan üçüncü belirtisidir. Bant genişliği genellikle bant yüksekliğinin yarısında ölçülür ve bir tek bant görülen sistemde 1000 cm^{-1} veya daha üzeri olabilir[29].

2.5. Natural Bağ Orbital Analizi

NBO metodu en uygun yoğunluk matris sırasını dönüştürmede kullanılan geleneksel lewis yapısının bir veya iki merkezli elementlere ilişkin lokalize bir dalga

fonksiyonunu verir. Her ne kadar diğer teorik araçlara da uygulansa da 1997’de Weinhold tarafından hidrojen bağı aydınlatılmasında kullanıldı. Daha çok son yıllarda güçlü hidrojen bağı kompleksleri ile proton transfer ilişkilerinde kovalent –hidrojen bağı geçişlerinin önemli olduğu aydınlatılmıştır. NBO, elektronların orbitaldeki yerleşimi, enerjileri ve ara delokalizasyon etkileşimleri moleküler birimler yoluyla gruplaşır. Tabloya aynı zaman da net yükler ve valens / Rydberg elektronların orbitallerde işgali ettikleri istatistikler her biri için dahil edilir. Bileşiği meydana getiren hibritlerin terimlerinde NBO’ların polarizasyonu, katsayısı, işgali ve NAO (Naturel Atomik Orbital) kompozisyonu görülür. Her bir NBO ; çekirdeğin varlığı (CR) ,iki merkez arasındaki bağı (BD), valens serbest elektron çifti (LP) veya ekstra-valens Rydberg (RY) tipi, Lewis olmayan orbitalleri için asteriks eklenmesiyle sınıflandırılmıştır. Böylece sınıf LP1 N2 nitrojen 2 (N2) bir serbest elektron çiftini tanımlar ve BD* (1) C₁-H₄ ,C₁-H₄ antibağı ($\sigma^* \text{ C1—H4}$) bir valens elektron çiftini tanımlar .BD (1) , BD (2) ,BD (3) gibi sınıf numaraları parantezde aynı atomlar arasındaki çoklu bağlar ayırt edilir ve benzer şekilde LP veya RY sınıfları çoklu elektron çiftleri veya Rydberg orbitallerin her biri ayırt edilir. NHO (Naturel hibrit orbitaller) bağı hibritleri arasındaki açısalları ve çekirdekler arası çizginin direkt olarak görülmesinde önemli bağı eğimlerin durumuna bakılır. Tüm mümkün alıcı çiftler için ,verici-alıcı kararlılık enerjisi değerleri, bu eşitlik numartör ve deraminatör de focck matrix elemanları dahil olur. Uygun etkileşimlerin molekül içi ve moleküler arası tipler için bitişik bağı atomik orbitaller ve delokalizasyon etkileri için araştırmalar da NBO kullanılarak yapılır[30].

2.6. Hesaplama Metotları

Kimya hesaplamalarında moleküllerin yapısı, titreşim spektrumu, yükleri gibi bazı özellikleri incelerken kullanılan metotlar ikiye ayrılır. Bunlardan birincisi klasik fizik yasalarının kullanan moleküler mekanik diğeri ise elektronik yapı teorisidir. Moleküler mekanik daha ziyade biyolojik moleküller gibi çok büyük moleküler sistemler için kullanılır. Elektronik yapı metotları ise kuantum mekaniksel yasaları kullanır. Kuantum mekaniği bir molekülün enerjisini ve diğer özelliklerini aşağıdaki Schrödinger denklemini o moleküler sistem için çözerek bulur:

$$\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi$$

$$(2.8)$$

Çok küçük sistemler hariç Schrödinger denkleminin mutlak çözümü mümkün değildir. Bundan dolayı yaklaşık çözümler yapılır ve semiempirik ve ab initio olmak üzere ikiye ayrılır. Semiempirik metotlarda deneysel verilere fit edilen parametreler kullanılır ve bundan dolayı oldukça hızlıdır. MINDO, AM1, PM3, PM5, ve PM6 semiempirik metotlardır. Ab initio metotlar ise moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların tersine, ilgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler hariç deneysel parametreler kullanmaz[31-32]

Bu hesaplamalarda moleküler bir yapının belli geometrik parametreleri için enerji hesaplaması yapılabilir. Geometri optimizasyonu yapılarak molekülün minimum enerjideki yapısı hesaplanabilir. Kimyasal tepkimeler için geçiş halleri hesaplanabilir. Bunun yanında titreşim frekansları, yükleri vb birçok özellikleri hesaplanabilir.

2.6.1. Semiempirik Moleküler Orbital Yöntemleri

Semiempirik hesaplamalarda da HF hesaplamalarına benzer yapıda Hamiltonien vardır ve dalga fonksiyonu hesaplanır. Genellikle iç elektronlar hesaba katılmaz ve minimal taban seti kullanılır. Bazı iki-elektron integralleri de atılır. Hesaplama sırasında yapılan bazı yaklaşımlar ve ihmaller sebebiyle oluşan hataları düzeltmek için metot deneysel veriler kullanılarak parametrize edilir. Bu parametreler atılan integrallerin yerini alır. Semiempirik metotların en büyük avantajı ab initio metotlara nazaran çok hızlı olmasıdır. Dezavantajı ise sadece birkaç özelliğin güvenilir bir şekilde hesaplanabilmesidir. Eğer hesaplama yapılan molekül parametrize etmek için kullanılan veritabanında bulunan moleküllere benziyorsa sonuçlar çok iyi olabilir.

Semiempirik metotlar değişik deneysel sonuçları olabildiğince doğru hesaplayabilecek şekilde parametrize edilir. Genellikle bunlar geometri ve çoğunlukla oluşum ısısı olmak üzere enerjidir. Bazı araştırmacılar bunu dipol momentler, tepkime entalpi değişimleri, iyonlaşma potansiyellerini kapsayacak şekilde genişletmişlerdir. Birkaç metot da elektronik spektrum ve NMR kimyasal kaymalarını verecek şekilde parametrize edilmiştir. Tabii parametrizasyon setinde bulunan özellikler dışındaki özellikler de hesaplanabilir ancak her zaman iyi sonuç vermez. Birçok semiempirik metot enerjileri oluşum entalpisi olarak hesaplar. Araştırmacılar bu değerleri sıfır-

noktası enerjilerini eklemek zorunda değildir çünkü parametrizasyon sırasında dahil edilmiştir[33].

Semiempirik metotlara örnek olarak CNDO, MINDO/3, MNDO, NDDO, AM1, PM3, PM5 ve PM6 verilebilir[34-35-36].

2.6.2. Ab Initio Yöntemler

Ab initio ilk baştan anlamına gelir. Bu metotta hesaplamalar kuantum mekaniğine dayanır ve Planck sabiti, elektronların ve çekirdeklerin kütleleri gibi değerler dışında hiçbir deneysel veri kullanmaz. Bu yöntemler ile molekülün optimize geometrisi ve buna bağlı olarak çeşitli özellikler hesaplanabilir. Moleküllerin minimum enerjili yapıları yanında geçiş halleri de hesaplanabilir.

2.7. Schrödinger Eşitliği

Kuantum mekaniği ile bir molekülün enerjisini ve buna bağlı diğer fiziksel özelliklerini tayin etmek için aşağıdaki Schrödinger eşitliğini çözmek gerekir.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.9)$$

Burada, Ψ dalga fonksiyonu, H hamiltoniyen işlemcisi, E hamiltoniyen işlemcisinin özdeğeridir[34].

2.8. 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[34].

2.9. Hartree-Fock Yöntemi

En çok yaygınlığa sahip ab initio hesaplama şekli birinci derecede yaklaşımı merkezi alan yaklaşımı olan Hartree-Fock (HF) hesaplamasıdır. Bu Coulombic elektron-elektron itmesinin itme teriminin integralinin alınmasıyla hesaba katıldığı anlamına gelir. Bu itmenin etkisini ortalama olarak ele alır, net bir şekilde ele almaz. Bu yaklaşık 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 de çok-elektronlu Schrödinger denklemini birçok basit tek elektron denklemine bölmesidir. Her bir tek elektron denklemi tek-elektronlu dalga fonksiyonunu elde etmek üzere çözülür. Buradan diğer elektronların oluşturduğu net alanda hareket eden elektronun tavrını anlatan orbitaller elde edilir.

HF hesaplamalarında ikinci yaklaşım ise dalga fonksiyonunun bazı matematiksel fonksiyonlarla ifade edilmesi gereğinden gelir. Bu fonksiyonlar ise tam olarak sadece birkaç elektronlu sistemler için bilinir. Bu amaçla kullanılan fonksiyonlar GTO şeklinde kısaltılan Gaussian tipi orbitallerin $\exp(-ar^2)$ doğrusal kombinasyonundan oluşur. Dalga fonksiyonu atomik orbitallerin daha doğru bir şekilde taban fonksiyonlarının doğrusal kombinasyonundan oluşur. Bu yaklaşım dolayısıyla birçok HF hesaplaması Hartree-Fock limitinin üstünde enerji değeri verir[37].

2.10. Yoğunluk Fonksiyonel Teori

DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teori) geçen yıllarda oldukça popüler oldu. Benzer düzeyde doğruluğa sahip diğer metotlardan daha kısa zamanda hesaplama yapılabilir olması bunda etkin oldu. Bu teori diğer ab initio metotlara nazaran çok daha yakın zamanda geliştirildi. Bundan dolayı henüz bu teori ile incelenmeyen bir çok problem bulunmaktadır.

DFT'nin arkasındaki fikir molekülün enerjisinin dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğundan belirlenebileceğidir. Hoenburg ve Kohn'un bunun mümkün olduğunu ortaya atmasından yola çıkarak teori geliştirilmiştir. Orijinal teorem molekülün temel hal enerjisini bulmaya yönelikti. Bu teorinin 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 elde edilen elektron yoğunluğu enerjisi hesaplamak üzere kullanılır. Fermiyon sistemlerinin antisimetrik dalga fonksiyonlarından kaynaklanan elektron yoğunluklarına sahip olmasından dolayı bu işlem gereklidir. Kohn-Sham orbitallerinin 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.

Fonksiyonel fonksiyonun (elektron yoğunluğu fonksiyonunun) fonksiyonu demektir. Mutlak fonksiyonel bilinmemektedir. Bunun için, avantaj ve dezavantajlara sahip olan bir çok fonksiyonel söz konusudur. Bu fonksiyonellerin 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 semiempirical versiyonları mevcuttur. DFT ya ab initio olarak sınıflandırılır ya da kendi sınıfına konulur.

Elektron yoğunluğu kullanmanın avantajı Coulom itmesi için integrallerin üç boyutlu fonksiyon olan elektron yoğunluğu üzerinden yapılmasıdır. İlaveten en azından elektron korelasyonu da hesaplamaya dahil edilebilir. Yeterince iyi DFT fonksiyonelleri MP2 hesaplama sonuçlarına benzer düzeyde doğruluğa sahip sonuçlar verir[37].

2.11. B3LYP Melez Yoğunluk Fonksiyoneli

En yaygın olarak kullanılan melez fonksiyonel Stephens ve arkadaşları tarafından ortaya atılan B3LYP'dir. Aşağıda verilen denklemdeki ilk üç parametrenin değerleri Becke'nin orijinal çalışmasından alınmıştır.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LCD} + aE_{XC}^{\lambda=0} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1-c)E_C^{LCD} \quad (2.10)$$

Burada a, b, ve c belli katsayılarıdır. 1990ların başlangıcında ortaya atılmasından beri bir kaç melez fonksiyonel eşsiz başarılar göstermiştir. Özellikle B3LYP çok popüler ve oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Şaşırtıcı başarısı açık-kabuk geçiş-metal kimyası gibi zor alanları da kapsayacak şekilde bir çok kimyasal problemde ortaya çıkmıştır[37].

2.12 . Geometrik Optimizasyon

Optimizasyon için kullanılan algoritmanın amacı potansiyel enerji yüzeyinde bölgesel minimuma karşılık gelen geometrik parametreleri bulmaktır. Eğer her şey yolunda giderse sonunda bölgesel minimum bulunabilir. Bu bölgesel minimum global minimum da olabilir. Global minimum olup olmadığını anlamak için potansiyel enerji yüzeyindeki bütün minimumları bulmak gerekir. Lokal minimumlar içerisinde en düşük minimum enerjiye sahip global minimum olarak belirlenir.

Hessian matris hesaplanıp özdeğerleri bulunursa bunun gerçekten minimum olup olmadığını anlayabiliriz. Enerji olarak minimumda bulunan bir moleküler sistemin Hessian matrisinin özdeğerlerinin tamamı pozitif değerlerdir. Tek bir sanal özdeğer elde edilmesi durumunda bu nokta geçiş haline karşılık gelen nokta (saddle point) olarak adlandırılır.

Önceden ab initio hesaplamalarla geometri optimizasyonu bazı büyük moleküler sistemler için son derece zordu. Ancak şimdilerde ab initio olarak geometri optimizasyonu yapmak, bazı çok büyük moleküller dışında, bilgisayar teknolojisindeki gelişmelerden dolayı kolaylaştı. Hemen hemen bütün ab initio program paketleri optimizasyon sırasında iç koordinatları (bağ uzunluğu, bağ açısı, ve dihedral açılar) kullanır. Bir çok modern program aşırı iç koordinatlar (redundant internal coordinates) kullanır. Bu mümkün olan bütün koordinatların kullanılması demektir. Genellikle $3N-6$ 'dan daha fazla olur. En fazla $3N-6$ tanesi doğrusal olarak bağımsızdır. Hesaplamanın tamamlanmasından sonra kalan atılır[38].

3.BÖLÜM

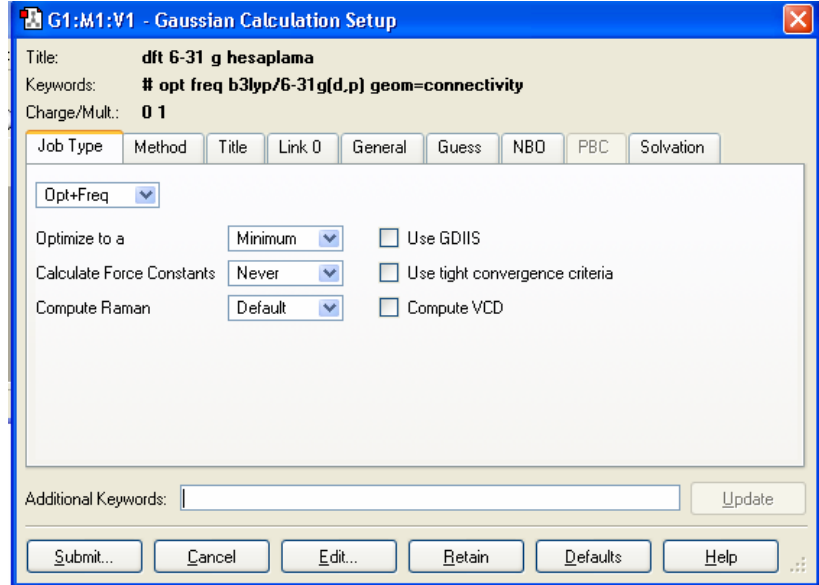
MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

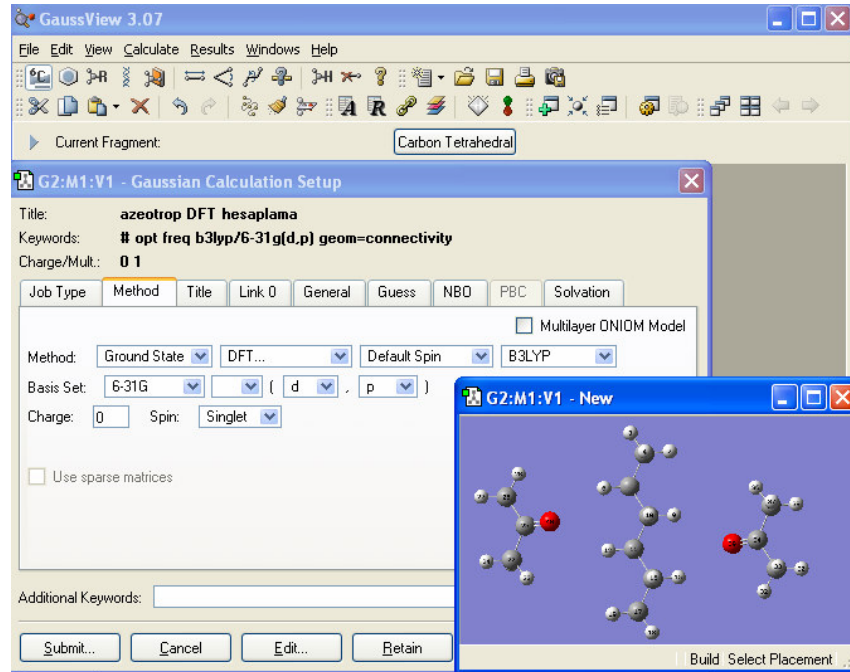
Bu çalışmadaki bulgular Intel® Pentium® IV 3.10 GHz 1GB ram bilgisayar kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamaların tamamı Gaussian 03 kuantum kimyasal hesaplama program paketi kullanılarak yapılmıştır[40]. Gaussian 03 için gerekli olan iş dosyaları (.gjf uzantılı dosyalar) ise GaussView 3.09 programı ile oluşturulmuştur[41].

3.2. Yöntem

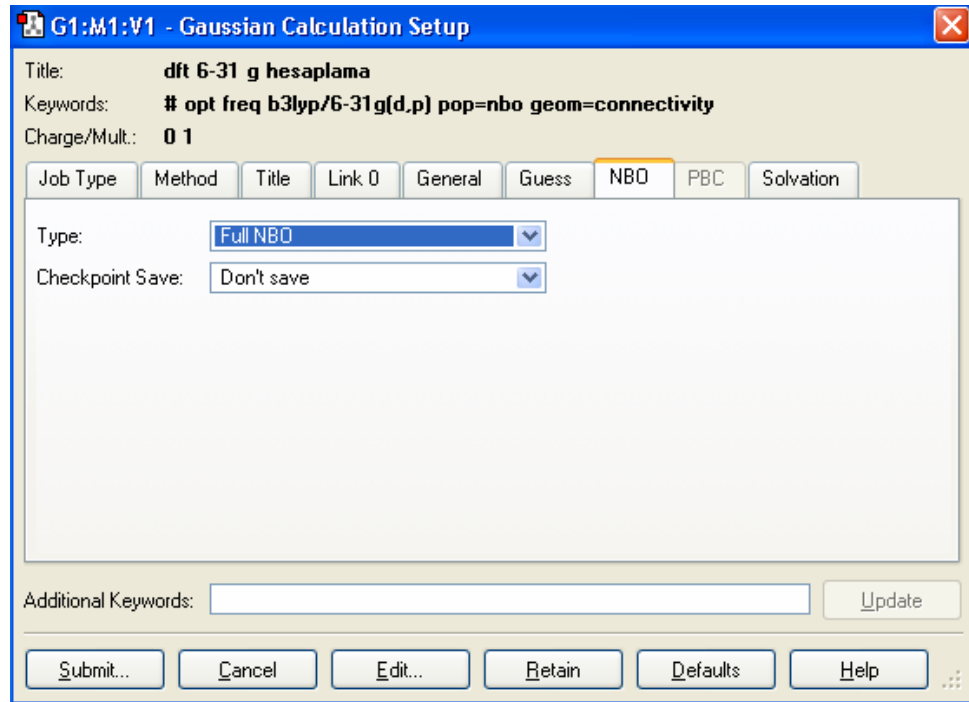
Öncelikli olarak incelenecek olan aseton, n-hekzan ve bu ikisinin 2:1 mol oranında oluşmuş ikili azeotropların her biri GaussView 3.09 da başlangıç geometrileri oluşturulmuştur. Daha sonra aynı programda “Calculate” menüsünden “Gaussian” alt menüsü seçilerek gerekli parametreleri belirlenmiştir (Şekil 3.1-2).



Şekil 3.1. Gaussview 3.09’da Optimizasyon Ve Frekans Hesaplanması İçin Gerekli Seçimlerin Yapılması.



Şekil 3.2. GaussView 3.09’da Optimizasyon ve Frekans Hesaplanmasında Metotların ve Temel Setlerin Seçimi.



Şekil 3.3. GaussView 3.09’da NBO Hesaplaması İçin Gerekli Seçimlerin Yapılması.

NBO hesaplamalarımız için NBO menüsünden Full NBO menüsünü seçilmiştir(Şekil 3.2). AIM (Atoms in Molecules) analizi için Additional Keywords bölümüne AIM anahtar kelimesi yazılıp azeotrop yapıya ait bağ kritik noktasındaki elektron yoğunluğu ve Laplasyan değerleri hesaplanmıştır.

Hazırlanan .gjf uzantılı Gaussian iş dosyaları Gaussian 03 programına sunulup her bir yapının optimize yapıları, yük, frekans vb özellikler hesaplanmıştır. Gaussian 03 programı hesaplama sonuçlarını kullanıcının adını belirlediği .log uzantılı 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. Geometrik yapıyı değişik açılardan incelemek mümkündür. İsteğe bağlı olarak yük değerlerini, IR vektörlerini, titreşim mod animasyonlarını, titreşim spektrumları vb özellikleri bu programla elde etmek mümkündür.

Gaussian 03 programının hesaplama sonuçlarını yazdığı .log uzantılı dosyadan optimize olmuş geometrik parametrelerin (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 analizi sonuçları, AIM analizi sonuçları ve farklı modlarda frekans değerleri .log uzantılı dosyadan elde edilmiştir.

Moleküllerin izole ve kompleks içindeki yapıları öncelikle Semiempirik PM3 yöntemle daha sonra bu yapıdan yola çıkarak HF/6-31G (d,p) , HF/6-31G++ (d,p) ve DFT/B3LYP/6-31G (d,p) metotları ile hesaplanmıştır.

4.BÖLÜM

BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada daha önceden deneysel olarak Jalilian tarafından incelenen aseton-n-hekzan düşük kaynama noktalı azeotropu bazı kuramsal metotlar kullanılarak incelenmiştir. Öncelikli olarak kararlı yapıyı bulmak amacıyla değişik teori düzeylerinde geometri optimizasyonu yapılmıştır. Yapının gerçekten enerji olarak minimumda olup olmadığını anlamak için hesaplanan frekanslara bakılmış ve sıfır sanal frekans elde edilmesiyle gerçek minimum olduğu bilgisi sağlanmıştır. Gaussian 03 program paketi yapı optimizasyonu yaparken Mulliken yük hesabını da kendiliğinden yapmaktadır. Elde edilen verilere göre kompleks yapıyı (azeotrop birim yapısı) bir arada tutan moleküller arası hidrojen bağının niteliği belirlenmiştir. Bunların dışında hidrojen bağı ile ilgili önemli bilgiler veren NBO analizi hesabı ve AIM hesabı optimize yapı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

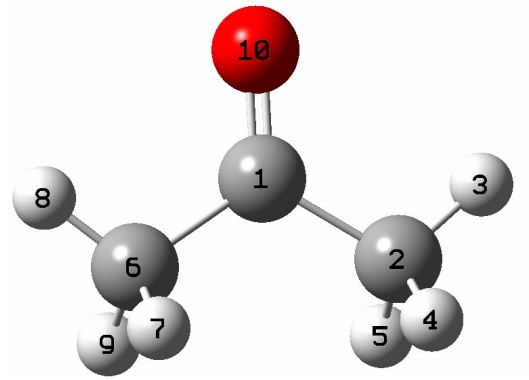
Azeotropik yapı analiz edilirken özellikle azeotropik yapıyı oluşturan moleküllerin izole hallerindeki özellikleriyle kompleks içindeki özellikleri karşılaştırılmış buna bağlı olarak hidrojen bağıyla ilgili çıkarımlar yapılmıştır.

4.1. Geometrik Yapı

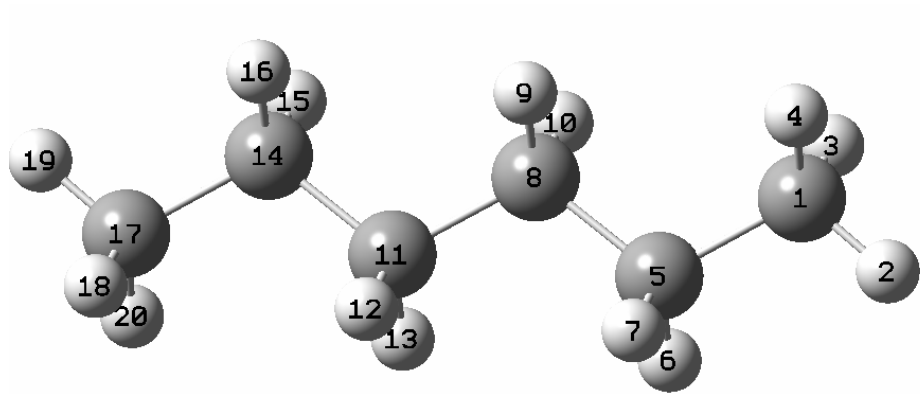
Bu çalışmada 2 :1 mol oranındaki aseton-n-hekzan azeotrop sistemi için ve bu sistemi oluşturan moleküller olan aseton ve n-hekzan için öncelikli olarak semiempirik PM3 metodu ile geometri optimizasyonu yapıldı. Daha sonra daha ileri düzeyde optimizasyon hesaplamaları optimize yapıya daha hızlı bir şekilde ulaşmak amacıyla buradan elde edilen optimize yapı ile gerçekleştirildi.

Semiempirik PM3 metoduna ek olarak hesaplamalar HF/ 6-31G(d,p), HF/6-31G++(d,p), DFT/B3LYP/6-31G(d,p) düzeyinde gerçekleştirildi. Yukarıda da belirtildiği gibi yapıların optimize olduğunun frekans hesabından sağlaması yapıldı. Sıfır sanal frekans elde edilmesi yapının minimumda olduğunu gösterdi.

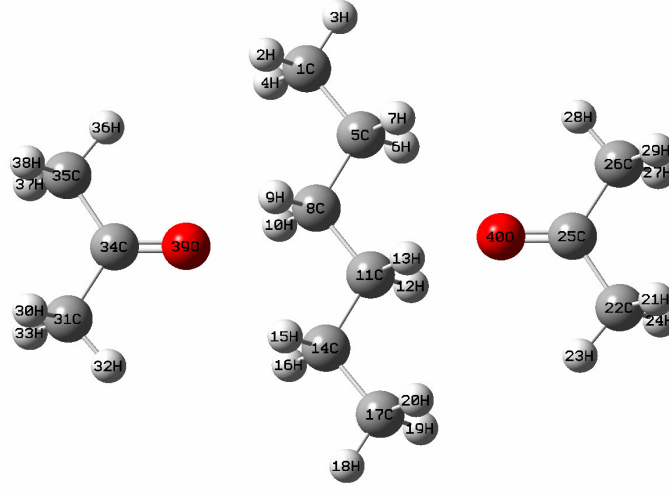
Şekil 4-1, 4.2 ve 4.3 'de izole moleküllere ve kompleks yapıya ait optimize geometrik yapılar yer almaktadır. Ayrıca Tablo 4-1'de de yapıya ilişkin geometrik parametreler verilmiştir. Görüleceği gibi kompleks oluşumuna bağlı olarak her bir molekülün yapısında belli değişiklikler gerçekleşmiştir. Şekil 4.3'deki kompleksi incelediğimizde 39 numaralı konumdaki oksijen atomuyla yakınlarındaki 9, 10, 15, ve 16 numaradaki H atomlarının H-bağı oluşturacak şekilde etkileşmesini bekleyebiliriz. Aynı şekilde 40 numaralı O atomu ile 6, 7, 12, ve 13 numaralı H atomlarının H-bağı etkileşmesine tabi olmasını bekleyebiliriz. Ancak H atomunun bağlı olduğu C atomunun çok fazla elektronegativiteye sahip olmadığı düşünülürse yüksek düzeyde polarizasyonun olmayacağı düşünülebilir. Aseton molekülündeki elektronegatif O atomu ile n-hekzan molekülü arasındaki etkileşim moleküllerdeki atomların konumlarının yeniden düzenlenmesine yol açmıştır. Geometrik yapı üzerinde H bağının en belirgin etkilerinden biri de C-H bağ uzunluğundaki değişimdir. Beklendiği gibi O atomunun H atomunu kendine doğru çekmesi sonucu bağ uzunluğunda belli bir büyüme gerçekleşmiştir. Ancak çok yüksek bir artış söz konusu değildir. Bununla birlikte n-hekzanı gaz fazında izole olarak optimize ettik. Bu bağ uzunlukları, deneyin gerçekleştirildiği faz olan, sıvı fazda komşu moleküllerdeki H atomlarıyla etkileşmelerden dolayı daha küçük olacaktır. Buna bağlı olarak farkın böyle bir durumda daha fazla olacağını söyleyebiliriz. Ancak bağ uzunluklarında fazla değişim olmamasını hidrojen bağı etkileşiminin çok yüksek olmadığı şeklinde yorumlayabiliriz. Optimize edilmiş kompleks yapıya baktığımızda asetonların farklı düzlemlerde olduğunu görüyoruz. Bu da pozitif yüklü H atomlarının birbirlerini itmesiyle açıklanabilir. Bu atomların itme kuvvetiyle hidrojen bağının çekim kuvvetinin böyle bir yapıda dengelendiği söylenebilir. Değişik hesaplama düzeylerinde elde edilen sonuçlarda da çok ciddi farklılaşmalar oluşmadığı da görülmüştür.



Şekil 4.1. Aseton Molekülüne ait Optimize Geometrik Yapı.



Şekil 4.2. n-Hekzan Molekülüne ait Optimize Geometrik Yapı.



Şekil 4.3. Azeotrop Yapıya ait Optimize Geometrik Yapı

Tablo 4.1. Semiempirik PM3 Hesaplamalarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Asetonda Bağ Uzunluğu ve Bağ Açılı Değişimi.

Kordinatlar	Monomer	Azeotrop		Parametre Değişimi	
Bağ Uzunluğu (Å)	Aseton	aseton 1	aseton 2	Δr_1	Δr_2
C ₁ -C ₂	1.505	1.500	1.504	-0.004	-0.001
C ₁ -C ₆	1.505	1.504	1.504	-0.001	-0.001
C ₁ -O ₁₀	1.216	1.216	1.216	0.000	0.000
C ₂ -H ₃	1.090	1.097	1.097	0.007	0.007
C ₂ -H ₄	1.096	1.097	1.097	0.001	0.001
C ₂ -H ₅	1.096	1.104	1.098	0.008	0.002
C ₆ -H ₇	1.096	1.097	1.098	0.001	0.002
C ₆ -H ₈	1.090	1.109	1.104	0.019	0.014
C ₆ -H ₉	1.096	1.098	1.097	0.002	0.001
Bağ Açısı				Δ_1	Δ_2
C ₂ -C ₁ -C ₆	116.60	115.30	115.50	-1.29	-1.04
C ₂ -C ₁ -O ₁₀	121.70	122.40	122.30	0.66	0.59
C ₆ -C ₁ -O ₁₀	121.70	122.40	122.20	0.63	0.44
C ₁ -H ₂ -C ₃	109.80	113.00	112.80	3.20	3.05
C ₁ -H ₂ -C ₄	110.50	110.40	110.40	-0.07	-0.10
C ₁ -H ₂ -H ₅	110.50	110.20	110.40	-0.22	-0.09
C ₃ -C ₂ -H ₄	109.60	107.90	107.70	-1.73	-1.92
C ₃ -C ₂ -H ₅	109.70	107.30	107.70	-2.37	-1.92
H ₄ -C ₂ -H ₅	106.80	107.80	107.60	1.03	0.83
C ₁ -C ₆ -H ₇	110.50	113.00	112.90	2.53	2.42
C ₁ -C ₆ -H ₈	109.80	110.20	110.50	0.45	0.68
C ₁ -C ₆ -H ₉	110.50	111.40	110.50	0.94	0.01
H ₇ -C ₆ -H ₈	109.70	107.90	107.50	-1.71	-2.20
H ₇ -C ₆ -H ₉	106.80	107.90	107.70	1.16	0.95
H ₈ -C ₆ -H ₉	109.60	107.10	107.70	-2.56	-1.99

Tablo 4.2. Semiempirik PM3 Hesaplamalarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Hekzan'da Bağ Uzunluğu ve Bağ Açıları Değişimi.

Kordinatlar	Monomer	Azeotrop	Parametre Değişimi
Bağ Uzunluğu (Å)	n-hekzan	n-hekzan	Δr
C ₁ -H ₂	1.098	1.098	0.000
C ₁ -H ₃	1.097	1.097	0.000
C ₁ -H ₄	1.098	1.098	0.000
C ₁ -C ₅	1.512	1.511	-0.001
C ₅ -H _{6(A-H)}	1.108	1.108	0.000
C ₅ -H _{7(A-H)}	1.108	1.108	0.000
C ₅ -C ₈	1.520	1.520	0.000
C ₈ -H _{9(A-H)}	1.108	1.108	0.000
C ₈ -H _{10(A-H)}	1.108	1.110	0.002
C ₈ -C ₁₁	1.519	1.519	0.000
C ₁₁ -H _{12(A-H)}	1.108	1.109	0.001
C ₁₁ -H _{13(A-H)}	1.108	1.114	0.006
C ₁₁ -C ₁₄	1.520	1.520	0.000
C ₁₄ -H _{15(A-H)}	1.108	1.108	0.000
C ₁₄ -H _{16(A-H)}	1.108	1.114	0.006
C ₁₄ -C ₁₇	1.512	1.511	-0.001
C ₁₇ -H ₁₈	1.098	1.097	-0.001
C ₁₇ -H ₁₉	1.097	1.099	0.002
C ₁₇ -H ₂₀	1.098	1.100	0.002
Bağ Açısı			Δ
H ₆ -C ₅ -C ₈	109.86	109.90	0.04
H ₇ -C ₅ -C ₈	109.86	109.84	-0.02
H ₆ -C ₅ -H ₇	105.51	105.51	0.00
C ₈ -C ₁₁ -H ₁₂	109.99	110.08	0.09
C ₈ -C ₁₁ -H ₁₃	109.99	110.10	0.11
H ₁₂ -C ₁₁ -H ₁₃	105.48	105.22	-0.26
C ₁₁ -C ₁₄ -H ₁₅	109.86	109.94	0.08
C ₁₁ -C ₁₄ -H ₁₆	109.86	109.78	-0.08
H ₁₅ -C ₁₄ -H ₁₆	105.51	105.36	-0.15

Tablo 4.3. HF/6-31G (d,p) Hesaplamalarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Asetonda Bağ Uzunluğu ve Bağ Açıları Değişimi.

Kordinatlar	Monomer	Azeotrop		parametre değişimi	
Bağ Uzunluğu (Å)	Aseton	aseton 1	aseton 2	Δr_1	Δr_2
C ₁ -C ₂	1.513	1.512	1.512	-0.001	-0.001
C ₁ -C ₆	1.513	1.512	1.513	-0.001	0.000
C ₁ -O ₁₀	1.192	1.193	1.190	0.001	-0.002
C ₂ -H ₃	1.081	1.085	1.086	0.004	0.005
C ₂ -H ₄	1.086	1.086	1.086	0.000	0.000
C ₂ -H ₅	1.086	1.086	1.080	0.000	-0.006
C ₆ -H ₇	1.081	1.086	1.086	0.005	0.005
C ₆ -H ₈	1.086	1.080	1.081	-0.006	-0.005
C ₆ -H ₉	1.086	1.086	1.086	0.000	0.000
Bağ Açısı				Δ	Δ
C ₂ -C ₁ -C ₆	116.70	115.30	116.70	-1.43	-0.03
C ₂ -C ₁ -O ₁₀	121.70	121.60	121.80	-0.06	0.16
C ₆ -C ₁ -O ₁₀	121.70	121.70	121.50	0.02	-0.17
C ₁ -H ₂ -C ₃	109.70	109.70	110.10	0.00	0.37
C ₁ -H ₂ -C ₄	110.30	109.70	109.90	-0.54	-0.37
C ₁ -H ₂ -H ₅	110.30	110	110.30	-0.29	0.02
C ₃ -C ₂ -H ₄	109.60	109.70	109.50	0.12	-0.08
C ₃ -C ₂ -H ₅	109.60	109.50	107.20	-0.12	-2.41
H ₄ -C ₂ -H ₅	107.20	107.30	109.70	0.09	2.48
C ₁ -C ₆ -H ₇	109.70	110.40	110.30	0.65	0.58
C ₁ -C ₆ -H ₈	110.30	110.10	110.20	-0.18	-0.08
C ₁ -C ₆ -H ₉	110.30	110.10	110.20	-0.21	-0.09
H ₇ -C ₆ -H ₈	109.60	109.70	109.70	0.10	0.06
H ₇ -C ₆ -H ₉	109.60	107.30	107.20	-2.35	-2.40
H ₈ -C ₆ -H ₉	107.30	109.50	109.60	2.24	2.31

Tablo 4.4. HF/6-31G (d,p) Hesaplamalarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Hekzan'da Bağ Uzunluğu ve Bağ Açıları Değişimi

Kordinatlar	Monomer	Azeotrop	Parametre Değişimi
Bağ Uzunluğu (Å)	n-hekzan	n-hekzan	Δr
C ₁ -H ₂	1.085	1.086	-0.001
C ₁ -H ₃	1.086	1.086	-0.001
C ₁ -H ₄	1.086	1.086	0.001
C ₁ -C ₅	1.527	1.528	0.004
C ₅ -H _{6(A-H)}	1.088	1.087	0.000
C ₅ -H _{7(A-H)}	1.088	1.089	0.000
C ₅ -C ₈	1.529	1.529	0.005
C ₈ -H _{9(A-H)}	1.089	1.088	-0.006
C ₈ -H _{10(A-H)}	1.089	1.089	0.000
C ₈ -C ₁₁	1.529	1.529	-1.43
C ₁₁ -H _{12(A-H)}	1.089	1.088	-0.06
C ₁₁ -H _{13(A-H)}	1.089	1.09	0.02
C ₁₁ -C ₁₄	1.529	1.529	0.00
C ₁₄ -H _{15(A-H)}	1.088	1.086	-0.54
C ₁₄ -H _{16(A-H)}	1.088	1.089	-0.29
C ₁₄ -C ₁₇	1.527	1.528	0.12
C ₁₇ -H ₁₈	1.086	1.086	-0.12
C ₁₇ -H ₁₉	1.085	1.087	0.09
C ₁₇ -H ₂₀	1.086	1.086	0.65
Bağ Açısı			Δ
H ₆ -C ₅ -C ₈	109.29	109.39	-0.18
H ₇ -C ₅ -C ₈	109.29	109.12	-0.21
H ₆ -C ₅ -H ₇	106.22	106.45	0.10
C ₈ -C ₁₁ -H ₁₂	109.31	109.22	-2.35
C ₈ -C ₁₁ -H ₁₃	109.31	109.10	2.24
H ₁₂ -C ₁₁ -H ₁₃	106.17	106.55	-0.001
C ₁₁ -C ₁₄ -H ₁₅	109.29	109.17	-0.001
C ₁₁ -C ₁₄ -H ₁₆	109.29	109.14	0.001
H ₁₅ -C ₁₄ -H ₁₆	106.22	106.58	0.004

Tablo 4.5. HF/6-31++G (d,p) Hesaplamalarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Asetonda Bağ Uzunluğu ve Bağ Açıları Değişimi.

Kordinatlar	Monomer	Azeotrop		parametre değişimi	
Bağ Uzunluğu (Å)	Aseton	aseton 1	aseton 2	Δr_1	Δr_2
C ₁ -C ₂	1.513	1.512	1.512	-0.001	-0.001
C ₁ -C ₆	1.513	1.512	1.513	-0.001	0.000
C ₁ -O ₁₀	1.192	1.193	1.19	0.001	-0.002
C ₂ -H ₃	1.081	1.085	1.086	0.004	0.005
C ₂ -H ₄	1.086	1.086	1.086	0.000	0.000
C ₂ -H ₅	1.086	1.086	1.08	0.000	-0.006
C ₆ -H ₇	1.081	1.086	1.086	0.005	0.005
C ₆ -H ₈	1.086	1.08	1.081	-0.006	-0.005
C ₆ -H ₉	1.086	1.086	1.086	0.000	0.000
Bağ Açısı				Δ_1	Δ_2
C ₂ -C ₁ -C ₆	116.70	115.30	116.70	-1.43	-0.03
C ₂ -C ₁ -O ₁₀	121.70	121.60	121.80	-0.06	0.16
C ₆ -C ₁ -O ₁₀	121.70	121.70	121.50	0.02	-0.17
C ₁ -H ₂ -C ₃	109.70	109.70	110.10	0.00	0.37
C ₁ -H ₂ -C ₄	110.30	109.70	109.90	-0.54	-0.37
C ₁ -H ₂ -H ₅	110.30	110.00	110.30	-0.29	0.02
C ₃ -C ₂ -H ₄	109.60	109.70	109.50	0.12	-0.08
C ₃ -C ₂ -H ₅	109.60	109.50	107.20	-0.12	-2.41
H ₄ -C ₂ -H ₅	107.20	107.30	109.70	0.09	2.48
C ₁ -C ₆ -H ₇	109.70	110.40	110.30	0.65	0.58
C ₁ -C ₆ -H ₈	110.30	110.10	110.20	-0.18	-0.08
C ₁ -C ₆ -H ₉	110.30	110.10	110.20	-0.21	-0.09
H ₇ -C ₆ -H ₈	109.60	109.70	109.70	0.10	0.06
H ₇ -C ₆ -H ₉	109.60	107.30	107.20	-2.35	-2.40
H ₈ -C ₆ -H ₉	107.30	109.50	109.60	2.24	2.31

Tablo 4.6. HF/6-31++G (d,p) Hesaplamalarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak n-Hekzan'da Bağ Uzunluğu ve Bağ Açıları Değişimi

Kordinatlar	Monomer	Azeotrop	Parametre Değişimi
Bağ Uzunluğu (Å)	n-hekzan	n-hekzan	Δr
C ₁ -H ₂	1.085	1.087	0.002
C ₁ -H ₃	1.086	1.086	0.000
C ₁ -H ₄	1.086	1.087	0.001
C ₁ -C ₅	1.527	1.528	0.001
C ₅ -H _{6(A-H)}	1.088	1.087	-0.001
C ₅ -H _{7(A-H)}	1.088	1.089	0.001
C ₅ -C ₈	1.529	1.529	0.000
C ₈ -H _{9(A-H)}	1.089	1.089	0.000
C ₈ -H _{10(A-H)}	1.089	1.090	0.001
C ₈ -C ₁₁	1.529	1.529	0.000
C ₁₁ -H _{12(A-H)}	1.089	1.088	-0.001
C ₁₁ -H _{13(A-H)}	1.089	1.090	0.001
C ₁₁ -C ₁₄	1.529	1.529	0.000
C ₁₄ -H _{15(A-H)}	1.088	1.089	0.001
C ₁₄ -H _{16(A-H)}	1.088	1.087	-0.001
C ₁₄ -C ₁₇	1.527	1.528	0.001
C ₁₇ -H ₁₈	1.086	1.086	0.000
C ₁₇ -H ₁₉	1.085	1.087	0.002
C ₁₇ -H ₂₀	1.086	1.087	0.001
Bağ Açısı			Δ
H ₆ -C ₅ -C ₈	109.29	109.33	0.04
H ₇ -C ₅ -C ₈	109.29	109.16	-0.13
H ₆ -C ₅ -H ₇	106.22	106.50	0.28
C ₈ -C ₁₁ -H ₁₂	109.31	109.19	-0.12
C ₈ -C ₁₁ -H ₁₃	109.31	109.12	-0.19
H ₁₂ -C ₁₁ -H ₁₃	106.17	106.55	0.38
C ₁₁ -C ₁₄ -H ₁₅	109.29	109.32	0.03
C ₁₁ -C ₁₄ -H ₁₆	109.29	109.17	-0.12
H ₁₅ -C ₁₄ -H ₁₆	106.22	106.50	0.28

Tablo 4.7. DFT/B3LYP/6-31G (d,p) Hesaplamalarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Aseton'da Bağ Uzunluğu ve Bağ Açıları Değişimi.

Kordinatlar	Monomer	Azeotrop		parametre değişimi	
Bağ Uzunluğu (Å)	Aseton	aseton 1	aseton 2	Δr_1	Δr_2
C ₁ -C ₂	1.520	1.52	1.518	0.000	-0.002
C ₁ -C ₆	1.520	1.52	1.518	0.000	-0.002
C ₁ -O ₁₀	1.216	1.216	1.217	0.000	0.001
C ₂ -H ₃	1.090	1.096	1.096	0.006	0.006
C ₂ -H ₄	1.096	1.090	1.09	-0.006	-0.006
C ₂ -H ₅	1.096	1.096	1.096	0.000	0.000
C ₆ -H ₇	1.090	1.096	1.09	0.006	0.000
C ₆ -H ₈	1.096	1.090	1.096	-0.006	0.000
C ₆ -H ₉	1.096	1.096	1.096	0.000	0.000
Bağ Açısı				Δ_1	Δ_2
C ₂ -C ₁ -C ₆	116.60	116.50	116.60	-0.03	0.08
C ₂ -C ₁ -O ₁₀	121.70	121.80	121.40	0.03	-0.33
C ₆ -C ₁ -O ₁₀	121.70	121.70	122.00	0.00	0.25
C ₁ -H ₂ -C ₃	110.50	109.70	110.50	-0.80	0.02
C ₁ -H ₂ -C ₄	109.80	109.70	109.90	-0.13	0.06
C ₁ -H ₂ -H ₅	110.50	106.80	110.30	-3.69	-0.14
C ₃ -C ₂ -H ₄	109.70	109.70	109.70	0.01	0.08
C ₃ -C ₂ -H ₅	109.60	109.70	109.60	0.01	-0.03
H ₄ -C ₂ -H ₅	106.80	109.70	109.60	2.87	2.86
C ₁ -C ₆ -H ₇	110.10	110.50	110.10	0.38	-0.02
C ₁ -C ₆ -H ₈	109.70	109.80	110.40	0.08	0.64
C ₁ -C ₆ -H ₉	110.10	110.40	110.30	0.28	0.24
H ₇ -C ₆ -H ₈	109.70	109.70	109.70	-0.05	-0.06
H ₇ -C ₆ -H ₉	109.70	109.80	106.80	0.15	-2.89
H ₈ -C ₆ -H ₉	106.80	109.70	106.70	2.93	-0.04

Tablo 4.8. DFT/B3LYP/6-31G (d,p) Hesaplamalarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak n-Hekzan'da Bağ Uzunluğu ve Bağ Açıları Değişimi.

Kordinatlar	Monomer	Azeotrop	Parametre Değişimi
Bağ Uzunluğu (Å)	n-hekzan	n-hekzan	Δr
C ₁ -H ₂	1.095	1.096	0.001
C ₁ -H ₃	1.096	1.095	-0.001
C ₁ -H ₄	1.096	1.096	0.000
C ₁ -C ₅	1.531	1.532	0.001
C ₅ -H _{6(A-H)}	1.098	1.097	-0.001
C ₅ -H _{7(A-H)}	1.098	1.099	0.001
C ₅ -C ₈	1.533	1.534	0.001
C ₈ -H _{9(A-H)}	1.099	1.098	-0.001
C ₈ -H _{10(A-H)}	1.099	1.100	0.001
C ₈ -C ₁₁	1.533	1.534	0.001
C ₁₁ -H _{12(A-H)}	1.099	1.098	-0.001
C ₁₁ -H _{13(A-H)}	1.099	1.100	0.001
C ₁₁ -C ₁₄	1.533	1.534	0.001
C ₁₄ -H _{15(A-H)}	1.098	1.089	-0.009
C ₁₄ -H _{16(A-H)}	1.098	1.097	-0.001
C ₁₄ -C ₁₇	1.531	1.532	0.001
C ₁₇ -H ₁₈	1.096	1.095	-0.001
C ₁₇ -H ₁₉	1.095	1.096	0.001
C ₁₇ -H ₂₀	1.096	1.096	0.000
Bağ Açısı			Δ
H ₆ -C ₅ -C ₈	109.21	109.16	-0.05
H ₇ -C ₅ -C ₈	109.21	109.06	-0.15
H ₆ -C ₅ -H ₇	105.93	106.28	0.35
C ₈ -C ₁₁ -H ₁₂	109.29	109.20	-0.09
C ₈ -C ₁₁ -H ₁₃	109.29	109.05	-0.24
H ₁₂ -C ₁₁ -H ₁₃	105.87	109.29	3.42
C ₁₁ -C ₁₄ -H ₁₅	109.21	109.14	-0.07
C ₁₁ -C ₁₄ -H ₁₆	109.21	109.06	-0.15
H ₁₅ -C ₁₄ -H ₁₆	105.93	106.28	0.35

Tablo 4.9’da yukarıda bahsettiğimiz oluşmasını beklediğimiz H-bağı uzunlukları kompleksin değişik teori düzeylerinde optimize edilmiş yapısına göre verilmiştir. Jeffrey’in sınıflandırmasına göre uzunluğu 2,2 Å’dan daha büyük olan hidrojen bağları zayıf hidrojen bağlarıdır[6]. Bu çalışmadaki H-bağ uzunluğu olarak en küçük değer 2,67 Å dur. Bu durumda bu azeotropdaki bütün H-bağları bu sınıflandırmaya göre zayıf hidrojen bağına girmektedir.

Daha önceden 2. bölümde verildiği gibi A-H...B gibi bir hidrojen bağında A...B mesafesi A ve B’nin van der Waals (vdW) yarıçaplarından küçük olmalıdır[1]. 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 [42]. Buna göre uzunluğu 3,22 Å’dan daha büyüklerin H-bağı olarak düşünülmemesi gerekir. Semiempirik PM3 metoduna göre bu limitin altında hiçbir değer yok, dolayısıyla hidrojen-bağı etkileşmesi söz konusu değil. 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. HF/631G(d,p) ve DFT/B3LYP/6-31G(d,p) düzeyinde yapılan hesaplamalarda H-bağı sayısı 4 olarak gözükmemektedir. Bu çalışmada daha sonra bahsedilecek AIM ve NBO analizinden elde edilen veriler hangilerinin H-bağı olduğu konusunda bize daha iyi ölçüler verecektir.

Tablo 4.9. Kompleks Sistemde Olası Hidrojen Bağ uzunlukları.

	r (H...B) (Å)	PM3	HF/6-31G(d,p)	HF/6-31G++ (d,p)	DFT/B3LYP/6- 31G (d,p)
1	C ₅ -H ₆ ...O ₄₀	6.05	3.06	3.49	2.67
2	C ₅ -H ₇ ...O ₄₀	5.49	4.27	4.64	4.07
3	C ₁₁ -H ₁₂ ...O ₄₀	5.12	4.30	3.46	2.71
4	C ₁₁ -H ₁₃ ...O ₄₀	4.46	3.14	4.62	4.09
5	C ₁₄ -H ₁₅ ...O ₃₉	4.51	3.00	3.52	2.68
6	C ₁₄ -H ₁₆ ...O ₃₉	3.65	4.40	4.66	4.08
7	C ₈ -H ₉ ...O ₃₉	5.27	3.07	3.44	2.71
8	C ₈ -H ₁₀ ...O ₃₉	4.51	4.46	4.59	4.09

Tablo 4.10. Azeotrop Sistemde Metilen Karbonları ile Elektronegatif Oksijen Atomları Arasındaki Mesafe.

	$r (A \cdots B) \text{ \AA}$	PM3	HF/6-31G	HF/6-31G++	DFT 6-31G
1	$C_5 \cdots O_{40}$	6.23	4.06	4.47	3.68
2	$C_{11} \cdots O_{40}$	5.34	4.11	4.45	3.71
3	$C_8 \cdots O_{39}$	5.32	4.07	4.43	3.71
4	$C_{14} \cdots O_{39}$	4.60	4.02	4.49	3.68

Tablo 4.11. Azeotrop Yapıda $(C-H)_{(A-H)} \cdots O_{(B)}$ Bağ Uzunlukları.

	$(C-H)_{(A-H)} \cdots O_{(B)}$	PM3	HF/6-31G (d,p)	HF/6-31G++ (d,p)	DFT/B3LP/ 6-31G (d,p)
1	$C_5-H_6 \cdots O_{40}$	1.108	1.087	1.087	1.097
2	$C_5-H_7 \cdots O_{40}$	1.108	1.089	1.089	1.099
3	$C_{11}-H_{12} \cdots O_{40}$	1.109	1.088	1.089	1.098
4	$C_{11}-H_{13} \cdots O_{40}$	1.114	1.090	1.090	1.100
5	$C_{14}-H_{15} \cdots O_{39}$	1.108	1.086	1.087	1.097
6	$C_{14}-H_{16} \cdots O_{39}$	1.113	1.089	1.089	1.099
7	$C_8-H_9 \cdots O_{39}$	1.108	1.088	1.089	1.098
8	$C_8-H_{10} \cdots O_{39}$	1.110	1.089	1.090	1.100

H-bağı etkileşimi en iyi A-H...B açısının 180 derece olması durumunda gerçekleşir. Bu ölçü doğrultusunda inceleme yapmak amacıyla optimize edilmiş kompleksteki bu açılar (C-H...O açıları) Tablo 4.12’de verilmiştir. Tablodan görüleceği gibi sadece bağ uzunluğu itibariyle H-bağı sayılabilecek olanlar 180 derecelik açıdan az bir (30 derece veya daha az) sapma göstermektedir. Bu verilere göre de etkin bir H-bağı etkileşmesi PM3 metodu dışındaki metotlara göre 4 tanedir. PM3 metoduna göre elde edilen bütün veriler 180 dereceden oldukça yüksek bir sapmaya sahiptir.

Tablo 4.12. Azeotrop Yapıda Hidrojen Bağ Açıları

	A-H---B ϕH Açı	PM3	HF/6-31G (d,p)	HF/6-31G++ (d,p)	DFT/B3LYP 6-31G (d,p)
1	$C_5-H_6 \cdots O_{40}$	94.131	152.11	150.94	152.64
2	$C_5-H_7 \cdots O_{40}$	127.73	71.12	74.44	61.73
3	$C_{11}-H_{12} \cdots O_{40}$	95.48	148.62	151.72	151.13
4	$C_{11}-H_{13} \cdots O_{40}$	138.35	72.44	74.56	62.03
5	$C_{14}-H_{15} \cdots O_{39}$	87.00	156.95	150	152.67
6	$C_{14}-H_{16} \cdots O_{39}$	145.03	62.20	74.61	61.65
7	$C_8-H_9 \cdots O_{39}$	81.35	154.10	152,54	151.11
8	$C_8-H_{10} \cdots O_{39}$	132.68	62.27	74.43	61.97

4.2. Mulliken Yükler

Azeotropik sistem için ve sistemi oluşturan moleküller için yük dağılımları verilmiştir (Tablo 4.13,15,17). Ayrıca tablolardan kompleks oluşumu sonucunda yük dağılımında ne gibi farklılaşmalar olduğu da görülebilir. Beklenildiği gibi hidrojen bağının söz konusu olduğu O atomu üzerinde negatif yük etkileştiği H atomu üzerinde de pozitif yük bulunmaktadır. Sonuçta elektrik yüküne bağlı olduğu için etkileşimin miktarı yük değerlerinin büyüklüğü ile doğru aralarındaki mesafe ile de ters orantılıdır. Aseton molekülünde O atomuna bağlı olan C atomunun pozitif diğer H atomlarına bağlı C atomunun ise negatif yüke sahip olduğu görülmektedir. Bu da beklenen bir durumdur. Çünkü O atomu C atomunda daha fazla elektronegativiteye sahip iken H atomu ise daha düşük bir elektronegativiteye sahiptir. Hekzan molekülünde de bekleneceği gibi C atomları negatif H atomları ise pozitif yüke sahiptir. Kompleks oluşumuna bağlı olarak yüklerde belli değişimler gerçekleşmiştir. En çarpıcı değişim C atomlarından birinde olmuştur. İzole molekülde negatif yüke sahip olan C atomu kompleks oluşumuyla birlikte pozitif yüke sahip olmuştur. Bu hidrojen bağına bağlı olarak bir değişim şeklinde kabul edilebilir. Burada asetonun toplam yükünün sıfırdan negatife doğru kaydığı dolayısıyla n-hekzandan asetona elektron transferi gerçekleştiği düşünülebilir. Farklı teorik metotlarda benzer eğilimler gözlenmiştir.

Hidrojen bağı ile ilgili genel gözlemlerden biri de H-bağına konu olan H atomunun pozitif yükünün arttığı şeklindedir. Bazı H-bağı içinde olması mümkün H atomları için bu yönde beklenen bir artış gerçekleşmiştir. Ancak bazılarında ise negatif yönde değişim olduğu görülmüştür.

Tablo 4.13. Semiempirik PM3 Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Aseton Moleküllerinde Mulliken Yük Değişimi.

Kordinatlar		Monomer	Azeotrop		Yük Değişimi	
Atom No	Atom	aseton	aseton 1	aseton 2	$\Delta q (1)$	$\Delta q (2)$
1	C	0.276	0.277	0.277	0.001	0.001
2	C	-0.17	0.064	0.068	0.234	0.238
3	H	0.06	0.069	0.069	0.009	0.009
4	H	0.067	0.069	0.061	0.002	-0.006
5	H	0.06	-0.181	-0.181	-0.241	-0.241
6	C	-0.17	-0.186	-0.186	-0.016	-0.016
7	H	0.06	0.069	0.069	0.009	0.009
8	H	0.067	0.068	0.068	0.001	0.001
9	H	0.06	0.061	0.062	0.001	0.002
10	O _(B)	-0.314	-0.313	-0.313	0.001	0.001
Toplam Yük $\Sigma q =$			-0.003	-0.006		

Tablo 4.14. Semiempirik PM3 Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak n-Hekzan Moleküllerinde Mulliken Yük Değişimi.

Kordinatlar		Monomer	Azeotrop	Yük Değişimi
Atom No	Atom	n-Hekzan	n-Hekzan	$\Delta q (i)$
1	C	-0.109	-0.008	-0.008
2	H	0.038	-0.013	-0.013
3	H	0.036	0.004	0.004
4	H	0.038	0.017	0.017
5	C _(A)	-0.097	0.000	0.000
6	H _(A-H)	0.048	0.001	0.001
7	H _(A-H)	0.048	-0.003	-0.003
8	C _(A)	-0.102	-0.009	-0.009
9	H _(A-H)	0.050	-0.006	-0.006
10	H _(A-H)	0.050	0.022	0.022
11	C _(A)	-0.102	-0.002	-0.002
12	H _(A-H)	0.050	-0.214	-0.214
13	H _(A-H)	0.050	-0.002	-0.002
14	C _(A)	-0.097	-0.002	-0.002
15	H _(A-H)	0.048	0.001	0.001
16	H _(A-H)	0.048	0.003	0.003
17	C	-0.109	-0.004	-0.004
18	H	0.037	0.009	0.009
19	H	0.036	-0.009	-0.009
20	H	0.037	-0.001	-0.001
Toplam $\Sigma q =$			0.001	-0.008

Tablo 4.15. HF/6-31G (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Aseton Moleküllerinde Mulliken Yük Değişimi

Kordinatlar		Monomer	Azeotrop		Yük Değişimi	
Atom No	Atom	Aseton	Aseton 1	Aseton 2	$\Delta q (1)$	$\Delta q (2)$
1	C	0.501	0.482	0.482	-0.019	-0.019
2	C	-0.421	-0.408	-0.407	0.013	0.014
3	H	0.135	0.139	0.138	0.004	0.003
4	H	0.159	0.166	0.166	0.007	0.007
5	H	0.135	0.137	0.138	0.002	0.003
6	C	-0.421	-0.407	-0.407	0.014	0.014
7	H	0.135	0.137	0.137	0.002	0.002
8	H	0.159	0.166	0.167	0.007	0.008
9	H	0.135	0.138	0.138	0.003	0.003
10	O _(B)	-0.516	-0.553	-0.553	-0.037	-0.037
Toplam $\Sigma q =$			-0.003	-0.001		

Tablo 4.16. HF/6-31G (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak n-Hekzan Moleküllerinde Mulliken Yük Değişimi

Kordinatlar		Monomer	Azeotrop	Yük Değişimi
Atom No	Atom	n-hekzan	n-hekzan	$\Delta q (i)$
1	C	-0.332	-0.330	-0.008
2	H	0.111	0.103	-0.013
3	H	0.109	0.107	0.004
4	H	0.109	0.106	0.018
5	C _(A)	-0.213	-0.224	0.000
6	H _(A-H)	0.106	0.129	0.001
7	H _(A-H)	0.106	0.097	-0.003
8	C _(A)	-0.206	-0.213	-0.009
9	H _(A-H)	0.104	0.122	-0.018
10	H _(A-H)	0.104	0.098	0.022
11	C _(A)	-0.206	-0.212	-0.002
12	H _(A-H)	0.104	0.113	-0.214
13	H _(A-H)	0.104	0.095	-0.002
14	C _(A)	-0.213	-0.226	-0.002
15	H _(A-H)	0.106	0.136	0.001
16	H _(A-H)	0.106	0.098	0.003
17	C	-0.332	-0.332	-0.004
18	H	0.109	0.107	0.009
19	H	0.111	0.103	-0.009
20	H	0.109	0.104	-0.001
Toplam $\Sigma q =$			-0.014	

Tablo 4.17. HF/6-31++ G (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Aseton Moleküllerinde Mulliken Yük Değişimi

Kordinatlar		Monomer	Azeotrop		Parametre değişim	
Atom No	Atom	aseton	aseton 1	aseton 2	Δq (1)	Δq (2)
1	C	0.413	0.464	0.464	0.051	0.051
2	C	-0.361	-0.35	-0.379	0.011	-0.018
3	H	0.125	0.114	0.119	-0.011	-0.006
4	H	0.154	0.148	0.14	-0.006	-0.014
5	H	0.125	0.122	0.123	-0.003	-0.002
6	C	-0.361	-0.35	-0.379	0.011	-0.018
7	H	0.125	0.123	0.114	-0.002	-0.011
8	H	0.154	0.14	0.148	-0.014	-0.006
9	H	0.125	0.119	0.122	-0.006	-0.003
10	O _(B)	-0.499	-0.492	-0.492	0.007	0.007
Toplam $\Sigma q =$			0.038	-0.020		

Tablo 4.18. HF/6-31++ G (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak n-Hekzan Moleküllerinde Mulliken Yük Değişimi

Kordinatlar		Monomer	Azeotrop	Yük Değişimi
Atom No	Atom	n-hekzan	n-hekzan	Δq (i)
1	C	-0.406	-0.040	-0.040
2	H	0.117	-0.028	-0.028
3	H	0.099	0.120	0.020
4	H	0.099	-0.002	-0.002
5	C _(A)	-0.065	-0.100	-0.100
6	H _(A-H)	0.089	-0.016	-0.016
7	H _(A-H)	0.089	-0.017	-0.017
8	C _(A)	-0.197	0.032	0.032
9	H _(A-H)	0.086	-0.053	-0.053
10	H _(A-H)	0.086	-0.004	-0.004
11	C _(A)	-0.197	0.035	0.035
12	H _(A-H)	0.086	-0.054	-0.054
13	H _(A-H)	0.086	-0.004	-0.004
14	C _(A)	-0.065	0.096	0.096
15	H _(A-H)	0.089	-0.015	-0.015
16	H _(A-H)	0.089	-0.017	-0.017
17	C	-0.406	-0.041	-0.041
18	H	0.099	0.020	0.020
19	H	0.120	-0.028	-0.028
20	H	0.099	-0.001	-0.001
Toplam $\Sigma q =$			-0.090	

Tablo 4.19. DFT/B3LYP/6-31G (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Aseton Moleküllerinde Mulliken Yük Değişimi

Kordinatları		Monomer	Azeotrop		Yük Değişimi	
Atom No	Atom	aseton	Aseton 1	aseton 2	Δq (1)	Δq (2)
1	C	0.422	0.421	0.424	-0.001	0.002
2	C	-0.387	-0.391	-0.386	-0.004	0.001
3	H	0.126	0.131	0.129	0.005	0.003
4	H	0.139	0.137	0.14	-0.002	0.001
5	H	0.126	0.124	0.127	-0.002	0.001
6	C	-0.387	-0.393	-0.39	-0.006	-0.003
7	H	0.126	0.124	0.128	-0.002	0.002
8	H	0.189	0.136	0.145	-0.053	-0.044
9	H	0.126	0.133	0.128	0.007	0.002
10	O _(B)	-0.428	-0.43	-0.424	-0.002	0.004
Toplam $\Sigma q =$			-0.008	0.021		

Tablo 4.20. DFT/B3LYP/6-31G (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak n-Hekzan Moleküllerinde Mulliken Yük Değişimi

Kordinatlar		Monomer	Azeotrop	Yük Değişimi
Atom No	Atom	n-hekzan	n-hekzan	Δq (i)
1	C	-0.317	-0.315	0.001
2	H	0.098	0.093	-0.005
3	H	0.101	0.089	-0.012
4	H	0.101	0.096	-0.004
5	C _(A)	-0.173	-0.185	-0.011
6	H _(A-H)	0.090	0.113	0.022
7	H _(A-H)	0.090	0.079	-0.011
8	C _(A)	-0.165	-0.173	-0.008
9	H _(A-H)	0.086	0.103	0.017
10	H _(A-H)	0.086	0.075	-0.010
11	C _(A)	-0.165	-0.173	-0.008
12	H _(A-H)	0.086	0.103	0.017
13	H _(A-H)	0.086	0.075	-0.010
14	C _(A)	-0.173	-0.185	-0.011
15	H _(A-H)	0.090	0.113	0.022
16	H _(A-H)	0.090	0.079	-0.011
17	C	-0.317	-0.315	0.001
18	H	0.101	0.089	-0.012
19	H	0.098	0.093	-0.005
20	H	0.101	0.096	-0.004
Toplam $\Sigma q =$			-0.046	

4.3. NBO (Natural Bağ Orbital) Analizi

NBO analizi çok-elektron moleküler dalga fonksiyonunun yerleşik (localized) 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. 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. Bu analiz sonucunda atomik yüklerin hesaplanması mümkündür. NBO analizi sonucunda elde edilen atomik yükler Tablo 4.17-22’de verilmiştir. Mülliken yüklerinde olduğu gibi hidrojen bağı olması beklenen bazı hidrojen atomlarının yükü artarken bazılarında azalma gerçekleşmiştir. Artışın gerçekleştiği hidrojen atomu için geleneksel hidrojen bağı oluşturması beklenir.

Yapılan NBO analizi sonucunda elde edilen yerleşik orbitaller Tablo 4.21-26da verilmiştir. Burada oluşan bağların karakteri atomik orbitaller cinsinden verilmektedir. Bu arada atomlar üzerinde bağ yapmak üzere oluşan hibritleşmeler de elde edilmektedir. Tablodan görüleceği gibi C=O bağlarından biri hariç sistemdeki bütün bağlar sigma bağıdır. Pi bağları tabiatları gereği C ve O atomlarının p atomik orbitallerinden oluşur. Bu tablodan açıkça görülmektedir. 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 görülüyor. Diğer taraftan C-H sigma bağlarındaki C atomu üzerindeki hibritleşmedeki p karakterinin kompleks oluşumuna bağlı olarak bazı atomlarda azaldığı bazılarında ise arttığı görülmektedir.

Azeotrop birim yapısında hekzan monomerleri üzerindeki metilen gruplarının bağ karakterlerinde s orbital katkısının azalmasına bağlı olarak p orbitallerin katkısı artmıştır. Tablo 4.25 - 4.30 ‘da azeotrop yapı da karbonil grubunun bağ orbitallerindeki

π bağ elektronların orbitallerdeki sayısı monomer karbonil gruplarındaki bağ elektronlarına göre arttığı görülmektedir. Karbonil grupların verici serbest elektronlarından, n-hekzan'ın antibağ orbitallerine alıcı metilen gruplarına geçişin çok düşük düzeyde olduğu verici alıcı etkileşim enerjilerinin düşük olduğu görülmektedir. NBO yüklerinde de toplam net yüklerindeki değişimin çok düşük düzeyde olduğu sonucu çıkarılabilir.

Tablo 4.21. HF/6-31G (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Aseton Moleküllerinde NBO Yük Değişimi.

Atom No	Atom	Monomer	Azeotrop		NBO Yük Değişimi	
		aseton	aseton 1	aseton 2	$\Delta q (1)$	$\Delta q (2)$
1	C	0.685	0.692	0.686	0.006	0.000
2	C	-0.749	-0.749	-0.750	0.000	0.000
3	H	0.250	0.252	0.250	0.000	0.000
4	H	0.237	0.238	0.236	0.000	0.000
5	H	0.237	0.239	0.240	0.002	0.003
6	C	-0.749	-0.750	-0.750	0.000	0.000
7	H	0.237	0.238	0.236	0.001	0.000
8	H	0.250	0.252	0.249	0.001	-0.001
9	H	0.237	0.288	0.239	0.052	0.002
10	O _(B)	-0.636	-0.645	-0.637	-0.009	-0.001
Toplam $\Sigma q =$			0.055	0.000		

Tablo 4.22. HF/6-31G (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak n-Hekzan Moleküllerinde NBO Yük Değişimi.

Atom No	Atom	Monomer n-hekzan	Azeotrop n-hekzan	Yük Değişimi Δq
1	C	-0.641	-0.649	-0.008
2	H	0.219	0.206	-0.013
3	H	0.213	0.217	0.004
4	H	0.213	0.230	0.017
5	C _(A)	-0.427	-0.427	0.000
6	H _(A-H)	0.213	0.215	0.001
7	H _(A-H)	0.213	0.209	-0.003
8	C _(A)	-0.428	-0.437	-0.009
9	H _(A-H)	0.211	0.206	-0.005
10	H _(A-H)	0.211	0.233	0.021
11	C _(A)	-0.428	-0.430	-0.001
12	H _(A-H)	0.211	0.211	-0.214
13	H _(A-H)	0.211	0.209	-0.002
14	C _(A)	-0.427	-0.429	-0.002
15	H _(A-H)	0.213	0.214	0.001
16	H _(A-H)	0.213	0.217	0.003
17	C	-0.641	-0.646	-0.004
18	H	0.213	0.222	0.009
19	H	0.219	0.210	-0.009
20	H	0.213	0.211	-0.001
Toplam $\Sigma q =$			-0.003	-0.003

Tablo 4.23. HF/6-31G++ (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Aseton Moleküllerinde NBO Yük Değişimi.

Atom No	Atom	Monomer	Azeotrop		Yük Değişimi	
		aseton	aseton 1	aseton 2	$\Delta q (1)$	$\Delta q (2)$
1	C	0.575	0.678	0.675	0.103	0.099
2	C	-0.751	-0.704	-0.705	0.046	0.046
3	H	0.254	0.241	0.240	-0.013	-0.014
4	H	0.243	0.226	0.227	-0.016	-0.015
5	H	0.243	0.226	0.224	-0.016	-0.019
6	C	-0.751	-0.705	-0.705	0.046	0.046
7	H	0.243	0.226	0.228	-0.016	-0.015
8	H	0.254	0.241	0.239	-0.013	-0.014
9	H	0.243	0.226	0.224	-0.016	-0.019
10	O _(B)	-0.555	-0.654	-0.649	-0.099	-0.094
Toplam $\Sigma q =$			0.002	0.000		

Tablo 4.24. HF/6-31G++ (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak n-Hekzan Moleküllerinde NBO Yük Değişimi.

Atom No	Atom	Monomer	Azeotrop	Yük Değişimi
		n-hekzan	n-hekzan	$\Delta q (i)$
1	C	-0.600	-0.607	-0.007
2	H	0.207	0.195	-0.012
3	H	0.202	0.204	0.002
4	H	0.202	0.220	0.018
5	C _(A)	-0.412	-0.410	0.002
6	H _(A-H)	0.202	0.204	0.001
7	H _(A-H)	0.202	0.198	-0.004
8	C _(A)	-0.408	-0.418	-0.010
9	H _(A-H)	0.202	0.195	-0.007
10	H _(A-H)	0.202	0.224	0.022
11	C _(A)	-0.408	-0.407	0.000
12	H _(A-H)	0.202	0.201	0.000
13	H _(A-H)	0.202	0.198	-0.003
14	C _(A)	-0.412	-0.414	-0.001
15	H _(A-H)	0.202	0.203	0.000
16	H _(A-H)	0.202	0.205	0.003
17	C	-0.600	-0.601	0.000
18	H	0.202	0.209	0.006
19	H	0.207	0.198	-0.009
20	H	-0.600	0.199	0.799
Toplam $\Sigma q =$			-0.001	-0.001

Tablo 4.25. DFT/B3LYP/6-31G (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak Aseton Moleküllerinde NBO Yük Değişimi.

Atom No	Atom	Monomer	Azeotrop		Yük Değişimi	
		aseton	aseton 1	aseton 2	$\Delta q_{(1)}$	$\Delta q_{(2)}$
1	C	0.586	0.592	0.592	0.006	0.006
2	C	-0.782	-0.782	-0.782	0.000	0.000
3	H	0.258	0.259	0.259	0.001	0.000
4	H	0.250	0.251	0.252	0.001	0.001
5	H	0.250	0.252	0.250	0.001	0.000
6	C	-0.782	-0.782	-0.782	0.000	0.000
7	H	0.250	0.252	0.252	0.001	0.002
8	H	0.258	0.259	0.259	0.000	0.001
9	H	0.250	0.250	0.250	0.000	0.000
10	O _(B)	-0.539	-0.547	-0.547	-0.007	-0.007
Toplam $\Sigma q =$			0.007	0.007		

Tablo 4.26. DFT/B3LYP/ 6-31G (d,p) Hesaplarına Göre Kompleks Oluşumuna Bağlı Olarak n-Hekzan Moleküllerinde NBO Yük Değişimi.

Atom No	Atom	Monomer	Azeotrop	Yük Değişimi
		n-hekzan	n-hekzan	Δq
1	C	-0.681	-0.688	-0.006
2	H	0.233	0.220	-0.012
3	H	0.226	0.231	0.004
4	H	0.226	0.239	0.013
5	C _(A)	-0.455	-0.455	0.000
6	H _(A-H)	0.227	0.229	0.001
7	H _(A-H)	0.227	0.224	0.003
8	C _(A)	-0.456	-0.464	0.007
9	H _(A-H)	0.225	0.220	-0.004
10	H _(A-H)	0.225	0.242	0.016
11	C _(A)	-0.456	-0.458	-0.001
12	H _(A-H)	0.225	0.225	0.000
13	H _(A-H)	0.225	0.223	-0.002
14	C _(A)	-0.455	-0.456	-0.001
15	H _(A-H)	0.227	0.228	0.001
16	H _(A-H)	0.227	0.230	0.003
17	C	-0.681	-0.687	-0.005
18	H	0.226	0.235	0.009
19	H	0.233	0.224	-0.009
20	H	0.226	0.225	-0.001
Toplam $\Sigma q =$			-0.007	-0.007

Tablo 4.27. HF/6-31G (d,p) Kompleks oluşumuna bağlı olarak n-Hekzanda NBO Parametrelerin Değişimi.
 %s (s orbitali), % p (p orbitali), H.O. (Hibrit Orbitali).

		Monomer n-hekzan				Azeotrop n-hekzan				Parametre değişimi			
		%	% s	% p	H.O	%	% s	% p	H.O	%	% s	% p	
C ₍₅₎ -H ₍₆₎	C	60.82	22.83	77.06	sp ^{3.37}	60.91	22.69	77.20	sp ^{3.40}	0.09	-0.14	0.14	
	H	39.18	99.91	0.09	s	39.09	99.91	0.09	s	-0.09	0	0	
C ₍₅₎ -H ₍₇₎	C	60.82	22.83	77.06	sp ^{3.37}	60.65	22.67	77.22	sp ^{3.41}	-0.17	-0.16	0.16	
	H	39.18	99.91	0.09	s	39.39	99.91	0.09	s	0.21	0	0	
C ₍₈₎ -H ₍₉₎	C	60.74	22.58	77.31	sp ^{3.42}	60.45	22.21	77.68	sp ^{3.50}	-0.29	-0.37	0.37	
	H	39.26	99.91	0.09	s	39.55	99.91	0.09	s	0.29	0	0	
C ₍₈₎ -H ₍₁₀₎	C	60.74	22.58	77.31	sp ^{3.42}	61.85	23	76.9	sp ^{3.34}	1.11	0.42	-0.41	
	H	39.26	99.91	0.09	s	38.15	99.91	0.09	s	-1.11	0	0	
C ₍₁₁₎ -H ₍₁₂₎	C	60.74	22.58	77.31	sp ^{3.42}	60.74	22.39	77.50	sp ^{3.46}	0	-0.19	0.19	
	H	39.26	99.91	0.09	s	39.26	99.91	0.09	s	0	0	0	
C ₍₁₁₎ -H ₍₁₃₎	C	60.74	22.58	77.31	sp ^{3.42}	60.64	22.36	77.53	sp ^{3.47}	-0.1	-0.22	0.22	
	H	39.26	99.91	0.09	s	39.36	99.91	0.09	s	0.1	0	0	
C ₍₁₄₎ -H ₍₁₅₎	C	60.74	22.83	77.06	sp ^{3.37}	60.88	22.68	77.21	sp ^{3.40}	0.14	-0.15	0.15	
	H	39.26	99.91	0.09	s	39.12	99.91	0.09	s	-0.14	0	0	
C ₍₁₄₎ -H ₍₁₆₎	C	60.74	22.83	77.06	sp ^{3.37}	60.98	22.73	77.16	sp ^{3.39}	0.24	-0.10	0.10	
	H	39.26	99.91	0.09	s	39.02	99.91	0.09	s	-0.24	0	0	

Tablo 4.28. HF/6-31 G (d.p) Kompleks oluşumuna bağlı olarak Aseton NBO Parametrelerin Değişimi.

Monomer		Azeotrop						Parametre farkı			
Aseton		Aseton (1)			Aseton (2)			Δ_1		Δ_2	
		% s	% p	H.O	%s	%p	H.O	% s	% p	% s	% p
C=O	C ₍₁₎	30.91	68.89	sp ^{2,23}	30.88	68.92	sp ^{2,23}	30.77	69.03	0	0.03
σ	O ₍₁₀₎	44.68	54.84	sp ^{1,23}	44.72	54.81	sp ^{1,23}	44.65	54.87	0	-0.03
C=O	C ₍₁₎	0	99.68	p	0	99.68	p	0	99.51	0	0
π	O ₍₁₀₎	0	99.50	p	0	99.50	p	0	99.51	0	0

Tablo 4.29. HF/6-31G Hesaplamalarında Azeotrop Yapıda NBO Verici –Alıcı Etkileşimleri.

(LP (1) ,LP (2) (Elektronegatif Atom Üzerindeki Yalnız Elektron Çiftleri) ,BD (2) (π -Bağındaki Elektronlar)

Verici NBO (i)	Azeotrop		Monomer		Azeotrop		Monomer		$E^{(2)}$	$E(j)-E(i)$	$F(i,j)$
	Elektron Sayısı	Elektron Sayısı	Aseton		Akseptör NBO (j)	Elektron Sayısı	n-Hekzan	Elektron Sayısı			
BD (2) $C_{25} - O_{40}$	1.99739	1.98697			BD*(1) $C_{(5)}-H_{(6)}$	0.01066	0.01215	0.01215	0.12	1.28	0.011
BD (2) $C_{25} - O_{40}$	1.9867	1.98697			BD*(1) $C_{(11)}-H_{(12)}$	0.01137	0.01285	0.01285	0.17	1.27	0.013
LP (1) O_{40}	1.97643	1.97794			BD*(1) $C_{(5)}-H_{(6)}$	0.01066	0.01215	0.01215	0.06	1.68	0.09
LP (2) O_{40}	1.91618	1.9209			BD*(1) $C_{(5)}-H_{(6)}$	0.01066	0.01215	0.01215	0.08	1.21	0.09
BD (2) $C_{34} - O_{39}$	1.99741	1.98697			BD*(1) $C_{(8)}-H_{(9)}$	0.01136	0.01285	0.01285	0.09	1.28	0.01
LP (1) O_{39}	1.97626	1.97794			BD*(1) $C_{(8)}-H_{(9)}$	-0.01136	0.01285	0.01285	0.07	1.68	0.01
LP (1) O_{39}	1.97626	1.97794			BD*(1) $C_{(14)}-H_{(15)}$	-0.01066	0.01215	0.01215	0.16	1.69	0.015
LP (2) O_{39}	1.91582	1.9209			BD*(1) $C_{(8)}-H_{(9)}$	-0.01136	0.01285	0.01285	0.11	1.21	0.011
LP (2) O_{39}	1.91582	1.9209			BD*(1) $C_{(14)}-H_{(15)}$	-0.01066	0.01215	0.01215	0.27	1.22	0.016

Tablo 4.30. HF/6-31G++ (d, p) Kompleks oluşumuna bağlı olarak n-Hekzanda NBO Parametrelerin Değişimi
 %s (s orbitali), % p (p orbitali), H.O (Hibrit Orbitali)

	Monomer n-Hekzan				Azeotrop n-Hekzan				Parametre Farkı			
	%	% s	% p	H.O	BD	% s	% p	H.O	%	% s	% p	
C ₍₅₎ -H ₍₆₎	C 60.23	22.9	77	sp ^{3,36}	60.91	22.69	77.2	sp ^{3,39}	0.68	-0.21	0.2	
	H 39.77	99.91	0.09	s	39.09	99.91	0.09	s	-0.68	0	0	
C ₍₅₎ -H ₍₇₎	C 60.23	22.9	77	sp ^{3,36}	60.65	22.67	77.22	sp ^{3,39}	0.42	-0.23	0.22	
	H 39.77	99.91	0.09	s	39.35	99.91	0.09	s	-0.42	0	0	
C ₍₈₎ -H ₍₉₎	C 60.21	22.81	77.09	sp ^{3,38}	60.45	22.21	77.68	sp ^{3,45}	0.24	-0.6	0.59	
	H 39.79	99.91	0.09	s	39.55	99.91	0.09	s	-0.24	0	0	
C ₍₈₎ -H ₍₁₀₎	C 60.21	22.81	77.09	sp ^{3,38}	61.85	23.00	76.9	sp ^{3,32}	1.64	0.19	-0.19	
	H 39.79	99.91	0.09	s	39.15	99.91	0.09	s	-0.64	0	0	
C ₍₁₁₎ -H ₍₁₂₎	C 60.21	22.81	77.09	sp ^{3,38}	60.74	22.39	77.5	sp ^{3,41}	0.53	-0.42	0.41	
	H 39.79	99.91	0.09	s	39.26	99.91	0.09	s	-0.53	0	0	
C ₍₁₁₎ -H ₍₁₃₎	C 60.21	22.81	77.09	sp ^{3,38}	60.64	22.36	77.53	sp ^{3,42}	0.43	-0.45	0.44	
	H 39.79	99.91	0.09	s	39.36	99.91	0.09	s	-0.43	0	0	
C ₍₁₄₎ -H ₍₁₅₎	C 60.23	22.9	77	sp ^{3,36}	60.88	22.68	77.21	sp ^{3,40}	0.65	-0.22	0.21	
	H 39.77	99.91	0.09	s	39.12	99.91	0.09	s	-0.65	0	0	
C ₍₁₄₎ -H ₍₁₆₎	C 60.23	22.9	77	sp ^{3,36}	60.98	22.73	77.16	sp ^{3,39}	0.75	-0.17	0.16	
	H 39.77	99.91	0.09	s	39.02	99.91	0.09	s	-0.75	0	0	

Tablo 4.31. HF/6-31 G++ (d.p) Kompleks oluşumuna bağlı olarak Aseton'da NBO Parametrelerin Değişimi.
 %s (s orbitali), % p (p orbitali), H.O (Hibrit Orbitali)

Monomer		Azeotrop				Parametre Değişimi			
		Aseton (1)		Aseton (2)		Δ_1		Δ_2	
		% s	% p	H.O	% s	% p	H.O	% s	% p
C=O	C ₍₁₎	31.26	68.56	sp ^{2.19}	31.26	68.56	sp ^{2.19}	0	0
	O ₍₁₀₎	43.67	55.81	sp ^{1.29}	43.64	55.83	sp ^{1.28}	-0.03	0.02
C=O	C ₍₁₎	0	99.69	p	0	99.69	p	0	0
	O ₍₁₀₎	0	99.51	p	0	99.51	p	0	0

Tablo 4.32. DFT/ B3LYP /6-31G (d,p) Kompleks oluşumuna bağlı olarak n-Hekzanda NBO Parametrelerin Değişimi.
 %s (s orbitali), % p (p orbitali), H.O (Hibrit Orbitali)

	Monomer n-hekzan				azeotrop n-hekzan				Parametre Farkı			
	%	% s	% p	H.O	%	% s	% p	H.O	%	% s	% p	% p
C ₍₅₎ -H ₍₆₎	C	61.56	22.89	77.05	sp ^{3,37}	62.4	23.3	76.65	sp ^{3,29}	0.84	0.41	-0.4
	H	38.44	99.96	0.04	s	37.6	99.95	0.05	s	-0.84	-0.01	0.01
C ₍₅₎ -H ₍₇₎	C	61.56	22.89	77.05	sp ^{3,37}	61.29	22.48	77.46	sp ^{3,45}	-0.27	-0.41	0.41
	H	38.44	99.96	0.04	s	38.71	99.95	0.05	s	0.27	-0.01	0.01
C ₍₈₎ -H ₍₉₎	C	61.51	22.66	77.29	sp ^{3,41}	62.15	22.99	76.96	sp ^{3,35}	0.64	0.33	-0.33
	H	38.49	99.96	0.04	s	37.85	99.95	0.05	s	-0.64	-0.01	0.01
C ₍₈₎ -H ₍₁₀₎	C	61.51	22.66	77.29	sp ^{3,41}	61.25	22.27	77.67	sp ^{3,49}	-0.26	-0.39	0.38
	H	38.49	99.96	0.04	s	38.75	99.96	0.04	s	0.26	0	0
C ₍₁₁₎ -H ₍₁₂₎	C	61.51	22.66	77.29	sp ^{3,41}	62.14	22.98	76.96	sp ^{3,35}	0.63	0.32	-0.33
	H	38.49	99.96	0.04	s	37.86	99.95	0.05	s	-0.63	-0.01	0.01
C ₍₁₁₎ -H ₍₁₃₎	C	61.51	22.66	77.29	sp ^{3,41}	61.25	22.27	77.67	sp ^{3,49}	-0.26	-0.39	0.38
	H	38.49	99.96	0.04	s	38.75	99.96	0.04	s	0.26	0	0
C ₍₁₄₎ -H ₍₁₅₎	C	61.56	22.89	77.05	sp ^{3,37}	62.4	23.30	76.65	sp ^{3,29}	0.84	0.41	-0.40
	H	38.44	99.96	0.04	s	37.6	99.95	0.05	s	-0.84	-0.01	0.01
C ₍₁₄₎ -H ₍₁₆₎	C	61.56	22.89	77.05	sp ^{3,37}	61.29	22.48	77.46	sp ^{3,45}	-0.27	-0.41	0.41
	H	38.44	99.96	0.04	s	38.71	99.96	0.04	s	0.27	0	0

Tablo 4.33. DFT/B3LYP/6-31G (d,p) Kompleks oluşumuna bağlı olarak Asetonda NBO Parametrelerin Değişimi.
 %s (s orbitali), % p (p orbitali), H.O (Hibrit Orbitali)

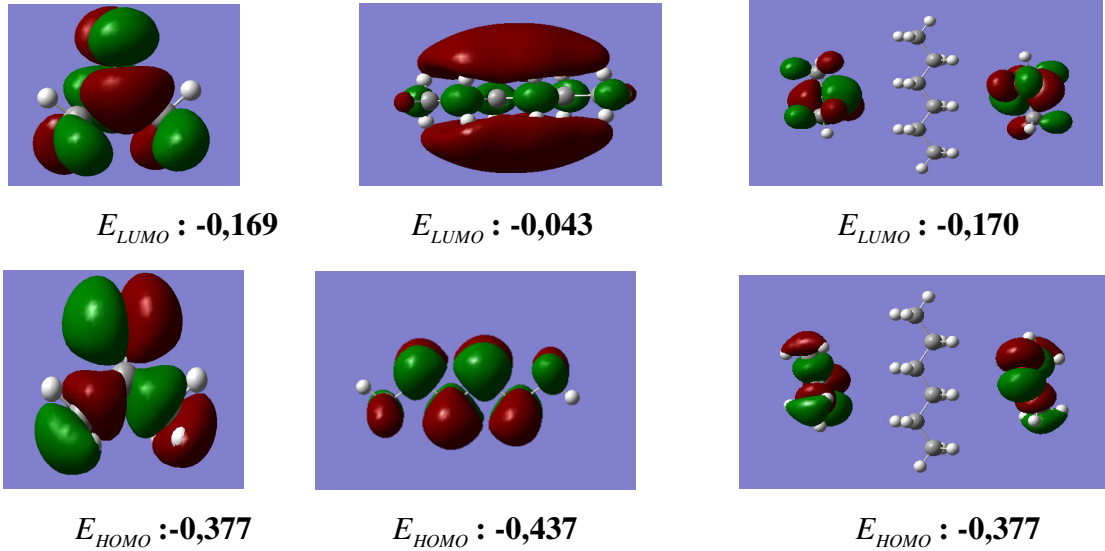
		monomer			azeotrop			Aseton (2)			Parametre Farkı		
		Aseton			Aseton 1			Aseton (2)			Δ_1		
		% s	% p	H.O	% s	% p	H.O	% s	% p	H.O	% s	% p	% p
C=O	C ₍₁₎	30.58	69.29	sp ^{2.27}	30.57	69.31	sp ^{2.28}	30.44	69.44	sp ^{2.28}	-0.01	0.02	-0.14
σ	O ₍₁₀₎	43.38	56.25	sp ^{1.30}	43.40	56.24	sp ^{1.30}	43.37	56.27	sp ^{1.30}	0.02	-0.01	0.02
C=O	C ₍₁₎	0	99.83	p	0	99.83	p	0	99.82	p	0	0	-0.01
π	O ₍₁₀₎	0	99.66	p	0	99.66	p	0	99.67	p	0	0	0.01

Tablo 4.34. DFT/B3LYP/6-31G Hesaplamalarında Azeotrop Yapıda NBO (Naturel Bond Orbital) Verici –Alıcı Etkileşimleri
(LP (1) ,LP (2) (Elektronegatif Atom Üzerindeki Yalnız Elektron Çiftleri) ,BD (2) (π -Bağındaki Elektronlar))

Azeotrop		Monomer aseton		Azeotrop		Monomer n-hekzan		E(j)-E(i)		F(i,j)	
Verici NBO (i)	Elektron Sayısı	Elektron Sayısı	Alıcı NBO (j)	Elektron Sayısı	Elektron Sayısı	Elektron Sayısı	kcal/mol	a.u.	a.u.	a.u.	a.u.
BD (2) C ₂₅ – O ₄₀	1.98245	1.99714	BD*(1) C 5 - H 6	0.01679	0.01453	0.19	0.87	0.011			
BD (2) C ₂₅ – O ₄₀	1.98245	1.98320	BD*(1) C 11 - H 12	0.01761	0.01554	0.21	0.87	0.012			
LP (1) O ₄₀	1.97395	1.97691	BD*(1) C 5 - H 6	0.01679	0.01453	0.45	1.18	0.021			
LP (1) O ₄₀	1.97395	1.97691	BD*(1) C 11 - H 12	0.01761	0.01554	0.35	1.17	0.018			
LP (2) O ₄₀	1.8923	1.89204	BD*(1) C 5 - H 6	0.01679	0.01453	0.31	0.76	0.014			
LP (2) O ₄₀	1.8923	1.89204	BD*(1) C 11 - H 12	0.01761	0.01554	0.28	0.75	0.013			
BD (2) C ₃₄ – O ₃₉	1.98247	1.99714	BD*(1) C 8 - H 9	0.01759	0.01554	0.2	0.87	0.012			
BD (2) C ₃₄ – O ₃₉	1.98247	1.98320	BD*(1) C 14 - H 15	0.01678	0.01453	0.19	0.87	0.011			
LP (1) O ₃₉	1.97394	1.97691	BD*(1) C 8 - H 9	0.01759	0.01554	0.36	1.17	0.018			
LP (1) O ₃₉	1.97394	1.97691	BD*(1) C 14 - H 15	0.01678	0.01453	0.45	1.18	0.021			
LP (2) O ₃₉	1.89231	1.89204	BD*(1) C 8 - H 9	0.01759	0.01554	0.28	0.75	0.013			
LP (2) O ₃₉	1.89231	1.89204	BD*(1) C 14 - H 15	0.01678	0.01453	0.31	0.76	0.014			

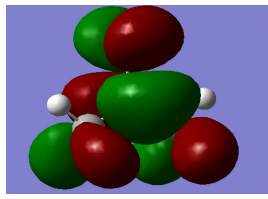
4.4. HOMO ve LUMO

Şekil 4-4’de asetonun, hekzanın ve kompleksin HOMO ve LUMO’larının şekil ve Hartree cinsinden enerjileri verilmiştir. Şekillere ilk baktığımızda göze çarpan ilk husus kompleksin HOMO ve LUMO orbitallerinin aseton molekülleri etrafında oluşmasıdır. Diğer taraftan kompleksin HOMO ve LUMO enerji değerleri de asetonun HOMO ve LUMO değerlerine çok yakın veya aynı olduğu görülmektedir. Bu durum bize kompleksin HOMO ve LUMO’larına katkının % 100’e yakın bir şekilde aseton molekülleri 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

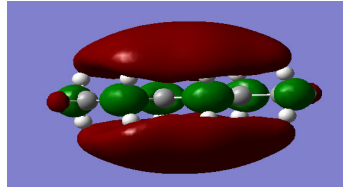


Şekil 4.4. Hatre-Fock HF/6-31G (d, p) Aseton, n-Hekzan ve Azeotrop Yapıya ait HOMO-LUMO Enerji Değerleri

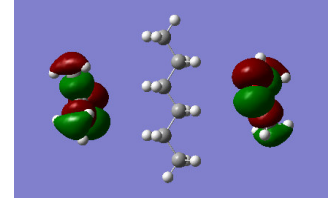
Daha önceden yapılan tartışmalarda belirtildiği gibi hidrojen bağı etkileşiminin olduğu bağlarda ufak değişiklikler gerçekleşmektedir. Kompleks yapı içerisindeki her bir molekül moleküler orbitallerini de büyük ölçüde korumaktadır. Bunun sonucunda kompleksin HOMO’sunun en yüksek HOMO enerji değerine sahip olan aseton, LUMO’sunun ise en düşük LUMO değerine sahip olan aseton oluşturmaktadır. Enerjisinde ve şeklinde izole haline nazaran çok ciddi bir farklılaşma olmamıştır.



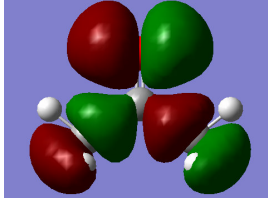
$$E_{LUMO} : -0,171$$



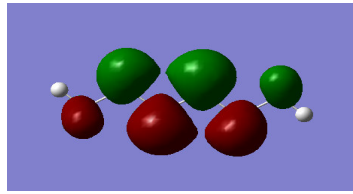
$$E_{LUMO} : -0,078$$



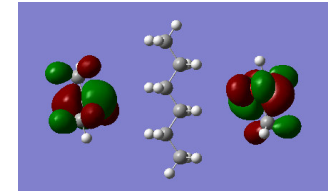
$$E_{LUMO} : -0,171$$



$$E_{HOMO} : -0,377$$

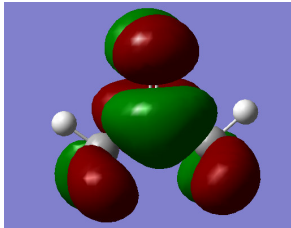


$$E_{HOMO} : -0,437$$

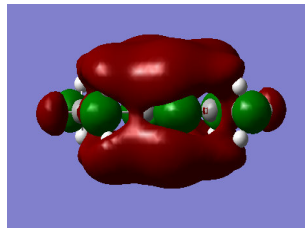


$$E_{HOMO} : -0,377$$

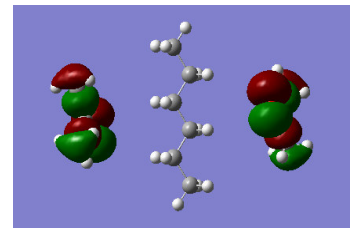
Şekil 4.5. HF/6-31G ++ (d,p) , Aseton, n-Hekzan ve Azeotroplarına ait HOMO-LUMO Enerji Değerleri



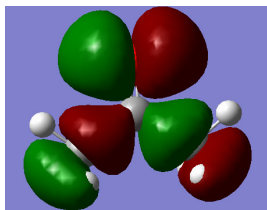
$$E_{LUMO} : -0,172$$



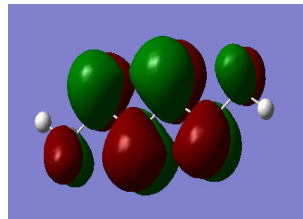
$$E_{LUMO} : -0,043$$



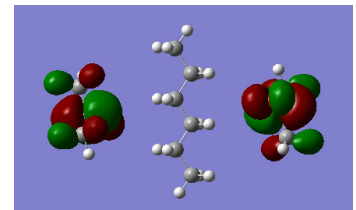
$$E_{LUMO} : -0,173$$



$$E_{HOMO} : -0,374$$



$$E_{HOMO} : -0,432$$



$$E_{HOMO} : -0,374$$

Şekil 4.6. DFT/B3LYP/ 6-31G (d,p) Aseton, n-Hekzan ve Azeotrop Yapıya ait HOMO-LUMO Enerji Değerleri

4.5. Kararlılık Enerjileri

İzole moleküllerin ve komplekslerin değişik enerji düzeylerinde hesaplama sonucunda elde edilen toplam enerji değerleri Tablo 4.36'da verilmiştir. Kompleksin kararlılık enerjisi aşağıdaki formülle hesaplandı:

$$\Delta E = E_{\text{kompleks}} - 2E_{\text{aseton}} - E_{\text{n-hekzan}}$$

Burada E_{kompleks} , E_{aseton} , ve $E_{\text{n-hekzan}}$ sırasıyla kompleksin, asetonun ve n-hekzanın enerjileridir. Hesaplanan kararlılık enerjisi değerleri aynı tabloda verilmiştir. Semiempirik PM3 metoduyla elde edilen değer diğerlerine nazaran oldukça farklıdır. Daha önceden de ifade ettiğimiz gibi semiempirik metotlar tabiatları gereği belli tip moleküllerde iyi sonuçlar vermektedirler. Hidrojen bağı başına düşen kararlılık enerjisi 4 kcal/mol değerinin çok altında olduğuna göre zayıf hidrojen bağı sınıfına girdiğini kabul edebiliriz.

Tablo 4.35. Aseton, n-Hekzan ve Azeotroplarının Enerjileri ve H-bağı Kararlılık Enerjisi Değerleri

Basis set	Azeotrop E kcal/mol	Aseton E kcal/mol	n-hekzan E kcal/mol	Enerji Farkı EHB ,kcal/mol
PM3	-153.488	-53.338	-39.533	7.28
HF/6-31G (d, p)	-388638.914	-120464.158	-147708.716	1.88
HF/6-31G++ (d ,p)	-388645.820	-120467.295	-147709.971	1.26
DFT /B3LYP/6-31G (d, p)	-391212.956	-121212.148	148785.521	3.14

Tablo 4.36. Aseton, n-Hekzan ve Azeotroplarının ZPE (Sıfır Nokta Enerjisi) Düzeltilmiş Enerjileri ve H-bağı Kararlılık Enerjisi Değerleri

Basis set	Azeotrop E kcal/mol	Aseton E kcal/mol	n-hekzan E kcal/mol	Enerji Farkı EHB ,kcal/mol
PM3	-69.939	-0.814	-76.709	5.14
HF/6-31G (d, p)	-388400.46,	-120407.682	-147582.586	2.51
HF/6-31G++ (d,p)	-388407.990	-120411.618	-147584.257	0.50
DFT /B3LYP/6-31G (d, p)	-390988.064	-121159.736	-148666.638	1.95

4.6. AIM Kuramı Sonuçları

Bader tarafından ortaya atılan AIM (Atoms in Molecules: Moleküllerdeki Atomlar) kuramı hidrojen bağının tanımlanması ve sınıflandırılması için çok iyi ölçüler ortaya koyar. AIM kuramı kompleks oluşumuna bağlı olarak moleküllerdeki elektron yoğunluğu değişimlerini ve moleküller arasındaki oluşan elektron yoğunlarını görme imkanı sunar. Bu kuramda molekül içerisinde elektron yoğunluğunun topolojik yönleri üzerinde durulur. Birbirine kimyasal olarak bağlanan iki atom çekirdeği arasında elektron yoğunluğu gradyentinin 0 olduğu ($\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$) nokta BKN (bond critical point: bağ kritik noktası) olarak tanımlanır. Bader ve Esens'in çalışmasında kovalent bağlar için BKN'da elektron yoğunluğu 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-bağı 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 . Bu çalışmada da çalışılan komplekslerdeki H bağlarını daha iyi belirlemek ve sınıflandırmak amacıyla kullandığımız hesaplama paketi Gaussian 03 içerisinde bulunan program kullanılarak AIM kuramı hesaplamaları yapıldı. Elde edilen elektron yoğunluğu ve Laplasyan değerleri Tablo 4.37'de verilmiştir. Görüldüğü gibi 4 tane H bağı etkileşimi veren yoğunluk değeri elde edilmiştir. Yoğunluk değerleri H-bağı için beklenen aralığa

($10^{-2} \geq \rho(r_c) > 10^{-3}$) düşmektedir. Ancak değerlerden bu etkileşimlerin zayıf olduğunu çıkarabiliriz. Diğer taraftan Laplasyanların tamamının pozitif çıktığını görmekteyiz. Bu da H-bağının bir başka delili olarak karşımıza çıkmaktadır.

Tablo 4.37. Azeotrop yapıya ait DFT/B3LYP/6-31G (d,p) BKN'da Toplam Yoğunluk ve Laplasyanları

	Toplam Yoğunluk $\rho(r_c) (e/a_0^3)$	Elektron Yoğunluğun Laplasyanı $\nabla^2 \rho(r_c) (e/a_0^5)$
O ₃₉ H ₉	0.00571	0.0195
O ₃₉ H ₁₅	0.00604	0.0206
O ₄₀ H ₆	0.00605	0.0206
O ₄₀ H ₁₂	0.00573	0.0195

Tablo 4.38. Azeotrop yapıya ait HF/6-31G (d,p) BKN'da Toplam Yoğunluk ve Laplasyanları

	Toplam Yoğunluk $\rho(r_c) (e/a_0^3)$	Elektron Yoğunluğun Laplasyanı $\nabla^2 \rho(r_c) (e/a_0^5)$
O ₃₉ H ₉	0.00260	0.0110
O ₃₉ H ₁₅	0.00306	0.0127
O ₄₀ H ₆	0.00259	0.0109
O ₄₀ H ₁₂	0.00244	0.0980

4.7. Titreşim Frekanslarında Kayma

Aseton n- heksan 2: 1 mol oranlarındaki homojen karışımları sonucunda oluşan azeotrop yapının ve saf aseton, n-heksan sıvılarının ait FT-IR spektrumu deneysel olarak Jalilian tarafından ölçülmüştür[2]. Frekanslarda azalma (kırmızıya kayma) hidrojen bağlarında beklenen bir sonuçtur. Zira hidrojen bağı oluşumu sonucunda bağlarda uzama gerçekleşmekte bu da kuvvet sabitinin azalmasını getirmektedir. Diğer taraftan son yıllarda pozitif yönde kaymaların gerçekleştiği alışlagelmemiş hidrojen bağları da çıkmıştır. Burada C=O bağına olduğu gibi frekansta maviye kayma gerçekleşebilir. Jalilian'ın da belirttiği gibi saf asetondan oluşan sıvılarda asetonun O ile

diğer asetonun elektron açısından eksik merkezi olan C'u arasında azeotropik yapıdaki H-bağlarından çok daha fazla bir etkileşim vardır. C=O bağı azeotropik yapıda olduğu gibi daha az etkileşimli bir ortama geçince bağda kısalma, frekansta da artma gerçekleşecektir. Bu değişimi görmek amacıyla azeotropik yapı dışında bir de aseton trimeri oluşturulmuş azeotropla saf aseton arasındaki frekans karşılaştırması bu trimerler üzerinden yapılmıştır.

Bu C=O gerilme frekanslarındaki kayma değerleri HF/631++G (d,p) düzeyindeki hesaplamalar dışında tamamında elde edilmiştir. Diğerlerindeki kayma kırmızıya kayma şeklinde gözlemlenmektedir. Benzer şekilde n-hekzanda da gerilme frekansları başta olmak üzere (CH₂ rocking hariç) bütün frekanslarda kırmızıya kayma söz konusudur. n-hekzan molekülleri arasında çok güçlü bir etkileşim görülemeyeceği için titreşim frekanslarında da kırmızıya kayma gözlemlenecektir. Yapılan hesaplamalar da deneyle uyum içinde bu beklentiyi doğrulamıştır.

Yapılan hesaplamalar da sistematik hataların giderilmesi için ölçekleme skalası olarak Semiempirik PM3 için 0.9761, HF/6-31G (d,p) için 0.9181, HF/6-31G++ (d,p) 0.9173 ve B3LYP/6-31G(d,p) 0.9806 kullanılmıştır.

Tablo 4.39 . Monomer ,Dimer ve Trimer Yapı ile Azeotrop Arasındaki Semiempirik PM3 Gerilme Frekans Değişimleri
(Simetrik Gerilme (s.g) , (Asimetrik Gerilme (as.g)

	Monomer		Monomer		Dimer		Trimer		Kompleks		Frekans Farkı	Frekans Farkı
	n-hekzan		Aseton		n-hekzan		Aseton		Azeotrop			
	Frekans (cm ⁻¹)/ Şiddet		Frekans cm ⁻¹ / Şiddet		Frekans cm ⁻¹ / Şiddet		Frekans cm ⁻¹ / Şiddet		Frekans cm ⁻¹ / Şiddet		Δv_1 (cm ⁻¹)	Δv_2 (cm ⁻¹)
C-H s.g	2963.49 / 0.01				2882.75 / 0.352				2954.18 / 7.67		-9.72	+71.43
C-H as.g	2891.23 / 0.09				2825.63 / 17.92				2883.30 / 6.90		-8.11	+57.67
C=O g.			1933.40 / 221.697				1927.72 / 322.697		1933.24 / 256.83		-0.16	+5.52

Tablo 4.40. Monomer ,Dimer ve Trimer Yapı ile Azeotrop Arasındaki HF/6-31G (d,p) Gerilme Frekans Değişimleri
(Simetrik Gerilme (s.g) , (Asimetrik Gerilme (as.g)

	Monomer	Monomer	Dimer	Trimer	Kompleks	Frekans Farkı	Frekans Farkı
	n-hekzan	Aseton	n-hekzan	Aseton	Azeotrop		
	Frekans (cm ⁻¹)/ Şiddet	Frekans cm ⁻¹ / Şiddet	Frekans cm ⁻¹ / Şiddet	Frekans cm ⁻¹ / Şiddet	Frekans cm ⁻¹ / Şiddet	$\Delta\nu_1$ (cm ⁻¹)	$\Delta\nu_2$ (cm ⁻¹)
C-H s.g	2895.95 / 7.305		2911.48/150.77		2910.80/115.77	+14.85	-0.68
C-H as.g	2918.62 / 0.0104		2975.69/223.876		2924.95/4.143	+6.33	-50.74
C=O g.		1830.79/268.815		1833.81/425.64	1847.68/253.603	+16.89	+13.87

Tablo 4.41. Monomer ,Dimer ve Trimer Yapı ile Azeotrop Arasındaki HF/6-31G++(d,p) Gerilme Frekans Değişimleri
(Simetrik Gerilme (s.g) , (Asimetrik Gerilme (as.g)

Monomer	Monomer	Dimer	Trimer	Kompleks	Frekans Farkı	Frekans Farkı
n-hekzan	Aseton	n-hekzan	Aseton	Azeotrop		
Frekans cm^{-1} / Şiddet	Frekans cm^{-1} / Şiddet	Frekans cm^{-1} / Şiddet	Frekans cm^{-1} / Şiddet	Frekans cm^{-1} / Şiddet	$\Delta\nu_1 (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu_2 (\text{cm}^{-1})$
C-H s.g 2896.14/6.85		2908.16 /148.32		2908.27/115.77	+12.13	+0.11
C-H as.g 2921.00/068		2922.62/220.65		2922.40/4.143	+1.40	-0.22
C=O g.	1852.20/230.409		1832.28/425.64	1846.07/253.603	-6.13	+13.79

Tablo 4.42. Monomer ,Dimer ve Trimer Yapı ile Azeotrop Arasındaki DFT/B3LYP/6-31G(d,p) Gerilme Frekans Değişimleri
(Simetrik Gerilme (s.g) , (Asimetrik Gerilme (as.g)

Monomer		Monomer	Dimer	Trimer	Kompleks	Frekans Farkı	Frekans Farkı
n-hekzan	Aseton	n-hekzan		Aseton	Azeotrop		
Frekans (cm ⁻¹)/ Şiddet	Frekans cm ⁻¹ / Şiddet	Frekans cm ⁻¹ / Şiddet	Frekans cm ⁻¹ / Şiddet	Frekans cm ⁻¹ / Şiddet	Frekans cm ⁻¹ / Şiddet	Δν ₁ (cm ⁻¹)	Δν ₂ (cm ⁻¹)
C-H s.g	2952.07/7.379		2952.48/183.22		2950.16/4.29	-1.91	-2.32
C-H as.g	2981.82/0.0738		2967.20/9.10		2959.82/18.93	-22.00	-8.00
C=O g.		1786.28/152.674		1763.98/302.77	1779.18/0.061	-7.10	+15.20

Tablo 4.43 'de geçen Jeffrey'in hidrojen bağ sınıflandırmasına ilişkin azeotrop yapıda $\nu(\text{C-H})$ gerilme frekanslarındaki % değişimler ≤ 10 dan küçük olduğundan dolayı zayıf alışıla gelmiş etkileşim türüne girmektedir.

Tablo 4.43. İzole Molekülden Komplekse Geçerken $\nu(\text{C-H})$ Gerilme Frekanslarında $\Delta\nu(\text{A-H}) / \nu(\text{A-H})$, % Değişimi

Metot	$\Delta\nu(\text{A-H}) / \nu(\text{A-H})$, %	
PM3		
$\nu_s(\text{C-H})$	-9.72/ 2954.18	0.32
$\nu_{a.s}(\text{C-H})$	-8.11 /2883.30	0.28
HF / 6-31G (d,p)		
$\nu_s(\text{C-H})$	+14.85/2910.80	0.51
$\nu_{a.s}(\text{C-H})$	+6.33/2924.95	0.22
HF / 6-31G++ (d,p)		
$\nu_s(\text{C-H})$	+12.13/2908.27	0.41
$\nu_{a.s}(\text{C-H})$	+1.40/2922.40	0.04
DFT / B3LYP/6-31G (d,p)		
$\nu_s(\text{C-H})$	-1.91/2950.16	0.06
$\nu_{a.s}(\text{C-H})$	-22.00/2959.82	0.74

5. BÖLÜM

SONUÇ

Bu çalışmada PM3, HF, DFT/B3LYP hesaplamaları yaparak aseton-n-hekzan ikili azeotropu incelendi. Bu hesaplamalarla elde edilen optimize yapılar incelendiğinde kompleks oluşumuna bağlı olarak her bir molekülün yapısında düşük düzeyde belli değişiklikler gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Aseton molekülündeki elektronegatif O atomu ile n-hekzan molekülündeki CH₂'lerin H'leri arasındaki etkileşim moleküllerdeki atomların konumlarının yeniden düzenlenmesine yol açmıştır. Oluşması beklenen 8 H-bağı bağ uzunluğu, NBO analizi ve AIM analizi yapılarak incelenmiş ve bunlardan sadece 4'ünün H-bağı olabileceğine karar verilmiştir.

H-bağı etkileşimi en iyi A-H...B açısının 180 derece olması durumunda gerçekleşir. Bu açılar optimize edilmiş kompleks geometrisinde incelendiğinde H-bağı olabileceğine karar verilenlerin açılarının en fazla 30 derecelik bir sapma gösterdiği görülmüştür.

Atomik yükler de H-bağı belirlenmesinde önemli bir ölçüdür. Bu nicelikler de iki farklı metotla, Mulliken ve NBO analiziyle hesaplanmıştır. Aseton üzerindeki pozitif yüklü karbonlar pozitif, negatif yüklü karbonlar ise negatif olarak kalmıştır. Ancak incelenen sistemdeki H-bağlarının zayıflığından yüklerde çok fazla değişim gözlenmemektedir.

NBO analizi yaparak bağların karakterini atomik orbitaller cinsinden elde edildi. Özellikle B3LYP düzeyinde gerçekleştirdiğimiz hesaplamalarda karar verilen 4 hidrojen bağı için hiperkonjugatif etkileşim gözlenmiştir. Enerjileri çok küçük olmakla birlikte O atomunun yalnız elektron çiftlerinden C-H antibağlarına elektron transferi gerçekleşmiştir.

Yapılan AIM analizinde bağ kritik noktasındaki elektron yoğunluğu beklenildiği düzeyde, van der Waals etkileşimlerinden daha fazla kovalent bağlarınkinden daha az çıkmıştır. Hesaplanan yük yoğunluğu Laplasyan değerleri de bütün H atomlarında olduğu gibi pozitif olarak elde edilmiştir.

H-bağı kararlılaşma enerjisi semiempririk PM3 metodu hariç hepsinde oldukça düşük çıkmıştır. Bu da incelenen sistemdeki H bağlarının zayıf karakterde olduğunun bir başka delilidir. NBO analizi, AIM analizi ve bağ uzunluklarından yapılan çıkarımlarla uyum içindedir.

İzole moleküllerin ve kompleksin HOMO ve LUMO'larının şekilleri farklı enerji düzeylerinde elde edilmiştir. Bakıldığında göze çarpan ilk husus kompleksin HOMO ve LUMO orbitallerinin aseton molekülleri etrafında oluşmasıdır. Diğer taraftan kompleksin HOMO ve LUMO enerji değerleri de asetonun HOMO ve LUMO değerlerine çok yakındır. Bu durum bize kompleksin HOMO ve LUMO'larına katkının % 100'e yakın bir şekilde aseton moleküllerinden geldiğini gösterir.

Bu kompleksin deneysel titreşim spektrumunda C=O gerilme frekansı haricinde frekanslarda azalma olmuştur. Diğer taraftan C=O bağında ise maviye kayma gerçekleşmiştir. Hesaplama sonucunda bulduğumuz sonuçlar da bu pozitif kaymayı açıklamıştır. İncelenen modlardaki pozitif ve negatif kaymalar hesaplama sonuçlarımızla nitel olarak büyük ölçüde açıklanmıştır.

KAYNAKLAR

1. P. Atkins ve J. D. Paula, Physical Chemistry, 388-390, New York, 2006.
2. Jalilian, M.R., Spectra and structure of binary azeotropes III. Acetone–n-hexane, *Spectrochimica Acta Part A*, 66, 976-978, 2007.
3. Jalilian, M.R., Spectra and structure of binary azeotropes II. Acetone–n-pentane, *Spectrochimica Acta, Part A*, 66, 91, 2007.
4. Maitland, G. C., Rigby, M., Smith, E. B. and Wakeham, W. Intermolecular Forces Their Origin and Determination, in *Hydrogen Bonding—New Insights*, (ed: Sławomir J. Grabowski), Springer, Netherlands. 2006 .
5. Stone, A. J., The Theory of Intermolecular Forces, in *Hydrogen Bonding—New Insights*, (ed: Sławomir J. Grabowski), Springer, Netherlands, 2006.
6. Jeffrey, G.A., An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford University Press, New York, 1997.
7. Parthasarathi, R., Subramanian, V., Sathyamurthy, N., Hydrogen bonding in phenol, water, and phenol–water clusters, *J. Phys. Chem. A* 109, 843–850 India, 2005.
8. Vasiliy S. Znamenskiy and Michael, E. Gren, Topological Changes of Hydrogen Bonding of Water with Acetic Acid: AIM and NBO Studies, Department of Chemistry, City College of the City University of New York, New York, 2004
9. Sánchez-García E., George L., Montero, A., Sander W., 1:2 Formic Acid/Acetylene Complexes: Ab Initio and Matrix Isolation Studies of Weakly Interacting Systems Havana, Cuba, 2004.
10. Coutinho, K., Saavedra, N., Canuto S., Theoretical analysis of the hydrogen bond interaction between acetone and water São Paulo, Brazil, 1998.
11. Sławomir J. Grabowski, Sokalski, W. A., Leszczynski J., Nature of $X-H^{\delta+} \cdots H^{\delta-} Y$ Dihydrogen Bonds and $X-H \cdots Y$ Interactions , Poland ,2004
12. Shchavlev, A.E., Pankratov, A.N., Borodulin, V.B., Chaplygina O.A., DFT Study of the Monomers and Dimers of 2-Pyrrolidone: Equilibrium Structures, Vibrational, Orbital, Topological, and NBO Analysis of Hydrogen-Bonded Interactions, Russia , 2005.

13. Pan, Y., McAllister, M.A., Characterization of Low-Barrier Hydrogen Bonds. 1. Microsolvation Effects An ab Initio and DFT Investigation , Contribution from the Department of Chemistry, University of North Texas, Texas, 1997.
14. Cao, D., Ren, F., Wang, J., Wang, W., Theoretical study on intermolecular interactions of 2,4-dinitroimidazole with methanol, Shaanxi Normal University, China, 2006.
15. Kyrychenko, A., Stepanenko, Y., Waluk, J., Molecular Dynamics and DFT Studies of Intermolecular Hydrogen Bonds between Bifunctional Heteroazaaromatic Molecules and Hydroxylic Solvents, Poland, 2000.
16. Munshi, P., Guru Row, T.N., Exploring the Lower Limit in Hydrogen Bonds: Analysis of Weak C-H...O and C-H... π Interactions in Substituted Coumarins from Charge Density Analysis, Indian Institute of Science, India, 2004.
17. Bovenkamp, J.V., Matxain, J.M., Duijneveldt F.B., Combined ab Initio Computational and Statistical Investigation of a Model C-H...O Hydrogen Bonded Dimer as Occurring in 1,4-Benzoquinone, Utrecht University, Netherlands, 1999.
18. Kovács, A., Szabó, A., Nemcsok, D., Hargittai, I., Blue-Shifting C-H...X (X = O, Halogen) Hydrogen Bonds in the Dimers of Formaldehyde Derivatives, Hungary, 2002.
19. Borisenko, V.E., Koll, A., Kolmakov, E.E., Rjasnyi, A.G., Hydrogen bonds of 2-aminothiazoles in intermolecular complexes (1:1 and 1:2) with proton acceptors in solutions , Poland, 2005
20. Salam, A., Deleuze M.S., François J.P., Ab initio and density functional theory calculation of the structure and vibrational properties of n-vertex closo-carboranes, n=5, 6 and 7, Belgium, 2001.
21. Guo, H., Beahm, R.F., Guo, H., Stabilization and Destabilization of the C^δ-H...O=C Hydrogen Bonds Involving Proline Residues in Helices, Tennessee, 2004.
22. Park H., Yoon J., Seok C., Strength of C_α-H...O=C Hydrogen Bonds in Transmembrane Proteins , Republic of Korea, 2007.
23. Hobza, P., Havlas, Z., Blue-Shifting Hydrogen Bonds, Czech Republic, 2000.
24. Bader, R.F.W., Atoms in Molecules: A Quantum Theory (Oxford University Press, Oxford, U.K., 1990). in Hydrogen Bonding—New Insights, (ed: Sławomir J. Grabowski), Springer, Netherlands, 2006.

25. Grabowski, S. J., Hydrogen bonding strength—measures based on geometric and topological parameters, in *Hydrogen Bonding—New Insights*, (ed: Sławomir J. Grabowski), Springer, Netherlands, 2006.
26. Parthasarathi R., Amutha, R., Subramanian, V., Nair, B.U., Ramasami, T., Bader's and reactivity descriptors' analysis of DNA base pairs, in *Hydrogen Bonding—New Insights*, (ed: Sławomir J. Grabowski), Springer, Netherlands, 2006.
27. Parthasarathi, R., Subramanian, V., Sathyamurthy, N., Hydrogen bonding in phenol, water, and phenol–water clusters, *J. Phys. Chem. A* 109, 843–850, 2005.
28. Woodward, L.A, “Introduction to the theory and molecular vibration spectroscopy”, Longman, Oxford, 21-77, 1972.
29. Schleyer P.V.R., Hydrogen Bonding II, v.2, in *Encyclopedia Of Computational Chemistry*, Wiley, 1998.
30. NBO 3.0 manual: <http://www.ccl.net/ccs/software/MS-WIN95-NT/mopac6/nbo.htm>
31. Foresman, J.B., Frisch, A., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian*, Gaussian, 1996.
32. Cramer, C.J., *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Wiley, 2004
33. Young, D.C., *Computational Chemistry: A Practical Guide For Applying Techniques to Real-World Problems*, Wiley-Interscience, 2001.
34. James, J.P., Stewart, *Application Of The PM6 Method to Modeling The Solid State*, 2008.
35. James J.P., Stewart, *Optimization Of Parameters For Semiempirical Methods V: Modification Of NDDO Approximations And Application to 70 Elements*, 2007.
36. Gi Xue, Juenfong, Gaoquan Shi, Yipei Wu, Biao Shuen, “Spectroscopic Studies on The Polymerization of Benzimidazole with Metallic Copper,” *Chem.Soc.Perkin Trans .II* (33): 40, 1989.
37. Koch, W., Holthausen, M.C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Second Edition*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
38. Hinchliffe, A., *Modelling Molecular Structure*, 2nd edition, John Wiley&Sons, 2000.
39. Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M.

Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, . Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

40. GaussView 3.09, Gaussian Inc., Carnegie Office Park, Pittsburg, USA.

41. Bondi, A., van der Waals volumes and radii, *Journal of Physical Chemistry*, 68, 441-451, 1964.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Serdar KOLAY

Baba Adı : Mustafa

Anne Adı : Şükray

1982 yılında İstanbul’da doğdu. İlk öğrenimini Yıldıztepe İlk Öğretim Okulunda 1989-1994 yıllarında, orta öğrenimini Hoca Ahmet Yesevi orta okulunda 1994-1997 ve Lise Öğrenimini Bağcılar Lisesinde 1996-1999 yılında tamamladı. Lisans öğrenimini Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde 2001-2005 yılında tamamladı. 2005 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans öğrenimine başladı. Şuan halen yüksek lisans öğrenimini sürdürmektedir.

Ev Adresi : Bağcılar Cad .Cumhuriyet Mah. Martı Sok No:6

Bahçelievler / İSTANBUL

Tel :0535 987 56 42

Email : kolay_serdar@yahoo.com