

**5 (6)-SÜBSTİTÜE BENZİMİDAZOL-2-TİON
TÜREVLERİ
ÜZERİNE
KUANTUM KİMYASAL ÇALIŞMALAR**

**İBRAHİM İSMET ÖZTÜRK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
TEMMUZ 2005**

**QUANTUM CHEMICAL STUDIES
ON
5 (6)-SUBSTITUTED BENZIMIDAZOLE-2-THIONES
DERIVATIVES**

İBRAHİM İSMET ÖZTÜRK

MSc Thesis

Department of Chemistry

July 2005

5 (6)-SÜBSTİTÜE BENZİMİDAZOL-2-TİON
TÜREVLERİ
ÜZERİNE
KUANTUM KİMYASAL ÇALIŞMALAR

İBRAHİM İSMET ÖZTÜRK

OSMANGAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ YÖNETMELİĞİ UYARINCA
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA DALINDA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
OLARAK HAZIRLANMIŞTIR.

DANIŞMAN : Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR

TEMMUZ 2005

ÖZET

Bu çalışmada 5 (6)-süstitüe benzimidazol-2-tion türevlerinin asit-baz davranışları, tautomerik dengeleri, izomerik dengeleri, simetrik ve asimetrik konformasyonları PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yarı-deneysel moleküler orbital yöntemleri ile teorik olarak incelenmiştir.

Deneysel pK_a değerleri ile yarı-deneysel moleküler orbital yöntemleri ile teorik olarak hesaplanan pK_a , proton affinitesi (P.A.), nükleofilik ve atomik yük değerleri arasındaki uyum değerlendirilmiştir.

Yapılan hesaplamalar sonucu, MINDO/3 yönteminin en iyi uyumu verdiği görülmüştür.

SUMMARY

In this study, acid-base behaviour, tautomeric equilibrium, izomeric equilibrium, simetric and asimetric comformers of some 5 (6)-substituted benzimidazole-2-thiones derivatives were examined theoretically by using PM5, PM3, AM1, MNDO and MINDO/3 semiempirical methods.

The parallelism of the experimental pK_a values with theoretical pK_a , proton affinities, nucleophilicity and atomic charge values were discussed.

Theoretical calculations showed that, MINDO/3 method gave the best fit to the experimental values.

TEŞEKKÜR

Bana her zaman destek olan ve güvenen, bugünlere gelmemde büyük emeği olan, hayatını bizlere adayan anneciğim; senin desteğin ve güvenin olmasa bugünlere gelemezdim. Teşekkürler.

Eskişehir’e geldiğim günden beri bana her konuda yardımcı olan, düşüncelerini ve hayata bakış açısını kendime örnek aldığım, öğrencisi olmakla gurur duyduğum çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR; biliyorum ki size ne kadar teşekkür etsem azdır.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana destek olan Osmangazi Üniversitesi’ndeki öğretim üyelerine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmasına yardımcı olan Araştırma Görevlisi Funda TAY’a ve Dilhun BOSTAN’a teşekkür ederim.

İbrahim İsmet ÖZTÜRK

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1 I^+ ve I^- gruplar.....	15
Tablo 4.1 Semi-empirik hesaplamalarda kullanılan yöntemler.....	46
Tablo 5.1 Çalışmada kullanılan moleküllerin PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemiyle gaz fazında hesaplanan termodinmik değerleri.....	67
Tablo 5.2 Çalışmada kullanılan moleküllerin PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemiyle sıvı fazda hesaplanan termodinmik değerleri.....	71
Tablo 5.3 Çalışmada kullanılan moleküllerin PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemiyle gaz fazında hesaplanan proton affiniteleri.....	82
Tablo 5.4 Çalışmada kullanılan moleküllerin PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemiyle sıvı fazda hesaplanan konformasyonların mol fraksiyonları.....	93
Tablo 5.5 Çalışmada kullanılan moleküllerin PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemiyle sıvı fazda hesaplanan tautomerik ve izomerik denge sabitleri.....	103
Tablo 5.6 Çalışmada kullanılan moleküllerin PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemiyle sıvı fazda hesaplanan pK_a değerleri.....	115
Tablo 5.7 H_2O ve H_3O^+ 'un PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemiyle sıvı fazda hesaplanan termodinmik değerleri.....	122
Tablo 5.8 Çalışmada kullanılan nötr moleküllerin PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemiyle sıvı fazda hesaplanan nükleofilik değerleri.....	123
Tablo 5.9 Çalışmada kullanılan nötr moleküllerin PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemiyle gaz fazında hesaplanan nükleofilik değerleri.....	124
Tablo 5.10 Çalışmada kullanılan nötr moleküllerin PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemiyle sıvı fazda hesaplanan azot ve kükürt atomlarının yükleri.....	125
Tablo 5.11 Çalışmada kullanılan nötr moleküllerin PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemiyle gaz fazında hesaplanan azot ve kükürt atomlarının yükleri.....	126
Tablo 6.1 Deneysel pK_a , yarı-deneysel moleküler orbital yöntemleriyle hesaplanan pK_a , P.A. (proton affinitesi) ve K_T değerlerinin desteklediği mekanizmalar.....	141

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1	İki olası reaksiyon koordinatı boyunca enerji.....	10
Şekil 3.1	Tautomerizm ve diğer izomerizm türleri.....	25
Şekil 3.2	Çeşitli tautomer ve izomer çiftleri.....	26
Şekil 3.3	Tautomer ve mezomerler.....	26
Şekil 3.4	Prototropik tautomerizm türleri.....	27
Şekil 3.5	Prototropik tautomerizm dışındaki bazı tautomerizm türleri.....	28
Şekil 3.6	Annular ve yan zincir tautomerizmi.....	29
Şekil 3.7	2-hidroksi piridin, 4-hidroksi piridin ve aloksazin N-oksit'e ait Prototropi.....	30
Şekil 3.8	2-hidroksi furan'ın tautomerleri arasındaki prototropi.....	30
Şekil 3.9	N-hidroksi indollerin tautomerleri arasındaki prototropi.....	31
Şekil 3.10	2,4-dihidroksi piridin'in tautomerleri arasındaki prototropi.....	31
Şekil 3.11	2-hidroksi furan'ın tautomerleri arasındaki prototropi.....	32
Şekil 3.12	Pirolün tautomerleri arasındaki prototropi.....	33
Şekil 3.13	2-aminopiridin'in tautomerik ve rezonans formları.....	33
Şekil 3.14	Beş halkalı bileşiklerde tautomerizm.....	35
Şekil 3.15	1H-indol, 3H-indol tautomerizmi.....	37
Şekil 3.16	2-piridon ve 4-hidroksipiridin 1-oksit'e ait tautomerik dengeler.....	37
Şekil 3.17	6-kloro-4-metil-2-hidroksipiridin, 6-kloro-4-metil-2-piridinon Tautomerizmi.....	38
Şekil 3.18	Tek, iki, üç ve dört atomlu bir sistemin uzayda tanımlanması.....	39
Şekil 5.1	Çalışmada kullanılan moleküllerin olası konformasyonları.....	52
Şekil 5.2	Çalışmada kullanılan moleküllerin olası izomerleri.....	55
Şekil 5.3	Çalışmada kullanılan moleküllerin olası tautomerleri.....	56
Şekil 5.4	Çalışmada kullanılan moleküllerin olası protonlanma mekanizmaları (R = CH ₃ -, NO ₂ -, Cl-).....	59
Şekil 5.5	Sıvı fazda PM5 yöntemiyle hesaplanan pK _a değerlerinin deneysel pK _a değerleri ile karşılaştırılması.....	127

Şekil 5.6	Sıvı fazda MINDO/3 yöntemiyle hesaplanan pK_a değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması.....	127
Şekil 5.7	Gaz fazında PM5 yöntemiyle hesaplanan P.A.(proton affinitesi) değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması.....	128
Şekil 5.8	Gaz fazında AM1 yöntemiyle hesaplanan P.A.(proton affinitesi) değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması.....	128
Şekil 5.9	Gaz fazında MINDO/3 yöntemiyle hesaplanan P.A.(proton affinitesi) değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması.....	129
Şekil 5.10	Gaz fazında PM5 yöntemiyle hesaplanan P.A.(proton affinitesi) değerlerinin sıvı fazda PM5 yöntemiyle hesaplanan pK_a değerleri ile karşılaştırılması.....	129
Şekil 5.11	Gaz fazında AM1 yöntemiyle hesaplanan P.A.(proton affinitesi) değerlerinin sıvı fazda AM1 yöntemiyle hesaplanan pK_a değerleri ile karşılaştırılması.....	130
Şekil 5.12	Gaz fazında MINDO/3 yöntemiyle hesaplanan P.A.(proton affinitesi) değerlerinin sıvı fazda MINDO/3 yöntemiyle hesaplanan pK_a değerleri ile karşılaştırılması.....	130
Şekil 5.13	Sıvı fazda PM5 yöntemiyle bulunan q (yük) değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması.....	131
Şekil 5.14	Sıvı fazda MINDO/3 yöntemiyle bulunan q (yük) değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması.....	131
Şekil 5.15	Sıvı fazda PM5 yöntemiyle bulunan q (yük) değerlerinin sıvı fazda PM5 yöntemiyle hesaplanan pK_a değerleri ile karşılaştırılması.....	132
Şekil 5.16	Sıvı fazda MNDO yöntemiyle hesaplanan n (nükleofiliklik) değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması.....	132
Şekil 5.17	Sıvı fazda MINDO/3 yöntemiyle hesaplanan n (nükleofiliklik) değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması.....	133
Şekil 5.18	Sıvı fazda MNDO yöntemiyle hesaplanan n (nükleofiliklik) değerlerinin sıvı fazda MNDO yöntemiyle hesaplanan pK_a değerleri ile karşılaştırılması.....	133
Şekil 5.19	Sıvı fazda MINDO/3 yöntemiyle hesaplanan n (nükleofiliklik) değerlerinin sıvı fazda MINDO/3 yöntemiyle hesaplanan pK_a değerleri ile karşılaştırılması.....	134

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	I
SUMMARY.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
TABLolar DİZİNİ.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
1. GİRİŞ.....	1
2. ASİTLİK VE BAZLIK.....	4
2.1. Asitlik ve Bazlık Tanımları.....	4
2.1.1. Arrhenius Asit-Baz Tanımı.....	4
2.1.2. Bronsted-Lowry Asit-Baz Tanımı.....	5
2.1.3. Lewis Asit-Baz Tanımı.....	7
2.1.4. Lux-Flood Asit-Baz Tanımı.....	7
2.1.5. Usanowich Asit-Baz Tanımı.....	8
2.2. Moleküler Orbitali Kuramında Asit-Baz Kavramı.....	8
2.2.1. Sınır Orbitalleri : HOMO ve LUMO.....	9
2.3. Organik Bileşilerin Asitlik ve Bazlıkları.....	11
2.4. Proton Asitlerinin ve Bazlarının Reaktivitelerini Etkileyen Etkenler.....	12
2.4.1. Elektronegativitenin ve Atom Boyutlarının Asitliğe ve Bazlığa Etkileri.....	12
2.4.2. asitliğe ve Bazlığa Çözücünün Etkisi.....	13
2.4.3. Asitliği ve Bazlığı Etkileyen Yapısal Etkenler.....	14
2.4.3.1. Rezonans veya Mezomerik Etki.....	14
2.4.3.2. İndüktif Etkiler.....	15

2.4.3.3. Hidrojen Bağlanması.....	16
2.4.3.4. Hibridizasyon Etkileri.....	17
2.4.3.5. Sterik Etkiler.....	17
2.5. Asitlik Sabitlerinin Saptanmasında Kullanılan Yöntemler.....	18
2.5.1. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometrik Yöntem.....	18
2.5.2. Potansiyometrik titrasyon Yöntemi.....	19
2.5.3. Raman ve Nükleer Magnetik Rezonans spektroskopi Yöntemi.....	19
2.5.4. Çözünürlük Ölçülmesi.....	19
2.6. Asitlik Sabitlerinin Kullanım Alanları.....	19
2.7. Asitlik Sabitleri ve Asitlik Fonksiyonları.....	20
2.7.1. asitlik Fonksiyonları.....	20
2.8. Heterosiklik Moleküllerde Süstitüent Etkisi.....	24
3. TAUTOMERİZM VE KONFORMASYON.....	25
3.1. Heterosiklik Bileşiklerde Tautomerizm.....	28
3.2. Tautomerizmin Kimyadaki Önemi.....	33
3.3. Bileşiklerin Tautomerik Dengelerine İlişkin Denge Sabitlerinin ve Mol Kesirlerinin Bulunması.....	33
3.4. Beş Üyeli Halkalarda Tautomerizm.....	34
3.5. Prototropik Tautomerizmde Proton Değişim Hızı.....	35
3.6. Tautomerik Bir Karışımda Denge Konumunu Etkileyen Dış Etkiler.....	38
3.7. Konformasyon.....	38
4. TEORİK HESAPLAMA YÖNTEMLERİ.....	40
4.1. Bilgisayarla Kimya Hesaplamaları.....	42
4.1.1. Moleküler Mekanik.....	42
4.1.2. Elektronik Yapı Yöntemi.....	43
4.1.2.1. Ab-initio Yöntemler.....	44
4.1.2.2. Semi-empirik Yöntemler.....	44
4.1.2.3. Her İki Yöntemin Karşılaştırılması.....	49

4.2. MOPAC 7 Programının Özellikleri.....	50
4.2.1. Geometri Optimizasyonu.....	51
4.2.2. Tepkime Yolları.....	51
5. BİLGİSAYAR HESAPLAMALARI.....	52
5.1. Çalışmada kullanılan moleküllerin olası konformasyonları.....	52
5.2. Çalışmada kullanılan moleküllerin olası izomerleri.....	55
5.3. Çalışmada kullanılan moleküllerin olası tautomerik yapıları.....	56
5.4. Çalışmada kullanılan moleküllerin olası protonlanma mekanizmaları.....	59
5.5. Bilgisayar Hesaplamaları Sonucunda Elde Edilen Değerleri.....	64
5.5.1. Konformasyonlar, İzomerlerin ve Tautomerler Arası Dengenin İncelenmesi.....	64
5.5.2. Sulu Fazda Yarı Deneysel Yöntemlerle Asitlik Sabitlerinin Bulunması.....	65
6. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	135
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	142

1. GİRİŞ

Heterosiklik moleküller doğada yaygın olarak bulunurlar ve yaşamda çok çeşitli yerlerde kullanılmaları nedeniyle büyük bir önem taşırlar. Özellikle ilaç ve boya sanayinde kullanılmaları, ayrıca birçoğunun sentetik olarak elde edilmeleri önemlerini daha da arttırmıştır. Karbonhidratlar, nükleik asitler, peptidler ve proteinler heterosiklik moleküllere örnek olarak gösterilebilir.

Diğer heteroatomlar içeren moleküller arasında boyar maddeler, fotoğrafçılıkta kullanılan bazı moleküller, alkaloidler, terpenler ve steroidler sayılabilir. Yaşamda bu kadar yaygın bir şekilde karşılaşılan bu moleküllerin detaylı bir şekilde incelenmesi gereklidir. Bu incelemeler sentez için olabildiği gibi olası biyolojik etkinlikleri ve kullanılabileceği yerlerin saptanması içinde yapılmaktadır. Yine bu incelemeler deneysel olabileceği gibi teorik çalışmalarına da başlanmış ve bilgisayar teknolojisine paralel olarak geliştirilerek paket programlar ile başarılı çalışmalar yapılmıştır.

Kimyasal araştırmalarda moleküllerin yapılarını, enerjilerini ve diğer özelliklerini belirlemek amacıyla kimyasal hesaplamalar önemli bir yere sahiptir. Hesaplamalar ve deneysel teknikler arasında dayandıkları temel ilkeler açısından bir çok benzerlikleri olmasına karşın çok önemli sayılacak bir fark vardır. Deneysel teknikleri gerçekleştirebilmek için depolarda şişelenmiş maddelere gereksinim vardır. Öte yandan hesaplamalar şimdiye kadar elde edilmemiş, hatta gerçek koşullarda var olmayacak bileşikler için kolayca uygulanabilmektedir. Zamanımıza kadar rapor edilen hesaplamaların çoğunluğu bilinen ve kararlı maddeler hakkında ekstra bilgilerin hesaplama yoluyla kontrolü ile sınırlıdır. Halbuki bugün bilgisayar programları ile yapılan hesaplamalar sonucu edinilen bilgiler, deneysel tekniklere kıyasla daha fazla dikkate değer nitelikte olduğunu ortaya koymuştur. Örneğin tek bir deneyde moleküler yapı, oluşum ısısı, dipol moment, iyonlaşma potansiyeli, yük yoğunlukları, bağ uzunlukları, elektron yoğunlukları ve benzerlerini verebilecek deneysel bir metot yoktur. Hesaplama sonuçlarının güvenilir olmayabileceği şeklinde itirazlar olsa da yaygın olarak kullanılan yöntemlerin iyi ve zayıf yönleri bilinmektedir, böylece gerçekçi tahminler yapılabilmektedir. Bazı durumlarda, yaygınlaşmakta olan birçok hesaplama metotları

sonuçlarının, deneysel sonuçlara göre daha güvenilir olduğu gözlenmiştir. Örneğin bir perisiklik aklanın oluşum ısısının bulunması uzun ve zor bir iş olup çok yüksek deneysel kesinlik ve örnek saflığını gerektirir. En dikkatli çalışmada bile elde edilen değer in doğruluğunun hiçbir garantisi yoktur. Çünkü sonucu önemli ölçüde değiştirmeye yetecek ve büyük hatalar getirecek öyle çok faktör vardır ki, sadece farklı numuneler üzerinde yapılacak ve deneylerin tümüyle bağımsız olması sonucu gereklidir. Aklanlar gibi çok büyük bir aralık oluşturan maddeler grubu için en modern moleküler mekanik metotlar “gerçek değerden en fazla 2 kcal/mol” hatta daha az farklı oluşum ısılarının hesaplanmasını sağlayabilmekte ve aynı zamanda, yan ürün olarak kesinleştirilmiş bir moleküler yapıyı da sunabilmektedir. Böyle bir hesaplamanın toplam maliyeti geliştirilmiş bilgisayarlarla birkaç saniyelik bilgisayar süresi ve en fazla yarım veya bir saatlik data hesaplamalarıdır.

Çoğu durumda iki yapı arasında yada iki muhtemel reaksiyon ara ürünü arasında bir seçme şansı verildiğinde yaygın olarak kullanılan hesaplama yöntemleri kesinliğe yakın bir cevap verebilir.

Son zamanlarda paket program kullanılan daha pratik hesaplamalara ağırlık verilmektedir. Bunlar kimyasal amaçlara yönelik bugünün standart yöntemleridir. Bu tür çalışmalar konuların aralığının sınırlarını genişleterek, yalnızca yapılabilir bileşiklerin üzerinde çalışma zorunluluğunu kaldırmıştır. Yalnız başına bu özellik bile, deneysel çalışmalar için hesaplamalar olmaksızın ve büyük bir olasılıkla keşfedilmeden kalacak yeni alanların açılması için yeni bir ivmedir.

Bu çalışmada 5 (6)-süstitüe benzimidazol-2-tion türevleri incelenmiştir. İlk benzimidazol yapısının Hocrecker tarafından elde edilmesinden bu yana benzimidazoller büyük bir çalışma alanı haline gelmiştir. Bu ilginin nedeni, benzimidazol yapısının kimyasal aktifliği ve türevlerinin çeşitli biyolojik etkinlikler göstermesidir. Örneğin bu çalışmada incelenen 5 (6)-süstitüe benzimidazol-2-tion türevleri bitkilerin büyümesini engelleyen bazı mantar ve bakterilerin gelişmelerini yavaşlatmakta ve zamanla bu mantar ve bakterilerin büyümesini engelleyici etkiler göstermektedir. (Johnson, et al., 1965)

Son zamanlarda benzimidazol türevlerinin biyolojik aktifliği ile fiziksel ve kimyasal özellikleri arasında yakın ilişkiler olduğu belirlenmiş ve elde edilen bilgiler ışığında yapı-biyolojik ilişki kurma çabaları yoğunlaşmış ve biyolojik etkiye neden olan yapıların saptanması yolunda önemli adımlar atılmıştır. (Öğretir ve Demirayak, 1986)

2. ASİTLİK VE BAZLIK

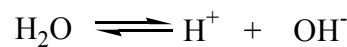
Kimyasal tepkimelerin çok önemli bir kısmı asit-baz tepkimeleridir. Bilim adamları asit-baz tepkimelerine öteden beri ilgi duymuşlardır. Günümüzde de bu ilgi devam etmektedir. Fransız bilim adamı Boyle, 1664 te “Renklerin Denel Tarihi” adlı kitabında asitlerin tatlarının ekşi olduğunu, turnusolun rengini kırmızıya çevirdiği, suda çözünmeyen hidroksit ve karbonatları çözünür hale getirdiğini yazmıştır. 1766 da Cavendish, asitlerin kalay, çinko veya demir gibi aktif metallere etkisi sonucunda hidrojen çıktığını göstermiştir. Ayrıca bu dönemde, kaygan ve sabunumsu olan bazların turnusolu maviye çevirdikleri ve asitleri nötrleştirerek tuz oluşturdıkları bilinmektedir. Lavoisier 1783’de asitlerin ametal oksitleri olduklarını söylemiştir. Ancak Davy 1810 da hidroklorik asidin özellikleri ile ilgili çalışması sonucunda bunun doğru olmadığı belirtilmiştir.

Bu konudaki çok çeşitli çalışma ve önerileri bir düzen içinde inceleyebilmek için, asit ve bazların bazı önemli tanımlarının incelenmesinin yararı vardır.

2.1. Asitlik ve Bazlık Tanımları :

2.1.1. Arrhenius Asit-Baz Tanımı :

Arrhenius’un 1883’te önerdiği asit-baz tanımı suyun iyonlaşma dengesine dayanmaktadır. Bugünkü bilgilerimizle su,



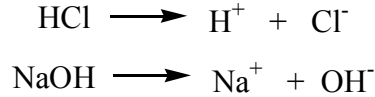
dengesine göre iyonlaşmaktadır. Suyun iyonlaşması için denge bağıntısı,

$$K_{\text{su}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

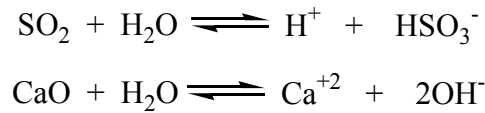
olarak gösterilmektedir. K_{su} 0 °C de $0,114 \times 10^{-14}$, 60 °C de ise $9,55 \times 10^{-14}$ tür. Ancak en çok kullanılan, 25 °C deki $1,01 \times 10^{-14}$ değeridir. Yine bu günkü bilgilerimizle $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ olması halinde çözelti *asidik*, $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ halinde *bazık*, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ halinde ise *nötrdür*.

Arrhenius, asitleri hidrojen içeren ve çözündüklerinde H^+ iyonu verecek şekilde iyonlaşabilen maddeler, bazları da hidroksil içeren ve iyonlaştıklarında OH^- iyonu veren

maddeler olarak tanımlamıştır. Görüldüğü gibi bu tanıma HCl, H₂SO₄, CH₃COOH gibi asitler ve NaOH, NH₄OH gibi bazlar girmektedir

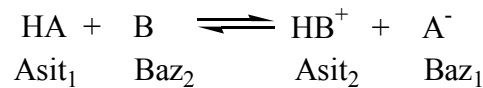


Arrhenius'un bu tanımı, proton içermediği halde çözeltilerinde H⁺ iyonu oluşturabilen asitler ile OH⁻ oluşturan bazları içerecek şekilde değiştirilmiştir. Böylece tanım, asitler sudaki çözeltilerinde H⁺ iyonu oluşturabilen maddeler, bazlar da OH⁻ iyonu oluşturabilen maddeler şekline getirilmiştir. Yeni tanıma göre birçok ametal oksit asit, metal oksit de baz olarak tanımlanabilmiştir.

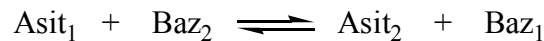


2.1.2. Brønsted-Lowry Asit-Baz Tanımı :

1923 te J.N.Brønsted ve T.M.Lowry birbirinden bağımsız olarak asitlerin proton veren maddeler, bazların proton alan maddeler olduğunu söylemişlerdir. Bu tanıma göre nötrleşme, bir asitten bir baza proton aktarımı olayıdır.



Yukarıdaki denge tepkimesinde HA asidi, B ise bazı göstermektedir. Geri tepkime düşünüldüğünde HB⁺ nın bir asit, A⁻ nin bir baz olduğu kolaylıkla görülür. Tepkimede HA ile A⁻ arasındaki fark yalnızca protonlanmış olma veya olmamadır. Aynı maddenin protonlanmış haline asit, protonlanmamış haline de baz denir. Böylece oluşan HA ve A⁻ çiftine konjuge asit-baz çifti denir. Buna göre nötrleşme tepkimeleri genel olarak şu şekilde yazılabilir :

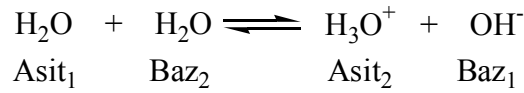


Örnek olarak HCl ile NH₃ arasındaki nötrleşme tepkimesi alındığında,

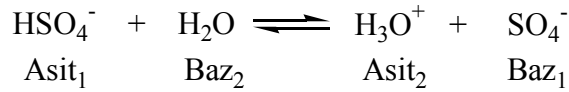
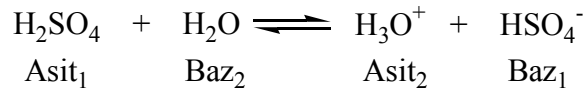


HCl ile Cl⁻ nin ve NH₃ ile NH₄⁺ nın konjuge asit-baz çiftleri olduğu görülür.

Suyun iyonlaşması olayında H₂O molekülünün asit veya baz olarak davranabildiği görülmektedir.

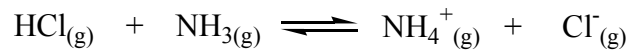


Poliprotik (çok değerlikli) asitlerin ayrışma dengelerinde aynı iyon hem asit hem de baz olarak tanımlanabilir.

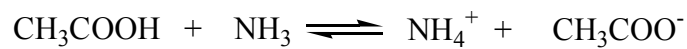


Birinci denge basamağı için bir baz olan HSO₄⁻ iyonu ikinci denge basamağı için bir asittir.

Brønsted-Lowry'nin asit-baz tanımı yalnızca sudaki çözeltiler için değil, proton içeren diğer çözücülerdeki veya gaz fazındaki tepkimeler için de geçerlidir.

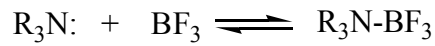


Asetik asit sıvı amonyak içinde, aşağıdaki denkleme göre iyonlaşır.



2.1.3. Lewis Asit-Baz Tanımı :

G.N.Lewis 1923 yılında asitleri elektron çifti alan maddeler, bazıları da elektron çifti veren maddeler olarak tanımlanmıştır. Bu tanım kapsam olarak Brønsted-Lowry tanımından daha geniştir. Proton içermeyen bileşikler arasındaki tepkimeler de bu tanıma göre asit-baz tepkimeleridir. Ancak iki tanım arasında bir uyum vardır. Brønsted-Lowry'ye göre asitler artı yüklü tanecik (proton) veren maddeler olduğu halde, Lewis'e göre asitler eksi yüklü tanecikler (elektron çifti) alan maddeler olarak tanımlanmaktadır. Lewis sistemine göre karakteristik asit baz tepkimesine örnek olarak trialkilamin ile bor triflorür arasındaki tepkime verilebilir.

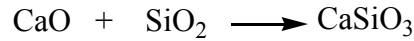


Trialkilaminde azot atomu üzerinde ortaklanmamış bir elektron çifti vardır. Bor triflorürde ise bor atomu oktetini tamamlayamamıştır ve bir elektron çifti eksikliği vardır. Moleküller birleşirken azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti N-B kovalent bağının oluşmasında kullanılır. Tepkime sırasında azot atomu elektron verdiği için bu atomu içeren R_3N molekülü Lewis bazı, elektron alan B atomunu içeren BF_3 molekülü de Lewis asitidir. Azot atomuna elektron veren anlamına donör atom, bor atomuna a elektron alan anlamına akseptör atom denir.

Koordinasyon bileşiklerinin oluşmasında merkez atomu veya iyon elektron aldığından, Lewis asitidir. Merkez atomuna bağlı ligandlar ise, elektron verdiklerinden Lewis bazıdır.

2.1.4. Lux-Flood Asit-Baz Tanımı :

Yüksek sıcaklık kimyasında kullanılmak üzere Lux 1939 yılında bir asit-baz tanımı önermiştir. Bu tanım daha sonra Flood (1947) tarafından geliştirilmiştir. Lux-Flood tanımı olarak bilinen bu tanıma göre, asitler oksit iyonu alan, bazlar da oksit iyonu veren maddelerdir. Kalsiyum oksit ile silisyum dioksit arasındaki tepkimede kalsiyum oksit baz, silisyum dioksit asittir.



Lux-Flood tanımı, Lewis ve Brønsted-Lowry tanımları ile uyum içindedir. Lewis tanımında olduğu gibi Lux-Flood tanımında da eksi yüklü bir parçacık veren madde baz olarak nitelendirilmektedir. Brønsted-Lowry tanımında alınıp verilen artı yüklü parçacık olduğuna göre, proton alan maddelerin baz olarak tanımlanması beklenmektedir.

Bu benzerliklerden giderek asit ve baz tanımları halojenür, sülfür gibi diğer anyonların alınıp verilmesine göre de yapılabilir.

2.1.5. Usanovich Asit-Baz Tanımı :

Rus bilgini Usanovich 1939 yılında, Lewis'in asit-baz tanımını redoks tepkimelerini de kapsayacak şekilde genişletmiştir. Lewis'e göre asit ve bazlar, ortaklanmamış elektron çiftinin alınıp verilmesi esas alınarak tanımlanmaktadır. Bu kısıtlama kaldırıldığında tanım, bütün elektron alışverişlerine, dolayısı ile redoks tepkimelerine genişletilmiş olmaktadır.

Usanovich'e göre asitler, katyon veren, anyon veya elektron alan maddelerdir. Bazlar da anyon veya elektron veren, katyon alan maddelerdir. Bu tanım, asit-baz tepkimelerini bütün kimyasal tepkimeleri içerecek şekilde genişlettiği için bir çok bilim adamı tarafından eleştirilmektedir. Ancak Lewis'in tanımı ile redoks tepkimeleri arasında bir ilişkinin olduğu unutulmamalıdır. Redoks tepkimelerindeki indirgen maddeler elektron vermeleri nedeniyle bazlara, yükseltgen maddeler de asitlere benzetilebilir.

2.2. Molekül Orbitali Kuramında Asit-Baz Kavramı :

Bütün bu tanımlarda artı veya eksi yüklü taneciklerin alınıp verilmesi esas alınmıştır. Artı yükün alınmasının elektron verilmesine, artı yükün verilmesinin de elektron alınmasına karşı geldiği düşünülürse, asitler elektron alan, bazlar da elektron veren maddeler olarak tanımlanabilir. Bu tanımı molekül orbitali kuramı rahat bir şekilde açıklayabilmektedir. Bir maddenin asit olarak davranabilmesi için aldığı elektronları koyabileceği düşük enerjili boş bir orbitale sahip olması gerekir. Yani LUMO'su düşük enerjili maddeler asit olarak davranırlar.

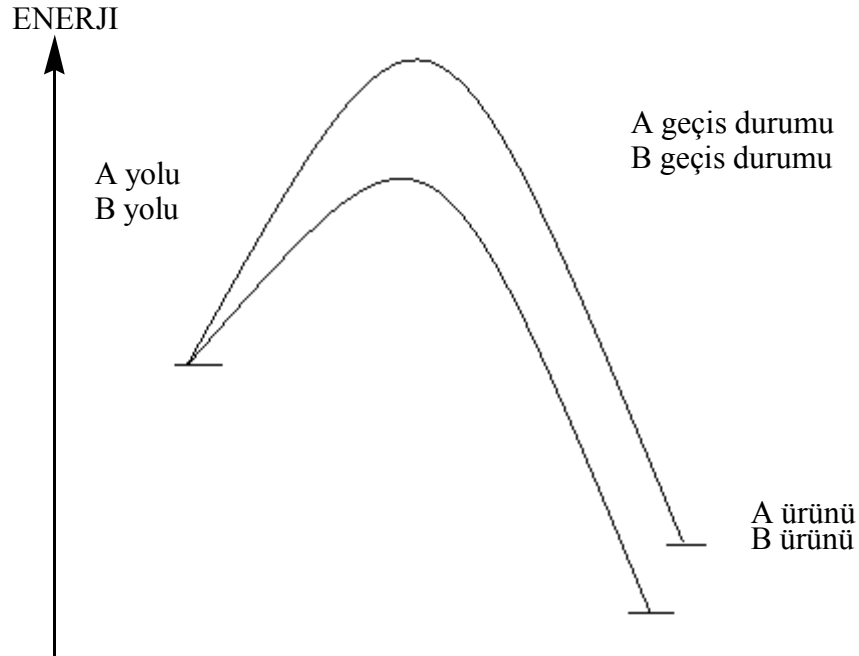
Benzer şekilde bir maddenin baz olarak davranabilmesi için kolaylıkla verebileceği elektronlara sahip olması gerekir. Madde ancak yüksek enerjili dolu molekül orbitalinden elektron verebileceğine göre, yüksek enerjili dolu molekül orbitaline sahip olan maddeler baz olarak davranırlar. Yani HOMO'su yüksek enerjili maddeler bazdır. Örneğin BH_3 molekülünde LUMO (bor atomu üzerindeki bağ yapmayan boş molekül orbitali) düşük enerjili olduğu için, molekül elektron alabilir ve dolayısıyla asit olarak davranabilir. NH_3 molekülü ise yüksek enerjili HOMO'ya (azot atomu üzerindeki bağ yapmayan dolu molekül orbitali) sahiptir ve gerektiğinde bu orbitaldeki elektronlarını vererek baz olarak davranır. Amonyak molekülünde LUMO bağa karşı σ^* molekül orbitalidir ve enerjisi çok yüksektir. Amonyakın bu yüksek enerjili molekül orbitaline elektron alması çok fazla enerji gerektiren bir olay olduğundan, asit olarak etkimesi zordur. Maddelerin asitliği ve bazlığı HOMO ve LUMO orbitallerinin enerjisine bağlıdır. Bir maddenin HOMO'su ne kadar yüksek enerjili ise, madde o kadar kuvvetli bazdır. LUMO ne kadar düşük enerjili ise, madde o kadar kuvvetli asittir.

Bütün maddelerde HOMO ve LUMO'nun bulunması, onların hem asit hem de baz olarak davranabilecekleri sonucunu doğurmaktadır. Gerçekten de maddeler ortama ve koşullara göre asit veya baz olarak etki edebilir. Bir madde kuvvetli asit karşısında baz olarak davrandığı halde, kuvvetli baz karşısında asit olarak davranabilir. Örneğin SnCl_2 molekülü Cl^- iyonuna karşı asit, BH_3 molekülüne karşı baz olarak davranır. İlkinde kalay üzerindeki bağ yapmayan boş molekül orbitali (kalay atomunun molekül düzlemine dik $5p$ orbitali), ikincisinde de yine kalay üzerindeki bağ yapmayan dolu molekül orbitali (sp^3 hibrit orbitali) kullanılır. Bir molekül bir maddeye karşı aynı anda hem asit, hem de baz olarak etkiyebilir. Buna en güzel örnek karbon monoksitin geçiş metallerine bağlanmasıdır. Karbon monoksit aynı geçiş metal atomuna hem asit hem de baz olarak bağlanmaktadır. İlkinde metale elektron verirken, ikincisinde metalden elektron almaktadır. (Tunalı ve Özkar, 1993)

2.2.1. Sınır Orbitalleri : HOMO ve LUMO :

Kimyasal reaktivite problemine bir yaklaşım modeli oluşturmak üzere, basit ve tek adımlı bir reaksiyonla birleşmek üzere olan iki molekülü zihninizde canlandıralım.

Başlangıç maddelerinin ve olası ürünlerin enerjilerinin ne olduğunun genellikle çok iyi bilindiği kabul edilebilir.



Şekil 2.1 : İki olası reaksiyon koordinatı boyunca enerji

İki molekülün karşılıklı reaktivitelerinin değerlendirilmesindeki sorunumuz, geçiş durumunun enerjisinin belirlenmesinde düğümlenmektedir. Coulson ve Longuet-Higgins tarafından geliştirilen Pertürbasyon teorisi” bu noktada uygulanabilir. Her iki bileşiğin moleküler orbitallerinin etkileşmesi bir diğer üzerinde pertürbasyona (tedirginliğe) yol açar. Bu pertürbasyon iki ayrı orbital bir bağ oluşturmak üzere bir araya geldiğinde gözlenen bağ ve anti bağ etkileşimlerinin aynısına neden olur. Bununla birlikte pertürbasyon arttıkça, teori böylesine büyük bir değişikliği açıklamakta zorlanır. Bu nedenle geçiş durumunun kavranması için doğrudan bir yol gözükmemekte, yine de reaksiyon koordinatında geçiş durumuna uzanan yolun (A ve B yolları) ilk kısmının eğimi kestirilebilmektedir. Geçiş durumu civarında beklenmedik bir şeyler ortaya çıkmadığı takdirde de, eğimlerden, örneğin iki geçiş durumundan hangisine ulaşmanın daha kolay olduğu, kestirilebilecektir. Genellikle daha dik olan yol daha yüksek enerjili bir geçiş durumuna yol açar.

Şekil 2.1’de gözlenen durum epeyce yaygındır. Yüksek enerjili bir geçiş durumu yine yüksek enerjili bir ürünü doğurmaktadır. Ne var ki bunun olmadığı veya hangisinin daha yüksek enerjili ürüne yol açacağına bilinmediği pek çok durum vardır. Böylesi durumlarda reaksiyon koordinatının reaktant kısmını inceleyen pertürbasyon teorisi içinden çıkılmasını sağlar. A ve B ürünlerinin göreceli enerjilerinin bilindiği durumlarda bile, iki geçiş durumunun düzeyinin açıklanmasında A ve B yollarının eğimleri üzerinde orbital etkileşimlerinin ne gibi sonuçlara yol açacağına göz önüne alınması gerekir. Geçiş durumunu reaksiyon koordinatının her iki yanındaki etkiler belirler. Önceleri organik kimyacılar daha ziyade ürünler üzerinde dikkatlerini yoğunlaştırmaktaydılar, ancak artık, reaksiyon koordinatının reaktantlar kısmının incelenmesine olanak tanıyan yöntemler ortaya çıkmıştır. Hammond postülatına göre ekzotermik bir reaksiyonun geçiş durumu reaktantımsı iken, endotermik reaksiyonlarda ürünömsüdür. Bu nedenle sınır orbitallerinin ekzotermik reaksiyonlarda özellikle kuvvetli etkilere sahip olması beklenir.

2.3. Organik Bileşiklerin Asitlik ve Bazlıkları :

Günümüzde geniş kapsamlı bir organik kimya bilgi birikiminin oluşmasında ve bu dalda yoğun bilimsel çalışmaların sürdürülmesinde, modern elektronik teorilerin katkısı çok büyüktür. Modern elektronik teorilerin yardımı ile organik kimyaya ilişkin bir çok alanda reaktivite ile moleküler yapı arasında korelasyon kurulması söz konusudur.

Modern elektronik teorilerin ışığında, özellikle organik asitlerin ve bazların yapıları ile asitlik ve bazlık kuvvetleri arasında çok başarılı korelasyonlar kurulabilmektedir. Buna göre moleküler yapısı bilinen bir bileşiğin nedenli kuvvetli bir asit (veya baz) olacağı, modern elektronik teorilerin yardımı ile önceden kestirilebilmektedir.

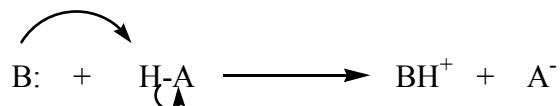
Daha öncede bahsedildiği gibi asitlerin ve bazların çok değişik tanımları vardır. Bu tanımların en önemlilerinden biri Brønsted-Lowry tanımıdır. Bu tanıma göre proton verebilen bileşikler asit, proton kabul eden bileşikler ise baz olarak kabul edilirler. Brønsted-Lowry tanımının kapsamına giren asitlere “proton asitleri” denir. Diğer taraftan Lewis tanımına göre bir çift elektronla koordinasyon kurabilen bileşikler asit, asitlerle koordinasyon kurabilecek bir çift elektrona sahip olan bileşikler ise baz olarak kabul edilir.

Brønsted-Lowry tanımına kıyasla, Lewis tanımının çok daha geniş kapsamlı bir tanım olduğunu özellikle vurgulamalıyız. Aslında asitlik ve bazlığın görece bir özellik olduğunu belirtmeliyiz. Bir bileşik bir maddeye karşı asit, bir ikinci maddeye karşı baz görevini üstlenebilir.

2.4. Proton Asitlerinin Ve Bazlarının Reaktivitelerini Etkileyen Etkenler:

2.4.1. Elektronegativitenin Ve Atom Boyutlarının Asitliğe ve Bazlığa Etkileri :

Organik monoprotik asitleri H-A olarak ifade edersek, A atomunun elektronegativitesinin asitliği etkileyen en temel etkenlerin başında geldiğini belirtebiliriz. A atomunun elektronegativitesi ne denli fazla ise, H-A bileşiklerine ilişkin asitlik o denli fazla olacaktır. Zira A atomunun elektronegativitesi arttıkça, bağ polarizasyonu artacaktır. Farklı bir ifade ile H-A kovalent bağına ilişkin iyonik karakterin, A atomunun elektronegativitesindeki artışa koşut bir artış gösterebileceğini belirtebiliriz. Buna göre, H-A molekülünden baz görevini üstlenecek bir moleküle (B:), protonun aktarılmasının daha kolay gerçekleşeceğini söyleyebiliriz.



Molekül	:	H-F	$\begin{array}{c} \bullet\bullet \\ \text{H}\ddot{\text{O}}-\text{H} \\ \bullet\bullet \end{array}$	$\begin{array}{c} \bullet\bullet \\ \text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{H} \end{array}$	H ₃ C-H
pK _a	:	3,20	15,70	36,00	49,00
Hidrojenin bağlı olduğu atomun elektronegativitesi	:	4,10	3,50	3,10	2,50

Diğer taraftan kükürt atomunun elektronegativitesinin 2,4 ve oksijen atomunun elektronegativitesinin 3,5 olmasına karşın, H₂S sudan daha asidiktir. Benzer şekilde alkollere kıyasla tiyoller daha asidiktir

Molekül	:	$\text{H}\ddot{\text{S}}\text{-H}$	$\text{H}\ddot{\text{O}}\text{-H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\ddot{\text{S}}\text{-H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\ddot{\text{O}}\text{-H}$
pK _a	:	7,00	15,70	10,60	16,00

Bu durumun hidrojenin bağlı olduğu atomun büyüklüğünden veya farklı bir ifade ile polarizebilite yatkınlığının artışından kaynaklandığını belirtebiliriz. Hidrojenin bağlı olduğu atomun boyutları büyüdükçe (veya polarizebilitesi arttıkça) asitliğin artması söz konusudur. Çünkü hidrojenin bağlı olduğu atom büyüdükçe H-A bağına ilişkin bağ enerjisi azalacaktır. Bu durum ise, H-A bağının heterolitik ayrışmasını yani asitliğini arttıracaktır.

2.4.2. Asitliğe ve Bazlığa Çözücünün Etkisi :

Organik bileşiklerin asitlikleri veya bazlıkları içinde çözündükleri çözücünün niteliklerine bağlıdır. Çözücünün asitlik veya bazlık kuvveti, çözünen asidin veya bazın kuvvetini etkiler. Ayrıca çözücünün iyonize edici yeteneği de çözünen asitlerin ve bazların kuvvetlerini etkileyen çok önemli bir etkidir. Diğer taraftan bir çözücünün iyonize edici yeteneği ise, dielektrik sabitinin yüksekliğine ve iyonları solvatize edebilme özelliklerine bağlıdır. Su hem asidik hem de bazık özellikler gösteren, yüksek dielektrik sabitine (ϵ : 80) sahip ve hidrojen bağları ile solvatize edebilen bir çözücüdür. Bu nedenle organik asitlerin ve bazların su içindeki asitlik ve bazlık kuvvetleri, bu bileşiklerin seyreltik sulu çözeltilerinden yararlanarak saptanan asitlik ve bazlık sabitleri (K_a , K_b) ile ifade edilirler. Örnek olarak etanoik asidin su ve benzen içindeki asitliklerini şu şekilde yorumlayabiliriz, su içinde $pK_a=4,76$ iken benzen içindeki ölçülemeyecek kadar küçük olduğu yani asitlik sabiti göstermediğini belirtebiliriz. Bu durum benzenin dielektrik sabitinin çok küçük (ϵ :2,3) olmasının yanı sıra, bazık özellik göstermemesi ve iyonları solvatize edememesinden kaynaklanmaktadır.

Suyun çözücü olmasına ilişkin dezavantajlar; organik bir asidin veya bazın suda çözünmemeleri durumunda veya pK_a ve pK_b değerlerinin 14-0 bölgesinin dışında olmaları durumunda asitlik ve bazlık sabitlerinin su içinde saptanması sorun yaratır. Bu sorunu çözmek üzere çok kuvvetli asitlerin (bazların) veya çok zayıf asitlerin (bazların) asitlik ve bazlık sabitleri sudan başka bir çözücüde saptanır ve elde edilen değerlerin sulu ortama korelasyonları gerçekleştirilir.

2.4.3. Asitliği ve Bazlığı Etkileyen Yapısal Etkenler :

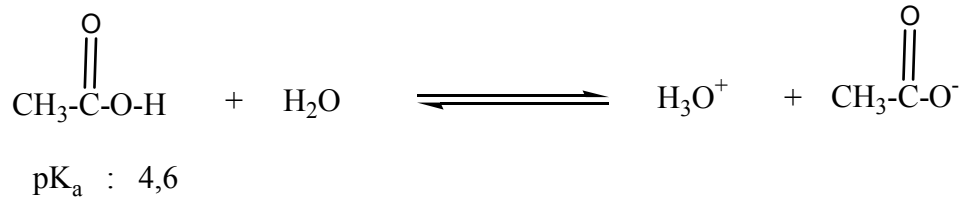
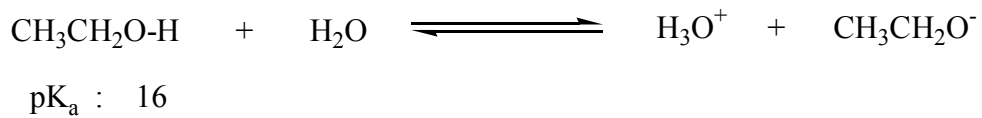
Temel yapıya bağlı olan fonksiyonel gruptaki atomların konumları, özellikleri ve düzenlenmeleri asitliği ve bazlığı etkileyen temel etkenlerdendir. Bu etkenler “yapısal etkenler” olarak bilinir. Asitliği ve bazlığı etkileyen temel yapısal etkenler beş ana sınıfta yer alırlar.

1. Rezonans (delokalizasyon veya konjugasyon) etkileri
2. İndüktif etkiler
3. Hibritleşme etkileri (hibridizasyon)
4. Hidrojen bağlanması etkileri
5. Sterik etkiler

Gerçekte ise bu temel etkenler sadece asitlik ve bazlık için geçerli değildir. Yapısal etkenler diğer tüm bileşiklerin reaktivitelerini etkileyen faktörlerdir.

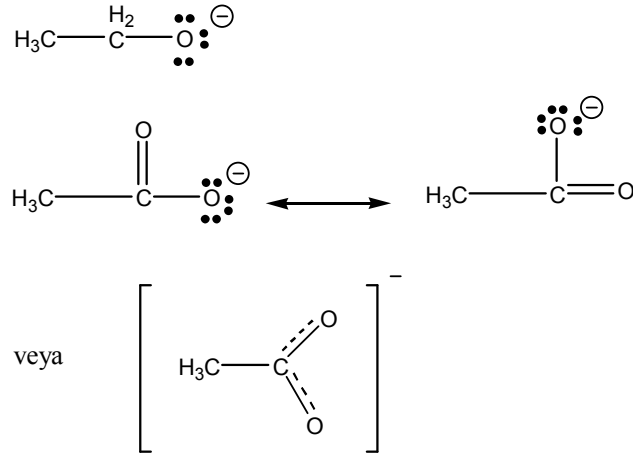
2.4.3.1. Rezonans veya Mezomerik Etkiler :

Rezonansın, asitlik üzerindeki etkilerini incelemek üzere alkollerin ve karboksilik asitlerin asitliklerini kıyaslayalım.



Görüldüğü gibi etanol ve etanoik asitte bir protonun ayrılması söz konusu olmasına karşın, etanoik asit etanolden yüz milyar kez daha asidiktir. Bu denli büyük bir asitlik farkı, bu bileşiklere ilişkin konjuge bazların kararlılıklarının farklı olmasından kaynaklanır.

Etoksi anyonunun kararlılığını sağlayan özel bir etkenin olmamasına karşın, etanoat anyonunun rezonans kararlılığı vardır.



2.4.3.2. İndüktif Etkiler :

İndüktif etki polar bir bağ veya grubun sigma bağları aracılığı ile komşu bağlara polarizasyon kazandırmasıdır. Eksi yüke sahip grup veya atomlara eksi yükü reaktif merkeze doğru yönelmiş polar grupların, elektron itici (I^+) indüktif etkileri vardır. Organik kimyada I^+ indüktif etkiler gösteren grup veya atomların fazla olmamasına karşın, I^- indüktif etkiler gösteren grup veya atomların sayısı oldukça fazladır.

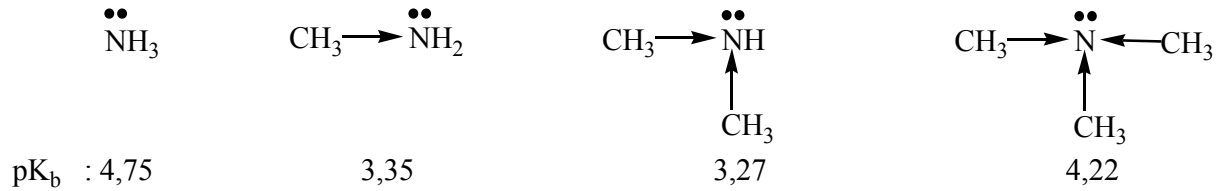
Tablo 2.1 : I^+ ve I^- gruplar.

I^+	I^-
$-\text{NH}_2$ $-\text{OCH}_3$ $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ $-\text{CH}_3$ $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ $-\text{t-C}_4\text{H}_9$	$-\text{NO}_2$ $-\text{Cl} (I^+ > M^+)$ $-\text{Br} (I^+ > M^+)$

İndüktif olarak elektron çeken gruplar (I^-) asitliği arttırırken bazikliği de azaltırlar. Asitlik açısından düşünüldüğünde, elektron çeken (I^-) grup oluşan anyonun elektron yoğunluğunu kendi üzerine çekerek, elektron yoğunluğunu azaltır ve yapının kararlı olmasına neden olur, dolayısı ile anyonun kararlı olması asitliğin artması anlamına gelir.

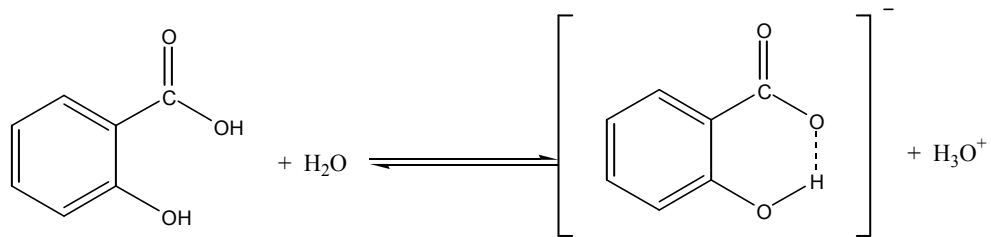
Baziklik açısından düşünüldüğünde, elektron çeken (I^-) grup yukarıda anlatıldığı gibi anyonun elektron yoğunluğunu azaltacak dolayısı ile elektronların sunulabilirliği de azalacaktır, buda bazikliğin azalması anlamına gelir.

Diğer taraftan, indüktif olarak elektron iten gruplar (I^+) asitliği azaltırken bazlığı artırırlar. Bu etki asitlik açısından düşünüldüğünde, elektron iten (I^+) grup oluşan anyonun elektron yoğunluğunu daha da arttıracaktır, buda anyonun kararsız olması dolayısı ile asitliğin azalmasına neden olacaktır. Baziklik açısından düşünüldüğünde ise, elektron itici (I^+) grup tarafından yapının elektron yoğunluğu daha da artacak, yani bir çift elektronun sunulabilirliği artacak dolayısı ile bazikliği de artacaktır.



2.4.3.3. Hidrojen Bağlanması :

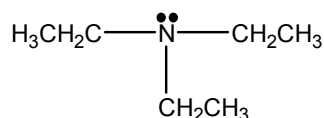
Molekül içi H-bağlanması asitliği arttırıcı ve bazlığı ise azaltıcı etki gösterir. Bu etkiyi bir örnekle açıklayabiliriz.



oluşan anyon, molekül içi H-bağlanmasından daha kararlı hale gelmiştir. Sonuçta anyonun kararlı olması asitliğin artmasına neden olur. Baziklik açısından düşünüldüğünde molekül içi H-bağlanması elektron sunulabilirliği engelleyeceğinden dolayı bazikliğin azalmasına neden olur.

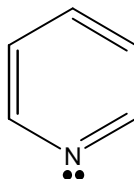
2.4.3.4. Hibridizasyon Etkileri :

Organik bir bazın bazikliği, ortaklanmamış elektron çiftinin sp^3 , sp^2 veya sp hibrit orbitallerinde yer almasına göre değişir. Ortaklanmamış elektron çiftinin bulunduğu orbitallere ilişkin s karakteri arttıkça baziklik azalır. Buna göre ortaklanmamış elektron çiftinin sp^3 hibrit orbitallerinde yer alması durumunda baziklik en fazla, sp^2 hibrit orbitallerde yer alması durumunda baziklik daha az ve sp hibrit orbitallerde yer alması durumunda baziklik en az olacaktır. Bilindiği gibi orbitallerde s karakteri arttıkça bu orbitale ilişkin elektronların daha sıkı bir şekilde tutulmaları söz konusudur. Ortaklanmamış elektron çiftinin merkez atom tarafından daha sıkı tutulması ise, bu elektronların proton veya Lewis asitleri ile bağ kurabilme yatkınlıklarını yani bazikliklerini azaltacaktır. Bu durumu örneklemek üzere alifatik üçüncül bir amin ile piridinin ve nitrillerin bazlıklarını kıyaslayalım



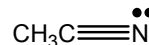
$pK_b : 3,21$

sp^3 hibritleşmesi



$pK_b : 8,80$

sp^2 hibritleşmesi



$pK_b : 24$

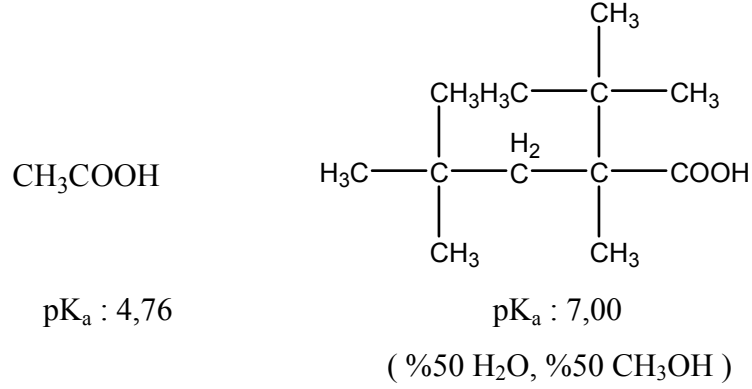
sp hibritleşmesi

verilen pK_b değerlerinden anlaşılacağı gibi en bazik olan sp^3 hibritleşmiş üçüncül amin iken en az baziklik sp hibritleşmiş nitrildir. Asitlik açısından düşünüldüğünde en fazla asitliğin sp hibritleşmiş nitrilde, en az asitliğin ise, sp^3 hibritleşmiş üçüncül aminde olduğunu söyleyebiliriz.

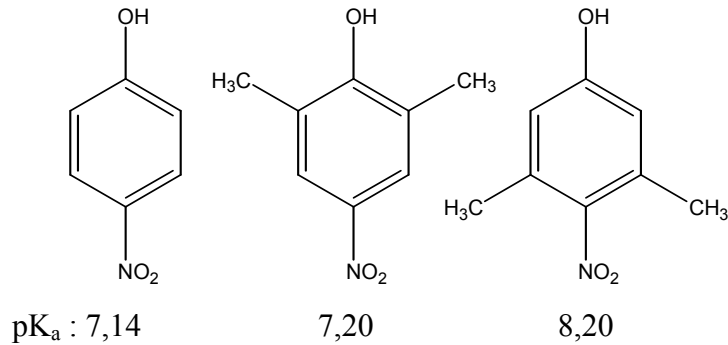
2.4.3.5. Sterik Etkiler :

Proton asit-baz reaksiyonları sterik etkilere çok duyarlı değildir. Protonun son derece küçük bir iyon olması nedeniyle, bir molekülden bir ikincil moleküle bağlanması her iki molekül açısından önemli bir hacim değişikliğine neden olmaz. Bu durumda bir bileşiğin birincil, ikincil ve üçüncül olmaları durumundaki asitlik ve bazlıklarının bir birine

yakın olduklarını söyleyebiliriz. Ancak sterik yönden oldukça engelli bir bileşikte, protonun ayrılması sonunda oluşan anyonun çözücü molekülleri tarafından iyi solvotize edilebilmesinden kaynaklanan, dolaylı bir sterik etkide asitlik oldukça azalma gösterir.



Sterik etkinin asit ve bazların kuvvetlerini etkilemelerinin bir diğer dolaylı yolu da rezonansı etkilemeleridir.



2.5. Asitlik Sabitlerinin Saptanmasında Kullanılan Yöntemler :

2.5.1. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometrik Yöntem :

Spektrofotometrik yöntemler arasında en çok kullanılan ve en duyarlı olanı ultraviyole görünür bölge spektrofotometre yöntemidir. Çok zaman almasına rağmen, az madde gerektirmesi ve çok duyarlı olması nedeni ile tercih edilir. Bu yöntem ile bütün pH alanında rahatlıkla çalışılabilir.

Ultraviyole yönteminin diğer bir avantajı da ortamın etkisini göz önüne alması ve ortam tesiri hesabı ile gerçek pK_a 'nın saptanmasını sağlamasıdır.

Heterosiklik maddelerin pK_a 'larının saptanmasında önemli bir yeri olan bu yöntemi iyice anlayabilmek için asitlik fonksiyonlarının bilinmesi gerekir.

2.5.2. Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi :

Diğer yöntemlere göre çabuk ve rahat bir yöntemdir. Bu yöntemde CO_2 'ten arıtılmış KOH çözeltisi, cam elektrod ve referans elektrod olarak ta kalomel elektrod kullanılır. Ancak duyarlı olarak kullanılabileceği pK_a aralığı 1,25 ile 11,00 arasındadır. Bu yöntem çok kısa zaman almasına rağmen çok madde gerektirmektedir.

2.5.3. Raman ve Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopik Yöntemi :

Bu yöntem çok madde gerektirmeleri ve duyarlılıklarının çok düşük olması nedeni ile fazla kullanılmamaktadır.

2.5.4. Çözünürlük Ölçülmesi :

Diğer yöntemlerin uygulanamadığı durumlarda maddenin çeşitli pH değerlerindeki çözünürlüğün ölçülmesiyle yaklaşık pK_a değerlerinin verir.

2.6. Asitlik Sabitlerinin Kullanım Alanları :

Asitlik sabitlerinin uygulandığı alanlar oldukça geniştir. Asitlik sabiti ile maddenin yapısı, özellikleri, tautomerik durumu, elde edilmesi, girebileceği reaksiyonlar arasında yakın bir ilgi vardır. Asitlik sabitleri, bir molekülde bulunan iyonlaşabilen grupların varlığını ve özelliklerini saptamak için kullanılmış, fakat bu uygulama modern yapı aydınlatma yöntemlerinin yaygınlaşmasından sonra azalmıştır. Asitlik sabitleri, asidik veya bazik özelliğe sahip bir molekülün sereokimyasal yapısının belirlenmesinde ve konformasyonel analizlerde kullanılmaktadır. Organik reaksiyonlarda elektrofilik veya

nükleofilik atağın yönü ve kuvveti, ara ürünlerin kararlılığı ve gerekli aktivasyon enerjisinin büyüklüğü hakkında yararlı bilgiler verirler. Biyokimyada, enzimlerin aktif merkezlerinin saptanmasında kullanılan maddelerin proton alma ve verme sabitlerinden yararlanılmaktadır.

Sentez çalışmalarında, elde edilecek maddenin iyonlaşma sabiti biliniyorsa, yüksek verim elde edilmesi sağlanabilir. Sentez işlemleri sonunda maddeler çoğunlukla çözünmüş tuz halinde bulunurlar. Maddeyi baz şeklinde çöktürme işlemi sırasında ortamın pH değeri maddenin pK_a değerlerinin iki birim üzerinde ayarlanması ile en yüksek verim elde edilir.

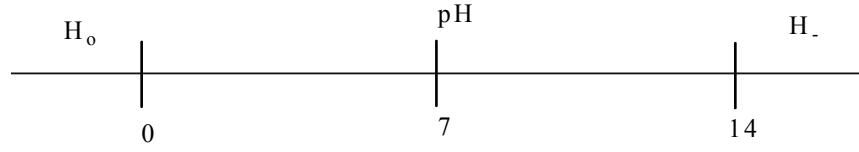
İlaç olarak kullanılan maddelerin çoğu zayıf asit veya baz özelliği göstermesi nedeni ile, ilaç molekülünün zarlardan geçişi, dağılımı, taşınımı ve reseptörlere bağlanması olaylarında iyonlaşma sabitlerinin büyük etkisi vardır. Zayıf asit ve bazların sulu ortamda iyonize olma oranları, asitlik sabitleri ve ortamın pH'sı ile ilgilidir. Aynı durum vücut sıvıları için de geçerlidir. Bu ilişki Handerson-Hasselbach denklemi ile gösterilir.

2.7. Asitlik Sabitleri ve Asitlik Fonksiyonları :

Asitlik sabitleri, çözeltilerdeki maddelerin proton kaybetme veya kazanma eğilimlerini belirtir. Bir asit veya bazın kuvvetinin ölçüsünü ifade eden asitlik sabiti " K_a " ile veya bu sabitin eksi logaritması " pK_a " ile tanımlanır.

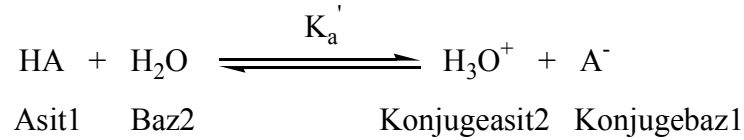
2.7.1. Asitlik Fonksiyonları :

Seyreltik çözeltilerde asitlik ölçüsü olarak kullanılan pH değerleri, sıfır ile on dört arasındadır. Örneğin 0,1 N hidroklorik asit çözeltisinin pH değeri birdir. Ancak daha derişik çözeltiler için pH değerlerinden söz edilemez. Aynı durum baz çözeltileri içinde geçerlidir. pH dışında kalan bu bölgelerde, asitlik ve bazlık ölçüsü olarak bazı asitlik fonksiyonları geliştirilmiştir. Bunlardan en tanınmış olanları H_0 ve H fonksiyonlarıdır.



H_0 fonksiyonu üzerinde ilk çalışmayı Hammett ve Deyrup yapmışlardır. Nitroanilinler gibi zayıf organik baz serisinin, değişik asit çözeltilerindeki protonlanma derecelerinin spektroskopik olarak saptanması esasına dayanan bu yöntem, kısaca şöyle özetlenebilir.

Organik asit ve bazlar sulu ortamda bir denge içinde iyonlaşırlar. Dolayısı ile asitlik dengesi, oynak hidrojen içeren bileşiklerin çözücü içerisinde iyonlarına ayrışma yatkınlıkları olarak ifade edilirler. Buna göre monoprotik bir asit HA olarak ifade edilirse, bu asidin su içindeki iyonlarına ayrışmasına ilişkin denge sabiti K_a asitliğin bir ölçüsü olacaktır.



$$K_a' = [H_3O^+] [A^-] / [H_2O] [HA] \quad (2-1)$$

Suyun baz görevini üstlenen bileşik olmasının yanı sıra, aynı zana-madnda çözücü olması söz konusudur. Bu nedenle suyun derişiminin (55,5 M) sabit kaldığını varsaymak çok geçerli bir varsayım olacaktır. Buna göre bir organik bileşiğin asitlik sabiti K_a , ayrışmaya ilişkin denge sabiti suyun derişimini içine alan bir sabittir.

$$K_a = K_a' [H_2O] = [H_3O^+] [A^-] / [HA] \quad (2-2)$$

Bir aside ilişkin asitlik sabitinin (K_a) sayısal değeri ne kadar büyükse, asitlik o kadar fazladır. Bir asitlik kuvveti pK_a ile de ifade edilebilir.

$$pK_a = -\log K_a \quad (2-3)$$

Bir aside ilişkin pK_a 'nın sayısal değeri ne kadar küçük ise asitlik o kadar fazladır.

HA'yı asit, SH 'ı ise çözücü olarak alırsak;



elde edilir. Burada a , aktifliği ifade eder. Aktivite, konsantrasyon $\odot$ ile aktiflik sabitinin (γ) çarpımına eşittir.

$A = c \cdot \gamma$ eşitlikte yerine yazılırsa,

$$K_a = a_{SH_2^+} \cdot ([A^-] \cdot \gamma_{A^-} / [HA] \cdot \gamma_{HA}) \quad (2-5)$$

elde edilir. (2-5) eşitliğinde,

$$H_x = a_{SH_2^+} \cdot (\gamma_{A^-} / \gamma_{HA}) \quad (2-6)$$

Olarak alınırsa (2-5) eşitliği,

$$K_a = H_x \cdot ([A^-] / [HA]) \quad (2-7)$$

Eşitlik (2-7) halini alır. H_x bir asitlik fonksiyonudur.

Seyreltik çözeltilerde aktiflik sabiti bire eşit alınabilir. Bu durumda (2-5) eşitliği, $[SH_2^+] = [H^+]$ alınarak,

$$K_a = [A^-] \cdot [H^+] / [HA] \quad (2-8)$$

şekline gelir.

Eşitlik (2-8)'in logaritması alınarak düzenlenirse,

$$-\log K_a = -\log[H^+] - \log([A^-] / [HA]) \quad (2-9)$$

$$pK_a = pH + \log([HA] / [A^-]) \quad (2-10)$$

pH = H₀ alınır,

$$pK_a = H_0 + \log([HA] / [A^-]) \quad (2-11)$$

şeklını alır.

pK_a değeri bilinen p-nitroanilinın artan asitliklerdeki protonlanması, yani [HA]/[A⁻] oranları saptanmış, oran çok yükselince aynı seriden daha az bazık bir nitroanilin türevi önceki indikatörün yerini almıştır. Yeni indikatörün pK_a değeri bir önceki indikatör yardımı ile elde edilmiş olan H₀ değerlerini veren çözeltilerde [HA]/[A⁻] oranlarının ölçülmesiyle elde edilmiştir. Kuvvetli bazık bölgedeki asitlik fonksiyonu H₀ değerlerinin elde edilmesi için indikatör olarak indoller ve fluorenler kullanılmıştır.

Eşitlik (2-11)'e göre log[HA]/[A⁻] ile H₀ arasında çizilen grafiğin eğimi birdir. [HA] = [A⁻] olan noktada pK_a = H₀ olacağından, herhangi bir maddenin pK_a'sı hesaplanabilir.

Bu duruma uyan maddelere Hammett bazı adı verilir. Diğer asitlik fonksiyonları ile [HA]/[A⁻] grafiğinin eğimi birden küçük veya büyük olabilir. Yates, bütün diğer asitlik fonksiyonları ile H₀ arasında;

$$H_x = m.H_0 \quad (2-12)$$

Şeklinde bir ilişkinin bulunduğunu ve bütün asitlik fonksiyonlarının H₀ = 0 noktasından geçtiğini saptamıştır. Bu yüzden Hammett bazı dışında kalan bazlar,

$\log[HA]/[A^-]$ değerlerine karşı çizilen H_o grafiğinde; $\log[HA]/[A^-] = 0$ değerleri pK_a yerine yarı protonlanma değerleri verilir. Bu, $H_o^{1/2}$ ile gösterilir. Buna göre pK_a değeri (2-13) eşitliği ile hesaplanabilir.

$$pK_a = m.H_o^{1/2} \quad (2-13)$$

2.8. Heterosiklik Moleküllerde Sübstitüent etkisi :

Aromatik veya heteroaromatik moleküllerin bir kısmındaki değişikliğin reaksiyona olan etkisine sübstitüent etkisi adı verilir.

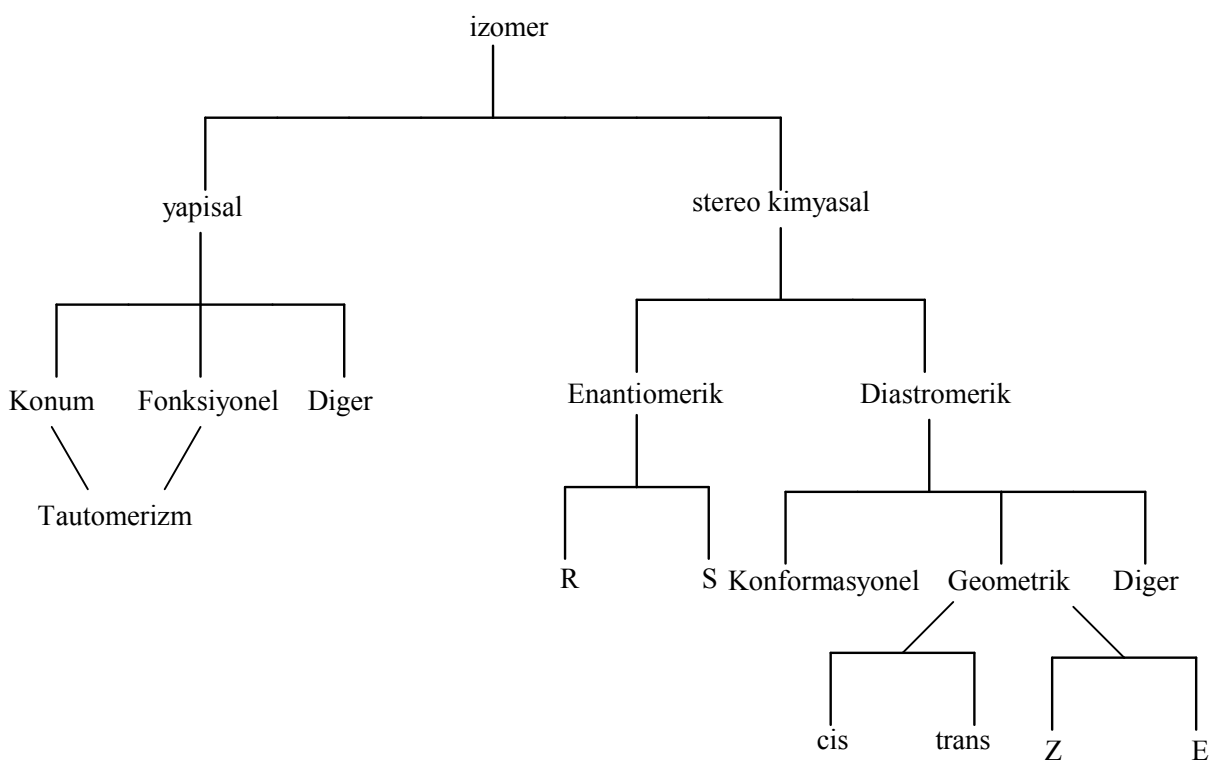
Bir sübstitüentin komşu atomlara olan etkisini üç şekilde düşünebiliriz : Bunlardan ilki, σ bağları aracılığı ile etkin olan elektron çekici (-I) veya elektron itici (+I) indüktif etkiler, ikincisi π bağları aracılığı ile etkin olan elektron çekici (-M) veya elektron itici (+M) rezonans etkileridir. Bunlardan başka bir diğer sübstitüent etkisi ise, sübstitüentlerin büyüklüğü ve geometrisinden kaynaklanan sterik etkidir. Bilindiği gibi asetik asidin α -hidrojenleri, siyano, halo, nitro gibi elektron çekici (-I) sübstitüentlerle değiştirildiğinde asitliğin artması ve aksine elektron itici (+I) sübstitüentlerle değiştirildiğinde asitliğin azalması, indüktif etkinin reaktiviteye olan katkısını açıklayan en klasik örnektir.

Reaksiyon mekanizması bilinen birçok reaksiyon için, sübstitüent etkisinin reaktiviteye olan katkısı önceden tahmin edilebilir. Hatta sübstitüentlerin kısmi elektron itme ve çekme yetenekleri ile reaktivite arasında kantitatif bir korelasyon kurulabilir. Bu tür bir korelasyon varlığı ilk kez Lousi P. Hammett tarafından ortaya atılmıştır.

3. TAUTOMERİZM VE KONFORMASYON :

Tautomerizm kelime anlamı olarak Latince tauto (aynı) ve meros (parça) kelimelerinin birleşmesiyle oluşmuş bir tür konum izomeridir. Tautomerler arasındaki fark yapıdaki bir atom veya grubun farklı konumlarda olmasıdır.

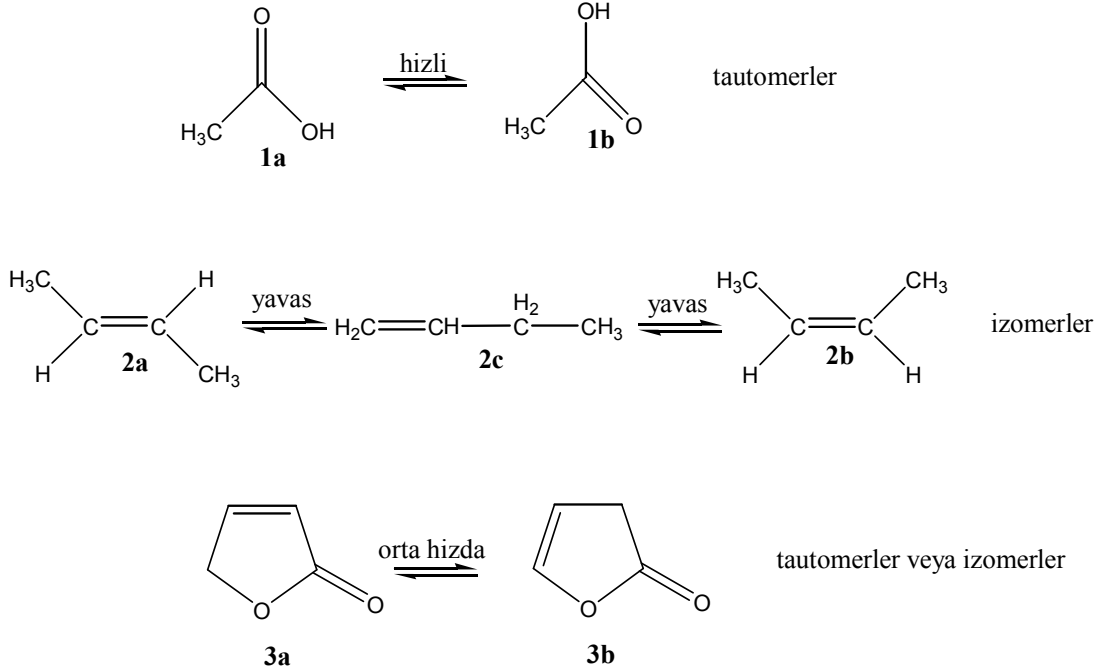
Tautomerler, bir molekülün dengede olan yapısal izomerleri olarak da tanımlanabilir.



Şekil 3.1 : Tautomerizm ve diğer izomerizm türleri

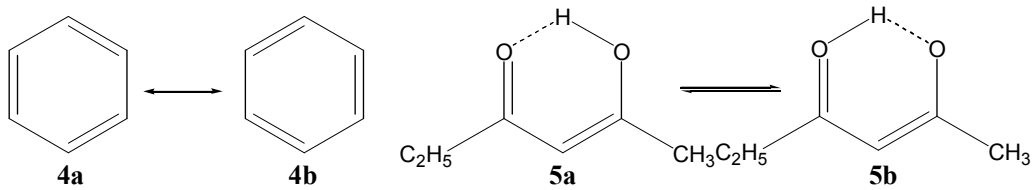
Tautomerizm ve izomerizm arasında kesin bir sınırlama yoktur, ancak genellikle, tautomerler kolaylıkla birbirlerine dönüşürler oysa izomerlerin dönüşümleri çok daha zor ve yavaştır. Örneğin, bir karboksilik asidin (1) iki formu kesinlikle bir tautomerik dengede iken, 1-büten (2c) ve 2-büten (2a ve 2b) kolay ayrılabilirler için izomer oluştururlar.

Bununla birlikte bazı bileşiklerde böyle bir ayrıma gidilememektedir. Örneğin bütirolakton (3)'ün birbirine kolaylıkla dönüşebilen iki ayrı formu izole edilebilmiştir. Bu nedenle bu çift tautomer veya izomer olabilir.

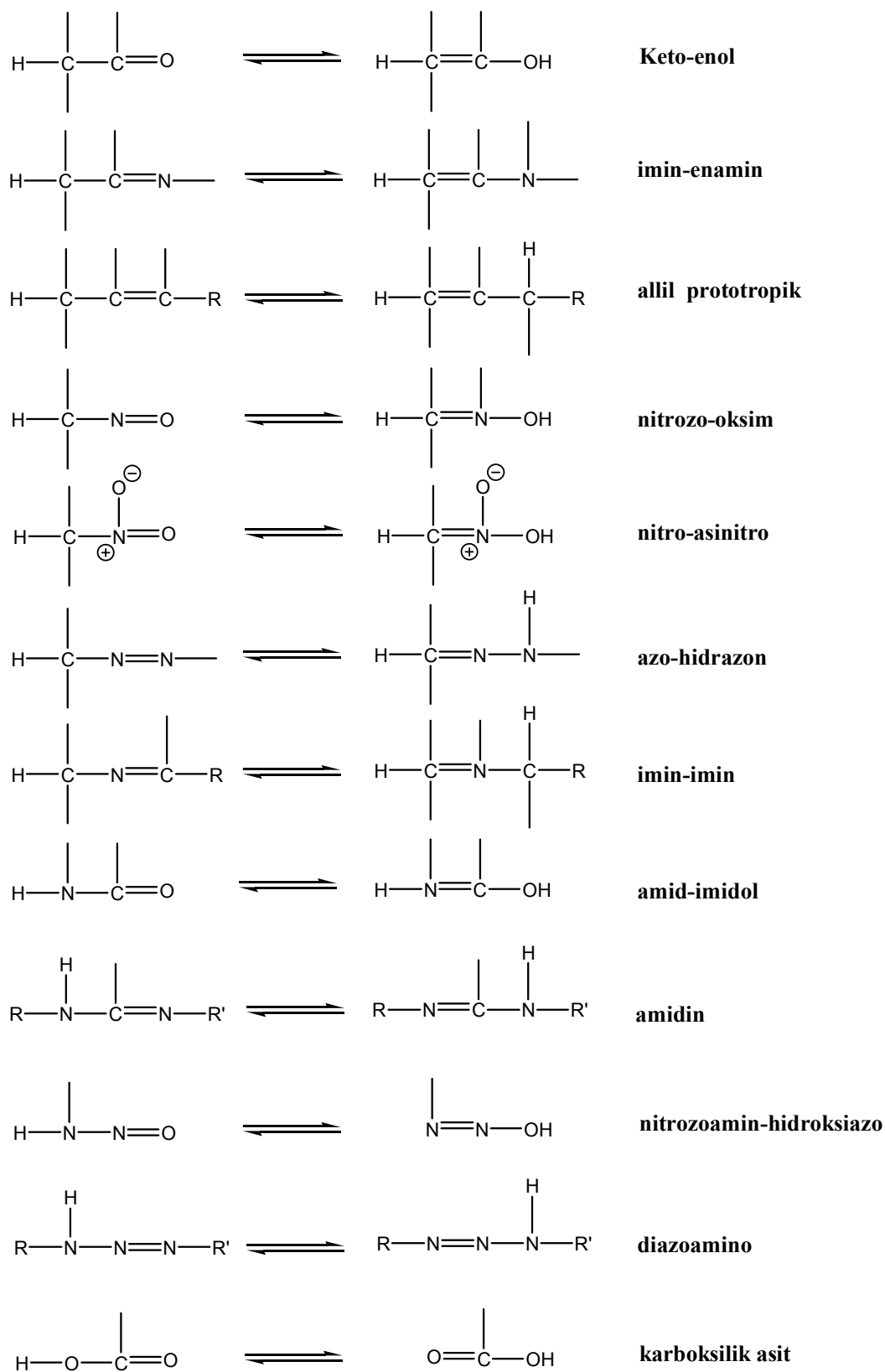


Şekil 3.2 : Çeşitli tautomer ve izomer çiftleri

Diğer taraftan, tautomerizm ve mezomerizm arasındaki farklılık genellikle iyi bir şekilde belirlenebilir. Aradaki fark karşılaştırıldığında, iki tautomer bir enerji bariyeri ile ayrılmış tek bileşiktir ve tek yapı gösteren mezomerizm ise, gerçek yapıya katkıda bulunan iki veya daha fazla kanonikal form arasındaki bir enerji minimumundan meydana gelir. Bununla beraber bu sınırlamaları aşan bazı nadir durumlar olabilir. Örneğin, hekzan-2,4-dion(5)'ün enol formu hidrojen bağı içerir ve diğer hidrojen bağı tautomerle arasında sadece küçük bir enerji farkı vardır. Simetrik hidrojen bağlarının bilinen bu durumu nedeniyle tautomerizm ve mezomerizm kavramları nadir durumlarda iç içe girmiş kavramlardır.

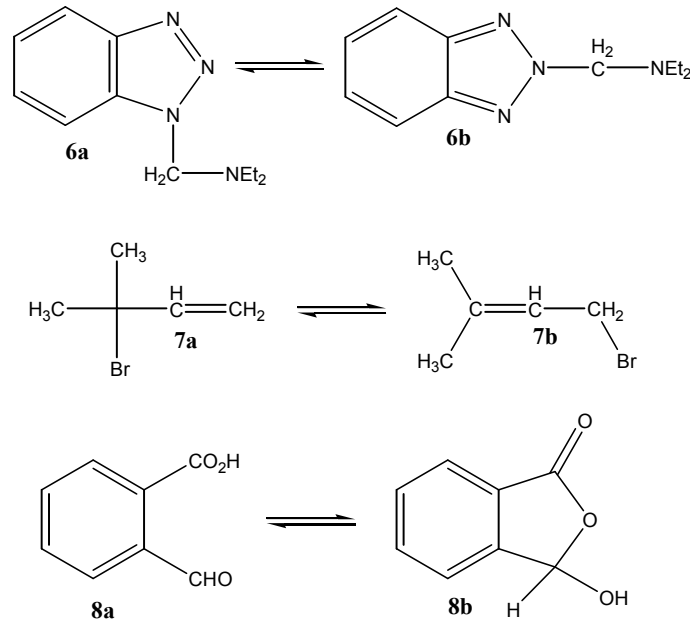


Şekil 3.3 : Tautomer ve mezomerler



Şekil 3.4 : Prototropik tautomerizm türleri

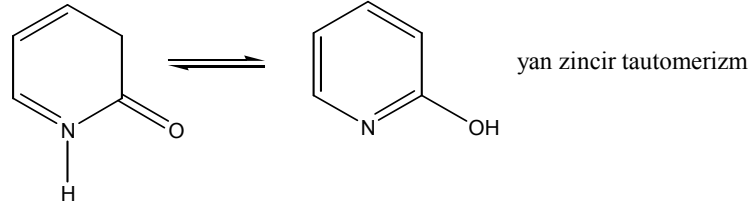
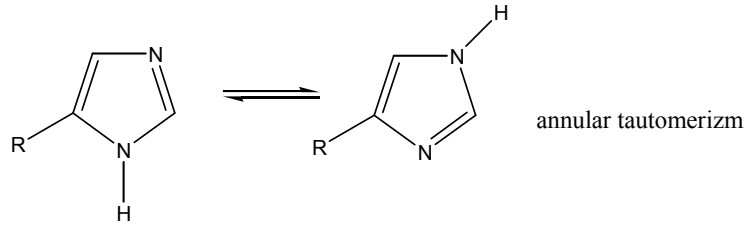
Proton dışındaki grupların yapıda farklı yerlerde olmasıyla meydana gelen tautomerlere aşağıdaki örnekler verilebilir. Örneklerde görüleceği gibi; süstitüe olmuş benzotriazollerin (6), 1-süstitüe (6a) ve 2-süstitüe (6b) formları arasında tautomerik bir denge vardır. Diğer taraftan alil katyonunun yer değıştirmesi iyi bilinen bir anyonotropi (7) örneğidir. Son olarak (8a) ve (8b) bir halka-zincir tautomerizmi göstermektedir.



Şekil 3.5 : Prototropik tautomerizm dışındaki bazı tautomerizm türleri

3.1. Heterosiklik Bileşiklerde Tautomerizm :

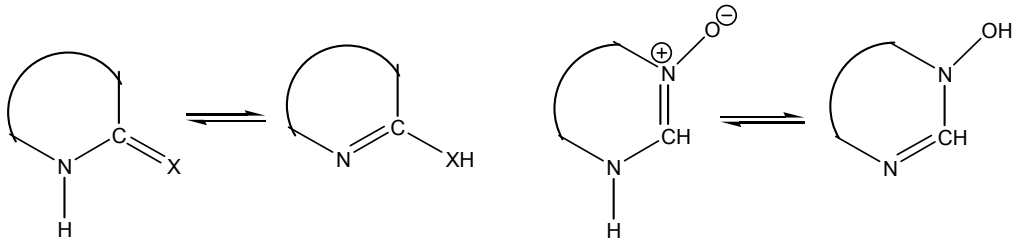
Heterosiklik kimyada tautomerizm, annular ve yan zincir tautomerizmi olarak iki şekilde incelenebilir. İlkinde, oynak hidrojen atomu halka atomları üzerinde yer değıştirir. Oysa ikincisinde yer değıştirme bir halka veya yan zincir atomları üzerinde meydana gelir.



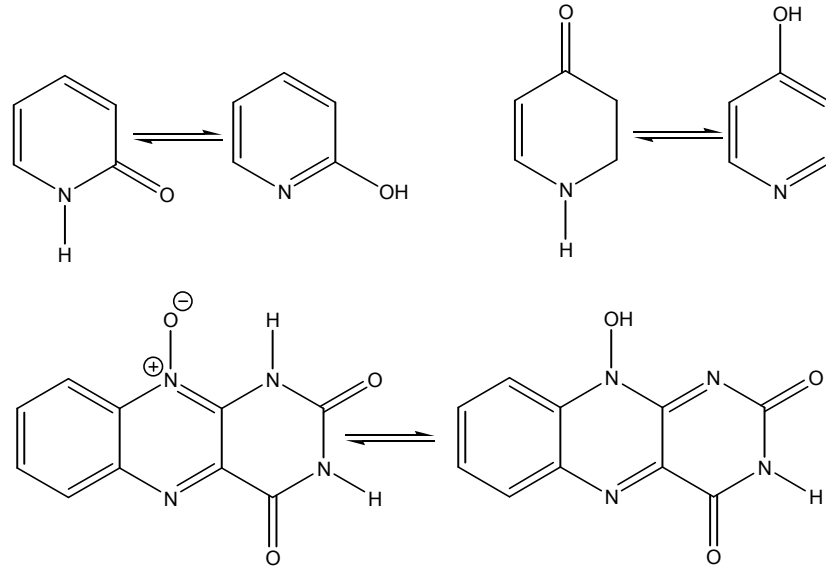
Şekil 3.6 : Annular ve yan zincir tautomerizmi

Yukarıda kısaca özetlenen genel durumları özet örnekler üzerinde inceleyelim.

a) Halka Azotu ile Halkaya Doğrudan Bağlı Atomlar Arasındaki Prototropi

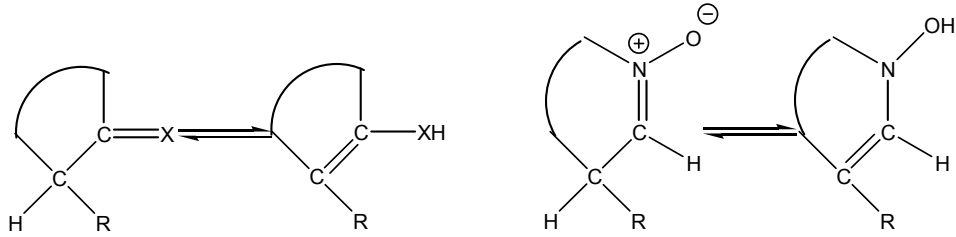


Yukarıda şematik olarak gösterilen tautomerizm türleri, aşağıda örnek moleküller üzerinden gösterilmiştir.

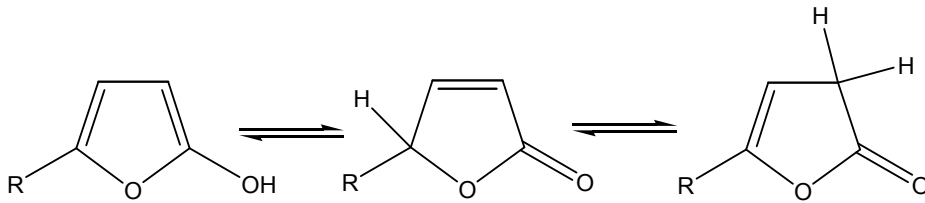


Şekil 3.7 : 2-hidroksi piridin, 4-hidroksi piridin ve aloksazin N-oksit'e ait prototropi

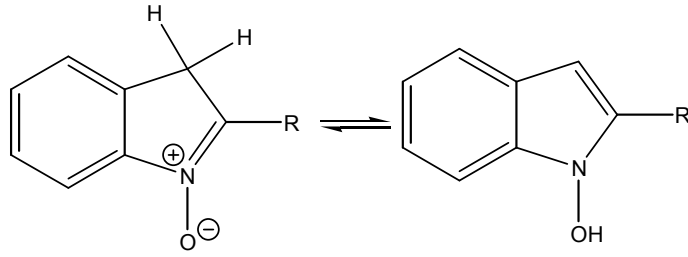
b) Halka Karbonu ile Halkaya Doğrudan Bağlı Atomlar Arasındaki Prototropi



Yukarıda şematik olarak gösterilen halka karbonu ile halkaya doğrudan bağlı atomlar arasındaki prototropi için aşağıda 2-hidroksi furan ve N-hidroksi indollerin tautomerik dengeleri örnek olarak verilmiştir.

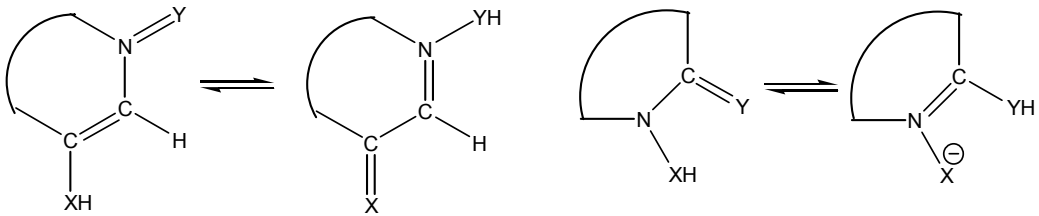


Şekil 3.8 : 2-hidroksi furan'ın tautomerleri arasındaki prototropi

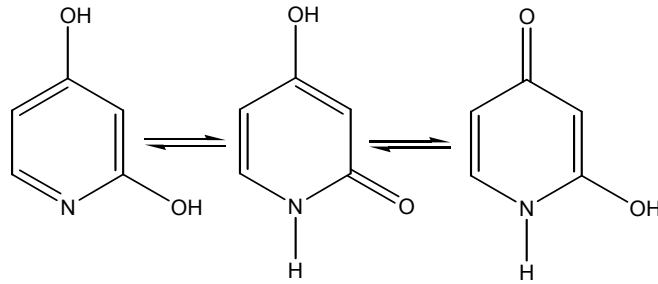


Şekil 3.9 : N-hidroksi indollerin tautomerleri arasındaki prototropi

c) Halkaya Doğrudan Bağlı İki Atom Arasındaki Prototropi

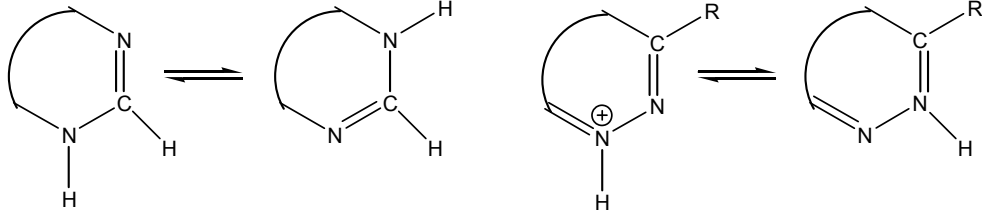


Yukarıda sembolik olarak ifade edilen, halkaya doğrudan bağlı iki atom arasındaki prototropi için birçok dihidroksi süstitüe heteroaromatik bileşik örnek verilebilir

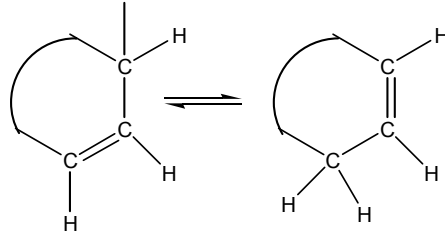


Şekil 3.10 : 2,4-dihidroksi piridinin tautomerleri arasındaki prototropi

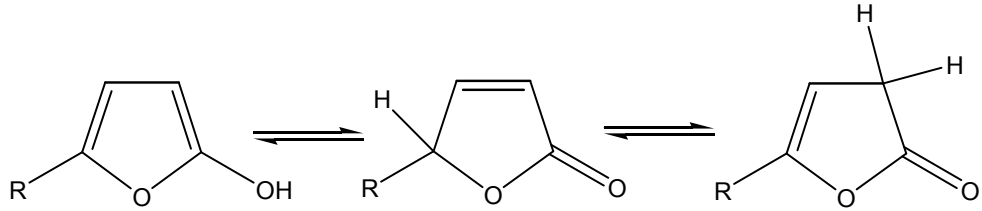
d) İki Halka Azotu Arasında Annular Prototropi :



e) İki Halka Karbonu Arasında Annular Prototropi :

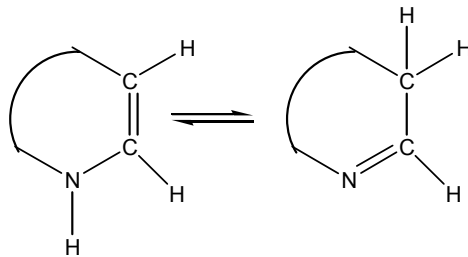


Bu tür prototropiye 2-hidroksi furanın iki okso formu arasındaki tautomerizm örnek olarak verilebilir.

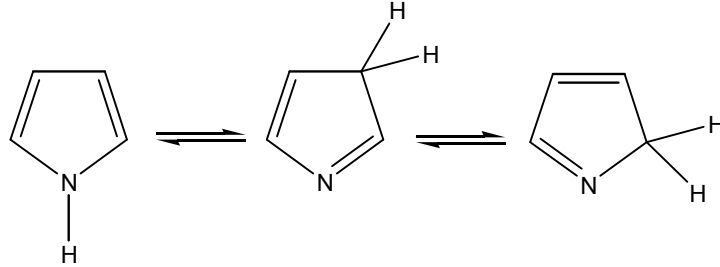


Şekil 3.11 : 2-hidroksi furan'ın tautomerleri arasındaki prototropi

f) Halka Karbonu ve Halka Azotu Arasındaki Prototropi :



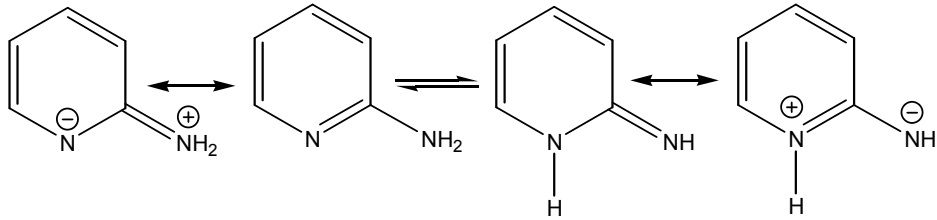
Bu türden prototropi için verilebilecek en klasik örnek pirolün tautomerleri arasındaki prototropisidir.



Şekil 3.12 : Pirolün tautomerleri arasındaki prototropi

3.2. Tautomerizmin Kimyadaki Önemi :

Heterosiklik kimyada reaktivite ve reaksiyon mekanizmalarının doğru şekilde yorumlanabilmesi ancak bileşiklerin tautomerik yapıları bilindiğinde mümkün olabilir.



Şekil 3.13 : 2-aminopiridin'in tautomerik ve rezonans formları

3.3. Bileşiklerin Tautomerik Dengelerine İlişkin Denge Sabitlerinin ve Mol Kesirlerinin Bulunması :



Yukarıdaki dengeye göre;

$$K_T = N_b/N_a \text{ ve } N_a + N_b = 1$$

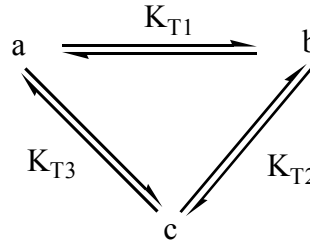
$$N_b = N_a \cdot K_T \quad N_a + N_a \cdot K_T = 1 \quad N_a (1+K_T) = 1 \quad N_a = 1 / (1+K_T)$$

K_T : denge sabiti.

N_a, N_b : bileşenlerin mol kesirleri

Bu denklemler düzenlendiğinde ikili bir sistem için her bir bileşenin mol kesri bulunabilir.

$$N_a = 1 / (1 + K_T) \quad N_b = K_T / (1 + K_T)$$



Yukarıda verilen üçlü bir sistem için yine her bir denge sabiti ve her bir bileşenin mol kesri aşağıdaki gibi bulunabilir.

$$K_{T1} = N_b / N_a \quad K_{T2} = N_c / N_b \quad K_{T3} = N_c / N_a \quad \text{ve} \quad N_a + N_b + N_c = 1 \text{ ise}$$

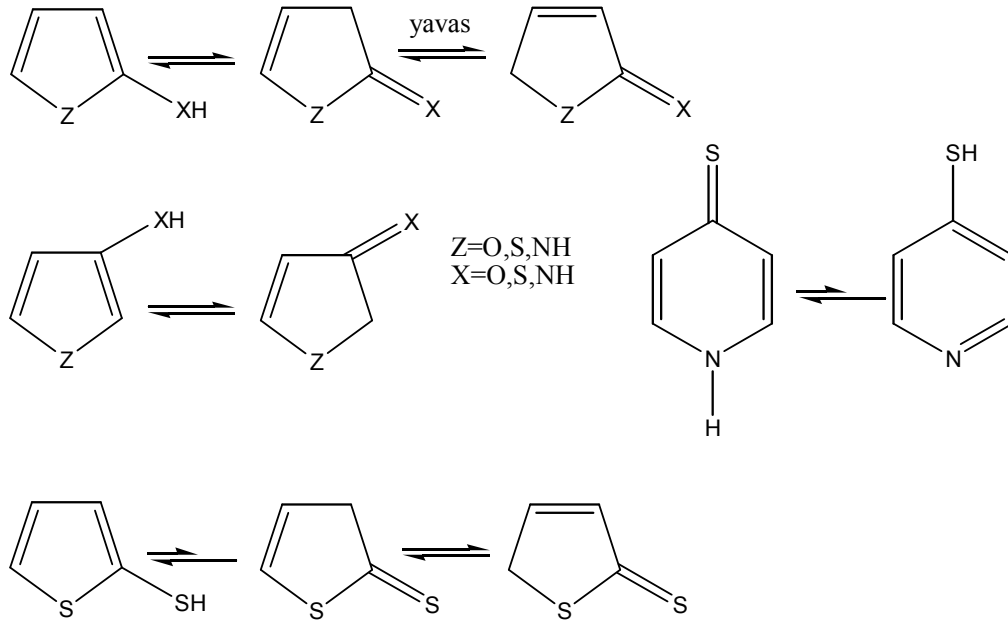
$$N_a = 1 / (1 + K_{T1} + K_{T3})$$

$$N_b = K_{T1} / (1 + K_{T1} + K_{T3})$$

$$N_c = K_{T3} / (1 + K_{T1} + K_{T3})$$

3.4. Beş Üyeli Halkaların Tautomerizmi :

Tek heteroatomlu beş üyeli halkalı bileşikler için tautomerik olasılıklar aşağıda gösterilmiştir. Bu tautomerlerden sadece bir tanesi aromatiktir.



Şekil 3.14 : Beş halkalı bileşiklerde tautomerizm

Bu bileşiklerde $X=O$ için, non-aromatik formlar daima tercih edilir. $X=S$ veya NH için, aromatik formlar tercih edilir. Ayrıca iki non-aromatik form arasındaki tautomerizm genellikle yavaş ve tautomerler tek tek izole edilir. Bu, beş üyeli halka içeren merkaptobileşiklerle ilgilidir. Bu bileşiklerde tiyol dominantları sulu çözeltilerde O-analoglarından daha çok N-analogları içerir. Aynı durum sulu çözeltilerde tiyon formu içeren altı üyeli halkalı bileşiklerde de görülür.

3.5. Prototropik Tautomerizminde Proton Değişim Hızı :

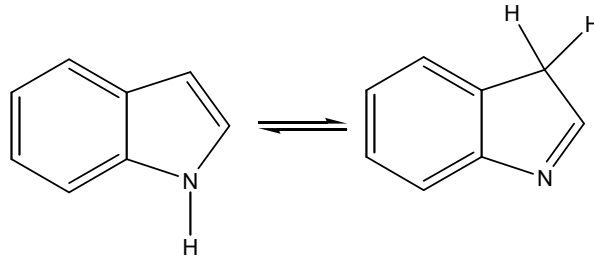
Bir izomerizasyonun, tautomerizasyon olarak değerlendirilmesindeki en belirgin özelliklerde biri de, değişimin hızlı olmasıdır. Bu durum heteroaromatik bileşiklerin prototropik tautomerisi için de geçerlidir. Proton transferinin çok hızlı olması, farklı tautomerler arasındaki enerji bariyerinin küçük olması ve bunun doğal bir sonucu olarak da, izole edilememeleri sorununu ortaya çıkarır. Çok nadiren (tautomerlerin arasındaki enerji farkının yaklaşık ≥ 30 kcal/mol civarında olması durumunda) tautomerizasyon hızı, bireysel tautomerlerin izole edilerek fiziksel özelliklerinin saptanmasına elverecek kadar yavaş olabilir. Yine nadiren (tautomerlerin arasındaki enerji farkının yaklaşık 20-30 kcal/mol civarında olması durumunda), tautomerizasyon hızı farklı bireysel tautomerlere

ilişkin farklı NMR sinyalleri kaydedilebilmesine elverecek kadar yavaş olabilir. Bazen tautomerlerin arasındaki enerji farkı, tautomerik karışıma ilişkin zaman ortalamalı NMR sinyalleri elde edilmesi için yüksek, ancak farklı NMR sinyalleri elde edilmesi için ise yetersiz olabilir. Bu durumda karışımın düşük sıcaklıklarda alınan NMR spektrumlarında farklı sinyalleri, yüksek sıcaklıklarda alınan NMR spektrumlarında ise, zaman ortalamalı sinyaller ortaya çıkar.

Şimdiye kadar anlatılan ve enerji farkları yaklaşık 10-30 kcal/mol aralığında yer alan prototropik tautomerizm türlerine ilişkin denge sabitlerinin (K_T) saptanmasında proton NMR tekniğinin kullanımı çok yaygındır. NMR spektrumunun integrasyon oranlarından yararlanılarak K_T kolayca saptanabilir. Ancak çoğu heteroaromatik bileşik için durum bu kadar basit değildir. Birçok heteroaromatik sistem için, prototropik tautomerler arasındaki enerji farkı çokküçük olduğundan dönüşüm hızı çok yüksektir. Bu tür tautomerik karışımların NMR spektrumlarında sadece zaman ortalamalı sinyaller elde edilebileceğinden, denge sabitlerinin (K_T) saptanmasında proton NMR tekniğinden yararlanılamaz.

Heteroaromatik bileşiklere özgü prototropik tautomerizmin çözelti içindeki hızlarına ilişkin şu genellemeler yapılabilir. Eğer, protonu sağlayan ve kabul eden merkezlerin her ikisi de karbon ise, bu durumda prototropi nedeniyle oluşan ve kırılan bağlar C-H türü bağlardır. Genellikle CH-CH prototropisi, tautomerlerin izole edilerek fiziksel sabitlerinin saptanabilmesine elverişli yavaşlıkta gerçekleşir.

Eğer protonu sağlayan ve kabul eden merkezlerden biri karbon diğeri bir heteroatom ise, bu durumda hız çok yüksek olmamakla birlikte, bir önceki duruma göre daha yüksektir. Ancak bu tür prototropiye sahip sistemlerde hızın, bazı tautomerlerinin izole edilebilmelerine veya tam izole edilebilmelerine NMR ile farklı bireysel tautomerlere ilişkin sinyallerin elde edilmelerine elverecek yavaşlıkta olduğu bilinmektedir. Bu tür prototropiye klasik bir örnek olarak indol/indollerin tautomerik çiftini verebiliriz.

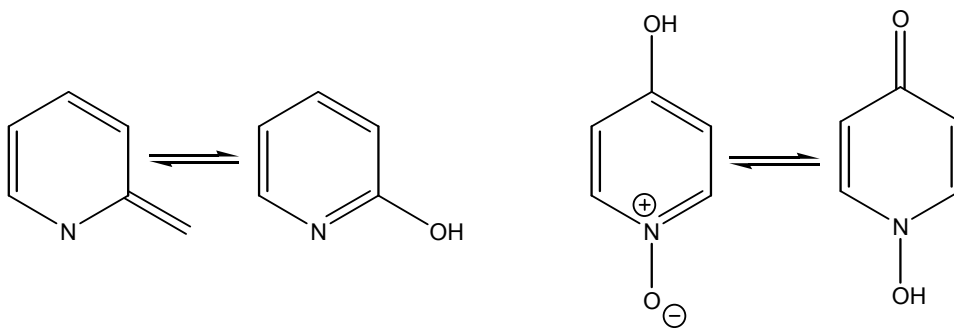


Şekil 3.15 : 1H-indol, 3H-indol tautomerizmi

Birçok indol ve türevleri için 1H-indol/3H-indol tautomerik dengesinin 1H-indol formu lehine olduğu, başta NMR olmak üzere çeşitli tekniklerle ortaya konmuştur.

Eğer protonu sağlayan ve kabul eden merkezlerden her ikisinde heteroatom ise (-OH, -SH, -NH vb.) bu durumda prototropik hız çok yüksek olacaktır. Bu tür prototropik tautomerizm gösteren heteroaromatik sistemlerde, tautomerlerin ayrılabilmesi olası değildir ve daima karışım söz konusudur.

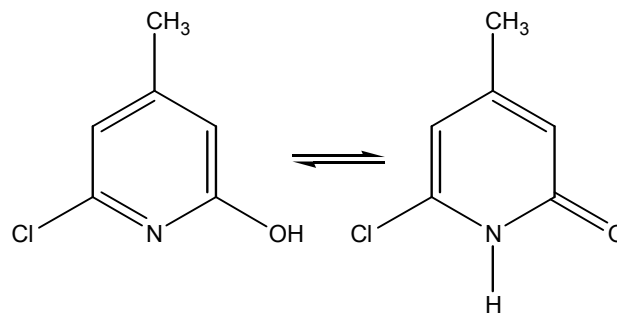
Diğer taraftan katı halde çok farklı bir durum ortaya çıkar. En basit anlamla kristal örgü yapısı, tautomerlerin birbirlerine dönüşmelerini engeller ve bunun doğal bir sonucu olarak da, her bir kristalin tek bir tautomerden oluşması durumu ortaya çıkar denilebilir. Ancak durum bu kadar basit değildir. Kristal örgü yapısı kuvvetli molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlanmasına da neden olacağından, ortaya üç farklı durum çıkar. Bunlardan ilki hidrojenin heteroatomlardan birine kovalent bir bağla, diğerinde ise hidrojen bağı ile bağlandığı durumdur. 2-piridinon'un katı haldeki yapısı bu durum için iyi bir örnek oluşturur. Üçüncü durumda ise, hidrojen atomunun her iki atomla simetrik hidrojen bağı verecek tarzda ve eş uzaklıkta konumlanması düşünülmektedir. 4-hidroksipiridin 1-oksit'in katı haldeki yapısı buna örnek olarak verilebilir.



Şekil 3.16 : 2-piridon ve 4-hidroksipiridin 1-oksit'e ait tautomerik dengeler

3.6. Tautomerik Bir Karışımda Denge Konumunu Etkileyen Dış Etkenler :

Tautomerik bir karışımda denge konumunu etkileyen dış etkenlerin tümü faz ve sıcaklık etkisi olarak iki ana başlık altında toplanabilir. Faz başlığı altında sistemin hali, yani katı, çözelti veya gaz olmasının denge üzerindeki farklı etkileri toplanır. Farklı dielektrik sabitlere sahip çözücüler içinde denge sabitleri çok büyük farklılıklar gösterir. Çözücünün dielektrik sabitinin yüksek olması dengenin yönünün iyonik karakterdeki tautomerik forma, aksine düşük olması ise, yüksüz tautomerik forma doğru kaymasına neden olacaktır. Bu durumu örneklemek üzere 6-kloro-4-metil-2-hidroksipiridin, 6-kloro-4-metil-2-piridinon tautomerik karışımına ilişkin dengeyi ele alalım.



Şekil 3.17 : 6-kloro-4-metil-2-hidroksipiridin, 6-kloro-4-metil-2-piridinon tautomerizmi.

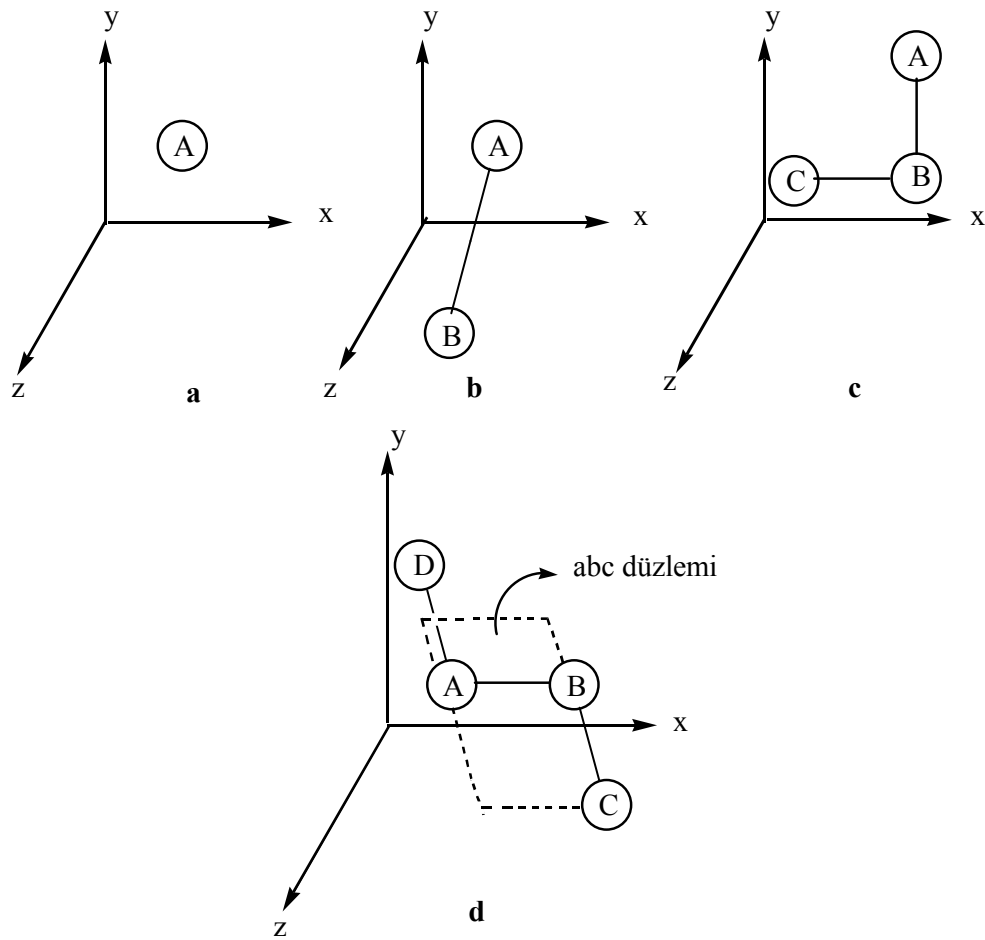
Dielektrik sabiti yüksek olan H₂O içinde dengenin yönünün okso-formu lehine olmasına karşın, EtOH ve CCl₄ içinde hidroksi formu lehine olduğu saptanmıştır.

Sıcaklık heteroaromatik sistemlerdeki tautomerik denge üzerindeki etkisine ilişkin bir genelleme yapılamaz. Bu etki heteroaromatik sistemin beş veya altı üyeli oluşu, çözücünün türe vb. gibi diğer dış ve iç etkenlerle bağımlılık göstermektedir.

3.7. Konformasyon :

Tek atomlu bir sistemin uzaydaki yerini tanımlayabilmek için sadece koordinat sistemindeki (x,y,z) yerini belirtmek yeterlidir. Sistem iki atomlu olduğunda, bu sistemin uzaydaki yerini belirtmek için iki atom arasındaki bağ uzunluğuna da ihtiyaç vardır. Eğer

sistem üç atomlu bir sistem olursa bu sistemin uzaydaki yerini tanımlamak için koordinat sistemi, bağ uzunlukları ve bağ açısı kullanılmalıdır. Son olarak dört atomlu bir sistemin uzaydaki yerini tanımlarken, koordinat sistemi, bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açı belirtilmelidir. Bu açı bir ABC üçlü sisteminin oluşturduğu düzleme bu atomlardan birine bağlı olan D atomunun yaptığı açığı temsil eder. Açı (β) -30 ile +30 arasında olduğunda simetri konformer, -15 ile +150 arasında olduğunda ise anti konformer olarak tanımlanır. Bu konformerler arasındaki enerji farkı konformerlerin ortamda bulunma olasılıklarını tamamen değiştirir. Böylece molekülün toplam enerjisi de değişir.



Şekil 3.18 : a) Tek atomlu bir sistemin uzayda tanımlanması

- b) İki atomlu bir sistemin uzayda tanımlanması,
- c) Üç atomlu bir sistemin uzayda tanımlanması,
- d) Dört atomlu bir sistemin uzayda tanımlanması.

4. TEORİK HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Günümüzde kullanılan teorik hesaplama yöntemleri ile moleküllerin bir çok özellikleri deney yapmaya gerek kalmadan hesaplanmaya başlanmıştır. Hatta bu hesaplamalar ile şimdiye kadar elde edilmemiş veya edilememiş ve gerçek koşullarda var olamayacak bileşikler için kolayca uygulanabilmekte ve istenen sonuçlar alınabilmektedir.

Bazı çalışmalarda deneysel yöntemden daha hassas ve güvenilir sonuçlar elde edilebilmektedir. Bir tek deneyle moleküler yapı , oluşum ısısı, dipol moment, iyonlaşma potansiyeli, elektron yükleri, elektron yoğunlukları, bağ uzunlukları, vb. bir çok bilgiyi verebilecek bir yöntem yoktur. Bu tür verilerin deneysel yöntem ile hesaplanmasında sonuçların güvenilirliği göz önünde bulundurulursa, yaygınlaşmakta olan bir çok hesaplama yöntemi sonuçlarının, deneysel sonuçlara göre ne kadar güvenilir olduğu görülebilir. Ayrıca bir alkanın perisiklik oluşum ısısının deneysel yöntem ile hesaplanması uzun ve oldukça zor bir iş olup büyük bir deneysel duyarlılık ve örnek saflığı gerektirir. En hassas deneysel çalışmalarda bile elde edilen değerlerin doğruluğunun kişinin gözlem ve hassasiyeti doğrultusunda olacaktır. Reaksiyon ortamında oluşabilecek yan ürünlerin varlığı sonuçların güvenilirliğini daha da azaltacaktır. Ayrıca böyle bir çalışmanın maliyeti kıyaslanacak olursa, bilgisayarla birkaç dakika bilgisayar (computer) süresi ile birkaç dakika data hazırlama ile sonuçlanacaktır. Bilgisayarla yapılan teorik hesaplamalarda istenilen sonuçları almak oldukça kolaydır. Fakat hiçbir zaman teorik hesaplama deneysel hesaplamının yerini alamaz. Zira önemli olan sonuçların güncel yaşamda kullanılabilirliği olduğundan, her araştırmacı için gerçek ve güvenilir sonuç deneysel veri olacaktır. Teorik veri her zaman deneysel çalışmayı yönlendirici ve aydınlatıcı olmakta ve birkaç istisna dışında teorik çalışma ile deneysel çalışma kıyaslamalı olarak kullanılmaktadır. İki sonuç yorumlanarak deneysel çalışmaların veya bulguların güvenilirliği artmakta veya yöntem desteklenmektedir. Ayrıca deneysel çalışmada açıklanamayan veya soru işareti halinde bulunan bir sonuç teorik çalışma ile rahatlıkla yorumlanıp aydınlatılmaktadır.

Heteroaromatik maddelerin yapı-etki ve yapı-enerji ilişkilerinin incelenmesi kimyanın birçok dalında önemli bir yer almaktadır. Heteroaromatik maddelerin birçok fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi, maddenin sıvı bir ortamda çözünmesi ve

reaktiflerin bu ortama eklenmesi veya ortamda oluşturulmasını gerektirir. Oluşan reaksiyonun birçok fizikokimyasal özellikleri, fiziksel organik kimyanın dönüştürülebilen teknikler ile ölçülmesini gerektirir. Bu teknikler çok miktarda güvenilir veriler elde edilmesine karşın birçok karmaşa bunların uygulanabilme alanını sınırlamakta ve elde edilen verilerin değerlendirilmesini güçleştirmektedir. Her şeyden önce verilen bir çözücüde incelenebilen yapısal etkiler heteroaromatik molekül ile reaksiyon ortamının etkileşmesi sonucu oluşan yan reaksiyonlar nedeniyle sınırlıdır. Örneğin heteroaromatik maddelerin tautomerik dengeleri çözücünün proton donör veya proton akseptör özelliklerine sıkı bir şekilde bağlıdır. Diğer taraftan asitli ortam ve katalizör varlığı normal olarak elektrofilik heteroaromatik sbstitsyonda istenmeyen yan ürün oluşumuna ve bir çok durumda kinetik olarak takip edilemeyecek bir mekanizma izlenmesine neden olur. Hatta birçok heteroaromatik nükleofilik sübstitüsyon kuvvetli bazık ortamda bu reaksiyonun konjuge baz ve heteroaromatik substratın arasında oluşacak prototropik dengede etkilenebilir. Farklı zc sistemleri heteroaromatik sübstitüsyon yönelmeleri saptar, ancak bu etkinin değerlendirilmesi çeşitli fiziksel olaylar tarafından engellenir. Örneğin, dipol moment gibi elektron yoğunluğu dağılımı ile ilgili bir özellik gözlenmek istendiğinde substrat molekülleri arasındaki olası hidrojen bağı göz önüne alınmalıdır.

Tüm bu güçlükleri yenmek için en iyi çözüm heteroaromatik maddelerin fizikokimyasal ölçümlerinin gaz fazında (vakum sistemlerinde) yapılmasıdır. Son yıllarda gaz fazında çok duyarlı incelemelerin yapılmasını sağlayan deneysel yöntemlerin, tatmin edici Moleküler Orbital hesaplama yöntemleri geliştirmek mümkün olmuştur. Gaz fazı reaktifliğinin çalışmasında iki yönlü yarar vardır. Birincisi, reaksiyonun hız sabitleri ve denge sabitlerinin gaz fazı değerleri ile sıvı fazdaki sabitlerinin direkt karşılaştırılması sonucu iyon solvasyonunun bulunabilmesi, ikincisi ise, gaz fazı reaktivlik verileri molekülün temel ve gerçek özelliklerinin elde edilmesine olanak sağlaması ve yeni moleküllerin yapıları ile diğer özelliklerinin önceden belirlenmesini sağlamasıdır.

4.1. Bilgisayarla Kimya Hesaplamaları

Kimya eğitiminde moleküllerin yapılmasını anlamak için çoğu kez modeller üzerinde çalışılır. Son zamanlarda modellerin yerini bilgisayarlarda kimyasal çizim programları almaya başlamıştır. Bununla da yetinilmeyip fiziğin temel kanunlarının bir kısmını veya tümünü esas alarak, kimyasal yapıları ve reaksiyonları taklit ederek bilgisayarlarla kimya hesaplamaları adı verilen bir yöntem geliştirmişlerdir. Bilgisayarlarla kimya hesaplamaları kimyacılar reaksiyonları ve bileşikleri deneysel olarak inceleme yerine kimyasal olayları bilgisayarlarla çalışma olanağı sağlar. Bazı yöntemler sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa ömürlü, kararsız ara ürünleri ve hatta geçiş hallerini modellemekte kullanılır. Bu yolla gözlem yoluyla elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve reaksiyonlara ait bir bilgi elde etmiş oluruz. Bu nedenle bilgisayarla kimya hesaplamaları hem bağımsız bir araştırma alanı hem de deneysel çalışmalara çok önemli katkıları olan bir bilgisayarla kimya hesaplamaları içinde moleküllerin yapılarını ve bunların reaktivitelerini inceleyen iki alan vardır. Moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramı. Elektronik yapı kuramı içersinde yarı deneysel (semi-empirik) moleküler orbital yöntemleri ve ab-initio yöntemleri yer alır. Her ikisi de aynı temel hesaplamaları gerçekleştirir. Bu yöntemlerin her birisinin iyi yada kötü olduğu durumlar mevcuttur. Bunlar:

- i) Belli bir molekül yapısının enerjisini hesaplama
- ii) Geometri optimizasyonu gerçekleştirme
- iii) Molekülde atomlar arasındaki titreşim frekanslarını hesaplama

4.1.1. Moleküler Mekanik

Moleküler mekanikte benzer moleküllerin özelliklerini ve yapısını tahmin etmek için klasik fiziğin kanunları kullanılır. Moleküler mekanik yöntemler bir çok bilgisayar programında mevcuttur. Örneğin, HYPERCHEM, QUANTA, SYBYL, ALCHEM, MACMIMIC, PCMODEL, CHEM3D, MACROMODEL. Birçok farklı moleküller mekanik yöntemler mevcuttur. Her biri kendine özgü ‘güç alanı’ karakterize edilir. Bir ‘güç alanı’ şunlardan oluşmuştur.

- i) Molekölü meydana getiren atomların yerleşimi ile bu molekülün potansiyel enerjisinin nasıl değiştiğini tanımlayan eşitlikler verir.
- ii) Kendine özgü kimyasal şartlar içinde bir elementin karakteristik özelliğini tanımlar, bir karbon atomuna üç hidrojene bağlı bulunana bir karbon atomundan farklı işlem yapar. Atom tiplerini, hibritleşmeye, yüke ve atomun bağlı olduğu diğer atomların tipine bağlı olarak oluşturur.
- iii) Bir veya daha fazla parametre seti. Bu, bağ uzunluğu, bağ açıları, enerji bileşenleri ile ilişkili eşitliklerde kullanılan kuvvet sabitlerini tayin eder.

Moleküler mekanik hesaplamalar bir molekül sistemindeki elektronlar ile açıkça ilgilenmez. Bunun yerine, çekirdekler arası etkileşimleri göz önüne alan hesaplamaları yapar. Elektronik etkiler parametreler vasıtasıyla ‘güç alanı’ içine tamamen dahil edilmişlerdir

Bu basitleştirme ve yaklaşım moleküler mekanik hesaplamalarını oldukça ucuz hale getirir. Ayrıca, binlerce atomdan meydana gelmiş çok büyük sistemleri bu yolla inceleme imkanı da vermiştir. Enzimler gibi büyük yapıli sistemler için bile tepkime ısısı ve konformasyon kararlılıkları gibi nicelikler hesaplanabilir. Bununla beraber bu yöntemlerle elektronik yapıya bağlı olan özellikler yada elektronik yapı hakkında bilgi edinilememektedir. Bir tepkime sistemi modellenerek bağ oluşumu yada bağ parçalanmasını içeren işlemler yapılamaz.

4.1.2. Elektronik Yapı Yöntemleri

Elektronik yapı yöntemleri hesaplamalarda klasik fizikten daha çok kuantum mekaniğinin kanunları kullanılır. Kuantum mekaniği, bir molekülün enerjisinin ve enerji ile ilişkili diğer özelliklerinin Schrödinger eşitliğinin çözülmesiyle elde edilebileceğini ifade eder.

$$H\Psi = E\Psi$$

Elektronik yapı yöntemleri bu eşitliği çeşitli matematiksel yaklaşımlar ile çözümlmeye çalışır ve bu yöntemler iki ana gruba ayrılır.

a) Ab-initio yöntemler

b) Yarı deneysel yöntemler

4.1.2.1. Ab-initio yöntemler:

Abinitio terimi temel prensiplerden türetilmiş ve parametreler kullanılmadan yapılan hesaplama uygulamaları demektir. Ancak bu tanım tamamen doğru değildir. *Abinitio* teoride birçok basitleştirici yaklaşım ve ön kabuller vardır. Hesaplamalar daha doğrudur ve komplikedir.

Abinitio teoride Born-Oppenheimer yaklaşımını kullanmaktadır. Bu yaklaşımda atom çekirdeğinin sabit olduğu ancak elektronların çekirdek etrafında hareket ettiği göz önüne alınmaktadır. Bu da elektronik dalga fonksiyonlarının nükleer hareketlerden etkilenmediği anlamına gelir. Bu yaklaşım tüm durumlara uygun bir yöntemdir.

Abinitio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Teoride bir tepkime sistemi tam olarak modellenenir. Hesaplama süresi moleküler orbital yöntemlere göre binlerce kere daha fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için geometrilerde ve kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak bu basitleştirmeler kesin olmayan sonuçların elde edilmesine neden olur. Doğru değerden sapmaları çok azdır.

4.1.2.2. Semi-empirik yöntemler:

Semi-empirik moleküler orbital (SE-MO) yöntemleri ise bu ekstrem durum arasında yer alır. *Abinitio* moleküler orbital yöntemleri gibi SE-MO yöntemleri de kuantum mekaniksel esaslara dayanır. Bu yöntemlerde moleküler özelliklerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Etkileşim integralleri için yaklaşık

fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi ab-initio yöntemlerin hesaplama süresiyle karşılaştırılmayacak kadar azdır. Çok küçük sistemler için kullanılabileceği gibi büyük kimyasal sistemler içinde kullanılabilir. SE-MO yöntemlerinden bazıları; AM1, PM3, MNDO, MINDO/3, CNDO' dur. Bunlar MOPAC, AMPAC, HYPERCHEM, HUCKEL, EXTENDET HUCKEL, HONDO ve GAUSSIAN 92 gibi program isimleri ile bulunmaktadır. Hesaplamaları kolaylaştırmak için deneysel verilerden elde edilen parametreler SE-MO yöntemlerde kullanılmaktadır. Bunlar Schrödinger eşitliğinin yaklaşık formunu çözmektedirler. Moleküler mekanikte olduğu gibi incelenen sistem için tüm parametrelerin uygun olması gerekir.

LCAO-SCF (Linear Combinations of Atomic Orbitals-Self Consistan Field) moleküler orbital yaklaşımına dayanan ilk semi-empirik moleküler orbital yöntemi Pople ve diğ. (1965) tarafından geliştirilen CNDO' dur. Bundan sonra yine aynı kişiler tarafından INDO ve NDDO yaklaşımları geliştirilmiştir. Bu yöntemler 1975 yılına kadar birçok organik bileşiğin hesaplanmasında kullanılmıştır. CNDO ve INDO yöntemleri moleküler özelliklerin hesaplanmalarında oldukça zayıftır .Dewar ve diğ. bu yaklaşımlara dayanarak MINDO/3 adını verdikleri yeni bir yöntem geliştirdiler. Sadece 10 element için geliştirilen bu yöntem, C, H, N ve O içeren moleküllerin oluşum ısılarında, bağ uzunluklarında ve iyonlaşma potansiyellerinde uygun sonuçlar vermesine rağmen yine de bazı yetersizliklere sahipti. Diatomik parametrelerin kullanılmasından dolayı diğer elementler için bu yöntemi geliştirmek oldukça zordu. Bu nedenle Dewar ve diğ. tarafından NDDO yaklaşımına dayanan MNDO yöntemi geliştirildi. Bu yöntemle C, H, N ve O içeren moleküllerin hesaplanan çeşitli değerlerindeki ortalama hatalar azaldı. Bu yöntemde sadece atomik parametre kullanıldığı için, yöntemin diğer elementler için de gelişimini sağlamak oldukça kolaydı. Bundan sonraki sekiz yıl içinde C, H, N ve O elementlerine ek olarak 16 element için bu yöntem kullanılabilir hale geldi.

Tablo 4.1 : Semi-empirik hesaplamalarda kullanılan yöntemler.

Kısaltma	Tanım
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap. Özellikle singlet ve triplet yarılmalarında iyi sonuçlar verir.
MINDO/3	Modified INDO. Oluşum ısılarında doğruya yakın sonuçlar verir.
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap. Farklı atomlar üzerindeki orbitaller arasındaki örtüşmeyi ihmal eder. Modified Neglect of Diatomic Overlap. NDDO yaklaşımına benzer.
MNDO	Özellikle oluşum ısıları ve diğer moleküler özellikler hakkında iyi sonuçlar verir.
AM1	Austin model 1. MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklikle oluşturulmuştur.
PM3	MNDO yönteminin üçüncü parametrizasyonudur. En son geliştirilen semi-empirik moleküler orbital yöntemlerdendir.

Austin model 1 adı verilen AM1 yöntemi de yine Dewar ve diğ. tarafından MNDO yönteminin geliştirilmiş halidir. Bu yöntem esas olarak moleküldeki büyük itmeleri ortadan kaldırmak için MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklik yapılmasıyla oluşturulmuştur. MNDO-PM olarak adlandırılan ve MNDO'nun üçüncü parametrizasyonu olduğunu göstermek için PM3 şeklinde gösterilen program ise en son geliştirilen yöntemlerden birisidir. Çok sayıda element için parametreleri aynı anda optimize edebilen bir yaklaşımdır.

MINDO/3, MNDO, AM1 ve PM3 gibi semi-empirik moleküler orbital yöntemlerindeki deneysel oluşum ısısını (heat of formation) ve deneysel olarak gözlenen geometrileri 25⁰C de oluşturmak üzere optimize edilmişlerdir. Kesinlikle denge ve dengedeki geometrisini oluşturmak için değildir.

Semi-empirik moleküler orbital yöntemi olarak ise bu çalışmada MINDO/3, MNDO, AM1, PM3 ve PM5 kullanıldı. Bunlar organik çalışmalarda yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerdir. Bu yöntemler geliştirilmeden önce CNDO, INDO ve

NDDO yöntemleri kullanılmaktaydı. Daha önceden kullanılan bu yöntemler moleküler geometri ve oluşum enerjisi hakkında bilgi vermiyordu. Sadece dipol moment hakkında bilgi veriyordu. CNDO, atomik orbitalleri küresel simetri olarak kabul ediyor ve p orbitallerinin yönünü sadece bir elektron rezonans integrali içerdiğini savunuyordu. Elektron rezonans integralinin büyüklüğünü orbitaller arası uzaklığa ve her bir çeşit bağ için belirlenmiş sabite bağlıdır. INDO yaklaşımında ise aynı atom üzerinde atomik orbitaller tek merkezli itme integrali içermektedir. NDDO, itme integrallerinin hesaplaması için de atomik orbitallerinin yönünü hesaba katan ilk yaklaşımdır. Bu durum aynı atom üzerinde atomik orbitaller arasında çakışan üç veya dört merkezli integralleri içermektedir.

MINDO/3, INDO yönteminin geliştirilmiş halidir. Analitik olarak bir merkezli itme integralini geliştirmekten ziyade bunlara yakın parametreler kullanılır. MINDO/3, MINDO yöntemlerinin sonuncusudur ve kimyada birçok hesaplamaların temsilcisidir. Otomatik geometri optimizasyonu ile kullanımı kolay olan ilk paket programdır. MINDO/3 bir çok şekilde tartışıldığı halde, organik kimyasal araştırmalarda yapı ve enerji hesaplamaları inkar edilemez.

MNDO, MINDO/3 versiyonunun daha geliştirilmiş hali değildir, fakat NDDO yaklaşımından daha bağımsız bir metoddur. INDO' dan ziyade NDDO, moleküller için sistematik MINDO/3 hatalarından sakınmak için gereklidir.

Ab-initio hesaplamalarının yanında MINDO/3 ve MNDO' nun avantajı hızlı olmasının yanında (MINDO/3, MNDO' dan yaklaşık 1,5 kat hızlıdır) aynı zamanda büyük moleküllerin hesaplamalarını semi-empirik moleküler orbital yöntemlerle mümkün kılar.

MNDO' nun MINDO/3' den en önemli avantajı her bir element için özel parametrelere ihtiyaç duymasıdır. Bunun anlamı, örneğin azot-lityum bağı bileşiklerini hesaplamak için MNDO sadece lityum bileşik gruplarını ve azot bileşik gruplarını parametrize etmeye ihtiyaç duyar. MINDO/3 ikinci sıra elementleri için yanlış sonuç verir. Geniş uygulama alanlarında yapı ve enerji hesaplamalarında çıkan problemlerin yanı sıra,

rezonans kapling sabitinde, polarizebiliteler ve doğrusal olmayan optik sabitlerde, titreşim frekanslarının hesaplanmasında problem çıkarır. Yayınlanmasından kısa bir süre sonra MINDO/3 ağır eleştirilere maruz kalmıştır. Çünkü *ab-initio* ile kıyaslandığında düşük performans göstermiştir. İyi sonuç verdiği alanlar ise karbokasyonlar, karbonil bileşiklerinin proton ilgisi ve basit primer aminlerdir. MINDO/3 floropiridinlerin yarı deneysel moleküler orbital yöntemi ile hesaplamalarında MNDO'ya tercih edilir. MINDO/3 üçlü bağların kararlılığı ve aromatik bileşiklerin kararlılığının tahmininde yetersiz kalır. Diğer eksikliği ise MNDO ile ortak olmasıdır. Yeniden hidrojen bağı üretmede başarısızdır. Bu durum biyolojik sistemlerin modellendirilmesini imkansız kılar.

Sistematik MINDO/3 hatalarını düzeltebilmek için sonuçlara düzenleme faktörü uygulanarak çok dallanmış alkan sistemlerinin kararlılığı altında tahmin yapılır. Çünkü dallanma hataları molekülün yapısıyla yakın ilişkilidir. Bu yaklaşım bir çok kere iyi sonuç vermiştir.

MINDO/3 üzerinde en önemli gelişmeler doymamış moleküller bağ açıları hesaplaması ve moleküler orbitallerin sıralanması dikkate alınarak Dewar ve diğerleri tarafından not edilmiştir. MINDO/3'ün problem teşkil ettiği ikili ve üçlü bağlanmış izomerlerde MNDO nisbi kararlılık gösterir. Dewar ve diğ. aynı zamanda bağ açısı hesaplamada MINDO/3'e kıyasla önemli gelişme kaydetmişlerdir. Bunun sebebi NDDO'da yönsel etkinin tanımlanmasıdır. MNDO moleküler orbital diziliminin tahmininde çok esnektir. Dallanma hataları MNDO'da daha azdır. MNDO küresel moleküller için MINDO/3'den daha iyi performans gösterir. MINDO/3'ten en önemli avantajı daha polar moleküller için uygulanmasıdır.

Dewar'ın semi-empirik moleküler orbital yöntemleri MINDO/1, MINDO/2, MINDO/3, MNDO, AM1 ve PM3 organik kimyanın gelişmesinde çok önemli rol oynamıştır. PM3 yöntemi kuantum mekanik olarak AM1 ile aynıdır. Ancak parametrize edilmiştir. Modern NDDO temelli AM1 ve PM3 yöntemleri daha evvelkilerin dezavantajlarını içermediklerinden ve bilgisayar teknolojisinin süratle gelişmesinin sonucu olarak büyük moleküllere uygulanabilme olanakları ortaya çıkmış, deneysel ve teorik olarak kimyacıların odak noktası haline gelmiştir.

NDDO yaklaşımı MNDO, AM1 ve PM3 yarı deneysel teorisinin temelini oluşturmaktadırlar. Bu yaklaşımda farklı atomlardaki yükler arasındaki iki-elektron integrali ihmal edilmektedir. CNDO ve INDO' nun aksine NDDO-temelli yöntemler p-orbitallerini içeren itme olayını doğru olarak hesaplama imkanı vermektedir MNDO ise NDDO-temelli yöntem olup AM1 ve PM3' nin oluşmasını sağlamıştır. MNDO daha önceki INDO-temelli MINDO/3' ten birçok kimyasal problemlerin çözümünde ve özellikle moleküler geometri ve enerji hesaplamalarında daha başarılı uygulanmıştır. AM1 metodunun MNDO' ya avantajı çekirdek-çekirdek itmesinin bir seri Gauss çekirdek itme fonksiyonu ile prodüye edebilecek parametreler içermesidir. AM1 yöntemi sadece C, H, N ve O elementleri içeren organik moleküller için ideal olmakla birlikte komşu atomdaki ortaklanmamış elektron problemi olan NDDO yöntemlerinin bu noksanlığını taşır. P ve S içeren moleküller için ise PM3 yöntemi daha uygundur. PM3 ve AM1 yöntemleri MNDO ve MINDO/3 yöntemlerine göre daha güvenilir, fakat *abinitio* SCF hesaplamalarına kıyasla oldukça az güvenilirdir.

PM3 parametreleştirilmesi Stewart tarafından Dewar'ın AM1 için kullandığı parametrelerde farklı bir şekilde yapılmıştır (Stewart, 1989).PM3 yöntemi nitro türevleri ve yüksek değerli moleküller için AM1' dan çok başarılıdır.

4.1.2.3. Her iki yöntemin karşılaştırılması:

Semi-empirik moleküler orbital ve ab-initio yöntemleri elde edilen sonuçların doğruluğu ve hesaplama maliyeti açısından birbirinden farklılık gösterirler yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri ile hesaplamalar oldukça ucuz ve iyi parametre setlerinin olduğu sistemlerde hem kalitatif hem de kantitatif açıdan yapılar hakkında oldukça doğru tahmin verir.

Abinitio moleküler orbital yöntemleri molekülün toplam enerjisini verir. Toplam enerji, moleküllerin ve çekirdek-çekirdek etkileşimlerine ilişkin izole edilmiş (titreşim olmadığı 0°K) vakum içindeki toplam enerjidir.

Abinitio yöntemleri ile hesaplamalar ise bir çok sistem için yüksek nitelikte tahminlerde bulunur. İlk ab-initio programları ancak küçük moleküller ile uğraşılıyordu, bugün oluşturulan ab-initio yöntemleri ise daha büyük molekülleri inceleme olanağına sahiptirler.

Abinitio ve semi-empirik moleküler orbital yöntemlerinin her ikisinde orbitalleri hidrojen benzeri orbital olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater veya Gaussian tipi orbitaller kullanılır.

Hem ab-initio hem de semi-empirik moleküler orbital yöntemleri, molekülleri gaz fazında, çözeltide, temel hal veya uyarılmış hallerde inceleme yapabilmektedir.

4.2. MOPAC7 Paket Programının Özellikleri

Son bir kaç yıldır moleküler orbital yöntemlerin yapısında bulunduran MOPAC, AMPAC ve MNDO88 gibi paket programlar geliştirilmiştir. Bunlardan MOPAC, James J.P.Stewart tarafından geliştirilen son paket programlarından biridir. Bunlara ilave olarak MOPAC6 ve MOPAC7’ de geliştirilen diğer paket programlardır. Bu programların hepsi benzer özelliklere sahiptir. Ancak bunlardan MOPAC7 diğer üç paket programın önemli özelliklerini de bünyesinde toplamıştır.

MOPAC7, kimyasal yapıları ve tepkimeleri çalışmak için geliştirilmiş ve MNDO, MINDO/3, AM1 ve PM3 gibi yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerinden oluşmuş bir paket programdır. Böyle bir programla, moleküller, radikaller, iyonlar ve polimerler için oluşum ısıları gibi termodinamik özellikler, titreşim frekansı, kuvvet sabitleri, bağ dereceleri vb. değerler hesaplanabilir. Tepkimeler için geçiş hali yapıları ve bu yapılara ait özellikler bulunabilir. Ayrıca MOPAC6’da yapılamayan sıvı faz hesaplamaları MOPAC7 ile yapılabilir. Şimdi kısaca böyle bir paket programla nelerin yapılabileceğini açıklayalım.

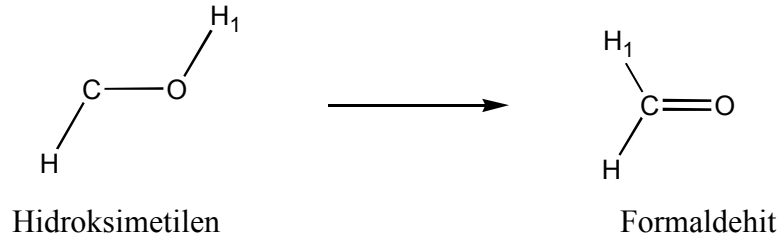
4.2.1. Geometri optimizasyonu

Semi-empirik moleküler orbital hesaplamaların en çok kullanılan fonksiyonu moleküler geometrileri optimize etmek ve bu optimize geometrilere karşın gelen ΔH_f

(oluşum ısı) gibi nicelikleri hesaplamaktır. Optimizasyondaki hesaplamalar molekülü tanımlayan kartezyen yada internal koordinatlarla (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar) verilmiş yaklaşık bir geometri optimize edilir ve enerji minimuma indirilir. Geometri, enerji değeri değişmeyinceye kadar değiştirilir. Bunun ölçüsü de gradient norm değerinin sıfır olmasıdır. Gradient norm, atomik konumların bir fonksiyonu olarak moleküler sistemin enerjisinin değişim hızıdır. Sıfır gradient değeri geometrinin minimum enerjide olduğunu gösterir. Gerçek gradient normu sıfıra düşürmek oldukça zordur. MOPAC7 programı için önerilen gradient norm değeri 0,4 ve alt değerleridir. Program çalıştıktan sonra oluşum ısı, iyonlaşma enerjisi, yük dağılımı ve dipol momentleri değerlerini vererek durur. Kullanıcının isteğine göre belirli opsiyonlar yazılarak istenilen özellikler hesaplanabilir.

4.2.2. Tepkime yolları

Geometri optimizasyonunun ve bu geometriye karşın gelen özelliklerin doğal sonucu tepkime şeklinin bulunmasıdır. Yaklaşık tepkime koordinatı olarak alınan belirli bir geometrik koordinat, belirli oranlarda değiştirilir ve sistemin enerjisindeki değişiklikler gözlenir. Örneğin, hidroksimetilenin formaldehite dönüşümünde O-C-H₁ bağ açısı, bu açının hidroksimetilendeki değerinden formaldehitteki değerine kadar farklı değerlerde verilir. Her bir değere karşın gelen enerji değerlerinin tepkime koordinatına karşı grafiği çizildiğinde yaklaşık bir tepkime profili elde edilir. Buradan aktivasyon enerjisi bulunabilir.

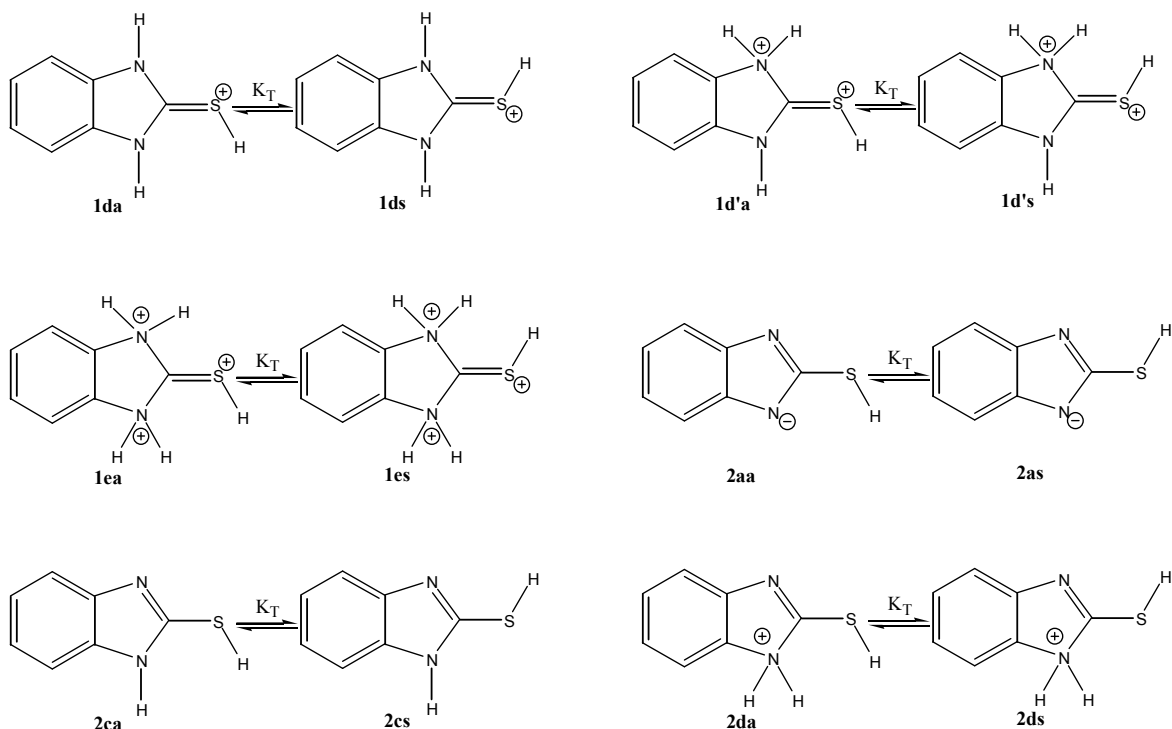


5. BİLGİSAYAR HESAPLAMALARI :

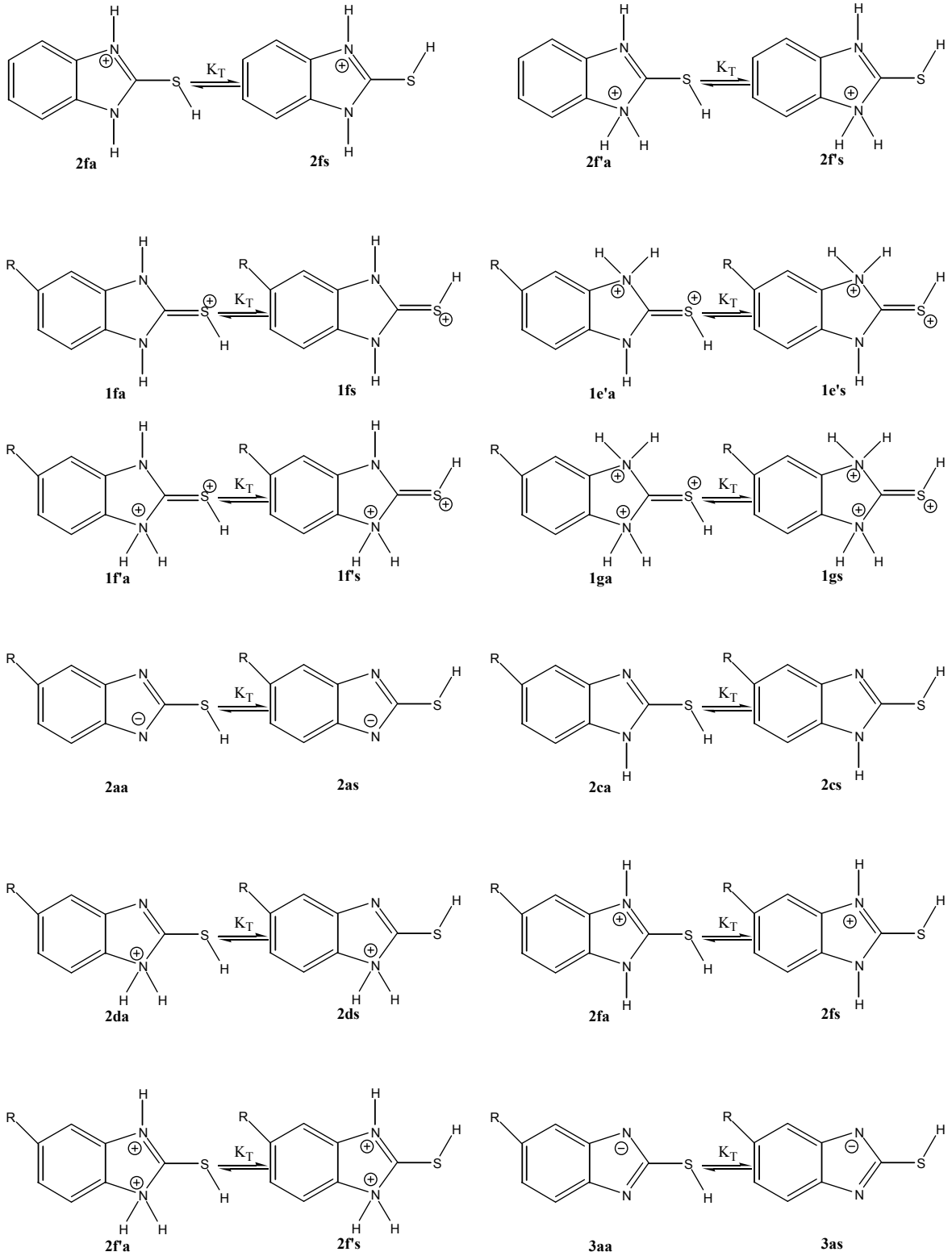
5 (6)-süstitüe banzimidazol-2-tion türevlerinin moleküler orbital çalışmaları Restricted Hartree Fock (RHF) düzeyinde, Mopac 7 ve Mopac 2002 programlarıyla semi empirik (yarı deneysel) moleküler orbital metotları olan PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemleri kullanılarak Pentium IV, 512 Mb RAM PC sıvı faz için $\epsilon = 78,4$ ve gaz fazı için $\epsilon = 1,00$ alınarak yapılmıştır. Tüm yapıların ilk geometrik tahminleri moleküler mekanik programı olan Cs Chem Office programında yapılmıştır.

5.1. Çalışmada kullanılan moleküllerin olası konformasyonları :

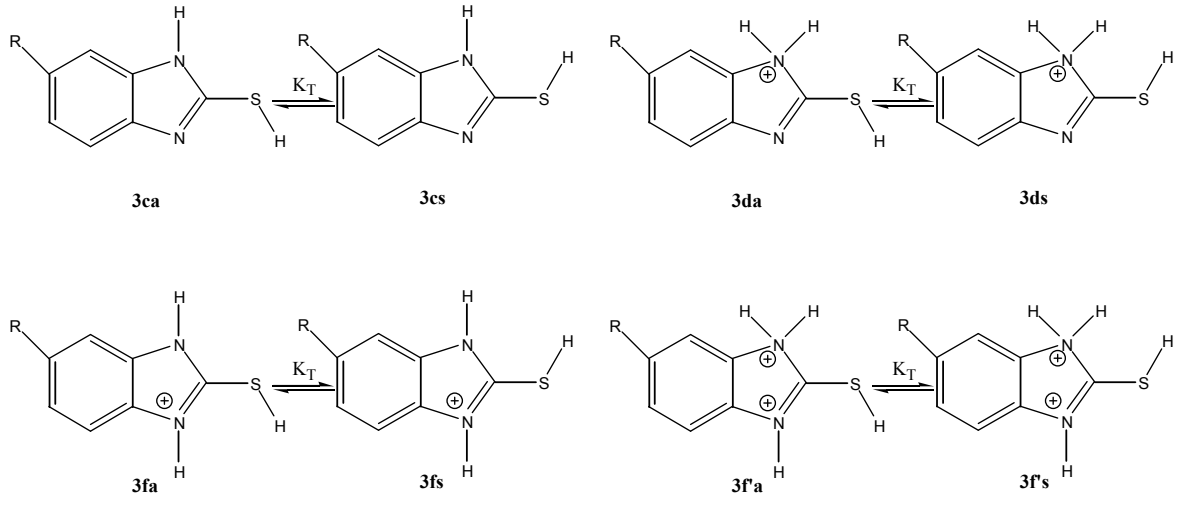
$R = CH_3-, NO_2-, Cl-$



Şekil 5.1. Çalışmada kullanılan moleküllerin olası konformasyonları



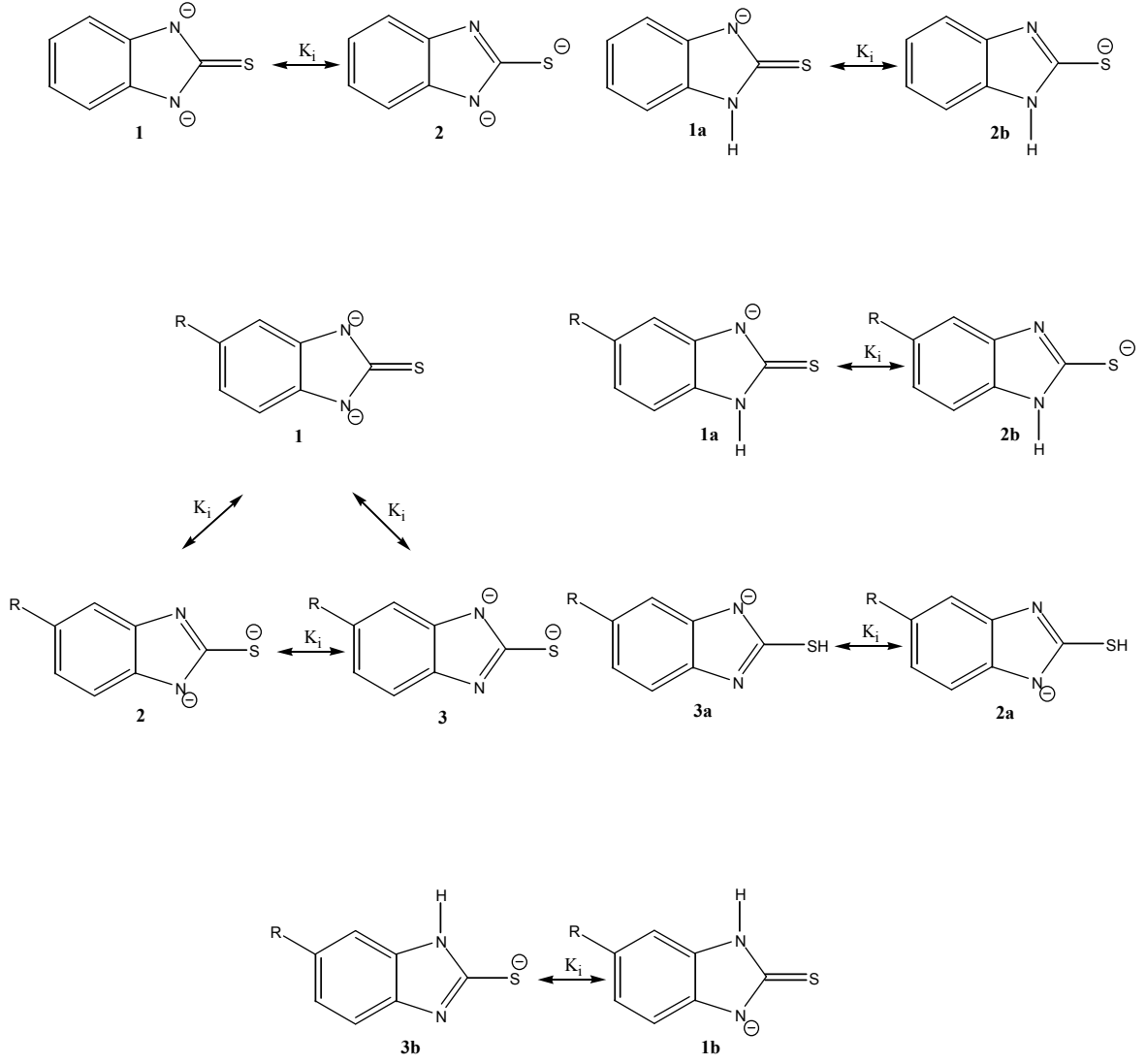
Şekil 5.1. (Devamı) Çalışmada kullanılan moleküllerin olası konformasyonları



Şekil 5.1. (Devamı) Çalışmada kullanılan moleküllerin olası konformasyonları

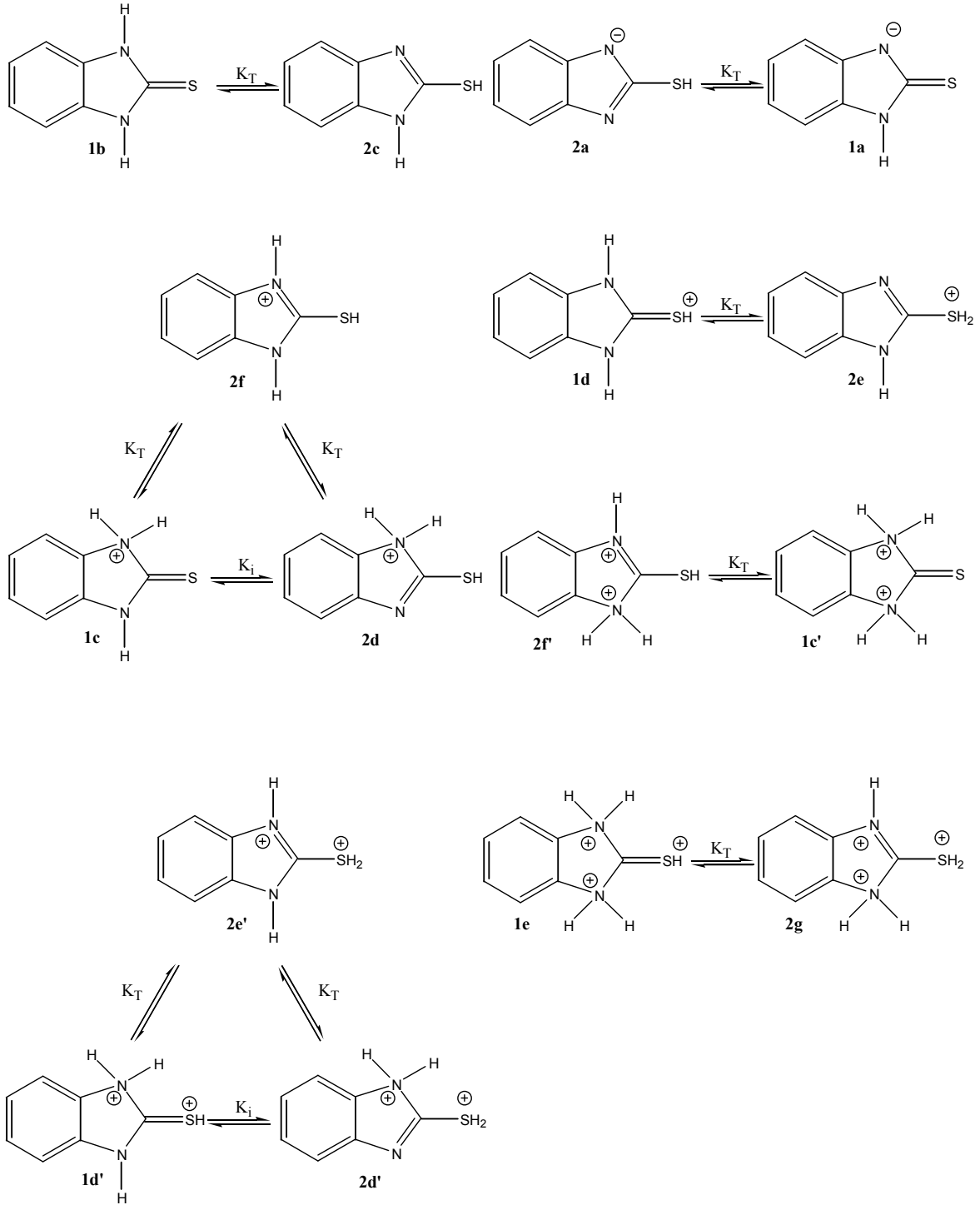
5.2. Çalışmada kullanılan moleküllerin olası izomerleri :

$R = CH_3-, NO_2-, Cl-$

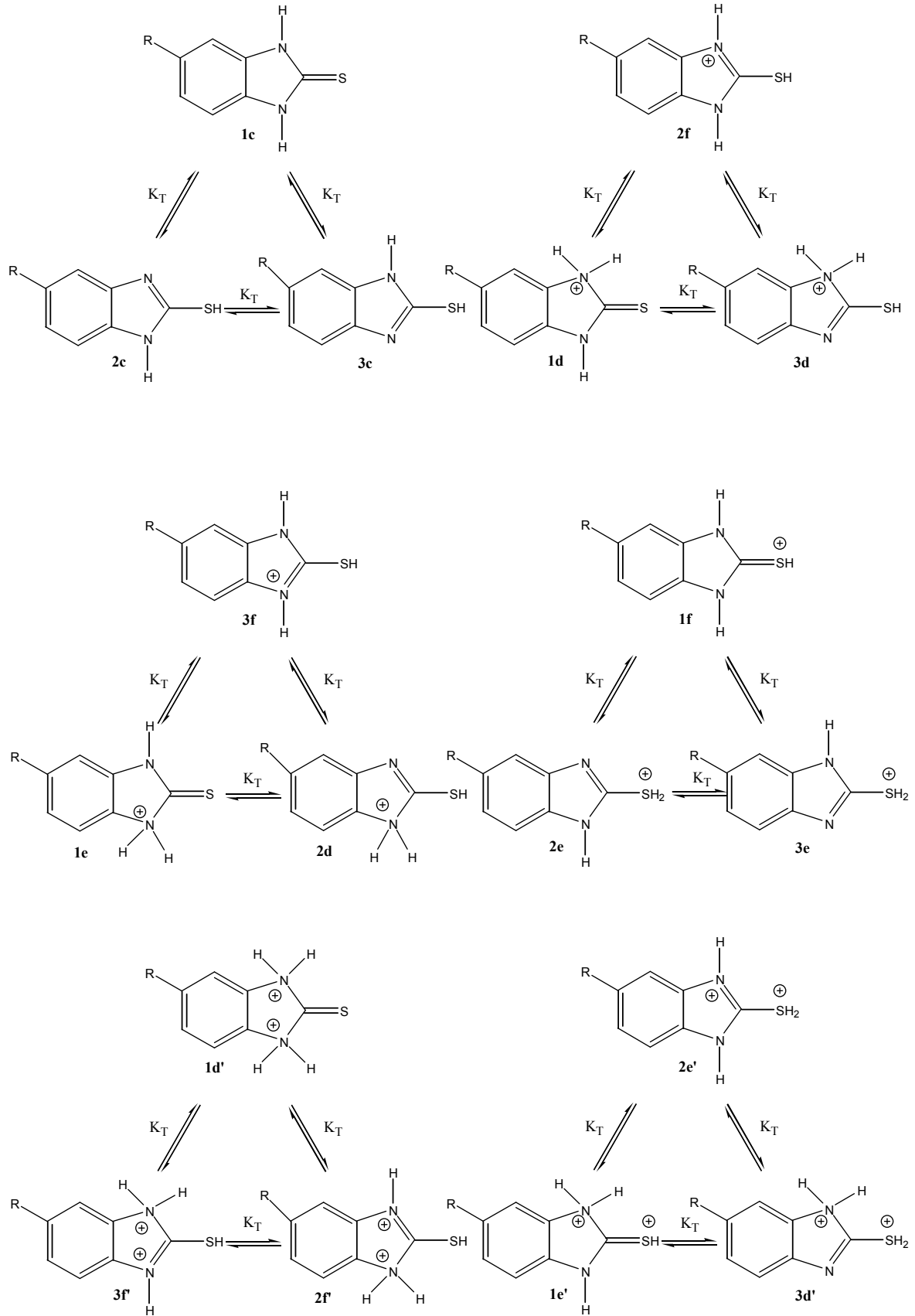


Şekil 5.2. Çalışmada kullanılan moleküllerin olası izomerleri

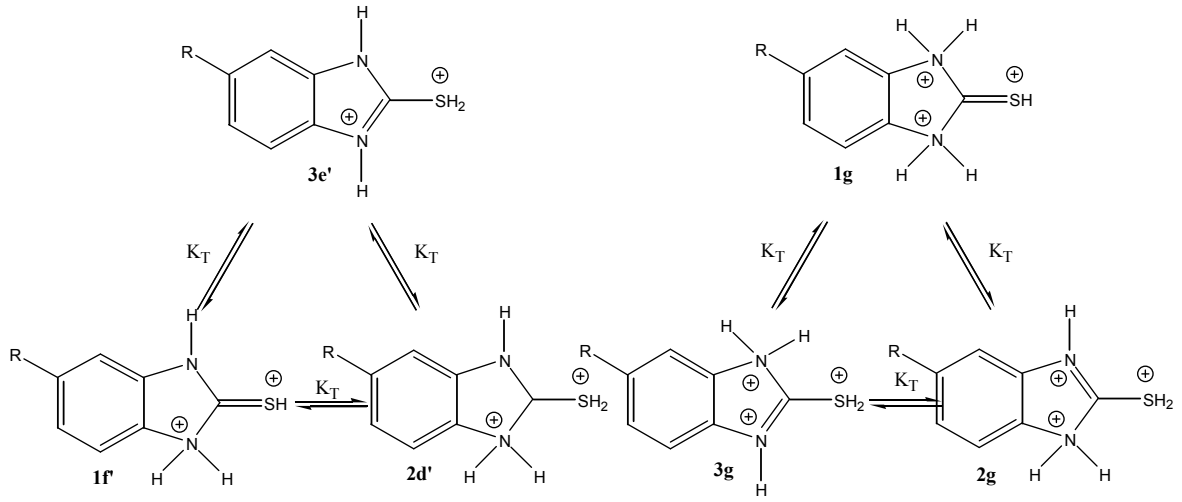
5.3. Çalışmada kullanılan moleküllerin olası tautomerik yapıları :



Şekil 5.3. Çalışmada kullanılan moleküllerin olası tautomerleri.

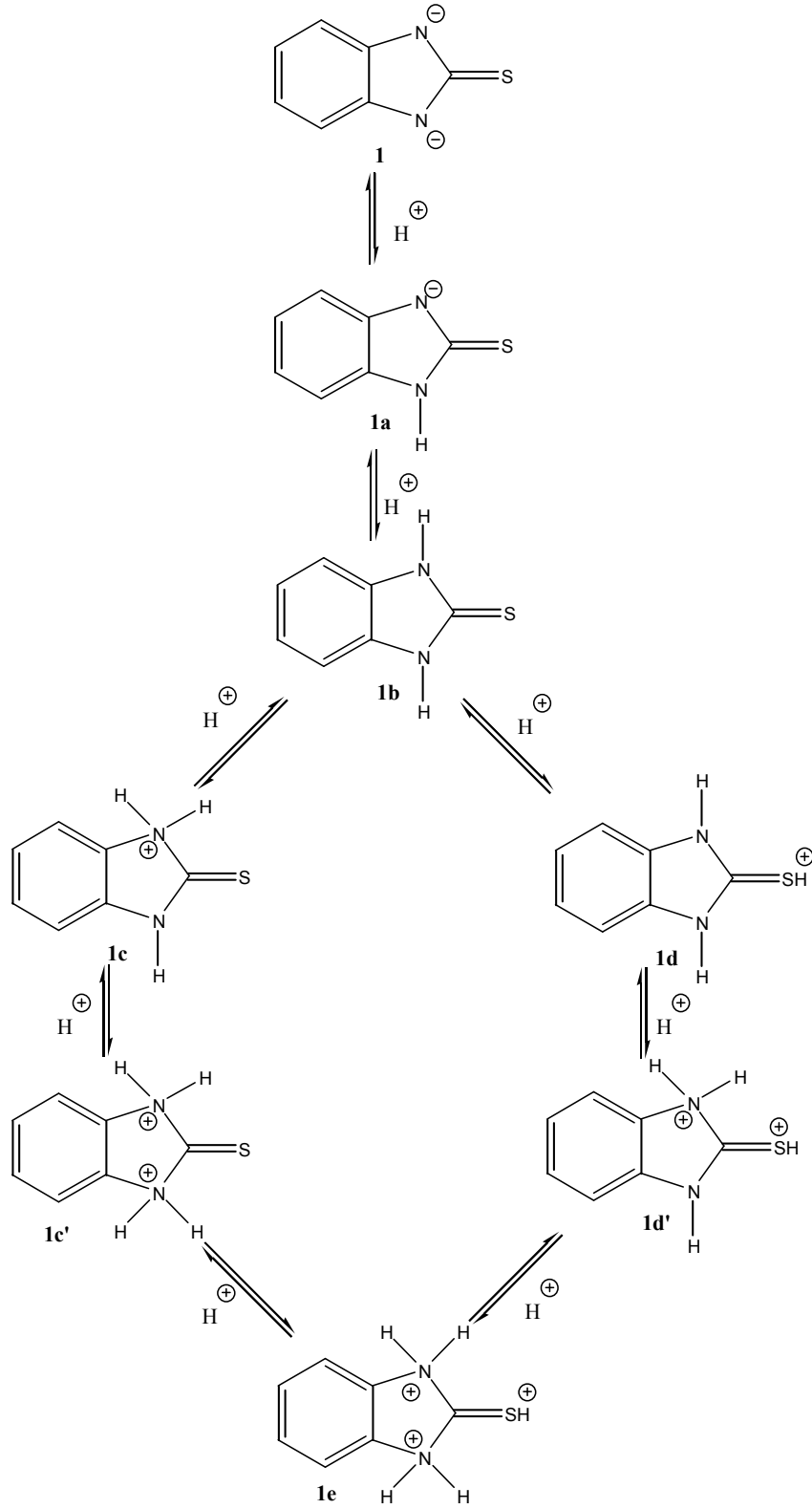


Şekil 5.3.(Devamı) Çalışmada kullanılan moleküllerin olası tautomerleri.



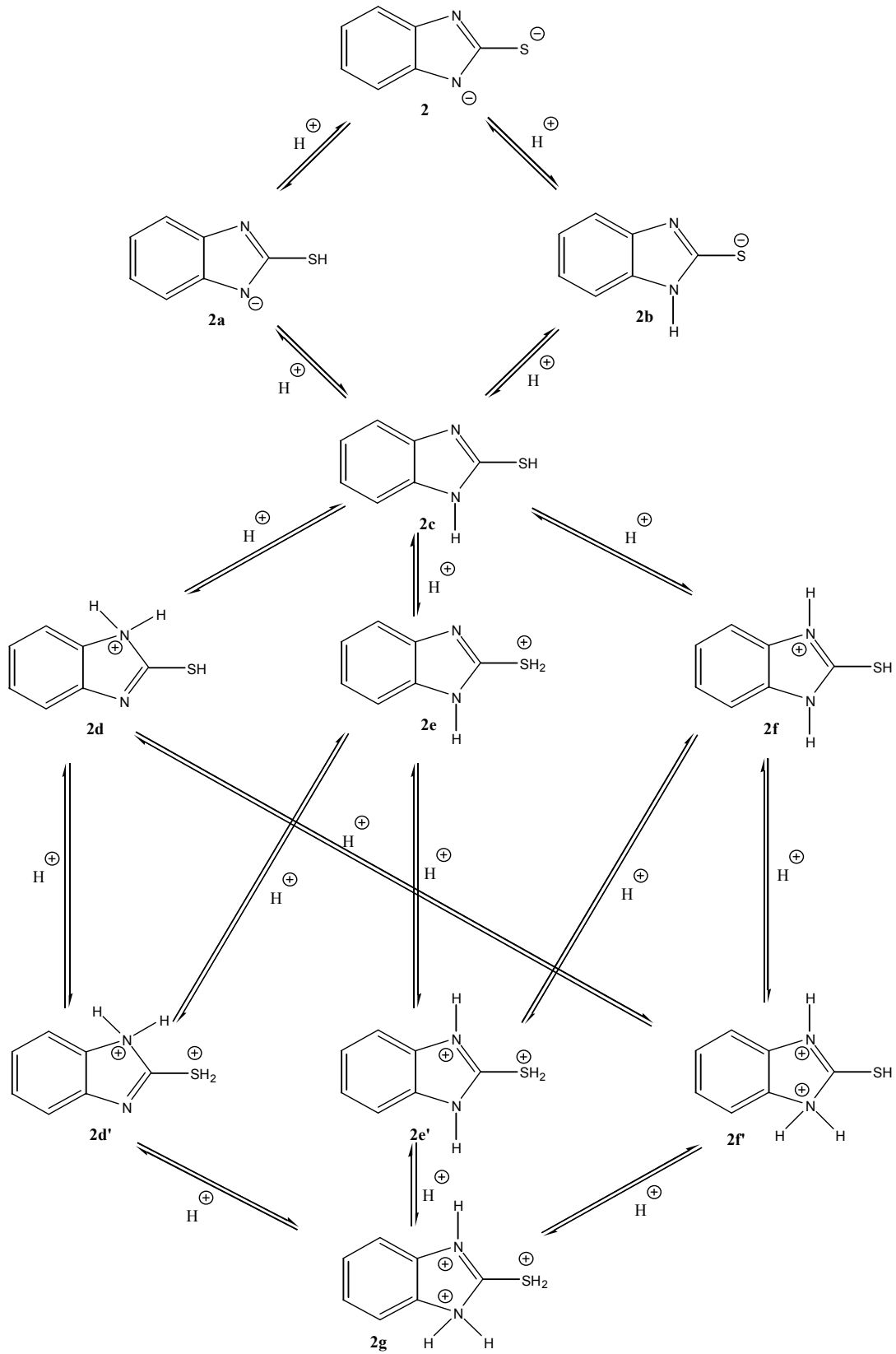
Şekil 5.3.(Devamı) Çalışmada kullanılan moleküllerin olası tautomerleri.

5.4. Çalışmada kullanılan moleküllerin olası protonlanma mekanizmaları :

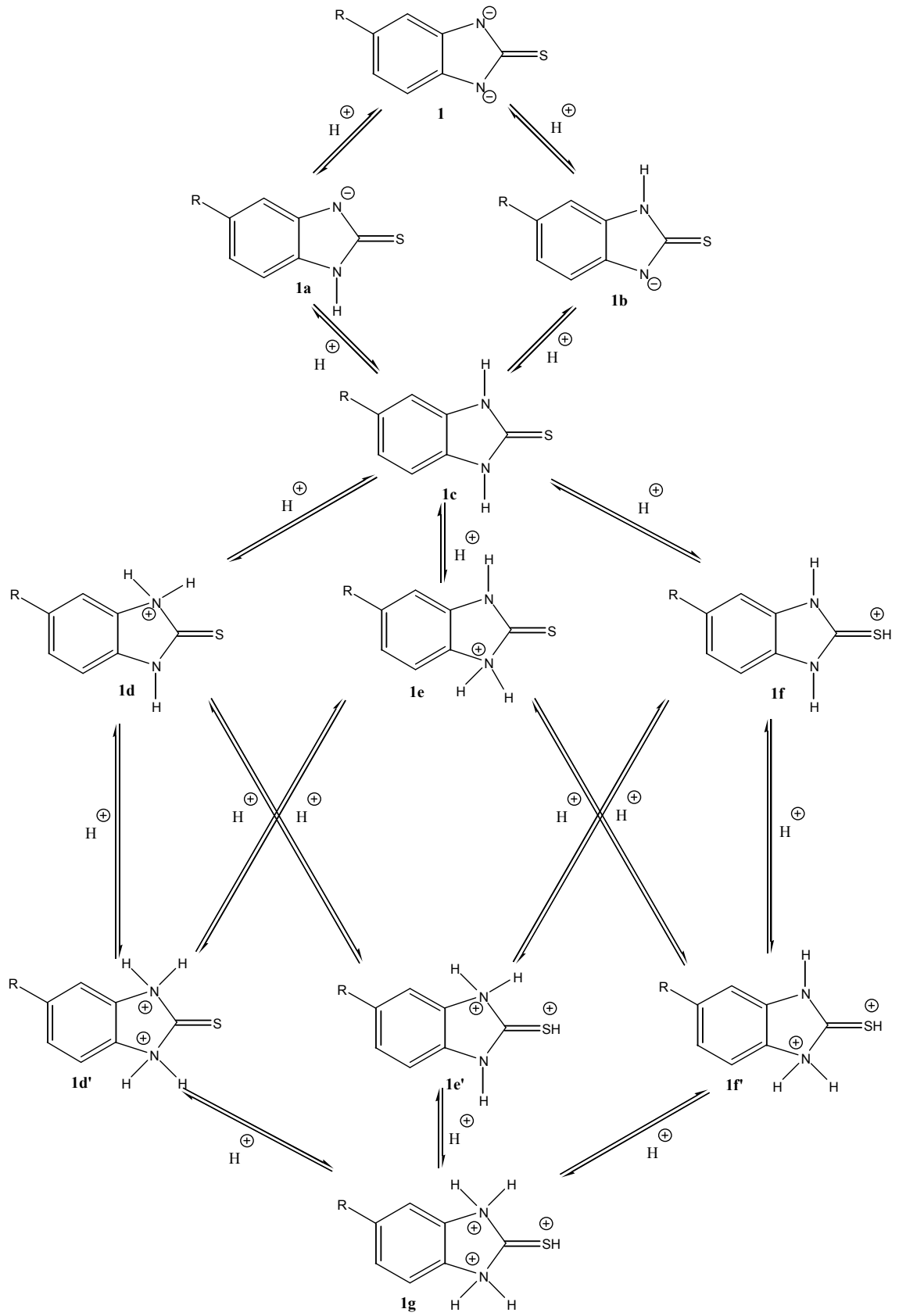


Şekil 5.4. Çalışmada kullanılan moleküllerin olası protonlanma mekanizması

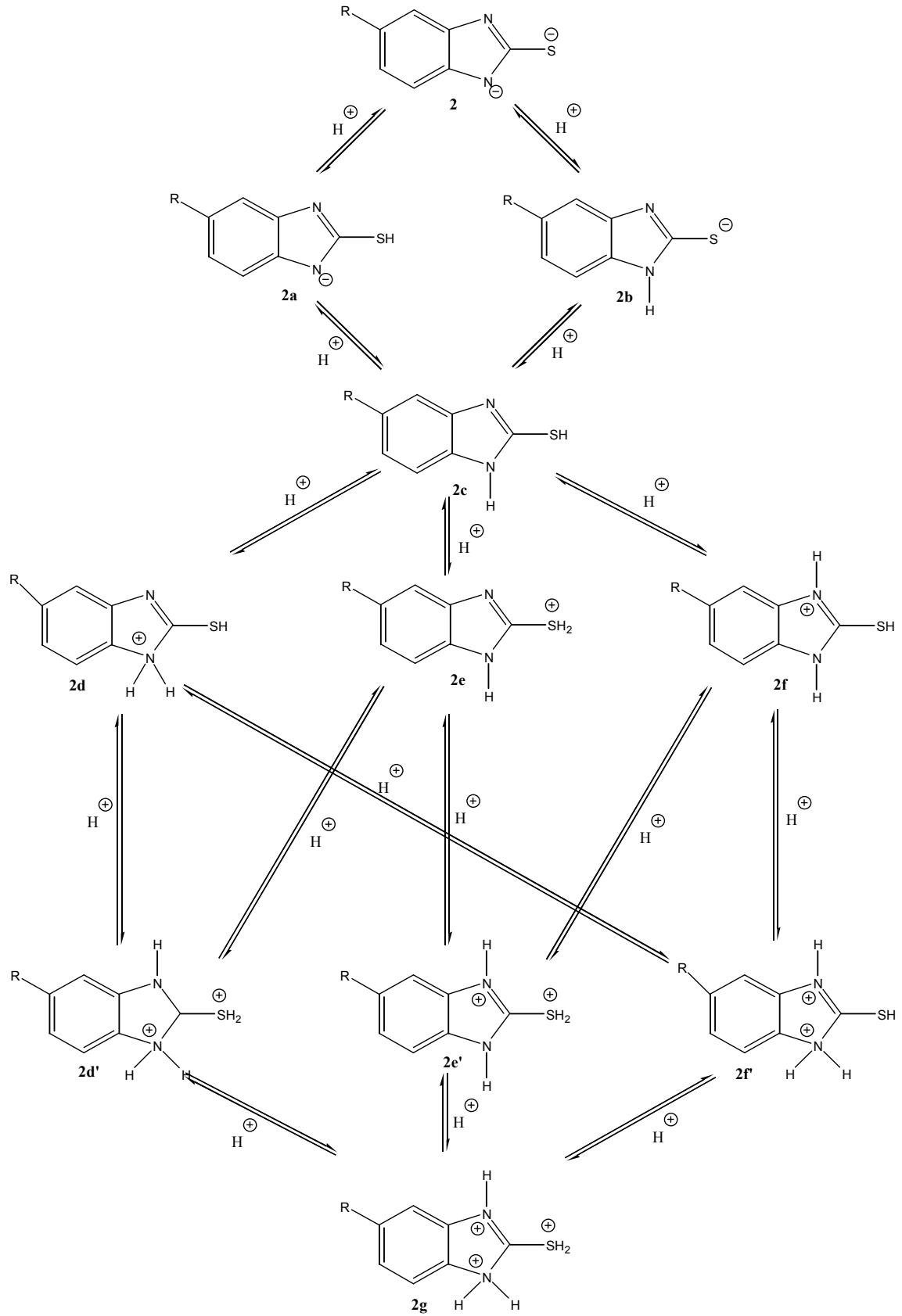
(R = CH_3^- , NO_2^- , Cl^-)



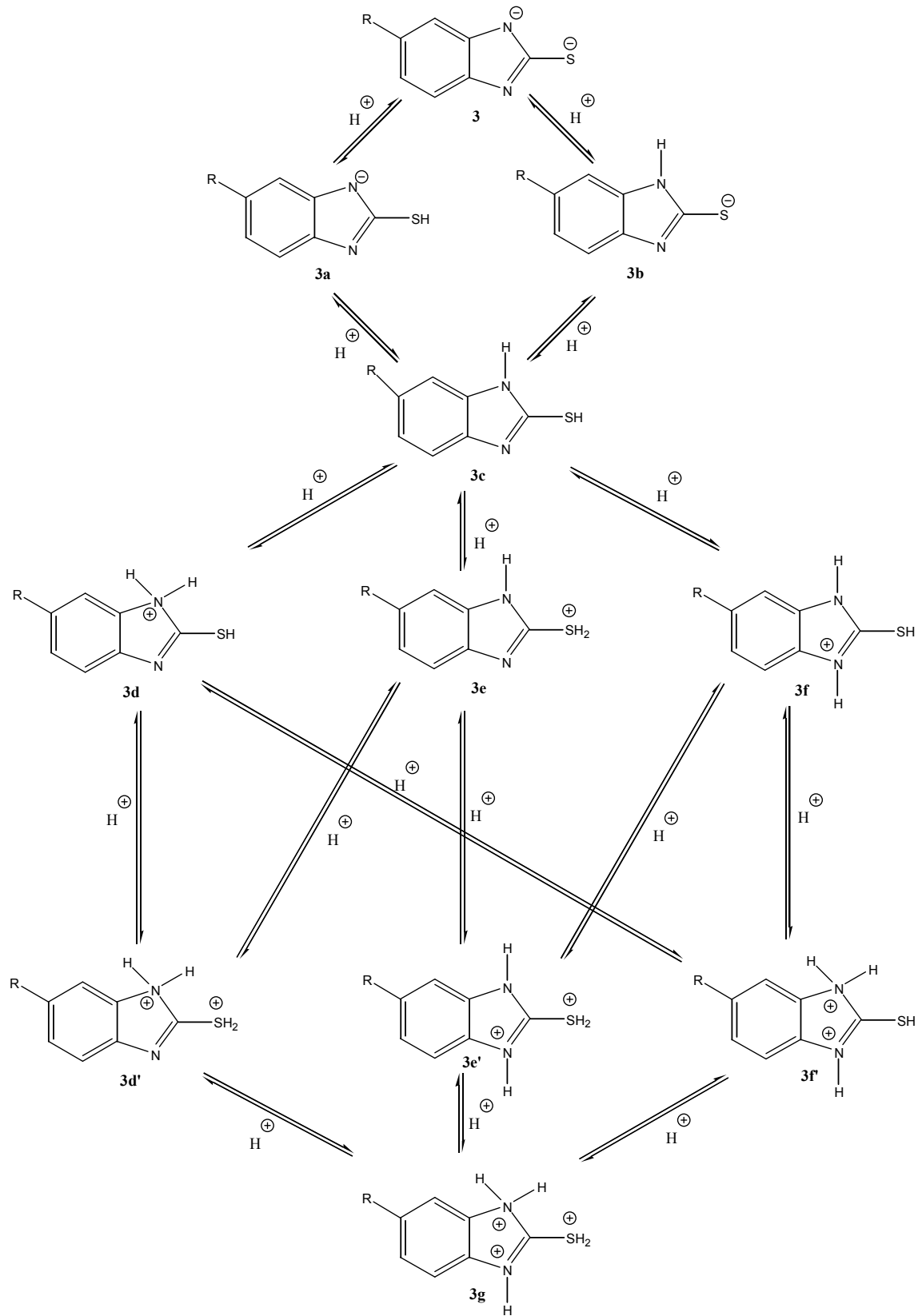
Şekil 5.4.(Devamı) Çalışmada kullanılan moleküllerin olası protonlanma mekanizması
(R = CH₃-, NO₂-, Cl-)



Şekil 5.4.(Devamı) Çalışmada kullanılan moleküllerin olası protonlanma mekanizması
($R = CH_3-, NO_2-, Cl-$)



Şekil 5.4.(Devamı) Çalışmada kullanılan moleküllerin olası protonlanma mekanizması
(R = CH_3^- , NO_2^- , Cl^-)



Şekil 5.4.(Devamı) Çalışmada kullanılan moleküllerin olası protonlanma mekanizması
(R = CH₃-, NO₂-, Cl-)

5.5. Bilgisayar Hesaplamaları Sonucunda Elde Edilen Değerleri

Bilgisayar hesaplamaları sonucunda gaz fazında elde edilen ΔH_f değerleri ve sıvı fazda hesaplanan ΔH_f ve ΔS değerleri Tablo 1 ve Tablo 2’de verilmiştir. Bu değerlere göre, aşağıda verilen genel formüller kullanılarak hesaplamalar yapılmış ve tablolarda verilen değerler elde edilmiştir.

5.5.1. Konformasyonlar, İzomerler ve Tautomerler Arası Dengenin İncelenmesi :

Çalışmada kullanılan moleküllerin olası konformasyon, izomer ve tautomer dengeleri Şekil 5.1, Şekil 5.2 ve Şekil 5.3’ de verilmiştir. Bu dengeler için K_T ve K_I değerlerini hesaplamak amacıyla bilgisayar hesaplamaları sonucunda sıvı fazda elde edilen ΔH_f ve ΔS değerlerinden, her bir yapı için ΔG_f değerleri hesaplanmıştır.

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S \quad (T = 298^\circ\text{C})$$

Moleküllerin hesaplanan ΔG_f değerleri Tablo 2’de verilmiştir.

Çalışılan moleküllerdeki olası konformasyon, izomerik ve tautomerik denge sabitleri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$K_T = e^{-\Delta G/RT}$$



Yukarıdaki dengeye göre;

$$K_T = N_b/N_a \quad \text{ve} \quad N_a + N_b = 1$$

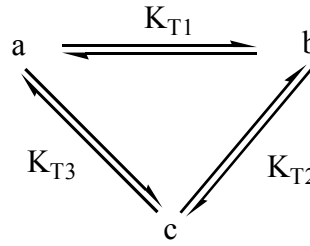
$$N_b = N_a \cdot K_T \quad N_a + N_a \cdot K_T = 1 \quad N_a (1+K_T) = 1 \quad N_a = 1 / (1+K_T)$$

K_T : denge sabiti.

N_a, N_b : bileşenlerin mol kesirleri

Bu denklemler düzenlendiğinde ikili bir sistem için her bir bileşenin mol kesri bulunabilir.

$$N_a = 1 / (1 + K_T) \quad N_b = K_T / (1 + K_T)$$



Yukarıda verilen üçlü bir sistem için yine her bir denge sabiti ve her bir bileşenin mol kesri aşağıdaki gibi bulunabilir.

$$K_{T1} = N_b / N_a \quad K_{T2} = N_c / N_b \quad K_{T3} = N_c / N_a \quad \text{ve} \quad N_a + N_b + N_c = 1 \text{ ise}$$

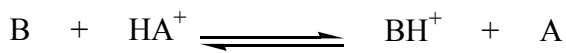
$$N_a = 1 / (1 + K_{T1} + K_{T3})$$

$$N_b = K_{T1} / (1 + K_{T1} + K_{T3})$$

$$N_c = K_{T3} / (1 + K_{T1} + K_{T3})$$

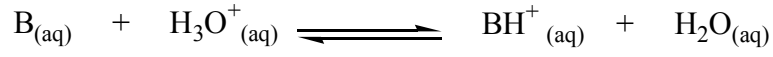
5.5.2 Sulu Fazda Yarı Deneysel Yöntemlerle Asitlik Sabitlerinin Bulunması :

a) Genel



$$\text{Asitlik : } \delta \Delta G_{BH^+} = [\Delta G_{(B)} + \Delta G_{(HA^+)}] - [\Delta G_{(BH^+)} + \Delta G_{(A)}]$$

$$\text{Bazlık : } \delta \Delta G_B = [\Delta G_{(BH^+)} + \Delta G_{(A)}] - [\Delta G_{(B)} + \Delta G_{(HA^+)}]$$

b) Sulu Faz

$$\text{Asitlik : } \delta\Delta G_{BH^+} = [\Delta G_{(B)} + \Delta G_{(H_3O^+)}] - [\Delta G_{(BH^+)} + \Delta G_{(H_2O)}]$$

$$\text{Bazlık : } \delta\Delta G_B = [\Delta G_{(BH^+)} + \Delta G_{(H_2O)}] - [\Delta G_{(B)} + \Delta G_{(H_3O^+)}]$$

Sulu fazda B bazının konjuge asit BH^+ 'nin standart serbest enerji değişimi yukarıdaki reaksiyona göre yukarıdaki eşitliğe göre hesaplanır.

Çalışılan moleküllerin sulu fazda pK_a değerleri, aşağıdaki eşitliklerden hesaplanır.

$$pK_a(BH^+) = \delta\Delta G_{BH^+} / 2,303.R.T$$

$$pK_a(B) = \delta\Delta G_B / 2,303.R.T$$

Tablo 5.1. : Çalışmada kullanılan moleküllerin PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemiyle gaz fazında hesaplanan termodinmik değerleri (ϵ : 1,00)

	PM5	PM3	AM1	MNDO	MINDO/3
	ΔH_f	ΔH_f	ΔH_f	ΔH_f	ΔH_f
Molekül	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
H-					
1	56,05	106,82	135,94	123,40	100,25
1a	-1,11	22,80	45,28	31,44	-6,40
1b	43,58	53,37	65,73	50,03	-3,68
1c	211,76	228,86	234,33	229,20	163,44
1da	200,49	197,93	214,76	200,16	140,34
1ds	200,50	197,93	214,76	200,16	140,35
1c'	473,73	501,47	502,50	507,25	439,44
1d'a	474,49	481,28	494,70	496,02	414,45
1d's	472,76	483,49	497,16	498,06	415,50
1ea	851,32	880,19	882,74	909,07	816,82
1es	851,32	880,19	882,74	909,07	816,82
2	56,05	104,59	130,36	108,77	89,82
2aa	16,21	22,92	45,11	23,51	-1,71
2as	16,21	22,55	45,72	23,51	-1,87
2b	-1,11	22,55	45,72	23,51	-1,87
2ca	58,38	50,49	69,39	44,77	18,87
2cs	54,55	50,49	69,38	44,77	18,16
2da	224,97	222,79	238,71	226,39	170,56
2ds	219,55	222,79	238,71	226,39	170,56
2e	235,10	222,35	242,98	244,11	195,44
2fa	200,50	197,93	214,76	200,16	140,34
2fs	200,50	197,93	214,76	200,16	140,34
2d'	490,56	489,95	505,76	520,16	450,60
2e'	474,65	465,07	489,25	497,63	423,36
2f'a	474,49	438,49	497,16	498,06	415,50
2f's	472,76	481,28	494,70	496,02	414,45
2g	836,74	838,52	866,34	884,02	797,34
CH₃-					
1	47,79	95,13	125,44	108,17	85,99
1a	-8,67	13,84	36,27	21,67	-13,62
1b	-8,71	13,84	36,28	21,67	-13,62
1c	35,53	43,94	58,21	42,55	-9,53
1d	202,52	218,41	225,77	221,32	156,73
1e	201,87	217,89	225,35	221,25	156,53
1fa	191,12	187,56	206,23	192,41	134,00
1fs	191,10	187,36	206,10	192,31	133,89
1d'	461,84	488,71	491,60	498,02	429,92
1e'a	460,43	468,12	483,72	486,62	405,15

Tablo 1'in
devamı

1e's	462,14	470,31	494,54	488,67	406,15
1fa	462,55	470,73	486,29	488,79	406,30
1fs	460,84	468,58	483,86	486,80	405,22
1ga	836,66	865,23	869,43	898,09	803,62
1gs	836,64	865,20	869,38	898,11	803,53
2	47,79	95,12	122,64	99,64	79,50
2aa	8,54	13,86	39,50	15,62	-9,02
2as	8,54	13,49	38,48	16,41	-9,21
2b	-8,67	13,49	42,32	16,41	-9,21
2ca	50,53	45,43	65,32	37,23	13,00
2cs	46,69	41,18	61,95	37,23	12,27
2da	215,26	211,88	229,78	218,39	163,98
2ds	209,86	211,88	229,79	218,39	163,98
2e	226,16	212,26	234,71	232,59	189,33
2fa	191,12	187,39	206,11	192,32	133,89
2fs	191,10	187,35	206,10	192,32	133,89
2d'	479,44	471,71	495,42	511,16	442,06
2e'	462,60	452,32	477,97	488,35	414,70
2fa	462,55	470,74	486,28	488,81	406,27
2fs	460,84	468,58	483,86	486,80	405,22
2g	822,50	823,79	852,90	872,76	784,83
3	47,78	92,23	120,12	93,81	78,10
3aa	8,54	13,48	42,78	14,14	-9,42
3as	8,53	18,02	41,88	14,14	-9,27
3b	-8,71	18,08	41,85	14,14	-9,41
3ca	46,55	41,12	61,84	37,28	12,22
3cs	50,37	41,12	61,84	37,28	12,23
3da	210,15	212,24	229,92	218,47	164,04
3ds	215,56	212,24	229,92	218,47	164,04
3e	225,53	211,85	234,06	232,50	188,96
3fa	191,12	187,39	206,11	192,32	133,89
3fs	191,10	185,06	208,50	191,72	146,85
3d'	477,36	470,70	493,64	504,50	440,68
3e'	461,87	452,32	477,87	488,35	414,70
3fa	460,43	468,13	483,68	486,63	405,10
3fs	462,14	463,13	483,25	483,91	413,73
3g	811,37	814,85	842,26	866,07	777,41
NO₂-					
1	36,21	37,79	77,47	72,97	17,13
1a	-18,11	-6,71	23,64	18,14	-52,73
1b	-19,68	-6,70	23,64	18,14	-52,73
1c	41,74	46,32	70,73	67,79	-22,26
1d	220,49	237,56	228,82	266,09	177,44
1e	222,23	233,32	251,25	257,22	155,51
1fa	208,41	200,46	230,22	226,95	130,63
1fs	208,40	200,47	230,17	226,93	130,61
1d'	490,69	512,39	527,26	544,06	437,66
1e'a	490,14	527,44	523,17	586,38	459,26

Tablo 1'in
devamı

1e's	491,84	523,44	523,78	579,80	461,14
1fa	492,11	494,59	519,52	532,99	413,45
1fs	490,32	494,59	519,53	532,91	412,38
1ga	872,38	894,61	512,71	951,57	817,39
1gs	872,39	894,61	912,71	951,56	817,39
2	11,42	69,47	108,72	90,83	40,91
2aa	-6,35	2,46	36,62	21,07	-33,47
2as	-6,19	2,88	36,62	21,06	-33,47
2b	-18,11	2,88	36,62	21,06	-33,47
2ca	54,24	41,46	72,74	61,12	-3,05
2cs	50,36	41,46	72,74	61,12	-3,05
2da	235,14	227,19	255,86	254,66	161,33
2ds	229,67	227,19	255,86	254,66	161,33
2e	240,81	226,76	258,64	270,64	183,75
2fa	208,41	200,46	230,22	226,95	130,63
2fs	208,40	200,47	230,17	226,93	130,61
2d'	506,87	494,12	53,23	550,39	446,30
2e'	491,01	475,15	513,65	533,46	420,02
2fa	492,11	494,59	519,46	532,91	413,45
2fs	490,32	494,59	519,53	532,91	412,38
2g	858,01	853,18	898,34	931,09	798,23
3	11,42	43,56	78,29	64,56	32,57
3aa	-6,35	-3,33	32,46	15,53	-34,66
3as	-6,19	-3,72	30,02	15,53	-34,61
3b	-19,68	-3,72	30,86	15,53	-35,44
3ca	95,97	41,70	73,02	59,63	-2,81
3cs	50,58	41,70	73,02	59,66	-2,81
3da	228,66	227,86	242,96	265,34	149,79
3ds	228,55	225,94	254,90	256,34	161,23
3e	241,83	233,14	257,46	265,42	183,78
3fa	208,41	200,46	230,22	226,95	130,63
3fs	208,40	200,47	230,17	226,93	130,61
3d'	507,60	499,39	522,30	570,24	429,76
3e'	490,52	475,02	513,65	533,42	420,02
3fa	490,14	527,44	523,17	580,27	459,26
3fs	491,84	523,44	523,18	579,87	461,08
3g	778,99	856,05	898,93	932,46	797,76
CI-					
1	56,57	87,84	115,46	96,54	-18,73
1a	-12,70	13,51	34,26	15,10	-32,25
1b	-12,82	13,51	34,26	15,10	-32,25
1c	36,72	47,12	59,42	42,98	-10,66
1d	207,79	224,29	230,80	226,28	160,18
1e	207,36	223,72	230,52	226,36	159,41
1fa	195,12	193,00	210,97	197,04	136,29
1fs	195,12	192,95	210,94	197,02	136,28
1d'	470,27	193,00	500,01	197,04	136,29
1e'a	468,95	474,28	492,08	495,65	411,55

Tablo 1'in
devamı

1e's	470,66	476,46	494,54	497,70	412,59
1fa	471,12	477,66	494,72	497,90	412,77
1fs	469,41	475,51	492,26	495,83	411,71
1ga	847,00	865,98	880,13	909,75	813,03
1gs	846,98	866,27	880,16	909,77	813,05
2	53,35	87,33	111,17	84,23	67,78
2aa	2,99	15,13	36,33	8,74	-14,94
2as	2,94	12,66	34,94	8,70	-15,56
2b	-12,70	12,66	34,94	8,74	-15,56
2ca	50,88	43,82	66,04	37,13	10,99
2cs	47,00	43,82	62,61	37,13	37,13
2da	220,69	217,78	235,10	233,73	166,98
2ds	215,26	217,78	235,09	223,73	166,39
2e	230,17	217,30	238,90	240,26	191,04
2fa	196,11	193,00	210,97	197,04	136,29
2fs	195,12	192,95	210,94	197,02	136,28
2d'	487,68	478,85	503,87	520,14	447,94
2e'	470,66	458,68	486,17	496,85	420,25
2fa	471,14	477,66	494,72	497,90	412,77
2fs	469,41	475,51	492,26	495,83	411,71
2g	834,02	831,35	865,40	886,31	794,66
3	53,35	85,31	109,64	82,01	68,96
3aa	2,99	16,72	37,75	7,64	-14,58
3as	2,94	16,72	36,84	7,64	-14,90
3b	-12,82	16,72	36,84	7,64	-14,90
3ca	46,87	43,72	62,52	37,16	10,12
3cs	50,68	43,72	62,53	37,16	10,12
3da	215,39	218,11	235,14	223,66	166,80
3ds	220,78	218,11	235,14	223,66	166,80
3e	229,73	216,83	238,41	236,38	190,34
3fa	196,11	193,00	210,97	197,04	136,29
3fs	195,12	192,95	210,94	197,02	136,28
3d'	485,66	476,55	502,08	513,41	446,31
3e'	470,66	458,68	486,06	496,86	427,42
3fa	468,95	474,28	492,08	495,65	411,55
3fs	470,67	476,46	494,54	497,69	412,59
3g	821,22	806,02	854,15	879,39	787,04

Tablo 5.2 : Çalışmada kullanılan moleküllerin PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemiyle sıvı fazda hesaplanan termodinmik değerleri (ϵ : 78,4)

Molekül	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	ΔS (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^a (kcal mol ⁻¹)	Molekül	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	ΔS (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^a (kcal mol ⁻¹)
PM5							
H-							
1	-162,33	84,18	-187,42	2b	-72,75	87,62	-98,86
1a	-72,75	87,62	-98,86	2ca	43,54	87,63	17,43
1b	26,26	87,59	0,16	2cs	42,77	92,14	15,31
1c	148,97	88,08	122,72	2da	160,57	91,56	133,29
1da	145,68	88,71	119,24	2ds	159,45	89,76	132,70
1ds	145,65	88,59	119,25	2e	165,6	88,14	139,33
1c'	273,72	83,51	248,83	2fa	145,66	95,54	117,19
1d'a	274,49	90,71	247,46	2fs	145,67	88,47	119,31
1d's	275,38	90,11	248,53	2d'	287,41	84,6	262,20
1ea	405,49	84,64	380,27	2e'	271,51	92,57	243,92
1es	405,6	84,87	380,31	2f'a	275,2	90,41	248,26
2	-162,33	84,18	-187,42	2f's	274,48	89,47	247,82
2aa	-50,06	88,45	-76,42	2g	407,97	87,36	381,94
2as	-50,05	88,44	-76,41				
CH₃-							
1	-170,29	94,39	-198,42	2fa	137,51	98,13	108,27
1a	-80,79	92,62	-108,39	2fs	137,54	97,36	108,53
1b	-80,83	97,23	-109,80	2d'	279,18	94,17	251,12
1c	18,06	98,27	-11,22	2e'	262,39	100,48	232,45
1d	140,92	93,05	113,19	2f'a	267,13	92,31	239,62
1e	140,63	97,92	111,45	2f's	266,27	94,03	238,25
1fa	137,5	98,16	108,25	2g	404,08	91,26	376,88
1fs	137,51	98,28	108,22	3	-170,28	94,26	-198,37
1d'	265,5	94,35	237,38	3aa	-58,04	99,35	-87,65
1e'a	266,39	94,23	238,31	3as	-58,04	99,24	-87,61
1e's	266,96	101,12	236,83	3b	-80,83	96,11	-109,47
1f'a	266,97	100,49	237,02	3ca	34,63	97,43	5,60
1f's	266,28	93,91	238,29	3cs	35,37	100,18	5,52
1ga	397,46	91,78	370,11	3da	151,36	96,71	122,54
1gs	397,45	94,86	369,18	3ds	152,47	96,89	123,60
2	-170,28	94,26	-198,37	3e	157,31	95,86	128,74
2aa	-58,04	99,35	-87,65	3fa	137,51	98,06	108,29
2as	-58,05	99,32	-87,65	3fs	137,52	99,27	107,94
2b	-80,79	97,33	-109,79	3d'	278,64	94,88	250,37
2ca	35,46	99,79	5,72	3e'	262,73	96,33	234,02
2cs	34,65	101,53	4,39	3f'a	266,39	98,17	237,14
2da	152,21	104,21	121,16	3f's	266,96	95,41	238,53
2ds	151,19	99,78	121,46	3g	399,7	96,86	370,84

Tablo 2'nin
devamı

2e	157,06	99,71	127,35
-----------	--------	-------	--------

NO₂-

1	-178,27	101,12	-208,40	2fa	140,43	98,43	111,10
1a	-83,55	96,95	-112,44	2fs	140,44	103,07	109,73
1b	-83,49	97,06	-112,41	2d'	284,85	101,04	254,74
1c	19,57	98,29	-9,72	2e'	267,75	102,56	237,19
1d	145,39	102,42	114,87	2f'a	274,79	99,14	245,25
1e	146,78	103,23	116,02	2f's	273,91	106,08	242,30
1fa	140,29	103,44	109,46	2g	408,82	98,25	379,54
1fs	140,27	102,73	109,66	3	-178,27	101,37	-208,48
1d'	272,66	100,14	242,82	3aa	-64,47	105,1	-95,79
1e'a	273,25	99,58	243,58	3as	-64,44	105,23	-95,80
1e's	274,01	98,93	244,53	3b	-83,52	103,06	-114,23
1f'a	274,9	99,83	245,15	3ca	33,45	100,58	3,48
1f's	274,24	100,73	244,22	3cs	34,08	100,36	4,17
1ga	405,51	98,72	376,09	3da	155,62	99,09	126,09
1gs	405,35	101,38	375,14	3ds	156,54	100,08	126,72
2	-178,27	101,37	-208,48	3e	157,97	96,65	129,17
2aa	-64,47	105,1	-95,79	3fa	140,43	98,43	111,10
2as	-64,44	105,2	-95,79	3fs	140,44	103,07	109,73
2b	-83,56	96,94	-112,45	3d'	302,46	97,48	273,41
2ca	33,89	103,14	3,15	3e'	267,75	102,68	237,15
2cs	33,15	100,87	3,09	3f'a	273,25	104,24	242,19
2da	157,27	105,14	125,94	3f's	273,89	98,83	244,44
2ds	156,35	97,83	127,20	3g	406,6	101,58	376,33
2e	157,3	102,04	126,89				

Cl-

1	-171,51	92,81	-199,17	2fa	139,57	95,83	111,01
1a	-80,58	94,76	-108,82	2fs	139,58	101,32	109,39
1b	-80,45	94,78	-108,69	2d'	282,34	97,1	253,40
1c	19,7	95,97	-8,90	2e'	265,05	96,74	236,22
1d	143,85	96,5	115,09	2f'a	270,6	97,07	241,67
1e	143,75	97,13	114,81	2f's	269,89	96,62	241,10
1fa	139,57	95,82	111,02	2g	406,37	92,47	378,81
1fs	139,58	99,73	109,86	3	-171,51	92,81	-199,17
1d'	269,02	91,65	241,71	3aa	-58,96	95,75	-87,49
1e'a	270,01	96,23	241,33	3as	-58,95	95,77	-87,49
1e's	270,46	96,69	241,65	3b	-80,45	94,78	-108,69
1f'a	270,47	97	241,56	3ca	35,36	99,76	5,63
1f's	269,59	96,56	240,82	3cs	36,11	100,63	6,12
1ga	401,33	92,86	373,66	3da	154,01	96,54	125,24
1gs	401,14	92,08	373,70	3ds	155,13	97,27	126,14
2	-171,51	92,81	-199,17	3e	158,5	94,74	130,27
2aa	-58,96	95,78	-87,50	3fa	139,57	95,83	111,01
2as	-58,95	95,77	-87,49	3fs	139,58	95,73	111,05
2b	-80,58	94,76	-108,82	3d'	282,13	90,78	255,08

Tablo 2'nin
devamı

2ca	36,04	96,75	7,21	3e'	265,05	96,8	236,20
2cs	35,25	97,94	6,06	3f'a	270,01	96,3	241,31
2da	154,9	97,77	125,76	3f's	270,57	97,5	241,52
2ds	153,77	96,61	124,98	3g	404,02	90,83	376,95
2e	158,46	97,71	129,34				

PM3**H-**

1	-163,00	84,12	-188,07	2b	-58,22	85,75	-83,78
1a	-70,52	87,96	-96,73	2ca	36,29	84,92	10,98
1b	21,17	85,61	-4,34	2cs	35,36	89,91	8,56
1c	153,04	86,92	127,13	2da	160,51	85,43	135,05
1da	137,34	87,12	111,37	2ds	158,60	85,39	133,16
1ds	137,46	89,72	110,72	2e	143,78	85,95	118,16
1c'	289,98	83,44	265,11	2fa	137,40	86,98	111,48
1d'a	270,99	88,83	244,52	2fs	137,49	86,62	111,68
1d's	272,48	87,04	246,55	2d'	268,72	89,56	242,03
1ea	404,07	85,99	378,45	2e'	244,55	85,57	219,05
1es	404,80	82,25	380,28	2f'a	272,54	86,52	246,76
2	-135,83	86,30	-161,55	2f's	270,68	88,79	244,22
2aa	-59,17	85,39	-84,62	2g	383,33	86,30	357,61
2as	-58,27	85,64	-83,79				

CH₃-

1	-173,82	89,25	-200,41	2fa	127,93	88,29	101,62
1a	-79,82	88,81	-106,28	2fs	127,95	91,20	100,77
1b	-80,31	88,88	-106,80	2d'	261,82	91,01	234,70
1c	11,71	89,41	-14,93	2e'	235,44	90,01	208,62
1d	143,34	89,77	116,59	2f'a	263,16	90,65	236,15
1e	143,47	90,36	116,54	2f's	261,56	93,58	233,67
1fa	127,70	88,22	101,41	2g	374,96	91,72	347,63
1fs	127,95	90,92	100,86	3	-160,60	90,80	-187,66
1d'	281,00	90,34	254,08	3aa	-67,58	92,48	-95,14
1e'a	261,10	93,16	233,34	3as	-68,38	90,21	-95,26
1e's	262,95	90,52	235,97	3b	-68,33	90,31	-95,25
1f'a	263,25	91,14	236,09	3ca	26,12	90,92	-0,98
1f's	261,28	93,03	233,55	3cs	26,89	87,51	0,81
1ga	394,51	89,72	367,77	3da	149,32	90,93	122,22
1gs	395,49	92,67	367,88	3ds	150,55	91,31	123,34
2	-161,09	93,28	-188,88	3e	134,80	89,59	108,10
2aa	-68,65	91,14	-95,81	3fa	128,18	88,31	101,86
2as	-67,59	92,81	-95,25	3fs	130,80	95,94	102,21
2b	-67,59	92,81	-95,25	3d'	259,81	94,25	231,72
2ca	26,90	91,99	-0,51	3e'	236,26	91,71	208,93
2cs	25,96	87,77	-0,20	3f'a	262,43	94,12	234,38
2da	150,97	90,28	124,07	3f's	269,82	98,14	240,58
2ds	149,58	94,53	121,41	3g	372,65	91,61	345,35

Tablo 2'nin
devamı

2e	135,57	90,20	108,69
-----------	--------	-------	--------

NO₂-

1	-189,04	94,66	-217,25	2fa	111,12	92,88	83,44
1a	-99,36	93,17	-127,13	2fs	111,11	95,68	82,60
1b	-99,04	96,75	-127,87	2d'	246,55	91,74	219,21
1c	-5,19	92,42	-32,73	2e'	218,43	95,58	189,95
1d	148,83	99,20	119,26	2f'a	250,07	95,25	221,68
1e	130,64	90,06	103,80	2f's	250,74	95,08	222,41
1fa	111,19	95,46	82,74	2g	360,68	92,07	333,24
1fs	110,91	95,48	82,45	3	-169,43	96,96	-198,32
1d'	267,56	93,97	239,55	3aa	-83,02	95,73	-111,54
1e'a	282,50	97,80	253,35	3as	-81,97	92,94	-109,66
1e's	262,31	96,74	233,48	3b	-82,19	92,94	-109,88
1f'a	250,52	93,11	222,78	3ca	7,29	94,43	-20,85
1f's	249,79	92,64	222,19	3cs	7,38	94,58	-20,80
1ga	381,42	95,90	352,84	3da	138,58	97,25	109,60
1gs	381,29	94,50	353,13	3ds	135,83	95,38	107,41
2	-169,02	97,09	-197,95	3e	115,36	93,04	87,63
2aa	-83,44	95,39	-111,86	3fa	111,08	94,49	82,93
2as	-83,63	95,36	-112,05	3fs	111,01	94,44	82,87
2b	-83,63	95,36	-112,05	3d'	237,49	95,67	208,98
2ca	7,66	98,26	-21,62	3e'	219,71	92,11	192,27
2cs	7,64	95,00	-20,67	3f'a	261,31	97,47	232,27
2da	135,29	92,88	107,61	3f's	271,93	96,56	243,15
2ds	134,73	94,22	106,66	3g	361,07	96,21	332,40
2e	117,97	93,42	90,13				

Cl-

1	-170,93	91,03	-198,06	2fa	131,13	91,28	103,93
1a	-77,23	90,80	-104,29	2fs	131,20	92,79	103,54
1b	-69,25	90,84	-96,32	2d'	265,52	92,98	237,82
1c	14,87	90,01	-11,96	2e'	239,01	92,97	211,30
1d	148,07	93,05	120,34	2f'a	267,84	90,28	240,94
1e	148,08	87,20	122,09	2f's	265,81	92,24	238,32
1fa	131,11	93,67	103,19	2g	379,60	94,43	351,46
1fs	132,12	92,90	104,44	3	-158,70	92,17	-186,16
1d'	285,45	91,93	258,05	3aa	-65,32	92,25	-92,81
1e'a	265,71	96,99	236,80	3as	-66,32	92,89	-94,00
1e's	267,93	92,53	240,35	3b	-66,21	92,40	-93,74
1f'a	268,11	92,76	240,47	3ca	28,60	92,42	1,06
1f's	265,93	91,61	238,63	3cs	28,69	92,71	1,06
1ga	395,24	93,63	367,34	3da	152,96	92,53	125,38
1gs	398,82	94,33	370,71	3ds	154,82	93,31	127,02
2	-145,44	93,90	-173,42	3e	137,07	89,89	110,29
2aa	-66,49	92,23	-93,98	3fa	132,14	93,51	104,28
2as	-65,45	92,75	-93,09	3fs	130,73	93,43	102,89
2b	-65,45	92,75	-93,09	3d'	264,30	92,99	236,59

Tablo 2'nin
devamı

2ca	29,37	90,78	2,32	3e'	240,50	90,49	213,54
2cs	28,41	92,21	0,93	3f'a	267,19	91,60	239,89
2da	154,98	93,03	127,26	3f's	267,88	90,28	240,97
2ds	152,57	91,98	125,16	3g	377,73	94,51	349,57
2e	138,44	91,24	111,25				

AM1**H-**

1	-139,27	83,45	-164,14	2b	-21,60	85,98	-47,22
1a	-50,62	86,35	-76,35	2ca	55,51	88,20	29,23
1b	41,62	85,12	16,26	2cs	54,90	88,87	28,41
1c	167,45	82,99	142,72	2da	175,70	86,26	149,99
1da	156,37	86,39	130,63	2ds	173,27	87,38	147,23
1ds	156,49	88,00	130,26	2e	165,34	87,20	139,36
1c'	290,49	85,36	265,05	2fa	156,43	88,91	129,94
1d'a	284,77	85,99	259,14	2fs	156,61	89,36	129,98
1d's	286,53	84,75	261,27	2d'	289,51	84,47	264,34
1ea	407,43	86,44	381,67	2e'	272,41	85,41	246,95
1es	407,44	84,13	382,37	2f'a	286,40	86,37	260,67
2	-117,72	85,68	-143,25	2f's	284,33	90,19	257,46
2aa	-32,49	88,00	-58,71	2g	416,88	88,84	390,40
2as	-31,68	88,60	-58,08				

CH₃-

1	-147,86	89,66	-174,58	2fa	148,33	90,23	121,44
1a	-58,43	87,14	-84,39	2fs	148,91	90,52	121,94
1b	-58,13	87,19	-84,11	2d'	284,80	89,75	258,06
1c	34,12	89,06	7,58	2e'	265,23	90,40	238,29
1d	160,24	88,68	133,81	2f'a	278,75	91,06	251,62
1e	159,88	88,58	133,48	2f's	276,93	90,89	249,85
1fa	149,77	90,64	122,76	2g	409,86	90,28	382,95
1fs	148,92	91,20	121,74	3	-125,15	89,46	-151,80
1d'	283,03	88,84	256,55	3aa	-39,18	90,78	-66,23
1e'a	277,16	88,52	250,78	3as	-40,12	89,41	-66,77
1e's	279,10	94,46	250,95	3b	-40,03	88,89	-66,52
1f'a	293,19	95,03	264,87	3ca	47,35	92,98	19,64
1f's	277,07	91,55	249,79	3cs	48,91	89,64	22,20
1ga	399,55	86,98	373,63	3da	165,92	89,76	139,17
1gs	400,28	88,04	374,04	3ds	166,67	94,48	138,51
2	-110,06	90,99	-137,17	3e	157,43	90,04	130,59
2aa	-40,00	90,74	-67,04	3fa	149,25	90,60	122,25
2as	-39,22	92,36	-66,75	3fs	155,87	93,78	127,92
2b	-39,22	92,36	-66,75	3d'	274,96	92,19	247,49
2ca	47,98	90,52	21,00	3e'	265,07	90,09	238,22
2cs	47,37	92,01	19,95	3f'a	277,18	93,19	249,40
2da	168,32	89,32	141,71	3f's	286,46	94,40	258,32
2ds	165,63	93,97	137,63	3g	445,43	93,28	417,64

Tablo 2'nin
devamı

2e	158,71	89,17	132,14
-----------	--------	-------	--------

NO₂-

1	-149,40	99,11	-178,93	2fa	153,71	93,94	125,71
1a	-59,56	94,50	-87,72	2fs	153,61	94,04	125,59
1b	-59,54	94,34	-87,65	2d'	290,31	93,88	262,33
1c	38,31	91,50	11,05	2e'	270,44	95,07	242,11
1d	143,85	92,88	116,17	2f'a	297,27	92,95	269,57
1e	167,46	92,31	139,95	2f's	285,35	94,10	257,31
1fa	153,57	93,83	125,61	2g	421,63	93,09	393,89
1fs	153,31	94,10	125,27	3	-138,84	91,94	-166,24
1d'	291,22	95,00	262,90	3aa	-46,25	95,84	-74,81
1e'a	288,05	95,42	259,61	3as	-45,37	96,84	-74,22
1e's	285,35	92,08	257,91	3b	-45,50	96,20	-74,17
1f'a	284,31	89,67	257,59	3ca	46,82	93,51	18,95
1f's	284,36	93,03	256,63	3cs	49,83	94,44	21,69
1ga	408,48	96,15	379,83	3da	164,90	96,97	136,00
1gs	408,32	89,63	381,61	3ds	171,52	95,02	143,20
2	-138,66	95,66	-167,17	3e	161,47	92,16	134,01
2aa	-46,57	93,91	-74,56	3fa	153,58	93,33	125,77
2as	-56,10	94,44	-84,25	3fs	153,50	93,98	125,49
2b	-56,10	94,44	-84,25	3d'	282,76	97,40	253,73
2ca	49,36	93,55	21,48	3e'	270,63	97,84	241,48
2cs	49,36	93,67	21,44	3f'a	284,52	93,63	256,62
2da	172,34	92,58	144,75	3f's	285,84	92,90	258,15
2ds	172,37	92,67	144,76	3g	419,38	93,31	391,57
2e	162,73	91,69	135,41				

Cl-

1	-147,49	90,41	-174,43	2fa	150,38	91,46	123,13
1a	-57,57	89,04	-84,10	2fs	150,52	92,90	122,84
1b	-57,45	89,04	-83,98	2d'	287,44	91,94	260,04
1c	35,51	89,32	8,90	2e'	267,76	91,72	240,43
1d	162,36	89,08	135,81	2f'a	281,42	89,76	254,67
1e	162,30	88,05	136,06	2f's	279,08	90,58	252,08
1fa	150,52	92,75	122,89	2g	412,78	93,62	384,88
1fs	159,36	91,58	132,06	3	-125,35	91,29	-152,55
1d'	285,89	92,11	258,44	3aa	-27,26	90,56	-54,25
1e'a	279,22	88,54	252,84	3as	-30,30	89,27	-56,91
1e's	281,15	92,42	253,61	3b	-27,92	92,67	-55,53
1f'a	281,57	92,04	254,14	3ca	48,17	91,31	20,96
1f's	279,19	88,04	252,95	3cs	49,81	90,53	22,83
1ga	404,57	89,92	377,77	3da	168,21	90,93	141,12
1gs	403,10	88,74	376,65	3ds	170,45	90,37	143,52
2	-111,79	91,79	-139,14	3e	158,81	90,59	131,81
2aa	-29,78	89,28	-56,38	3fa	150,64	92,03	123,21
2as	-26,59	91,17	-53,76	3fs	152,91	89,98	126,09
2b	-26,59	91,17	-53,76	3d'	285,23	89,93	258,43

Tablo 2'nin
devamı

2ca	48,66	91,38	21,43	3e'	267,30	90,98	240,19
2cs	47,94	91,30	20,73	3f'a	279,32	89,95	252,51
2da	170,73	89,68	144,00	3f's	281,26	96,75	252,43
2ds	167,73	89,56	141,04	3g	410,36	91,21	383,18
2e	159,99	90,38	133,06				

MNDO**H-**

1	-118,17	83,05	-142,91	2b	-41,71	84,65	-66,93
1a	-38,91	87,14	-64,87	2ca	34,81	86,60	9,01
1b	32,24	87,83	6,07	2cs	34,17	88,26	7,87
1c	164,28	84,75	139,03	2da	167,71	85,38	142,27
1da	144,03	85,86	118,44	2ds	162,97	88,95	136,46
1ds	144,13	89,17	117,56	2e	167,42	89,46	140,76
1c'	297,86	81,37	273,61	2fa	144,04	89,09	117,49
1d'a	288,39	86,84	262,51	2fs	143,92	88,91	117,43
1d's	290,85	84,35	265,72	2d'	303,23	83,66	278,30
1ea	443,41	84,75	418,15	2e'	284,86	86,51	259,08
1es	442,61	85,19	417,22	2f'a	289,71	87,05	263,77
2	-110,60	84,03	-135,64	2f's	288,13	87,07	262,18
2aa	-41,68	85,50	-67,15	2g	440,10	86,37	414,36
2as	-41,76	85,31	-67,18				

CH₃-

1	-129,28	87,47	-155,34	2fa	136,74	89,99	109,92
1a	-64,17	87,52	-90,25	2fs	137,00	90,24	110,11
1b	-64,14	87,51	-90,21	2d'	297,54	90,64	270,53
1c	24,89	91,00	-2,23	2e'	276,67	89,25	250,07
1d	157,02	89,57	130,32	2f'a	283,37	91,46	256,11
1e	157,63	87,61	131,53	2f's	281,34	91,37	254,11
1fa	136,80	91,53	109,52	2g	433,01	91,92	405,62
1fs	136,64	93,04	108,92	3	-119,36	92,94	-147,05
1d'	290,74	88,62	264,33	3aa	-49,26	90,20	-76,14
1e'a	281,06	88,97	254,55	3as	-49,46	89,23	-76,04
1e's	182,72	93,02	155,00	3b	-49,52	89,96	-76,33
1f'a	282,75	91,48	255,49	3ca	26,71	90,72	-0,32
1f's	281,10	93,15	253,34	3cs	27,64	89,32	1,03
1ga	436,27	89,42	409,62	3da	155,91	90,17	129,04
1gs	436,61	88,06	410,37	3ds	157,11	89,85	130,33
2	-119,04	92,41	-146,58	3e	159,91	89,75	133,16
2aa	-48,97	87,31	-74,99	3fa	136,66	90,70	109,63
2as	-48,97	90,45	-75,93	3fs	140,40	93,54	112,52
2b	-48,97	90,45	-75,93	3d'	296,09	91,28	268,88
2ca	27,32	91,78	-0,03	3e'	277,82	90,94	250,72
2cs	26,69	91,92	-0,70	3f'a	280,97	92,46	253,41
2da	157,90	87,82	131,73	3f's	287,47	90,25	260,57
2ds	155,91	87,89	129,72	3g	432,71	91,03	405,59

Tablo 2'nin
devamı

2e	160,13	90,40	133,19				
NO₂-							
1	-148,66	97,26	-177,64	2fa	149,73	94,67	121,52
1a	-60,86	93,94	-88,86	2fs	149,80	92,77	122,15
1b	-74,95	95,99	-103,56	2d'	313,11	94,07	285,08
1c	37,89	93,04	10,17	2e'	379,09	95,77	350,55
1d	185,20	94,52	157,03	2f'a	304,62	91,60	277,32
1e	174,73	89,79	147,98	2f's	298,08	93,88	270,10
1fa	151,15	94,62	122,95	2g	453,57	94,58	425,39
1fs	150,80	94,39	122,67	3	-147,01	97,31	-176,01
1d'	308,70	88,99	282,18	3aa	-59,23	95,16	-87,59
1e'a	336,25	95,57	307,77	3as	-61,56	91,51	-88,83
1e's	336,19	93,51	308,33	3b	-61,75	94,11	-89,79
1f'a	304,86	94,05	276,84	3ca	38,79	94,24	10,70
1f's	298,72	93,48	270,86	3cs	38,78	94,25	10,70
1ga	454,29	93,05	426,56	3da	182,57	95,61	154,07
1gs	455,45	92,43	427,90	3ds	171,36	97,10	142,42
2	-150,27	95,25	-178,65	3e	172,77	94,59	144,58
2aa	-73,81	95,23	-102,19	3fa	150,72	95,14	122,37
2as	-73,72	100,23	-103,59	3fs	149,81	94,85	121,54
2b	-73,72	100,23	-103,59	3d'	324,76	95,84	296,20
2ca	38,36	94,92	10,07	3e'	293,00	94,01	264,99
2cs	38,34	94,81	10,08	3f'a	339,21	93,27	311,42
2da	173,51	95,07	145,17	3f's	342,76	94,99	314,45
2ds	172,08	95,16	143,72	3g	451,35	93,73	423,42
2e	173,01	93,68	145,09				
Cl-							
1	-112,27	92,52	-139,83	2fa	136,18	91,56	108,89
1a	-51,87	91,25	-79,06	2fs	136,14	92,57	108,56
1b	-51,86	91,22	-79,05	2d'	297,76	92,36	270,24
1c	23,90	91,54	-3,38	2e'	277,17	91,45	249,92
1d	157,01	90,49	130,04	2f'a	283,80	89,45	257,15
1e	157,54	90,27	130,64	2f's	282,26	91,35	255,04
1fa	136,23	92,85	108,57	2g	434,73	93,71	406,81
1fs	136,23	92,02	108,81	3	-126,03	91,89	-153,41
1d'	291,93	88,77	265,47	3aa	-53,53	92,47	-81,09
1e'a	282,35	91,08	255,21	3as	-53,82	92,11	-81,27
1e's	284,10	91,44	256,85	3b	-53,80	89,28	-80,41
1f'a	284,03	90,57	257,04	3ca	25,26	92,23	-2,22
1f's	282,09	90,33	255,17	3cs	25,29	93,28	-2,51
1ga	437,43	88,55	411,04	3da	156,58	92,90	128,89
1gs	437,44	92,60	409,84	3ds	156,09	91,18	128,91
2	-124,83	91,62	-152,13	3e	159,17	92,95	131,48
2aa	-52,53	92,50	-80,09	3fa	136,24	92,08	108,80
2as	-49,05	91,14	-76,21	3fs	137,28	92,55	109,70
2b	-49,06	91,19	-76,23	3d'	296,66	90,85	269,59

Tablo 2'nin
devamı

2ca	25,68	89,52	-1,00	3e'	276,98	91,26	249,78
2cs	24,98	92,44	-2,57	3f'a	282,62	90,37	255,69
2da	157,91	89,16	131,34	3f's	282,07	91,34	254,85
2ds	156,10	86,57	130,30	3g	434,58	88,94	408,08
2e	159,49	92,22	132,01				

MINDO/3**H-**

1	-162,05	83,36	-186,89	2b	-73,57	88,81	-100,04
1a	-85,08	84,69	-110,32	2ca	15,48	88,51	-10,89
1b	-17,34	83,57	-42,24	2cs	15,45	88,49	-10,92
1c	97,99	85,25	72,59	2da	117,52	85,79	91,96
1da	86,42	88,09	60,17	2ds	117,00	88,12	90,74
1ds	86,41	87,53	60,33	2e	132,54	89,19	105,96
1c'	232,63	86,77	206,77	2fa	86,35	88,88	59,86
1d'a	210,78	88,73	184,34	2fs	86,35	87,92	60,15
1d's	211,76	89,08	185,21	2d'	243,35	88,98	216,83
1ea	365,43	88,00	339,21	2e'	212,78	92,04	185,35
1es	366,94	88,98	340,42	2f'a	216,24	86,72	190,39
2	-178,74	89,28	-205,35	2f's	210,64	87,60	184,53
2aa	-56,42	86,78	-82,28	2g	347,61	88,63	321,20
2as	-57,10	86,67	-82,93				

CH₃-

1	-145,80	87,60	-171,91	2fa	80,66	93,22	52,88
1a	-91,01	94,60	-119,20	2fs	80,57	93,46	52,71
1b	-91,03	92,59	-118,62	2d'	237,18	92,26	209,68
1c	-23,23	91,23	-50,41	2e'	207,79	94,03	179,77
1d	92,59	92,00	65,18	2f'a	206,14	90,01	179,32
1e	92,37	91,57	65,09	2f's	205,10	96,14	176,45
1fa	80,79	95,77	52,25	2g	342,22	96,88	313,35
1fs	80,58	93,08	52,85	3	-158,23	94,70	-186,45
1d'	227,34	95,58	198,85	3aa	-63,28	93,23	-91,06
1e'a	205,18	92,93	177,49	3as	-62,69	93,98	-90,69
1e's	206,15	93,75	178,21	3b	-62,65	93,45	-90,49
1f'a	206,32	93,97	178,32	3ca	9,47	94,45	-18,68
1f's	205,75	95,01	177,43	3cs	9,51	90,08	-17,34
1ga	360,92	93,59	333,03	3da	111,34	95,25	82,96
1gs	360,45	96,62	331,66	3ds	111,79	91,06	84,66
2	-155,70	96,46	-184,44	3e	126,75	90,55	99,76
2aa	-62,63	95,72	-91,16	3fa	80,57	94,89	52,29
2as	-62,98	93,57	-90,86	3fs	97,19	98,18	67,93
2b	-62,98	93,57	-90,86	3d'	237,51	91,81	210,15
2ca	9,53	90,13	-17,33	3e'	207,67	90,97	180,56
2cs	9,49	92,91	-18,19	3f'a	205,53	97,28	176,54
2da	11,69	91,15	-15,47	3f's	222,32	98,01	193,12
2ds	111,28	93,52	83,41	3g	342,38	92,00	314,96

Tablo 2'nin
devamı

2e	126,43	91,88	99,05				
NO₂-							
1	-194,07	97,03	-222,99	2fa	54,37	98,67	24,96
1a	-128,23	95,35	-156,64	2fs	54,37	98,23	25,09
1b	-128,22	95,28	-156,61	2d'	216,05	96,35	187,33
1c	-49,82	94,60	-78,01	2e'	183,60	95,28	155,21
1d	101,29	95,50	72,83	2f'a	188,79	98,86	159,33
1e	71,56	95,61	43,06	2f's	185,30	94,40	157,17
1fa	54,33	97,86	25,17	2g	323,48	96,65	294,68
1fs	54,42	98,08	25,19	3	-156,49	97,39	-185,51
1d'	208,10	96,23	179,42	3aa	-94,85	98,64	-124,25
1e'a	228,85	97,24	199,87	3as	-95,68	98,06	-124,90
1e's	227,26	99,71	197,55	3b	-121,04	95,87	-149,61
1f'a	186,91	95,63	158,41	3ca	-19,88	97,94	-49,06
1f's	185,09	97,87	155,92	3cs	-20,58	98,04	-49,79
1ga	342,35	96,24	313,67	3da	77,20	100,57	47,23
1gs	342,57	100,96	312,48	3ds	87,64	98,75	58,21
2	-183,47	98,18	-212,73	3e	98,96	97,28	69,97
2aa	-95,10	98,65	-124,49	3fa	55,64	96,79	26,79
2as	-95,06	98,55	-124,43	3fs	54,47	97,99	25,27
2b	-95,06	98,55	-124,43	3d'	203,76	101,02	173,65
2ca	-20,37	97,90	-49,54	3e'	184,50	96,95	155,60
2cs	-20,42	97,71	-49,53	3f'a	225,57	98,06	196,35
2da	86,47	95,99	57,87	3f's	225,16	97,14	196,21
2ds	88,47	95,81	59,92	3g	323,77	99,95	293,98
2e	98,97	97,89	69,79				
Cl-							
1	-147,50	92,41	-175,04	2fa	77,21	96,19	48,54
1a	-73,98	92,50	-101,54	2fs	77,28	96,03	48,67
1b	-73,95	92,46	-101,50	2d'	236,13	94,56	207,95
1c	-26,93	92,59	-54,52	2e'	204,06	95,80	175,52
1d	90,73	92,96	63,03	2f'a	204,51	96,36	175,79
1e	89,83	92,80	62,17	2f's	203,64	92,95	175,94
1fa	77,34	96,12	48,70	2g	341,41	96,05	312,78
1fs	77,34	96,52	48,57	3	-158,35	97,08	-187,28
1d'	225,86	93,30	198,06	3aa	-68,15	94,55	-96,32
1e'a	204,02	96,04	175,40	3as	-67,77	96,96	-96,66
1e's	204,54	96,54	175,77	3b	-68,22	94,11	-96,26
1f'a	204,85	95,30	176,45	3ca	4,73	92,94	-22,97
1f's	204,05	93,36	176,22	3cs	4,94	92,81	-22,71
1ga	358,91	95,61	330,42	3da	108,85	93,50	80,99
1gs	359,81	91,61	332,51	3ds	109,18	93,54	81,30
2	-158,53	95,23	-186,91	3e	122,54	94,02	94,52
2aa	-68,41	94,71	-96,64	3fa	77,40	96,00	48,79
2as	-68,57	97,35	-97,58	3fs	77,71	93,16	49,95
2b	-68,57	97,35	-97,58	3d'	234,85	98,05	205,63

Tablo 2'nin
devamı

2ca	4,64	92,79	-23,01	3e'	204,74	93,66	176,83
2cs	4,62	95,80	-23,93	3f'a	204,12	95,65	175,61
2da	108,54	93,79	80,59	3f's	205,04	96,14	176,39
2ds	108,00	96,52	79,24	3g	344,46	95,52	315,99
2e	121,86	93,85	93,89				

$$^a \Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S$$

Tablo 5.3 : Çalışmada kullanılan moleküllerin PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemiyle gaz fazında hesaplanan proton affiniteleri

	P.A. ^a		P.A. ^a		P.A. ^a		P.A. ^a
PM5							
R=H							
1-1a	424,36	1d's-1es	-11,36	2cs-2e	186,65	2fa-2e'	93,05
1a-1b	322,51	2-2aa	407,04	2ca-2fa	225,08	2fs-2e'	93,05
1b-1c	199,02	2-2as	407,04	2ca-2fs	225,08	2fa-2f'a	93,21
1b-1da	210,29	2-2b	424,36	2cs-2fa	221,25	2fa-2f's	94,94
1b-1ds	210,28	2aa-2ca	325,03	2cs-2fs	221,25	2fs-2f'a	93,21
1c-1c'	105,23	2aa-2cs	328,86	2da-2d'	101,61	2fs-2f's	94,94
1c-1d'a	104,47	2as-2ca	325,03	2ds-2d'	96,19	2d'-2g	21,02
1c-1d's	106,20	2as-2cs	328,86	2da-2f'a	117,68	2e'-2g	5,11
1c'-1ea	-10,39	2ca-2da	200,61	2da-2f's	119,41	2f'a-2g	4,95
1c'-1es	-10,39	2ca-2ds	206,03	2ds-2f'a	112,26	2f's-2g	3,22
1d'a-1ea	-9,63	2cs-2da	196,78	2ds-2f's	113,99		
1d'a-1es	-9,63	2cs-2ds	202,20	2e-2d'	111,74		
1d's-1ea	-11,36	2ca-2e	190,48	2e-2e'	127,65		
R=CH₃-							
1-1a	423,66	1e's-1gs	-7,30	2da-2f's	121,62	3ca-3fs	222,65
1-1b	423,70	1f'a-1ga	-6,91	2ds-2f'a	114,51	3cs-3fa	226,45
1a-1c	323,00	1f'a-1gs	-6,89	2ds-2f's	116,22	3cs-3fs	226,47
1b-1c	322,96	1f's-1ga	-8,62	2e-2d'	113,92	3da-3d'	99,99
1c-1d	200,21	1f's-1gs	-8,60	2e-2e'	130,76	3ds-3d'	105,40
1c-1e	200,86	2-2aa	406,45	2fa-2e'	95,72	3da-3f'a	116,92
1c-1fa	211,61	2-2as	406,45	2fs-2e'	95,70	3da-3f's	115,21
1c-1fs	211,63	2-2b	423,66	2fa-2f'a	95,77	3ds-3f'a	122,33
1d-1d'	107,88	2aa-2ca	325,21	2fa-2f's	97,48	2ds-3f's	120,62
1d-1e'a	109,29	2aa-2cs	329,05	2fs-2f'a	95,75	3e-3d'	115,37
1d-1e's	107,58	2as-2ca	325,21	2fs-2f's	97,46	3e-3e'	130,86
1e-1d'	107,23	2as-2cs	329,05	3-3aa	406,44	3fa-3e'	96,45
1e-1f'a	106,52	2b-2ca	308,00	3-3as	406,45	3fs-3e'	96,43
1e-1f's	108,23	2b-2cs	311,84	3-3b	423,69	3fa-3f'a	97,89
1fa-1e'a	97,89	2ca-2da	202,47	3aa-3ca	329,19	3fa-3f's	96,18
1fa-1e's	96,18	2ca-2ds	207,87	3aa-3cs	325,37	3fs-3f'a	97,87
1fs-1e'a	97,87	2cs-2da	198,63	3as-3ca	329,18	3fs-3f's	96,16
1fs-1e's	96,16	2cs-2ds	204,03	3as-3cs	325,36	3d'-3g	33,19
1fa-1f'a	95,77	2ca-2e	191,57	3b-3ca	311,94	3e'-3g	17,70
1fa-1f's	97,48	2cs-2e	187,73	3b-3cs	308,12	3f'a-3g	16,26
1fs-1f'a	95,75	2ca-2fa	226,61	3ca-3da	203,60	3f's-3g	17,97
1fs-1f's	97,46	2ca-2fs	226,63	3ca-3ds	198,19		
1d'-1ga	-7,62	2cs-2fa	222,77	3cs-3da	207,42		
1d'-1gs	-7,60	2cs-2fs	222,79	3cs-3ds	202,01		
1e'a-1ga	-9,03	2da-2d'	103,02	3ca-3e	188,22		
1e'a-1gs	-9,01	2ds-2d'	97,62	3cs-3e	192,04		

Tablo 3'ün
devamı

1e's-1ga	-7,32	2da-2f'a	119,91	3ca-3fa	222,63
-----------------	-------	-----------------	--------	----------------	--------

R=NO₂-

1-1a	421,52	1e's-1gs	-13,35	2da-2f's	112,02	3ca-3fs	254,77
1-1b	423,09	1f'a-1ga	-13,07	2ds-2f'a	104,76	3cs-3fa	209,37
1a-1c	307,35	1f'a-1gs	-13,08	2ds-2f's	106,55	3cs-3fs	209,38
1b-1c	305,78	1f's-1ga	-14,86	2e-2d'	101,14	3da-3d'	88,26
1c-1d	188,45	1f's-1gs	-14,87	2e-2e'	117,00	3ds-3d'	88,15
1c-1e	186,71	2-2aa	384,97	2fa-2e'	84,60	3da-3f'a	105,72
1c-1fa	200,53	2-2as	384,81	2fs-2e'	84,59	3da-3f's	104,02
1c-1fs	200,54	2-2b	396,73	2fa-2f'a	83,50	3ds-3f'a	105,61
1d-1d'	97,00	2aa-2ca	306,61	2fa-2f's	85,29	2ds-3f's	103,91
1d-1e'a	97,55	2aa-2cs	310,49	2fs-2f'a	83,49	3e-3d'	101,43
1d-1e's	95,85	2as-2ca	306,77	2fs-2f's	85,28	3e-3e'	118,51
1e-1d'	98,74	2as-2cs	310,65	3-3aa	384,97	3fa-3e'	85,09
1e-1f'a	97,32	2b-2ca	294,85	3-3as	384,81	3fs-3e'	85,08
1e-1f's	99,11	2b-2cs	298,73	3-3b	398,30	3fa-3f'a	85,47
1fa-1e'a	85,47	2ca-2da	186,30	3aa-3ca	264,88	3fa-3f's	83,77
1fa-1e's	83,77	2ca-2ds	191,77	3aa-3cs	310,27	3fs-3f'a	85,46
1fs-1e'a	85,46	2cs-2da	182,42	3as-3ca	265,04	3fs-3f's	83,76
1fs-1e's	83,76	2cs-2ds	187,89	3as-3cs	310,43	3d'-3g	95,81
1fa-1f'a	83,50	2ca-2e	180,63	3b-3ca	251,55	3e'-3g	78,73
1fa-1f's	85,29	2cs-2e	176,75	3b-3cs	296,94	3f'a-3g	78,35
1fs-1f'a	83,49	2ca-2fa	213,03	3ca-3da	234,51	3f's-3g	80,05
1fs-1f's	85,28	2ca-2fs	213,04	3ca-3ds	234,62		
1d'-1ga	-14,49	2cs-2fa	209,15	3cs-3da	189,12		
1d'-1gs	-14,50	2cs-2fs	209,16	3cs-3ds	189,23		
1e'a-1ga	-15,04	2da-2d'	95,47	3ca-3e	221,34		
1e'a-1gs	-15,05	2ds-2d'	90,00	3cs-3e	175,95		
1e's-1ga	-13,34	2da-2f'a	110,23	3ca-3fa	254,76		

R=Cl

1-1a	436,47	1e's-1gs	-9,12	2da-2f's	118,48	3ca-3fs	218,95
1-1b	436,59	1f'a-1ga	-8,68	2ds-2f'a	111,32	3cs-3fa	221,77
1a-1c	317,78	1f'a-1gs	-8,66	2ds-2f's	113,05	3cs-3fs	222,76
1b-1c	317,66	1f's-1ga	-10,39	2e-2d'	109,69	3da-3d'	96,93
1c-1d	196,13	1f's-1gs	-10,37	2e-2e'	126,71	3ds-3d'	102,32
1c-1e	196,56	2-2aa	417,56	2fa-2e'	92,65	3da-3f'a	113,64
1c-1fa	208,80	2-2as	417,61	2fs-2e'	91,66	3da-3f's	111,92
1c-1fs	208,80	2-2b	433,25	2fa-2f'a	92,17	3ds-3f'a	119,03
1d-1d'	104,72	2aa-2ca	319,31	2fa-2f's	93,90	2ds-3f's	117,31
1d-1e'a	106,04	2aa-2cs	323,19	2fs-2f'a	91,18	3e-3d'	111,27
1d-1e's	104,33	2as-2ca	319,26	2fs-2f's	92,91	3e-3e'	126,27
1e-1d'	104,29	2as-2cs	323,14	3-3aa	417,56	3fa-3e'	92,65
1e-1f'a	103,44	2b-2ca	303,62	3-3as	417,61	3fs-3e'	91,66
1e-1f's	105,15	2b-2cs	307,50	3-3b	433,37	3fa-3f'a	94,36
1fa-1e'a	93,37	2ca-2da	197,39	3aa-3ca	323,32	3fa-3f's	92,64
1fa-1e's	91,66	2ca-2ds	202,82	3aa-3cs	319,51	3fs-3f'a	93,37

Tablo 3'ün
devamı

1fs-1e'a	93,37	2cs-2da	193,51	3as-3ca	323,27	3fs-3f's	91,65
1fs-1e's	91,66	2cs-2ds	198,94	3as-3cs	319,46	3d'-3g	31,64
1fa-1f'a	91,20	2ca-2e	187,91	3b-3ca	307,51	3e'-3g	16,64
1fa-1f's	92,91	2cs-2e	184,03	3b-3cs	303,70	3f'a-3g	14,93
1fs-1f'a	91,20	2ca-2fa	221,97	3ca-3da	198,68	3f's-3g	16,65
1fs-1f's	92,91	2ca-2fs	222,96	3ca-3ds	193,29		
1d'-1ga	-9,53	2cs-2fa	218,09	3cs-3da	202,49		
1d'-1gs	-9,51	2cs-2fs	219,08	3cs-3ds	197,10		
1e'a-1ga	-10,85	2da-2d'	100,21	3ca-3e	184,34		
1e'a-1gs	-10,83	2ds-2d'	94,78	3cs-3e	188,15		
1e's-1ga	-9,14	2da-2f'a	116,75	3ca-3fa	217,96		

PM3**R=H**

1-1a	451,23	1d's-1es	-29,50	2cs-2e	195,35	2fa-2e'	100,06
1a-1b	336,63	2-2aa	448,87	2ca-2fa	219,76	2fs-2e'	100,06
1b-1c	191,71	2-2as	449,23	2ca-2fs	219,76	2fa-2f'a	126,64
1b-1da	222,63	2-2b	449,23	2cs-2fa	219,76	2fa-2f's	83,85
1b-1ds	222,63	2aa-2ca	339,63	2cs-2fs	219,76	2fs-2f'a	126,65
1c-1c'	94,59	2aa-2cs	339,63	2da-2d'	100,04	2fs-2f's	83,85
1c-1d'a	114,78	2as-2ca	339,26	2ds-2d'	100,04	2d'-2g	18,63
1c-1d's	112,57	2as-2cs	339,26	2da-2f'a	151,51	2e'-2g	-6,25
1c'-1ea	-11,52	2ca-2da	194,90	2da-2f's	108,71	2f'a-2g	-32,83
1c'-1es	-11,52	2ca-2ds	194,90	2ds-2f'a	151,51	2f's-2g	9,96
1d'a-1ea	-31,71	2cs-2da	194,90	2ds-2f's	108,71		
1d'a-1es	-31,71	2cs-2ds	194,90	2e-2d'	99,59		
1d's-1ea	-29,50	2ca-2e	195,35	2e-2e'	124,47		

R=CH₃-

1-1a	448,49	1e's-1gs	-27,70	2da-2f's	110,49	3ca-3fs	223,26
1-1b	448,49	1f'a-1ga	-27,29	2ds-2f'a	108,33	3cs-3fa	220,94
1a-1c	337,10	1f'a-1gs	-27,27	2ds-2f's	110,49	3cs-3fs	223,26
1b-1c	337,10	1f's-1ga	-29,44	2e-2d'	107,75	3da-3d'	108,74
1c-1d	192,73	1f's-1gs	-29,42	2e-2e'	127,14	3ds-3d'	108,74
1c-1e	193,25	2-2aa	448,46	2fa-2e'	102,27	3da-3f'a	111,31
1c-1fa	223,58	2-2as	448,83	2fs-2e'	102,24	3da-3f's	116,31
1c-1fs	223,78	2-2b	448,83	2fa-2f'a	83,84	3ds-3f'a	111,32
1d-1d'	96,90	2aa-2ca	335,63	2fa-2f's	86,00	2ds-3f's	116,31
1d-1e'a	117,48	2aa-2cs	339,88	2fs-2f'a	83,81	3e-3d'	108,35
1d-1e's	115,30	2as-2ca	335,25	2fs-2f's	85,97	3e-3e'	126,73
1e-1d'	96,39	2as-2cs	339,51	3-3aa	445,95	3fa-3e'	102,27
1e-1f'a	114,36	2b-2ca	335,25	3-3as	441,41	3fs-3e'	99,94
1e-1f's	116,51	2b-2cs	339,51	3-3b	441,34	3fa-3f'a	86,46
1fa-1e'a	86,63	2ca-2da	200,76	3aa-3ca	339,56	3fa-3f's	91,45
1fa-1e's	84,45	2ca-2ds	200,76	3aa-3cs	339,56	3fs-3f'a	84,14
1fs-1e'a	86,43	2cs-2da	196,50	3as-3ca	344,10	3fs-3f's	89,13
1fs-1e's	84,25	2cs-2ds	196,50	3as-3cs	344,10	3d'-3g	23,06

Tablo 3'ün
devamı

1fa-1f'a	84,02	2ca-2e	200,38	3b-3ca	344,16	3e'-3g	4,67
1fa-1f's	86,17	2cs-2e	196,12	3b-3cs	344,16	3f'a-3g	20,48
1fs-1f'a	83,82	2ca-2fa	225,25	3ca-3da	196,08	3f's-3g	15,48
1fs-1f's	85,97	2ca-2fs	225,28	3ca-3ds	196,08		
1d'-1ga	-9,32	2cs-2fa	220,99	3cs-3da	196,08		
1d'-1gs	-9,30	2cs-2fs	221,03	3cs-3ds	196,08		
1e'a-1ga	-29,90	2da-2d'	107,37	3ca-3e	196,47		
1e'a-1gs	-29,88	2ds-2d'	107,37	3cs-3e	196,47		
1e's-1ga	-27,72	2da-2f'a	108,33	3ca-3fa	220,94		

R=NO₂-

1-1a	411,70	1e's-1gs	-3,97	2da-2f's	99,80	3ca-3fs	208,43
1-1b	411,70	1f'a-1ga	-32,82	2ds-2f'a	99,80	3cs-3fa	208,44
1a-1c	314,17	1f'a-1gs	-32,82	2ds-2f's	99,80	3cs-3fs	208,43
1b-1c	314,17	1f's-1ga	-32,82	2e-2d'	99,85	3da-3d'	95,67
1c-1d	175,97	1f's-1gs	-32,82	2e-2e'	118,82	3ds-3d'	93,75
1c-1e	180,21	2-2aa	434,21	2fa-2e'	92,51	3da-3f'a	67,62
1c-1fa	213,07	2-2as	433,79	2fs-2e'	92,52	3da-3f's	71,62
1c-1fs	213,06	2-2b	433,79	2fa-2f'a	73,07	3ds-3f'a	65,71
1d-1d'	92,37	2aa-2ca	328,20	2fa-2f's	73,07	2ds-3f's	69,70
1d-1e'a	77,32	2aa-2cs	328,20	2fs-2f'a	73,08	3e-3d'	100,95
1d-1e's	81,32	2as-2ca	328,62	2fs-2f's	73,08	3e-3e'	125,32
1e-1d'	88,13	2as-2cs	328,62	3-3aa	414,10	3fa-3e'	92,64
1e-1f'a	105,93	2b-2ca	328,62	3-3as	414,49	3fs-3e'	92,65
1e-1f's	105,93	2b-2cs	328,62	3-3b	414,49	3fa-3f'a	40,22
1fa-1e'a	40,22	2ca-2da	181,47	3aa-3ca	322,17	3fa-3f's	44,22
1fa-1e's	44,22	2ca-2ds	181,47	3aa-3cs	322,17	3fs-3f'a	40,23
1fs-1e'a	40,23	2cs-2da	181,47	3as-3ca	321,78	3fs-3f's	44,23
1fs-1e's	44,23	2cs-2ds	181,47	3as-3cs	321,78	3d'-3g	10,54
1fa-1f'a	73,07	2ca-2e	181,90	3b-3ca	321,78	3e'-3g	-13,84
1fa-1f's	73,07	2cs-2e	181,90	3b-3cs	321,78	3f'a-3g	38,59
1fs-1f'a	73,08	2ca-2fa	208,20	3ca-3da	181,04	3f's-3g	34,59
1fs-1f's	73,08	2ca-2fs	208,19	3ca-3ds	182,95		
1d'-1ga	-15,03	2cs-2fa	208,20	3cs-3da	181,04		
1d'-1gs	-15,03	2cs-2fs	208,19	3cs-3ds	182,95		
1e'a-1ga	0,03	2da-2d'	100,27	3ca-3e	175,76		
1e'a-1gs	0,03	2ds-2d'	100,27	3cs-3e	175,76		
1e's-1ga	-3,97	2da-2f'a	99,80	3ca-3fa	208,44		

R=Cl

1-1a	441,53	1e's-1gs	-22,61	2da-2f's	109,47	3ca-3fs	217,97
1-1b	441,53	1f'a-1ga	-21,11	2ds-2f'a	107,32	3cs-3fa	217,92
1a-1c	333,59	1f'a-1gs	-21,41	2ds-2f's	109,47	3cs-3fs	217,97
1b-1c	333,59	1f's-1ga	-23,26	2e-2d'	105,65	3da-3d'	108,76
1c-1d	190,03	1f's-1gs	-23,56	2e-2e'	125,82	3ds-3d'	108,76
1c-1e	190,60	2-2aa	439,40	2fa-2e'	101,52	3da-3f'a	111,03
1c-1fa	221,32	2-2as	441,87	2fs-2e'	101,47	3da-3f's	108,85
1c-1fs	221,37	2-2b	441,87	2fa-2f'a	82,54	3ds-3f'a	111,03

Tablo 3'ün
devamı

1d-1d'	398,49	2aa-2ca	338,51	2fa-2f's	84,69	2ds-3f's	108,85
1d-1e'a	117,21	2aa-2cs	338,51	2fs-2f'a	82,49	3e-3d'	107,48
1d-1e's	115,03	2as-2ca	336,04	2fs-2f's	84,64	3e-3e'	125,35
1e-1d'	397,93	2as-2cs	336,04	3-3aa	435,79	3fa-3e'	101,52
1e-1f'a	113,26	2b-2ca	336,04	3-3as	435,79	3fs-3e'	101,47
1e-1f's	115,41	2b-2cs	336,04	3-3b	435,79	3fa-3f'a	85,92
1fa-1e'a	85,92	2ca-2da	193,24	3aa-3ca	340,20	3fa-3f's	83,74
1fa-1e's	83,74	2ca-2ds	193,24	3aa-3cs	340,20	3fs-3f'a	85,87
1fs-1e'a	85,87	2cs-2da	193,24	3as-3ca	340,19	3fs-3f's	83,69
1fs-1e's	83,69	2cs-2ds	193,24	3as-3cs	340,20	3d'-3g	37,73
1fa-1f'a	82,54	2ca-2e	193,72	3b-3ca	340,19	3e'-3g	19,86
1fa-1f's	84,69	2cs-2e	193,72	3b-3cs	340,20	3f'a-3g	35,46
1fs-1f'a	82,49	2ca-2fa	218,02	3ca-3da	192,81	3f's-3g	37,64
1fs-1f's	84,64	2ca-2fs	218,07	3ca-3ds	192,81		
1d'-1ga	-305,78	2cs-2fa	218,02	3cs-3da	192,81		
1d'-1gs	-306,08	2cs-2fs	218,07	3cs-3ds	192,81		
1e'a-1ga	-24,49	2da-2d'	106,13	3ca-3e	194,09		
1e'a-1gs	-24,79	2ds-2d'	106,13	3cs-3e	194,09		
1e's-1ga	-22,32	2da-2f'a	107,32	3ca-3fa	217,92		

AM1**R=H**

1-1a	457,86	1d's-1es	-18,38	2cs-2e	193,60	2fa-2e'	92,71
1a-1b	346,75	2-2aa	452,45	2ca-2fa	221,82	2fs-2e'	92,71
1b-1c	198,61	2-2as	451,85	2ca-2fs	221,82	2fa-2f'a	84,80
1b-1da	218,17	2-2b	451,85	2cs-2fa	221,82	2fa-2f's	87,26
1b-1ds	218,17	2aa-2ca	342,93	2cs-2fs	221,82	2fs-2f'a	84,80
1c-1c'	99,03	2aa-2cs	342,93	2da-2d'	100,15	2fs-2f's	87,26
1c-1d'a	106,83	2as-2ca	343,53	2ds-2d'	100,15	2d'-2g	6,63
1c-1d's	104,37	2as-2cs	343,53	2da-2f'a	108,75	2e'-2g	-9,88
1c'-1ea	-13,04	2ca-2da	197,87	2da-2f's	111,21	2f'a-2g	-1,98
1c'-1es	-13,04	2ca-2ds	197,87	2ds-2f'a	108,75	2f's-2g	-4,44
1d'a-1ea	-20,84	2cs-2da	197,87	2ds-2f's	111,21		
1d'a-1es	-20,84	2cs-2ds	197,87	2e-2d'	104,42		
1d's-1ea	-18,38	2ca-2e	193,60	2e-2e'	120,93		

R=CH₃-

1-1a	456,37	1e's-1gs	-7,64	2da-2f's	113,13	3ca-3fs	220,54
1-1b	456,37	1f'a-1ga	-15,94	2ds-2f'a	110,70	3cs-3fa	222,93
1a-1c	345,27	1f'a-1gs	-15,89	2ds-2f's	113,13	3cs-3fs	220,54
1b-1c	345,27	1f's-1ga	-18,38	2e-2d'	106,49	3da-3d'	103,48
1c-1d	199,64	1f's-1gs	-18,33	2e-2e'	123,94	3ds-3d'	103,48
1c-1e	200,06	2-2aa	450,34	2fa-2e'	95,34	3da-3f'a	113,44
1c-1fa	219,18	2-2as	451,36	2fs-2e'	95,34	3da-3f's	113,87
1c-1fs	219,30	2-2b	447,52	2fa-2f'a	87,03	3ds-3f'a	113,44
1d-1d'	101,37	2aa-2ca	341,38	2fa-2f's	89,46	2ds-3f's	113,87
1d-1e'a	109,25	2aa-2cs	344,75	2fs-2f'a	87,02	3e-3d'	107,62

Tablo 3'ün
devamı

1d-1e's	98,43	2as-2ca	340,37	2fs-2f's	89,45	3e-3e'	123,39
1e-1d'	100,95	2as-2cs	343,73	3-3aa	444,54	3fa-3e'	95,44
1e-1f'a	106,26	2b-2ca	344,20	3-3as	445,44	3fs-3e'	97,83
1e-1f's	108,69	2b-2cs	347,57	3-3b	445,47	3fa-3f'a	89,63
1fa-1e'a	89,71	2ca-2da	202,74	3aa-3ca	348,14	3fa-3f's	90,06
1fa-1e's	78,89	2ca-2ds	202,73	3aa-3cs	348,14	3fs-3f'a	92,01
1fs-1e'a	89,59	2cs-2da	199,37	3as-3ca	347,24	3fs-3f's	92,45
1fs-1e's	78,77	2cs-2ds	199,37	3as-3cs	347,24	3d'-3g	18,58
1fa-1f'a	87,14	2ca-2e	197,80	3b-3ca	347,21	3e'-3g	2,81
1fa-1f's	89,57	2cs-2e	194,44	3b-3cs	347,21	3f'a-3g	8,62
1fs-1f'a	87,01	2ca-2fa	226,41	3ca-3da	199,12	3f's-3g	8,19
1fs-1f's	89,45	2ca-2fs	226,41	3ca-3ds	199,12		
1d'-1ga	-10,63	2cs-2fa	223,04	3cs-3da	199,12		
1d'-1gs	-10,58	2cs-2fs	223,05	3cs-3ds	199,12		
1e'a-1ga	-18,52	2da-2d'	101,56	3ca-3e	194,98		
1e'a-1gs	-18,46	2ds-2d'	101,57	3cs-3e	194,98		
1e's-1ga	-7,69	2da-2f'a	110,70	3ca-3fa	222,93		

R=NO₂-

1-1a	421,04	1e's-1gs	-21,73	2da-2f's	103,53	3ca-3fs	210,06
1-1b	421,04	1f'a-1ga	374,01	2ds-2f'a	103,60	3cs-3fa	210,00
1a-1c	320,11	1f'a-1gs	-25,99	2ds-2f's	103,53	3cs-3fs	210,06
1b-1c	320,11	1f's-1ga	374,02	2e-2d'	572,61	3da-3d'	87,86
1c-1d	209,11	1f's-1gs	-25,99	2e-2e'	112,20	3ds-3d'	99,80
1c-1e	186,67	2-2aa	439,30	2fa-2e'	83,78	3da-3f'a	86,99
1c-1fa	207,70	2-2as	439,30	2fs-2e'	83,72	3da-3f's	86,98
1c-1fs	207,76	2-2b	439,30	2fa-2f'a	77,97	3ds-3f'a	98,93
1d-1d'	68,76	2aa-2ca	331,08	2fa-2f's	77,90	2ds-3f's	98,92
1d-1e'a	72,85	2aa-2cs	331,08	2fs-2f'a	77,91	3e-3d'	102,36
1d-1e's	72,24	2as-2ca	331,08	2fs-2f's	77,84	3e-3e'	111,01
1e-1d'	91,20	2as-2cs	331,08	3-3aa	413,03	3fa-3e'	83,78
1e-1f'a	98,93	2b-2ca	331,08	3-3as	415,47	3fs-3e'	83,72
1e-1f's	98,93	2b-2cs	331,08	3-3b	414,63	3fa-3f'a	74,25
1fa-1e'a	74,25	2ca-2da	184,09	3aa-3ca	326,64	3fa-3f's	74,25
1fa-1e's	73,64	2ca-2ds	184,09	3aa-3cs	326,64	3fs-3f'a	74,20
1fs-1e'a	74,20	2cs-2da	184,09	3as-3ca	324,20	3fs-3f's	74,19
1fs-1e's	73,59	2cs-2ds	184,09	3as-3cs	324,20	3d'-3g	-9,43
1fa-1f'a	77,90	2ca-2e	181,30	3b-3ca	325,03	3e'-3g	-18,08
1fa-1f's	77,90	2cs-2e	181,30	3b-3cs	325,03	3f'a-3g	-8,56
1fs-1f'a	77,84	2ca-2fa	209,72	3ca-3da	197,27	3f's-3g	-8,56
1fs-1f's	77,84	2ca-2fs	209,78	3ca-3ds	185,33		
1d'-1ga	381,75	2cs-2fa	209,72	3cs-3da	197,27		
1d'-1gs	-18,26	2cs-2fs	209,78	3cs-3ds	185,33		
1e'a-1ga	377,66	2da-2d'	569,83	3ca-3e	182,76		
1e'a-1gs	-22,34	2ds-2d'	569,83	3cs-3e	182,76		
1e's-1ga	378,27	2da-2f'a	103,60	3ca-3fa	210,00		

Tablo 3'ün
devamı**R=Cl**

1-1a	448,40	1e's-1gs	-18,42	2da-2f's	110,04	3ca-3fs	218,78
1-1b	448,40	1f'a-1ga	-18,21	2ds-2f'a	107,58	3cs-3fa	218,76
1a-1c	342,05	1f'a-1gs	-18,24	2ds-2f's	110,04	3cs-3fs	218,78
1b-1c	342,05	1f's-1ga	-20,68	2e-2d'	102,23	3da-3d'	100,26
1c-1d	195,82	1f's-1gs	-20,70	2e-2e'	119,93	3ds-3d'	100,26
1c-1e	196,09	2-2aa	442,04	2fa-2e'	92,00	3da-3f'a	110,26
1c-1fa	215,65	2-2as	443,43	2fs-2e'	91,98	3da-3f's	107,80
1c-1fs	215,67	2-2b	443,43	2fa-2f'a	83,45	3ds-3f'a	110,26
1d-1d'	97,98	2aa-2ca	337,49	2fa-2f's	85,91	2ds-3f's	107,80
1d-1e'a	105,92	2aa-2cs	340,92	2fs-2f'a	83,42	3e-3d'	103,53
1d-1e's	103,46	2as-2ca	336,10	2fs-2f's	85,89	3e-3e'	119,55
1e-1d'	97,71	2as-2cs	339,53	3-3aa	439,10	3fa-3e'	92,11
1e-1f'a	103,00	2b-2ca	336,10	3-3as	440,00	3fs-3e'	92,09
1e-1f's	105,46	2b-2cs	339,53	3-3b	440,00	3fa-3f'a	86,10
1fa-1e'a	86,09	2ca-2da	198,15	3aa-3ca	342,43	3fa-3f's	83,63
1fa-1e's	83,63	2ca-2ds	198,15	3aa-3cs	342,42	3fs-3f'a	86,07
1fs-1e'a	86,07	2cs-2da	194,72	3as-3ca	341,52	3fs-3f's	83,60
1fs-1e's	83,60	2cs-2ds	194,72	3as-3cs	341,52	3d'-3g	15,13
1fa-1f'a	83,45	2ca-2e	194,34	3b-3ca	341,52	3e'-3g	-0,89
1fa-1f's	85,91	2cs-2e	190,92	3b-3cs	341,52	3f'a-3g	5,13
1fs-1f'a	83,42	2ca-2fa	222,27	3ca-3da	194,59	3f's-3g	7,59
1fs-1f's	85,89	2ca-2fs	222,30	3ca-3ds	194,59		
1d'-1ga	-12,92	2cs-2fa	218,84	3cs-3da	194,59		
1d'-1gs	-12,95	2cs-2fs	218,87	3cs-3ds	194,59		
1e'a-1ga	-20,86	2da-2d'	98,43	3ca-3e	191,32		
1e'a-1gs	-20,88	2ds-2d'	98,43	3cs-3e	191,32		
1e's-1ga	-18,39	2da-2f'a	107,58	3ca-3fa	218,75		

MNDO**R=H**

1-1a	459,16	1d's-1es	-43,81	2cs-2e	167,87	2fa-2e'	69,73
1a-1b	348,61	2-2aa	452,46	2ca-2fa	211,81	2fs-2e'	69,73
1b-1c	188,03	2-2as	452,46	2ca-2fs	211,82	2fa-2f'a	69,30
1b-1da	217,07	2-2b	452,46	2cs-2fa	211,82	2fa-2f's	71,34
1b-1ds	217,07	2aa-2ca	345,94	2cs-2fs	211,82	2fs-2f'a	69,30
1c-1c'	89,15	2aa-2cs	345,94	2da-2d'	73,43	2fs-2f's	71,34
1c-1d'a	100,38	2as-2ca	345,94	2ds-2d'	73,43	2d'-2g	3,34
1c-1d's	98,35	2as-2cs	345,94	2da-2f'a	95,54	2e'-2g	-19,20
1c'-1ea	-34,62	2ca-2da	185,58	2da-2f's	97,57	2f'a-2g	-18,77
1c'-1es	-34,62	2ca-2ds	185,58	2ds-2f'a	95,54	2f's-2g	-20,81
1d'a-1ea	-45,85	2cs-2da	185,58	2ds-2f's	97,57		
1d'a-1es	-45,85	2cs-2ds	185,58	2e-2d'	91,14		
1d's-1ea	-43,81	2ca-2e	167,87	2e-2e'	113,68		

Tablo 3'ün
devamı**R=CH₃-**

1-1a	453,70	1e's-1gs	-42,24	2da-2f's	98,79	3ca-3fs	212,76
1-1b	453,70	1f'a-1ga	-42,10	2ds-2f'a	96,78	3cs-3fa	212,16
1a-1c	346,32	1f'a-1gs	-42,11	2ds-2f's	98,79	3cs-3fs	212,76
1b-1c	346,32	1f's-1ga	-44,09	2e-2d'	88,63	3da-3d'	81,17
1c-1d	188,42	1f's-1gs	-44,11	2e-2e'	111,45	3ds-3d'	81,17
1c-1e	188,50	2-2aa	451,22	2fa-2e'	71,17	3da-3f'a	99,04
1c-1fa	217,34	2-2as	450,43	2fs-2e'	71,17	3da-3f's	101,76
1c-1fs	217,43	2-2b	450,43	2fa-2f'a	70,71	3ds-3f'a	99,04
1d-1d'	90,51	2aa-2ca	345,59	2fa-2f's	72,71	2ds-3f's	101,76
1d-1e'a	101,91	2aa-2cs	345,59	2fs-2f'a	70,71	3e-3d'	95,21
1d-1e's	99,86	2as-2ca	346,38	2fs-2f's	72,71	3e-3e'	111,35
1e-1d'	90,43	2as-2cs	346,38	3-3aa	446,87	3fa-3e'	71,17
1e-1f'a	99,66	2b-2ca	346,38	3-3as	446,87	3fs-3e'	70,57
1e-1f's	101,65	2b-2cs	346,38	3-3b	446,87	3fa-3f'a	72,89
1fa-1e'a	72,99	2ca-2da	186,04	3aa-3ca	344,06	3fa-3f's	75,61
1fa-1e's	70,94	2ca-2ds	186,04	3aa-3cs	344,06	3fs-3f'a	72,29
1fs-1e'a	72,90	2cs-2da	186,04	3as-3ca	344,06	3fs-3f's	75,01
1fs-1e's	70,85	2cs-2ds	186,04	3as-3cs	344,06	3d'-3g	5,62
1fa-1f'a	70,82	2ca-2e	171,83	3b-3ca	344,07	3e'-3g	-10,52
1fa-1f's	72,81	2cs-2e	171,83	3b-3cs	344,07	3f'a-3g	-12,24
1fs-1f'a	70,72	2ca-2fa	212,11	3ca-3da	186,01	3f's-3g	-14,96
1fs-1f's	72,71	2ca-2fs	212,11	3ca-3ds	186,01		
1d'-1ga	-32,88	2cs-2fa	212,11	3cs-3da	186,01		
1d'-1gs	-32,89	2cs-2fs	212,11	3cs-3ds	186,01		
1e'a-1ga	-44,27	2da-2d'	74,43	3ca-3e	171,98		
1e'a-1gs	-44,29	2ds-2d'	74,43	3cs-3e	171,98		
1e's-1ga	-42,22	2da-2f'a	96,78	3ca-3fa	212,16		

R=NO₂-

1-1a	422,04	1e's-1gs	-4,57	2da-2f's	88,95	3ca-3fs	199,90
1-1b	422,03	1f'a-1ga	-51,38	2ds-2f'a	88,94	3cs-3fa	199,91
1a-1c	317,55	1f'a-1gs	-51,38	2ds-2f's	88,95	3cs-3fs	199,94
1b-1c	317,55	1f's-1ga	-51,45	2e-2d'	87,45	3da-3d'	62,31
1c-1d	168,91	1f's-1gs	-51,45	2e-2e'	104,37	3ds-3d'	53,30
1c-1e	177,77	2-2aa	436,97	2fa-2e'	60,69	3da-3f'a	52,27
1c-1fa	208,04	2-2as	436,97	2fs-2e'	60,66	3da-3f's	52,67
1c-1fs	208,07	2-2b	436,97	2fa-2f'a	61,24	3ds-3f'a	43,27
1d-1d'	89,23	2aa-2ca	327,14	2fa-2f's	61,24	2ds-3f's	43,67
1d-1e'a	46,91	2aa-2cs	327,14	2fs-2f'a	61,21	3e-3d'	62,38
1d-1e's	53,49	2as-2ca	327,14	2fs-2f's	61,22	3e-3e'	99,21
1e-1d'	80,36	2as-2cs	327,14	3-3aa	416,23	3fa-3e'	60,74
1e-1f'a	91,44	2b-2ca	327,14	3-3as	416,23	3fs-3e'	60,71
1e-1f's	91,51	2b-2cs	327,14	3-3b	416,23	3fa-3f'a	13,88
1fa-1e'a	7,77	2ca-2da	173,67	3aa-3ca	323,11	3fa-3f's	14,28
1fa-1e's	14,36	2ca-2ds	173,67	3aa-3cs	323,07	3fs-3f'a	13,86
1fs-1e'a	7,75	2cs-2da	173,67	3as-3ca	323,11	3fs-3f's	14,26
1fs-1e's	14,33	2cs-2ds	173,67	3as-3cs	323,07	3d'-3g	4,98

Tablo 3'ün
devamı

1fa-1f'a	61,16	2ca-2e	157,69	3b-3ca	323,11	3e'-3g	-31,85
1fa-1f's	61,24	2cs-2e	157,69	3b-3cs	323,07	3f'a-3g	15,01
1fs-1f'a	61,14	2ca-2fa	201,37	3ca-3da	161,48	3f's-3g	14,61
1fs-1f's	61,22	2ca-2fs	201,40	3ca-3ds	170,49		
1d'-1ga	-40,31	2cs-2fa	201,37	3cs-3da	161,52		
1d'-1gs	-40,30	2cs-2fs	201,40	3cs-3ds	170,53		
1e'a-1ga	2,01	2da-2d'	71,47	3ca-3e	161,41		
1e'a-1gs	2,02	2ds-2d'	71,47	3cs-3e	161,44		
1e's-1ga	-4,57	2da-2f'a	88,95	3ca-3fa	199,87		

R=Cl

1-1a	448,64	1e's-1gs	-44,87	2da-2f's	105,09	3ca-3fs	207,35
1-1b	448,64	1f'a-1ga	-44,66	2ds-2f'a	93,03	3cs-3fa	207,33
1a-1c	339,31	1f'a-1gs	-44,68	2ds-2f's	95,09	3cs-3fs	207,35
1b-1c	339,31	1f's-1ga	-46,72	2e-2d'	87,32	3da-3d'	77,45
1c-1d	183,91	1f's-1gs	-46,74	2e-2e'	110,60	3ds-3d'	77,45
1c-1e	183,82	2-2aa	442,68	2fa-2e'	67,39	3da-3f'a	95,21
1c-1fa	213,15	2-2as	442,72	2fs-2e'	67,36	3da-3f's	93,16
1c-1fs	213,17	2-2b	442,68	2fa-2f'a	66,34	3ds-3f'a	95,21
1d-1d'	396,44	2aa-2ca	338,82	2fa-2f's	68,40	2ds-3f's	93,16
1d-1e'a	97,83	2aa-2cs	338,82	2fs-2f'a	66,32	3e-3d'	90,17
1d-1e's	95,78	2as-2ca	338,78	2fs-2f's	68,38	3e-3e'	106,73
1e-1d'	396,52	2as-2cs	338,78	3-3aa	441,57	3fa-3e'	67,38
1e-1f'a	95,67	2b-2ca	338,82	3-3as	441,57	3fs-3e'	67,36
1e-1f's	97,73	2b-2cs	338,82	3-3b	441,57	3fa-3f'a	68,59
1fa-1e'a	68,59	2ca-2da	170,60	3aa-3ca	337,68	3fa-3f's	66,54
1fa-1e's	66,54	2ca-2ds	180,60	3aa-3cs	337,68	3fs-3f'a	68,57
1fs-1e'a	68,57	2cs-2da	170,60	3as-3ca	337,68	3fs-3f's	66,52
1fs-1e's	66,52	2cs-2ds	180,60	3as-3cs	337,68	3d'-3g	1,22
1fa-1f'a	66,34	2ca-2e	164,07	3b-3ca	337,68	3e'-3g	-15,33
1fa-1f's	68,40	2cs-2e	164,07	3b-3cs	337,68	3f'a-3g	-16,54
1fs-1f'a	66,32	2ca-2fa	207,29	3ca-3da	180,71	3f's-3g	-14,50
1fs-1f's	68,38	2ca-2fs	207,31	3ca-3ds	180,71		
1d'-1ga	-345,52	2cs-2fa	207,29	3cs-3da	180,71		
1d'-1gs	-345,53	2cs-2fs	207,31	3cs-3ds	180,71		
1e'a-1ga	-46,91	2da-2d'	80,79	3ca-3e	167,98		
1e'a-1gs	-46,92	2ds-2d'	70,79	3cs-3e	167,98		
1e's-1ga	-44,86	2da-2f'a	103,03	3ca-3fa	207,32		

MINDO/3

R=H

1-1a	473,85	1d's-1es	-34,12	2cs-2e	189,92	2fa-2e'	84,18
1a-1b	364,48	2-2aa	458,73	2ca-2fa	245,73	2fs-2e'	84,18
1b-1c	200,08	2-2as	458,89	2ca-2fs	245,73	2fa-2f'a	92,04
1b-1da	223,18	2-2b	458,89	2cs-2fa	245,02	2fa-2f's	93,10
1b-1ds	223,18	2aa-2ca	346,62	2cs-2fs	245,02	2fs-2f'a	92,04
1c-1c'	91,20	2aa-2cs	347,33	2da-2d'	87,16	2fs-2f's	93,09

Tablo 3'ün
devamı

1c-1d'a	116,19	2as-2ca	346,46	2ds-2d'	87,16	2d'-2g	20,46
1c-1d's	115,14	2as-2cs	347,16	2da-2f'a	122,26	2e'-2g	-6,78
1c'-1ea	-10,18	2ca-2da	215,51	2da-2f's	123,31	2f'a-2g	-14,64
1c'-1es	-10,18	2ca-2ds	215,51	2ds-2f'a	122,26	2f's-2g	-15,69
1d'a-1ea	-35,18	2cs-2da	214,80	2ds-2f's	123,31		
1d'a-1es	-35,17	2cs-2ds	214,80	2e-2d'	112,04		
1d's-1ea	-34,12	2ca-2e	190,63	2e-2e'	139,28		

R=CH₃-

1-1a	466,81	1e's-1gs	-30,18	2da-2f's	125,96	3ca-3fs	232,58
1-1b	466,81	1f'a-1ga	-30,12	2ds-2f'a	124,92	3cs-3fa	245,53
1a-1c	363,10	1f'a-1gs	-30,03	2ds-2f's	125,96	3cs-3fs	232,58
1b-1c	363,10	1f's-1ga	-31,20	2e-2d'	114,48	3da-3d'	90,56
1c-1d	200,95	1f's-1gs	-31,11	2e-2e'	141,83	3ds-3d'	90,56
1c-1e	201,14	2-2aa	455,72	2fa-2e'	86,39	3da-3f'a	126,14
1c-1fa	223,68	2-2as	455,92	2fs-2e'	86,39	3da-3f's	117,51
1c-1fs	223,78	2-2b	455,92	2fa-2f'a	94,83	3ds-3f'a	126,14
1d-1d'	94,00	2aa-2ca	345,19	2fa-2f's	95,87	2ds-3f's	117,51
1d-1e'a	118,77	2aa-2cs	345,91	2fs-2f'a	94,83	3e-3d'	115,48
1d-1e's	117,77	2as-2ca	344,99	2fs-2f's	95,87	3e-3e'	141,46
1e-1d'	93,81	2as-2cs	345,71	3-3aa	454,72	3fa-3e'	86,39
1e-1f'a	117,43	2b-2ca	344,99	3-3as	454,57	3fs-3e'	99,35
1e-1f's	118,51	2b-2cs	345,71	3-3b	454,71	3fa-3f'a	95,99
1fa-1e'a	96,04	2ca-2da	216,22	3aa-3ca	345,56	3fa-3f's	87,36
1fa-1e's	95,04	2ca-2ds	216,22	3aa-3cs	345,56	3fs-3f'a	108,94
1fs-1e'a	95,94	2cs-2da	215,49	3as-3ca	345,71	3fs-3f's	100,32
1fs-1e's	94,94	2cs-2ds	215,49	3as-3cs	345,71	3d'-3g	30,47
1fa-1f'a	94,90	2ca-2e	190,86	3b-3ca	345,57	3e'-3g	4,49
1fa-1f's	95,97	2cs-2e	190,14	3b-3cs	345,57	3f'a-3g	-5,11
1fs-1f'a	94,79	2ca-2fa	246,31	3ca-3da	215,39	3f's-3g	3,52
1fs-1f's	95,87	2ca-2fs	246,30	3ca-3ds	215,39		
1d'-1ga	-6,50	2cs-2fa	245,58	3cs-3da	215,39		
1d'-1gs	-6,41	2cs-2fs	245,58	3cs-3ds	215,39		
1e'a-1ga	-31,27	2da-2d'	89,12	3ca-3e	190,46		
1e'a-1gs	-31,18	2ds-2d'	89,12	3cs-3e	190,46		
1e's-1ga	-30,27	2da-2f'a	124,92	3ca-3fa	245,53		

R=NO₂-

1-1a	437,06	1e's-1gs	10,95	2da-2f's	116,15	3ca-3fs	233,79
1-1b	437,06	1f'a-1ga	-36,74	2ds-2f'a	115,08	3cs-3fa	233,76
1a-1c	336,73	1f'a-1gs	-36,74	2ds-2f's	116,15	3cs-3fs	233,79
1b-1c	336,73	1f's-1ga	-37,81	2e-2d'	104,65	3da-3d'	87,22
1c-1d	167,50	1f's-1gs	-37,81	2e-2e'	130,93	3ds-3d'	98,67
1c-1e	189,43	2-2aa	441,58	2fa-2e'	77,81	3da-3f'a	57,73
1c-1fa	214,31	2-2as	441,58	2fs-2e'	77,79	3da-3f's	55,90
1c-1fs	214,33	2-2b	441,58	2fa-2f'a	84,39	3ds-3f'a	69,17
1d-1d'	106,98	2aa-2ca	336,79	2fa-2f's	85,46	2ds-3f's	67,34
1d-1e'a	85,38	2aa-2cs	336,79	2fs-2f'a	84,36	3e-3d'	121,22

Tablo 3'ün
devamı

1d-1e's	83,50	2as-2ca	336,79	2fs-2f's	85,43	3e-3e'	130,96
1e-1d'	85,06	2as-2cs	336,79	3-3aa	434,42	3fa-3e'	77,81
1e-1f'a	109,27	2b-2ca	336,79	3-3as	434,37	3fs-3e'	77,79
1e-1f's	110,34	2b-2cs	336,79	3-3b	435,20	3fa-3f'a	38,57
1fa-1e'a	38,57	2ca-2da	202,82	3aa-3ca	335,35	3fa-3f's	36,75
1fa-1e's	36,70	2ca-2ds	202,82	3aa-3cs	335,35	3fs-3f'a	38,55
1fs-1e'a	38,55	2cs-2da	202,82	3as-3ca	335,40	3fs-3f's	36,72
1fs-1e's	36,67	2cs-2ds	202,82	3as-3cs	335,40	3d'-3g	-0,79
1fa-1f'a	84,39	2ca-2e	180,40	3b-3ca	334,57	3e'-3g	-10,54
1fa-1f's	85,46	2cs-2e	180,40	3b-3cs	334,57	3f'a-3g	28,70
1fs-1f'a	84,36	2ca-2fa	233,52	3ca-3da	214,61	3f's-3g	30,53
1fs-1f's	85,43	2ca-2fs	233,54	3ca-3ds	203,16		
1d'-1ga	-12,53	2cs-2fa	233,52	3cs-3da	214,61		
1d'-1gs	-12,53	2cs-2fs	233,54	3cs-3ds	203,17		
1e'a-1ga	9,07	2da-2d'	82,23	3ca-3e	180,61		
1e'a-1gs	9,07	2ds-2d'	82,23	3cs-3e	180,61		
1e's-1ga	10,95	2da-2f'a	115,08	3ca-3fa	233,76		
R=Cl							
1-1a	380,73	1e's-1gs	-33,26	2da-2f's	122,47	3ca-3fs	241,03
1-1b	380,73	1f'a-1ga	-33,06	2ds-2f'a	120,82	3cs-3fa	241,02
1a-1c	345,60	1f'a-1gs	-33,08	2ds-2f's	121,88	3cs-3fs	241,03
1b-1c	345,60	1f's-1ga	-34,12	2e-2d'	110,30	3da-3d'	87,69
1c-1d	196,37	1f's-1gs	-34,14	2e-2e'	137,98	3ds-3d'	87,69
1c-1e	197,13	2-2aa	449,92	2fa-2e'	83,24	3da-3f'a	122,45
1c-1fa	220,25	2-2as	450,54	2fs-2e'	83,23	3da-3f's	121,41
1c-1fs	220,26	2-2b	450,54	2fa-2f'a	90,72	3ds-3f'a	122,45
1d-1d'	391,09	2aa-2ca	341,28	2fa-2f's	91,78	2ds-3f's	121,41
1d-1e'a	115,83	2aa-2cs	315,14	2fs-2f'a	90,71	3e-3d'	111,23
1d-1e's	114,79	2as-2ca	340,66	2fs-2f's	91,77	3e-3e'	130,12
1e-1d'	390,32	2as-2cs	314,52	3-3aa	450,73	3fa-3e'	76,07
1e-1f'a	113,84	2b-2ca	340,66	3-3as	451,06	3fs-3e'	76,06
1e-1f's	114,90	2b-2cs	314,52	3-3b	451,06	3fa-3f'a	91,94
1fa-1e'a	91,94	2ca-2da	211,21	3aa-3ca	342,51	3fa-3f's	90,90
1fa-1e's	90,91	2ca-2ds	211,80	3aa-3cs	342,51	3fs-3f'a	91,93
1fs-1e'a	91,93	2cs-2da	237,35	3as-3ca	342,18	3fs-3f's	90,89
1fs-1e's	90,90	2cs-2ds	237,94	3as-3cs	342,18	3d'-3g	26,47
1fa-1f'a	90,72	2ca-2e	187,15	3b-3ca	342,18	3e'-3g	7,58
1fa-1f's	91,78	2cs-2e	213,29	3b-3cs	342,18	3f'a-3g	-8,29
1fs-1f'a	90,71	2ca-2fa	241,90	3ca-3da	210,52	3f's-3g	-7,25
1fs-1f's	91,77	2ca-2fs	241,91	3ca-3ds	210,52		
1d'-1ga	-309,54	2cs-2fa	268,03	3cs-3da	210,52		
1d'-1gs	-309,55	2cs-2fs	268,05	3cs-3ds	210,52		
1e'a-1ga	-34,28	2da-2d'	86,24	3ca-3e	186,98		
1e'a-1gs	-34,30	2ds-2d'	85,65	3cs-3e	186,98		
1e's-1ga	-33,25	2da-2f'a	121,41	3ca-3fa	241,02		

$$^a \text{P.A.} = 367,2 + (\Delta H_{f(B)} - \Delta H_{f(BH+)})$$

Tablo 5.4 : Çalışmada kullanılan moleküllerin PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemiyle sıvı fazda hesaplanan konformasyonların mol fraksiyonları

Konformasyonların mol fraksiyonları		$\delta\Delta G_f$ (kcal/mol)	K_T	$\Delta G_{f(WA)}$ (kcal/mol)	Konformasyonların mol fraksiyonları		$\delta\Delta G_f$ (kcal/mol)	K_T	$\Delta G_{f(WA)}$ (kcal/mol)
PM5									
H-									
1da	$N_{1da} = 0,504$	0,01	0,983	119,25	2ca	$N_{caa} = 0,028$	-2,11	35,284	15,37
1ds	$N_{1ds} = 0,496$				2cs	$N_{2cs} = 0,972$			
1d'a	$N_{1d'a} = 0,859$	1,07	0,164	247,61	2da	$N_{2da} = 0,273$	-0,58	2,663	132,86
1d's	$N_{1d's} = 0,141$				2ds	$N_{2ds} = 0,727$			
1ea	$N_{1ea} = 0,517$	0,04	0,935	380,29	2fa	$N_{2fa} = 0,973$	2,12	0,028	117,25
1es	$N_{1es} = 0,483$				2fs	$N_{2fs} = 0,027$			
2aa	$N_{2aa} = 0,504$	0,01	0,983	-76,41	2f'a	$N_{2fa} = 0,322$	-0,44	2,102	247,96
2as	$N_{2as} = 0,496$				2f's	$N_{2fs} = 0,678$			
CH ₃ -									
1fa	$N_{1fa} = 0,487$	-0,03	1,052	108,24	2fa	$N_{2fa} = 0,608$	0,26	0,645	108,37
1fs	$N_{1fs} = 0,513$				2fs	$N_{2fs} = 0,392$			
1e'a	$N_{1e'a} = 0,076$	-1,48	12,176	236,94	2f'a	$N_{2fa} = 0,090$	-1,37	10,112	238,37
1e's	$N_{1e's} = 0,924$				2f's	$N_{2fs} = 0,910$			
1f'a	$N_{1fa} = 0,895$	1,27	0,117	237,16	3aa	$N_{3aa} = 0,513$	0,03	0,951	-87,63
1f's	$N_{1fs} = 0,105$				3as	$N_{3as} = 0,487$			
1ga	$N_{1ga} = 0,172$	-0,93	4,810	369,34	3ca	$N_{3ca} = 0,466$	-0,08	1,145	5,55
1gs	$N_{1gs} = 0,828$				3cs	$N_{3cs} = 0,534$			
2aa	$N_{2aa} = 0,500$	0,00	1,000	-87,65	3da	$N_{3da} = 0,857$	1,06	0,167	122,69
2as	$N_{2as} = 0,500$				3ds	$N_{3ds} = 0,143$			
2ca	$N_{2ca} = 0,096$	-1,33	9,451	4,52	3fa	$N_{3fa} = 0,356$	-0,35	1,806	108,06
2cs	$N_{2cs} = 0,904$				3fs	$N_{3fs} = 0,644$			
2da	$N_{2da} = 0,624$	0,30	0,602	121,27	3f'a	$N_{3fa} = 0,912$	1,39	0,096	237,26

Tablo 4'ün
devamı

2ds	N _{2ds} = 0,376				3f's	N _{3fs} = 0,088			
NO ₂ -									
1fa	N _{1fa} = 0,579	0,19	0,726	109,55	2fa	N _{2fa} = 0,090	-1,37	10,112	109,85
1fs	N _{1fs} = 0,421				2fs	N _{2fs} = 0,910			
1e'a	N _{1e'a} = 0,833	0,95	0,201	243,73	2f'a	N _{2fa} = 0,007	-2,95	145,773	242,32
1e's	N _{1e's} = 0,167				2f's	N _{2fs} = 0,993			
1f'a	N _{1fa} = 0,172	-0,93	4,810	244,38	3aa	N _{3aa} = 0,496	-0,01	1,017	-95,79
1f's	N _{1fs} = 0,828				3as	N _{3as} = 0,504			
1ga	N _{1ga} = 0,167	-0,95	4,975	375,30	3ca	N _{3ca} = 0,765	0,70	0,307	3,64
1gs	N _{1gs} = 0,833				3cs	N _{3cs} = 0,235			
2aa	N _{2aa} = 0,500	0,00	1,000	-95,79	3da	N _{3da} = 0,740	0,62	0,351	126,25
2as	N _{2as} = 0,500				3ds	N _{3ds} = 0,260			
2ca	N _{2ca} = 0,475	-0,06	1,107	3,12	3fa	N _{3fa} = 0,090	-1,37	10,112	109,85
2cs	N _{2cs} = 0,525				3fs	N _{3fs} = 0,910			
2da	N _{2da} = 0,894	1,26	0,119	126,07	3f'a	N _{3fa} = 0,978	2,25	0,022	242,23
2ds	N _{2ds} = 0,106				3f's	N _{3fs} = 0,022			
Cl-									
1fa	N _{1fa} = 0,124	-1,16	7,092	110,00	2fa	N _{2fa} = 0,060	-1,63	15,686	109,48
1fs	N _{1fs} = 0,876				2fs	N _{2fs} = 0,940			
1e'a	N _{1e'a} = 0,628	0,31	0,592	241,45	2f'a	N _{2fa} = 0,273	-0,58	2,663	241,25
1e's	N _{1e's} = 0,372				2f's	N _{2fs} = 0,727			
1f'a	N _{1fa} = 0,220	-0,75	3,549	240,98	3aa	N _{3aa} = 0,500	0,00	1,000	-87,49
1f's	N _{1fs} = 0,780				3as	N _{3as} = 0,500			
1ga	N _{1ga} = 0,517	0,04	0,935	373,68	3ca	N _{3ca} = 0,696	0,49	0,437	5,78
1gs	N _{1gs} = 0,483				3cs	N _{3cs} = 0,304			
2aa	N _{2aa} = 0,504	0,01	0,983	-87,50	3da	N _{3da} = 0,820	0,90	0,219	125,40
2as	N _{2as} = 0,496				3ds	N _{3ds} = 0,180			
2ca	N _{2ca} = 0,127	-1,14	6,857	6,21	3fa	N _{3fa} = 0,517	0,04	0,935	111,03
2cs	N _{2cs} = 0,873				3fs	N _{3fs} = 0,483			

Tablo 4'ün
devamı

2da	$N_{2da} = 0,211$	-0,78	3,733	125,15	3f'a	$N_{3fa} = 0,584$	0,20	0,713	241,40
2ds	$N_{2ds} = 0,789$				3f's	$N_{3fs} = 0,416$			
PM3									
H-									
1da	$N_{1da} = 0,250$	-0,65	2,998	110,88	2ca	$N_{2ca} = 0,016$	-2,42	59,610	8,60
1ds	$N_{1ds} = 0,750$				2cs	$N_{2cs} = 0,984$			
1d'a	$N_{1d'a} = 0,969$	2,03	0,0324	244,58	2da	$N_{2da} = 0,039$	-1,89	24,350	133,23
1d's	$N_{1d's} = 0,031$				2ds	$N_{2ds} = 0,961$			
1ea	$N_{1ea} = 0,957$	1,83	0,045	378,53	2fa	$N_{2fa} = 0,584$	0,20	0,713	111,56
1es	$N_{1es} = 0,043$				2fs	$N_{2fs} = 0,416$			
2aa	$N_{2aa} = 0,803$	0,83	0,246	-84,45	2f'a	$N_{2fa} = 0,014$	-2,54	73,006	244,25
2as	$N_{2as} = 0,197$				2f's	$N_{2fs} = 0,986$			
CH₃-									
1fa	$N_{1fa} = 0,283$	-0,55	2,532	101,02	2fa	$N_{2fa} = 0,192$	-0,85	4,203	100,93
1fs	$N_{1fs} = 0,717$				2fs	$N_{2fs} = 0,808$			
1e'a	$N_{1e'a} = 0,988$	2,63	0,012	233,37	2f'a	$N_{2fa} = 0,015$	-2,48	65,969	233,71
1e's	$N_{1e's} = 0,012$				2f's	$N_{2fs} = 0,985$			
1f'a	$N_{1fa} = 0,014$	-2,54	73,006	233,59	3aa	$N_{3aa} = 0,449$	-0,12	1,225	-95,21
1f's	$N_{1fs} = 0,986$				3as	$N_{3as} = 0,551$			
1ga	$N_{1ga} = 0,542$	0,10	0,845	367,59	3ca	$N_{3ca} = 0,954$	1,79	0,049	-0,89
1gs	$N_{1gs} = 0,458$				3cs	$N_{3cs} = 0,046$			
2aa	$N_{2aa} = 0,720$	0,56	0,388	-95,65	3da	$N_{3da} = 0,869$	1,12	0,151	122,37
2as	$N_{2as} = 0,280$				3ds	$N_{3ds} = 0,131$			
2ca	$N_{2ca} = 0,632$	0,32	0,582	-0,4	3fa	$N_{3fa} = 0,644$	0,35	0,554	101,99
2cs	$N_{2cs} = 0,368$				3fs	$N_{3fs} = 0,356$			
2da	$N_{2da} = 0,011$	-2,66	89,410	121,44	3f'a	$N_{3fa} = 1,000$	6,19	0,000	234,38
2ds	$N_{2ds} = 0,989$				3f's	$N_{3fs} = 0,000$			

Tablo 4'ün
devamı**NO₂-**

1fa	N _{1fa} = 0,380	-0,29	1,632	82,56	2fa	N _{2fa} = 0,194	-0,84	4,148	82,76
1fs	N _{1fs} = 0,620				2fs	N _{2fs} = 0,806			
1e'a	N _{1e'a} = 0,000	-19,87	3,77E+14	233,48	2f'a	N _{2f'a} = 0,773	0,73	0,293	221,85
1e's	N _{1e's} = 1,000				2f's	N _{2f's} = 0,227			
1f'a	N _{1f'a} = 0,270	-0,59	2,709	222,35	3aa	N _{3aa} = 0,960	1,88	0,042	-111,47
1f's	N _{1f's} = 0,730				3as	N _{3as} = 0,040			
1ga	N _{1ga} = 0,620	0,29	0,613	352,95	3ca	N _{3ca} = 0,518	0,04	0,932	-20,83
1gs	N _{1gs} = 0,380				3cs	N _{3cs} = 0,482			
2aa	N _{2aa} = 0,421	-0,19	1,378	-111,97	3da	N _{3da} = 0,024	-2,20	40,790	107,46
2as	N _{2as} = 0,579				3ds	N _{3ds} = 0,976			
2ca	N _{2ca} = 0,833	0,95	0,201	-21,46	3fa	N _{3fa} = 0,474	-0,06	1,110	82,89
2cs	N _{2cs} = 0,167				3fs	N _{3fs} = 0,526			
2da	N _{2da} = 0,165	-0,96	5,061	106,81	3f'a	N _{3f'a} = 1,000	10,89	0,000	232,27
2ds	N _{2ds} = 0,835				3f's	N _{3f's} = 0,000			

Cl-

1fa	N _{1fa} = 0,600	0,24	0,667	103,29	2fa	N _{2fa} = 0,341	-0,39	1,930	130,68
1fs	N _{1fs} = 0,400				2fs	N _{2fs} = 0,659			
1e'a	N _{1e'a} = 0,998	3,55	0,003	236,81	2f'a	N _{2f'a} = 0,012	-2,61	82,170	238,36
1e's	N _{1e's} = 0,002				2f's	N _{2f's} = 0,988			
1f'a	N _{1f'a} = 0,043	-1,84	22,380	238,71	3aa	N _{3aa} = 0,120	-1,18	7,340	-93,85
1f's	N _{1f's} = 0,957				3as	N _{3as} = 0,880			
1ga	N _{1ga} = 0,257	-0,63	2,898	370,87	3ca	N _{3ca} = 0,501	0,00	0,995	1,06
1gs	N _{1gs} = 0,743				3cs	N _{3cs} = 0,499			
2aa	N _{2aa} = 0,818	0,89	0,222	-93,82	3da	N _{3da} = 0,940	1,63	0,064	125,48
2as	N _{2as} = 0,182				3ds	N _{3ds} = 0,060			
2ca	N _{2ca} = 0,087	-1,39	10,464	1,051	3fa	N _{3fa} = 0,341	-0,39	1,930	103,02
2cs	N _{2cs} = 0,913				3fs	N _{3fs} = 0,659			
2da	N _{2da} = 0,032	-2,02	30,330	125,23	3f'a	N _{3f'a} = 0,862	1,08	0,160	240,04
2ds	N _{2ds} = 0,968				3f's	N _{3f's} = 0,138			

Tablo 4'ün
devamı**AM1****H-**

1da	$N_{1da} = 0,352$	-0,36	1,843	130,39	2ca	$N_{2ca} = 0,200$	-0,82	3,992	28,57
1ds	$N_{1ds} = 0,648$				2cs	$N_{2cs} = 0,800$			
1d'a	$N_{1d'a} = 0,974$	2,13	0,027	259,2	2da	$N_{2da} = 0,009$	-2,76	106,440	147,26
1d's	$N_{1d's} = 0,026$				2ds	$N_{2ds} = 0,991$			
1ea	$N_{1ea} = 0,767$	0,71	0,303	381,83	2fa	$N_{2fa} = 0,515$	0,04	0,940	129,96
1es	$N_{1es} = 0,233$				2fs	$N_{2fs} = 0,485$			
2aa	$N_{2aa} = 0,743$	0,63	0,345	-58,55	2f'a	$N_{2f'a} = 0,004$	-3,21	225,44	257,47
2as	$N_{2as} = 0,257$				2f's	$N_{2f's} = 0,996$			

CH₃-

1fa	$N_{1fa} = 0,151$	-1,02	5,615	121,89	2fa	$N_{2fa} = 0,459$	-0,10	1,180	121,98
1fs	$N_{1fs} = 0,849$				2fs	$N_{2fs} = 0,541$			
1e'a	$N_{1e'a} = 0,571$	0,17	0,750	250,85	2f'a	$N_{2f'a} = 0,048$	-1,77	19,880	249,93
1e's	$N_{1e's} = 0,429$				2f's	$N_{2f's} = 0,952$			
1f'a	$N_{1f'a} = 0,000$	-15,08	1,15E+11	249,79	3aa	$N_{3aa} = 0,290$	-0,53	2,450	-66,61
1f's	$N_{1f's} = 1,000$				3as	$N_{3as} = 0,710$			
1ga	$N_{1ga} = 0,666$	0,41	0,502	373,77	3ca	$N_{3ca} = 0,987$	2,56	0,013	19,67
1gs	$N_{1gs} = 0,334$				3cs	$N_{3cs} = 0,013$			
2aa	$N_{2aa} = 0,620$	0,29	0,613	-69,93	3da	$N_{3da} = 0,253$	-0,64	2,958	138,69
2as	$N_{2as} = 0,380$				3ds	$N_{3ds} = 0,747$			
2ca	$N_{2ca} = 0,319$	-0,45	2,130	20,7	3fa	$N_{3fa} = 1,000$	5,67	0,000	122,25
2cs	$N_{2cs} = 0,681$				3fs	$N_{3fs} = 0,000$			
2da	$N_{2da} = 0,001$	-4,07	975,340	137,64	3f'a	$N_{3f'a} = 1,000$	8,92	0,000	249,4
2ds	$N_{2ds} = 0,999$				3f's	$N_{3f's} = 0,000$			

Tablo 4'ün
devamı**NO₂-**

1fa	N _{1fa} = 0,359	-0,34	1,785	125,39	2fa	N _{2fa} = 0,447	-0,13	1,236	125,64
1fs	N _{1fs} = 0,641				2fs	N _{2fs} = 0,553			
1e'a	N _{1e'a} = 0,053	-1,70	17,770	258	2f'a	N _{2f'a} = 0,000	-12,27	9,95E+08	257,31
1e's	N _{1e's} = 0,947				2f's	N _{2f's} = 1,000			
1f'a	N _{1f'a} = 0,167	-0,95	5,002	256,79	3aa	N _{3aa} = 0,729	0,59	0,372	-74,65
1f's	N _{1f's} = 0,833				3as	N _{3as} = 0,271			
1ga	N _{1ga} = 0,953	1,78	0,050	379,91	3ca	N _{3ca} = 0,391	-0,26	1,559	21,79
1gs	N _{1gs} = 0,047				3cs	N _{3cs} = 0,609			
2aa	N _{2aa} = 1,000	-9,69	1,28E+07	-84,25	3da	N _{3da} = 1,000	7,20	0,000	136
2as	N _{2as} = 0,000				3ds	N _{3ds} = 0,000			
2ca	N _{2ca} = 0,482	-0,04	1,075	21,46	3fa	N _{3fa} = 0,385	-0,28	1,596	125,6
2cs	N _{2cs} = 0,518				3fs	N _{3fs} = 0,615			
2da	N _{2da} = 0,503	0,01	0,988	144,75	3f'a	N _{3f'a} = 0,930	1,53	0,076	256,73
2ds	N _{2ds} = 0,497				3f's	N _{3f's} = 0,070			

Cl-

1fa	N _{1fa} = 1,000	9,18	0,000	122,89	2fa	N _{2fa} = 0,379	-0,29	1,640	122,95
1fs	N _{1fs} = 0,000				2fs	N _{2fs} = 0,621			
1e'a	N _{1e'a} = 0,788	0,78	0,269	253	2f'a	N _{2f'a} = 0,013	-2,58	78,397	252,12
1e's	N _{1e's} = 0,212				2f's	N _{2f's} = 0,987			
1f'a	N _{1f'a} = 0,118	-1,19	7,490	253,09	3aa	N _{3aa} = 0,011	-2,65	88,490	-56,88
1f's	N _{1f's} = 0,882				3as	N _{3as} = 0,989			
1ga	N _{1ga} = 0,131	-1,12	6,630	376,8	3ca	N _{3ca} = 0,960	1,87	0,042	21,04
1gs	N _{1gs} = 0,869				3cs	N _{3cs} = 0,040			
2aa	N _{2aa} = 0,988	2,62	0,012	-56,35	3da	N _{3da} = 0,983	2,40	0,017	141,16
2as	N _{2as} = 0,012				3ds	N _{3ds} = 0,017			
2ca	N _{2ca} = 0,237	-0,69	3,220	20,90	3fa	N _{3fa} = 0,992	2,88	0,008	123,24
2cs	N _{2cs} = 0,763				3fs	N _{3fs} = 0,008			
2da	N _{2da} = 0,007	-2,96	147,250	141,06	3f'a	N _{3f'a} = 0,463	-0,09	1,160	252,47
2ds	N _{2ds} = 0,993				3f's	N _{3f's} = 0,537			

Tablo 4'ün
devamı
MNDO

H-

1da	$N_{1da} = 0,185$	-0,88	4,411	117,73	2ca	$N_{1da} = 0,127$	-1,14	6,850	8,01
1ds	$N_{1ds} = 0,815$				2cs	$N_{1da} = 0,873$			
1d'a	$N_{1d'a} = 0,996$	3,21	0,004	262,52	2da	$N_{2da} = 0,009$	-2,81	114,397	136,48
1d's	$N_{1d's} = 0,004$				2ds	$N_{2ds} = 0,991$			
1ea	$N_{1ea} = 0,172$	-0,93	4,803	417,38	2fa	$N_{2fa} = 0,013$	0,18	74,200	117,43
1es	$N_{1es} = 0,828$				2fs	$N_{2fs} = 0,987$			
2aa	$N_{2aa} = 0,488$	-0,03	1,050	-67,17	2f'a	$N_{2f'a} = 0,064$	-1,59	14,710	262,28
2as	$N_{2as} = 0,512$				2f's	$N_{2f's} = 0,936$			

CH₃-

1fa	$N_{1fa} = 0,264$	-0,61	2,794	109,08	2fa	$N_{2fa} = 0,580$	0,19	0,724	110
1fs	$N_{1fs} = 0,736$				2fs	$N_{2fs} = 0,420$			
1e'a	$N_{1e'a} = 0,002$	0,45	465,000	255	2f'a	$N_{2f'a} = 0,033$	-2,00	29,170	254,18
1e's	$N_{1e's} = 0,998$				2f's	$N_{2f's} = 0,967$			
1f'a	$N_{1f'a} = 1,000$	-4,15	1,12E+03	253,34	3aa	$N_{3aa} = 0,541$	0,10	0,849	-76,1
1f's	$N_{1f's} = 0,000$				3as	$N_{3as} = 0,459$			
1ga	$N_{1ga} = 0,781$	0,75	0,281	409,79	3ca	$N_{3ca} = 0,907$	1,35	0,102	-0,2
1gs	$N_{1gs} = 0,219$				3cs	$N_{3cs} = 0,093$			
2aa	$N_{2aa} = 0,170$	-0,94	4,890	-75,77	3da	$N_{3da} = 0,898$	1,29	0,113	129,17
2as	$N_{2as} = 0,830$				3ds	$N_{3ds} = 0,102$			
2ca	$N_{2ca} = 0,243$	-0,67	3,110	-0,54	3fa	$N_{3fa} = 0,992$	2,89	0,008	109,66
2cs	$N_{2cs} = 0,757$				3fs	$N_{3fs} = 0,008$			
2da	$N_{2da} = 0,032$	-2,01	30,010	129,78	3f'a	$N_{3f'a} = 1,000$	7,16	0,000	253,41
2ds	$N_{2ds} = 0,968$				3f's	$N_{3f's} = 0,000$			

Tablo 4'ün
devamı**NO₂-**

1fa	N _{1fa} = 0,382	-0,28	1,617	122,77	2fa	N _{2fa} = 0,743	0,63	0,346	121,68
1fs	N _{1fs} = 0,618				2fs	N _{2fs} = 0,257			
1e'a	N _{1e'a} = 0,719	0,56	0,390	307,93	2f'a	N _{2f'a} = 1,000	-7,22	1,97E+05	270,1
1e's	N _{1e's} = 0,281				2f's	N _{2f's} = 0,000			
1f'a	N _{1f'a} = 1,000	-5,97	2,40E+04	270,86	3aa	N _{3aa} = 0,110	-1,24	8,061	-88,69
1f's	N _{1f's} = 0,000				3as	N _{3as} = 0,890			
1ga	N _{1ga} = 0,906	1,34	0,103	426,69	3ca	N _{3ca} = 0,497	-0,01	1,012	10,7
1gs	N _{1gs} = 0,094				3cs	N _{3cs} = 0,503			
2aa	N _{2aa} = 0,086	-1,40	10,684	-103,47	3da	N _{3da} = 1,000	-11,65	3,54E+08	142,42
2as	N _{2as} = 0,914				3ds	N _{3ds} = 0,000			
2ca	N _{2ca} = 0,506	0,02	0,975	10,08	3fa	N _{3fa} = 0,199	-0,83	4,035	121,71
2cs	N _{2cs} = 0,494				3fs	N _{3fs} = 0,801			
2da	N _{2da} = 0,079	-1,45	11,664	143,83	3f'a	N _{3f'a} = 0,994	3,03	0,006	311,44
2ds	N _{2ds} = 0,921				3f's	N _{3f's} = 0,006			

Cl-

1fa	N _{1fa} = 0,601	0,24	0,665	108,66	2fa	N _{2fa} = 0,362	-0,34	1,765	108,68
1fs	N _{1fs} = 0,399				2fs	N _{2fs} = 0,638			
1e'a	N _{1e'a} = 0,941	1,64	0,062	255,31	2f'a	N _{2f'a} = 0,028	-2,11	35,095	255,1
1e's	N _{1e's} = 0,059				2f's	N _{2f's} = 0,972			
1f'a	N _{1f'a} = 0,041	-1,86	23,340	255,25	3aa	N _{3aa} = 0,424	-0,18	1,361	-81,19
1f's	N _{1f's} = 0,959				3as	N _{3as} = 0,576			
1ga	N _{1ga} = 0,074	-1,50	12,560	409,95	3ca	N _{3ca} = 0,381	-0,29	1,623	-2,4
1gs	N _{1gs} = 0,926				3cs	N _{3cs} = 0,619			
2aa	N _{2aa} = 0,999	3,88	0,001	-80,09	3da	N _{3da} = 0,436	-0,15	1,296	128,8
2as	N _{2as} = 0,001				3ds	N _{3ds} = 0,564			
2ca	N _{2ca} = 0,066	-1,57	14,180	-2,46	3fa	N _{3fa} = 0,819	0,89	0,221	108,96
2cs	N _{2cs} = 0,934				3fs	N _{3fs} = 0,181			
2da	N _{2da} = 0,146	-1,04	5,835	130,45	3f'a	N _{3f'a} = 0,193	-0,84	4,168	255,01
2ds	N _{2ds} = 0,854				3f's	N _{3f's} = 0,807			

Tablo 4'ün
devamı
MINDO/3

H-

1da	$N_{1da} = 0,566$	0,16	0,7676	60,24	2ca	$N_{2ca} = 0,490$	-0,02	1,041	-10,91
1ds	$N_{1ds} = 0,434$				2cs	$N_{2cs} = 0,510$			
1d'a	$N_{1d'a} = 0,814$	0,87	0,2292	184,5	2da	$N_{2da} = 0,113$	-1,22	7,864	90,88
1d's	$N_{1d's} = 0,186$				2ds	$N_{2ds} = 0,887$			
1ea	$N_{1ea} = 0,886$	1,21	0,1288	339,35	2fa	$N_{2fa} = 0,621$	0,29	0,61	59,97
1es	$N_{1es} = 0,114$				2fs	$N_{2fs} = 0,379$			
2aa	$N_{2aa} = 0,253$	-0,64	2,951	-82,76	2f'a	$N_{2f'a} = 1,000$	-5,86	1,99E+04	184,54
2as	$N_{2as} = 0,747$				2f's	$N_{2f's} = 0,000$			

CH₃-

1fa	$N_{1fa} = 0,732$	0,60	0,366	52,41	2fa	$N_{2fa} = 0,428$	-0,17	1,335	52,79
1fs	$N_{1fs} = 0,268$				2fs	$N_{2fs} = 0,572$			
1e'a	$N_{1e'a} = 0,772$	0,72	0,296	177,65	2f'a	$N_{2f'a} = 0,008$	-2,86	125,870	176,48
1e's	$N_{1e's} = 0,228$				2f's	$N_{2f's} = 0,992$			
1f'a	$N_{1f'a} = 0,184$	-0,88	4,443	177,59	3aa	$N_{3aa} = 0,651$	0,37	0,535	-90,93
1f's	$N_{1f's} = 0,816$				3as	$N_{3as} = 0,349$			
1ga	$N_{1ga} = 0,090$	-1,37	10,150	331,78	3ca	$N_{3ca} = 0,905$	1,34	0,105	-18,55
1gs	$N_{1gs} = 0,910$				3cs	$N_{3cs} = 0,095$			
2aa	$N_{2aa} = 0,623$	0,30	0,606	-91,05	3da	$N_{3da} = 0,947$	1,70	0,056	83,05
2as	$N_{2as} = 0,377$				3ds	$N_{3ds} = 0,053$			
2ca	$N_{2ca} = 0,188$	-0,87	4,323	-18,03	3fa	$N_{3fa} = 1,000$	15,64	3,39E-12	52,29
2cs	$N_{2cs} = 0,812$				3fs	$N_{3fs} = 0,000$			
2da	$N_{2da} = 0,131$	-1,12	6,630	83,56	3f'a	$N_{3f'a} = 1,000$	16,58	6,92E-13	176,54
2ds	$N_{2ds} = 0,869$				3f's	$N_{3f's} = 0,000$			

Tablo 4'ün
devamı**NO₂-**

1fa	N _{1fa} = 0,510	0,02	0,959	25,18	2fa	N _{2fa} = 0,555	0,13	0,801	25,02
1fs	N _{1fs} = 0,490				2fs	N _{2fs} = 0,445			
1e'a	N _{1e'a} = 0,052	-1,72	18,407	198,24	2f'a	N _{2f'a} = 0,026	-2,16	38,200	157,23
1e's	N _{1e's} = 0,948				2f's	N _{2f's} = 0,974			
1f'a	N _{1f'a} = 0,015	-2,49	66,930	155,96	3aa	N _{3aa} = 0,281	-0,56	2,561	-124,75
1f's	N _{1f's} = 0,985				3as	N _{3as} = 0,719			
1ga	N _{1ga} = 0,119	-1,19	7,429	312,62	3ca	N _{3ca} = 0,226	-0,73	3,422	-49,63
1gs	N _{1gs} = 0,881				3cs	N _{3cs} = 0,774			
2aa	N _{2aa} = 0,528	0,07	0,893	-124,46	3da	N _{3da} = 1,000	10,99	0,000	47,23
2as	N _{2as} = 0,472				3ds	N _{3ds} = 0,000			
2ca	N _{2ca} = 0,504	0,01	0,986	-49,54	3fa	N _{3fa} = 0,071	-1,52	13,050	25,38
2cs	N _{2cs} = 0,496				3fs	N _{3fs} = 0,929			
2da	N _{2da} = 0,970	2,05	0,031	57,93	3f'a	N _{3f'a} = 0,442	-0,14	1,264	196,27
2ds	N _{2ds} = 0,030				3f's	N _{3f's} = 0,558			

Cl-

1fa	N _{1fa} = 0,446	-0,13	1,240	48,63	2fa	N _{2fa} = 0,552	0,12	0,811	48,6
1fs	N _{1fs} = 0,554				2fs	N _{2fs} = 0,448			
1e'a	N _{1e'a} = 0,650	0,37	0,538	175,53	2f'a	N _{2f'a} = 0,564	0,15	0,772	175,86
1e's	N _{1e's} = 0,350				2f's	N _{2f's} = 0,436			
1f'a	N _{1f'a} = 0,404	-0,23	1,474	176,32	3aa	N _{3aa} = 0,362	-0,34	1,763	-96,54
1f's	N _{1f's} = 0,596				3as	N _{3as} = 0,638			
1ga	N _{1ga} = 0,972	2,09	0,029	330,48	3ca	N _{3ca} = 0,605	0,25	0,653	-22,87
1gs	N _{1gs} = 0,028				3cs	N _{3cs} = 0,395			
2aa	N _{2aa} = 0,135	-1,10	6,421	-97,43	3da	N _{3da} = 0,629	0,31	0,591	81,11
2as	N _{2as} = 0,865				3ds	N _{3ds} = 0,371			
2ca	N _{2ca} = 0,175	-0,92	4,710	-23,77	3fa	N _{3fa} = 0,876	1,16	0,141	48,93
2cs	N _{2cs} = 0,825				3fs	N _{3fs} = 0,124			
2da	N _{2da} = 0,092	-1,36	9,865	79,36	3f'a	N _{3f'a} = 0,787	0,77	0,270	175,78
2ds	N _{2ds} = 0,908				3f's	N _{3f's} = 0,213			

Tablo 5.5 : Çalışmada kullanılan moleküllerin PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemiyle sıvı fazda hesaplanan tautomerik ve izomerik denge sabitleri

İzomer	Tautomer	$\delta\Delta G_f$ (kcal/mol) ^a	K_T ^b	pK_T ^c	K_i ^d	pK_i ^e
PM5						
H-						
1-2	...	0,00	...	...	1,00	0,00
1a-2b	...	0,00	...	...	1,00	0,00
...	2a-1a	-22,45	2,91E+16	-16,46	...	...
...	1b-2c	15,21	6,97E-12	11,16	...	...
...	2f-2d	15,61	3,56E-12	11,45	...	...
...	2d-1c	-10,14	2,74E+07	-7,44	...	...
...	1c-2f	-5,48	1,04E+04	-4,02	...	...
...	1d-2e	20,09	1,84E-15	14,74	...	...
...	2e'-2d'	18,28	3,91E-14	13,41	...	...
...	2d'-1d'	-14,59	5,02E+10	-10,70	...	...
...	1d'-2e'	-3,68	5,00E+02	-2,70	...	...
...	2f'-1c'	0,87	2,30E-01	0,64	...	...
...	1e-2g	1,65	6,16E-02	1,21	...	...
CH₃-						
1-3	...	0,05	...	...	0,92	-0,04
3-2	...	0,00	...	...	1,00	0,00
2-1	...	-0,05	...	...	1,09	0,04
1a-2b	...	-1,40	...	...	10,64	1,03
3a-2a	...	-0,02	...	...	1,03	0,01
3b-1b	...	-0,33	...	...	1,75	0,24
...	1c-3c	16,78	4,93E-13	-12,31	...	...
...	3c-2c	-1,03	5,69E+00	0,76	...	...
...	2c-1c	-15,75	3,56E+11	11,55	...	...
...	1f-3e	20,51	9,06E-16	-15,04	...	...
...	3e-2e	-1,40	1,06E+01	1,03	...	...
...	2e-1f	-19,11	1,04E+14	14,02	...	...
...	3f-2d	13,21	2,05E-10	-9,69	...	...
...	2d-1e	-9,82	1,59E+07	7,20	...	...
...	1e-3f	-3,39	3,06E+02	2,49	...	...
...	2f-3d	14,32	3,14E-11	-10,50	...	...
...	3d-1d	-9,50	9,28E+06	6,97	...	...
...	1d-2f	-4,82	3,43E+03	3,54	...	...
...	3e'-2d'	17,09	2,92E-13	-12,53	...	...
...	2d'-1f'	-13,96	1,73E+10	10,24	...	...
...	1f'-3e'	-3,13	1,98E+02	2,30	...	...
...	2e'-3d'	17,92	7,19E-14	-13,14	...	...
...	3d'-1e'	-13,43	7,08E+09	9,85	...	...
...	1e'-2e'	-4,49	1,96E+03	3,29	...	...
...	1d'-2f'	0,99	1,88E-01	-0,73	...	...
...	2f'-3f'	-1,12	6,63E+00	0,82	...	...

Tablo 5'in
devamı

...	3f'-1d'	0,13	8,00E-01	-0,10	...	...
...	1g-2g	7,54	2,95E-06	-5,53	...	...
...	2g-3g	-6,05	2,74E+04	4,44	...	...
...	3g-1g	-1,49	1,24E+01	1,09	...	...
NO₂-						
1-3	...	-0,08	...	...	1,14	0,06
3-2	...	0,00	...	...	1,00	0,00
2-1	...	0,08	...	...	0,87	-0,06
1a-2b	...	-0,01	...	...	1,02	0,01
3a-2a	...	0,00	...	...	1,00	0,00
3b-1b	...	1,82	...	...	0,05	-1,30
...	1c-3c	13,36	1,59E-10	-9,80	...	...
...	3c-2c	-0,52	2,41E+00	0,38	...	...
...	2c-1c	-12,84	2,62E+09	9,42	...	...
...	1f-3e	19,62	4,07E-15	-14,39	...	...
...	3e-2e	-2,28	4,70E+01	1,67	...	...
...	2e-1f	-17,35	5,31E+12	12,73	...	...
...	3f-2d	16,22	1,27E-12	-11,90	...	...
...	2d-1e	-10,05	2,35E+07	7,37	...	...
...	1e-3f	-6,17	3,35E+04	4,53	...	...
...	2f-3d	16,40	9,36E-13	-12,03	...	...
...	3d-1d	-11,38	2,22E+08	8,35	...	...
...	1d-2f	-5,02	4,81E+03	3,68	...	...
...	3e'-2d'	17,59	1,25E-13	-12,90	...	...
...	2d'-1f'	-10,36	3,97E+07	7,60	...	...
...	1f'-3e'	-7,23	2,01E+05	5,30	...	...
...	2e'-3d'	36,22	2,72E-27	-26,57	...	...
...	3d'-1e'	-29,68	5,87E+21	21,77	...	...
...	1e'-2e'	-6,55	6,37E+04	4,80	...	...
...	1d'-2f'	-0,50	2,33E+00	0,37	...	...
...	2f'-3f'	-0,08	1,14E+00	0,06	...	...
...	3f'-1d'	0,58	3,75E-01	-0,43	...	...
...	1g-2g	4,24	7,76E-04	-3,11	...	...
...	2g-3g	-3,21	2,26E+02	2,35	...	...
...	3g-1g	-1,03	5,69E+00	0,76	...	...
Cl-						
1-3	...	0,00	...	...	1,00	0,00
3-2	...	0,00	...	...	1,00	0,00
2-1	...	0,00	...	...	1,00	0,00
1a-2b	...	0,00	...	...	1,00	0,00
3a-2a	...	0,00	...	...	1,00	0,00
3b-1b	...	0,00	...	...	1,00	0,00
...	1c-3c	14,68	1,71E-11	-10,77	...	...
...	3c-2c	0,43	4,84E-01	-0,32	...	...
...	2c-1c	-15,11	1,21E+11	11,08	...	...
...	1f-3e	20,26	1,38E-15	-14,86	...	...
...	3e-2e	-0,93	4,81E+00	0,68	...	...
...	2e-1f	-19,34	1,53E+14	14,18	...	...
...	3f-2d	14,11	4,78E-11	-10,32	...	...

Tablo 5'in
devamı

...	2d-1e	-10,34	3,84E+07	7,58	...	...
...	1e-3f	-3,77	5,82E+02	2,77	...	...
...	2f-3d	15,92	2,11E-12	-11,68	...	...
...	3d-1d	-10,31	3,65E+07	7,56	...	...
...	1d-2f	-5,61	1,30E+04	4,11	...	...
...	3e'-2d'	17,20	2,42E-13	-12,62	...	...
...	2d'-1f'	-12,42	1,29E+09	9,11	...	...
...	1f'-3e'	-4,78	3,21E+03	3,51	...	...
...	2e'-3d'	18,86	1,47E-14	-13,83	...	...
...	3d'-1e'	-13,63	9,93E+09	10,00	...	...
...	1e'-2e'	-5,23	6,85E+03	3,84	...	...
...	1d'-2f'	-0,45	2,14E+00	0,33	...	...
...	2f'-3f'	0,14	7,89E-01	-0,10	...	...
...	3f'-1d'	0,31	5,92E-01	-0,23	...	...
...	1g-2g	5,14	1,70E-04	-3,77	...	...
...	2g-3g	-1,86	2,31E+01	1,36	...	...
...	3g-1g	-3,27	2,50E+02	2,40	...	...
PM3						
H-						
1-2	...	26,52	...	...	3,12E-10	-9,51
1a-2b	...	12,96	...	...	3,54E-20	-19,45
...	2a-1a	-12,28	1,02E+09	-9,01	...	...
...	1b-2c	12,94	3,21E-10	9,49	...	...
...	2f-2d	21,67	1,27E-16	15,90	...	...
...	2d-1c	-6,10	2,99E+04	-4,48	...	...
...	1c-2f	-15,57	2,64E+11	-11,42	...	...
...	1d-2e	7,28	4,56E-06	5,34	...	...
...	2e'-2d'	22,98	1,39E-17	16,86	...	...
...	2d'-1d'	2,55	1,35E-02	1,87	...	...
...	1d'-2e'	-25,53	5,36E+18	-18,73	...	...
...	2f'-1c'	20,86	4,98E-16	15,30	...	...
...	1e-2g	-20,92	2,22E+15	-15,35	...	...
CH₃-						
1-3	...	12,75	...	...	4,45E-10	-9,35
3-2	...	-1,22	...	...	7,85E+00	0,89
2-1	...	-11,53	...	...	2,86E+08	8,46
1a-2b	...	11,04	...	...	7,99E-09	-8,10
3a-2a	...	-0,44	...	...	2,10E+00	0,32
3b-1b	...	-11,55	...	...	2,96E+08	8,47
...	1c-3c	14,04	5,01E-11	10,30	...	...
...	3c-2c	0,49	4,37E+00	-0,64	...	...
...	2c-1c	-14,53	4,56E+10	-10,66	...	...
...	1f-3e	7,08	6,40E-06	5,19	...	...
...	3e-2e	0,59	3,69E-01	0,43	...	...
...	2e-1f	-7,08	1,56E+05	-5,19	...	...
...	3f-2d	19,45	5,39E-15	14,27	...	...
...	2d-1e	-4,90	3,93E+03	-3,59	...	...
...	1e-3f	-14,55	4,72E+10	-10,67	...	...

Tablo 5'in
devamı

...	2f-3d	21,44	1,87E-16	15,73	...	...
...	3d-1d	-5,78	1,74E+04	-4,24	...	...
...	1d-2f	-15,66	3,08E+11	-11,49	...	...
...	3e'-2d'	25,77	1,24E-19	18,91	...	...
...	2d'-1f'	-1,11	6,52E+00	-0,81	...	...
...	1f'-3e'	-24,66	1,23E+18	-18,09	...	...
...	2e'-3d'	23,10	1,13E-17	16,95	...	...
...	3d'-1e'	1,65	6,16E-02	1,21	...	...
...	1e'-2e'	-24,75	1,43E+18	-18,16	...	...
...	1d'-2f'	-20,37	8,78E+14	-14,94	...	...
...	2f'-3f'	0,67	3,22E-01	0,49	...	...
...	3f'-1d'	19,70	3,53E-15	14,45	...	...
...	1g-2g	-19,96	4,39E+14	-14,64	...	...
...	2g-3g	-2,28	4,71E+01	-1,67	...	...
...	3g-1g	22,24	4,84E-17	16,32	...	...

NO₂-

1-3	...	18,93	...	...	1,31E-14	-13,88
3-2	...	0,37	...	...	5,30E-01	-0,28
2-1	...	-19,30	...	...	1,43E+14	14,16
1a-2b	...	15,08	...	...	8,70E-12	-11,06
3a-2a	...	-0,50	...	...	2,33E+00	0,37
3b-1b	...	-17,99	...	...	1,57E+13	13,20
...	1c-3c	11,90	1,00E-09	9,00	...	...
...	3c-2c	-0,63	2,90E+00	-0,46	...	...
...	2c-1c	-11,27	1,85E+08	-8,27	...	...
...	1f-3e	5,07	1,91E-04	3,72	...	...
...	3e-2e	2,50	1,47E-02	1,83	...	...
...	2e-1f	-7,57	3,58E+05	-5,55	...	...
...	3f-2d	23,92	2,83E-18	17,55	...	...
...	2d-1e	23,99	2,52E-18	17,60	...	...
...	1e-3f	-20,91	2,19E+15	-15,34	...	...
...	2f-3d	24,70	7,58E-19	18,12	...	...
...	3d-1d	11,80	2,00E-09	8,70	...	...
...	1d-2f	-36,50	5,98E+26	-26,78	...	...
...	3e'-2d'	26,94	1,72E-20	19,76	...	...
...	2d'-1f'	3,14	4,97E-03	2,30	...	...
...	1f'-3e'	-30,08	1,17E+22	-22,07	...	...
...	2e'-3d'	19,03	1,10E-14	13,96	...	...
...	3d'-1e'	24,50	1,06E-18	17,97	...	...
...	1e'-2e'	-43,53	8,59E+31	-31,93	...	...
...	1d'-2f'	-17,70	9,66E+12	-12,98	...	...
...	2f'-3f'	101,42	3,96E-75	74,40	...	...
...	3f'-1d'	7,28	4,56E-06	5,34	...	...
...	1g-2g	-19,71	2,88E+14	-14,46	...	...
...	2g-3g	-0,84	4,13E+00	-0,62	...	...
...	3g-1g	20,55	8,40E-16	15,08	...	...

Cl-

1-3	...	11,89	...	...	1,90E-09	-8,72
3-2	...	12,74	...	...	4,53E-10	-9,34

Tablo 5'in
devamı

2-1	...	-24,64	...	...	1,18E+18	18,07
1a-2b	...	11,19	...	...	6,20E-09	-8,21
3a-2a	...	0,03	...	...	9,50E-01	-0,02
3b-1b	...	-2,57	...	...	7,67E+01	1,88
...	1c-3c	13,02	2,81E-10	9,55	...	...
...	3c-2c	-0,01	1,02E+00	-0,01	...	...
...	2c-1c	-13,01	3,50E+09	-9,54	...	...
...	1f-3e	7,00	7,32E-06	5,14	...	...
...	3e-2e	0,96	2,00E-01	0,70	...	...
...	2e-1f	-7,96	6,91E+05	-5,84	...	...
...	3f-2d	22,21	5,09E-17	16,29	...	...
...	2d-1e	-3,14	2,01E+02	-2,30	...	...
...	1e-3f	-19,07	9,77E+13	-13,99	...	...
...	2f-3d	-5,20	6,53E+03	-3,81	...	...
...	3d-1d	-5,14	5,90E+03	-3,77	...	...
...	1d-2f	10,34	2,50E-08	7,60	...	...
...	3e'-2d'	24,28	1,54E-18	17,81	...	...
...	2d'-1f'	0,89	2,22E-01	0,65	...	...
...	1f'-3e'	-25,17	2,92E+18	-18,47	...	...
...	2e'-3d'	25,29	2,80E-19	18,55	...	...
...	3d'-1e'	0,22	6,90E-01	0,16	...	...
...	1e'-2e'	-25,51	5,18E+18	-18,71	...	...
...	1d'-2f'	-19,69	2,78E+14	-14,44	...	...
...	2f'-3f'	1,68	5,86E-02	1,23	...	...
...	3f'-1d'	18,01	6,13E-14	13,21	...	...
...	1g-2g	-19,41	1,73E+14	-14,24	...	...
...	2g-3g	-1,89	2,44E+01	-1,39	...	...
...	3g-1g	21,30	2,37E-16	15,63	...	...
AM1						
H-						
1-2	...	20,89	...	...	4,77E-16	-15,32
1a-2b	...	29,14	...	...	4,24E-22	-21,37
...	2a-1a	-17,80	1,14E+13	-13,06	...	...
...	1b-2c	12,31	9,32E-10	9,03	...	...
...	2f-2d	17,30	2,04E-13	12,69	...	...
...	2d-1c	-4,54	2,14E+03	-3,33	...	...
...	1c-2f	-12,76	2,30E+09	-9,36	...	...
...	1d-2e	8,97	2,62E-07	6,58	...	...
...	2e'-2d'	17,39	1,75E-13	12,76	...	...
...	2d'-1d'	-5,14	5,90E+03	-3,77	...	...
...	1d'-2e'	-12,25	9,70E+08	-8,99	...	...
...	2f'-1c'	7,58	2,75E-06	5,56	...	...
...	1e-2g	8,57	5,16E-07	6,29	...	...
CH₃-						
1-3	...	22,78	...	...	1,96E-17	-16,71
3-2	...	14,63	...	...	1,86E-11	-10,73
2-1	...	-37,41	...	...	2,74E+27	27,44
1a-2b	...	17,65	...	...	1,13E-13	-12,95

Tablo 5'in
devamı

3a-2a	...	-3,32	...	...	2,72E+02	2,43
3b-1b	...	-17,60	...	...	8,10E+12	12,91
...	1c-3c	12,09	1,00E-09	9,00	...	...
...	3c-2c	1,03	1,76E-01	0,75	...	...
...	2c-1c	-13,12	4,22E+09	-9,63	...	...
...	1f-3e	8,70	4,14E-07	6,38	...	...
...	3e-2e	1,55	7,29E-02	1,14	...	...
...	2e-1f	-10,25	3,31E+07	-7,52	...	...
...	3f-2d	15,39	5,13E-12	11,29	...	...
...	2d-1e	-4,16	1,13E+03	-3,05	...	...
...	1e-3f	-11,23	1,73E+08	-8,24	...	...
...	2f-3d	16,71	5,51E-13	12,26	...	...
...	3d-1d	-4,88	3,80E+03	-3,58	...	...
...	1d-2f	-11,83	4,77E+08	-8,68	...	...
...	3e'-2d'	19,84	2,79E-15	14,55	...	...
...	2d'-1f'	-8,27	1,17E+06	-6,07	...	...
...	1f'-3e'	-11,57	3,07E+08	-8,49	...	...
...	2e'-3d'	9,20	1,78E-07	6,75	...	...
...	3d'-1e'	3,36	3,40E-03	2,47	...	...
...	1e'-2e'	-12,56	1,64E+09	-9,21	...	...
...	1d'-2f'	-6,62	7,19E+04	-4,86	...	...
...	2f'-3f'	-0,53	2,45E+00	-0,39	...	...
...	3f'-1d'	7,15	5,68E-06	5,25	...	...
...	1g-2g	9,18	1,84E-07	6,74	...	...
...	2g-3g	34,69	3,56E-26	25,45	...	...
...	3g-1g	-43,87	1,52E+32	-32,18	...	...
NO₂-						
1-3	...	12,69	...	...	4,93E-10	-9,31
3-2	...	-0,93	...	...	4,81E+00	0,68
2-1	...	-11,76	...	...	4,22E+08	8,63
1a-2b	...	3,47	...	...	2,85E-03	-2,55
3a-2a	...	-9,60	...	...	1,10E+07	7,04
3b-1b	...	-13,48	...	...	7,71E+09	9,89
...	1c-3c	10,74	1,30E-08	7,89	...	...
...	3c-2c	-0,33	1,75E+00	-0,24	...	...
...	2c-1c	-10,41	4,33E+07	-7,64	...	...
...	1f-3e	8,62	4,74E-07	6,32	...	...
...	3e-2e	1,40	9,40E-02	1,03	...	...
...	2e-1f	-10,02	2,24E+07	-7,35	...	...
...	3f-2d	19,15	8,94E-15	14,05	...	...
...	2d-1e	-4,80	3,32E+03	-3,52	...	...
...	1e-3f	-14,35	3,37E+10	-10,53	...	...
...	2f-3d	10,36	2,50E-08	7,60	...	...
...	3d-1d	-19,83	3,53E+14	-14,55	...	...
...	1d-2f	9,47	1,12E-07	6,95	...	...
...	3e'-2d'	20,85	5,06E-16	15,30	...	...
...	2d'-1f'	-5,54	1,16E+04	-4,06	...	...
...	1f'-3e'	-15,31	1,70E+11	-11,23	...	...
...	2e'-3d'	11,62	2,00E-09	8,70	...	...
...	3d'-1e'	4,27	7,40E-04	3,13	...	...
...	1e'-2e'	-15,89	4,54E+11	-11,66	...	...

Tablo 5'in
devamı

...	1d'-2f'	-5,59	1,26E+04	-4,10	...	...
...	2f'-3f'	-0,58	2,66E+00	-0,42	...	...
...	3f'-1d'	6,17	2,98E-05	4,53	...	...
...	1g-2g	13,98	5,55E-11	10,26	...	...
...	2g-3g	-2,32	5,04E+01	-1,70	...	...
...	3g-1g	-11,66	3,58E+08	-8,55	...	...
CI-						
1-3	...	21,88	...	...	8,96E-17	-16,05
3-2	...	13,41	...	...	1,46E-10	-9,84
2-1	...	-35,29	...	...	7,65E+25	25,88
1a-2b	...	30,34	...	...	5,59E-23	-22,25
3a-2a	...	0,53	...	...	4,08E-01	-0,39
3b-1b	...	-28,45	...	...	7,36E+20	20,87
...	1c-3c	12,14	1,00E-09	9,00	...	...
...	3c-2c	-0,14	1,27E+00	-0,10	...	...
...	2c-1c	-12,00	6,36E+08	-8,80	...	...
...	1f-3e	8,92	2,85E-07	6,55	...	...
...	3e-2e	1,25	1,21E-01	0,92	...	...
...	2e-1f	-10,17	2,89E+07	-7,46	...	...
...	3f-2d	17,82	8,46E-14	13,07	...	...
...	2d-1e	-5,00	4,66E+03	-3,67	...	...
...	1e-3f	-12,82	2,54E+09	-9,40	...	...
...	2f-3d	18,21	4,38E-14	13,36	...	...
...	3d-1d	-5,35	8,41E+03	-3,92	...	...
...	1d-2f	-12,86	2,72E+09	-9,43	...	...
...	3e'-2d'	19,85	2,74E-15	14,56	...	...
...	2d'-1f'	-6,95	1,25E+05	-5,10	...	...
...	1f'-3e'	-12,90	2,91E+09	-9,46	...	...
...	2e'-3d'	18,00	6,24E-14	13,20	...	...
...	3d'-1e'	-5,43	9,63E+03	-3,98	...	...
...	1e'-2e'	-12,57	1,67E+09	-9,22	...	...
...	1d'-2f'	-6,32	4,33E+04	-4,64	...	...
...	2f'-3f'	0,35	5,54E-01	0,26	...	...
...	3f'-1d'	5,97	4,20E-05	4,38	...	...
...	1g-2g	8,08	1,12E-06	5,95	...	...
...	2g-3g	-1,70	1,77E+01	-1,25	...	...
...	3g-1g	-6,38	4,79E+04	-4,68	...	...
MNDO						
H-						
1-2	...	7,27	...	...	4,65E-06	-5,33
1a-2b	...	-2,06	...	...	3,24E+01	1,51
...	2a-1a	2,30	2,10E-02	1,68	...	...
...	1b-2c	1,94	3,80E-02	1,42	...	...
...	2f-2d	19,05	1,06E-14	13,97	...	...
...	2d-1c	2,55	1,30E-02	1,89	...	...
...	1c-2f	-21,60	7,01E+15	-15,85	...	...
...	1d-2e	23,03	1,27E-17	16,90	...	...
...	2e'-2d'	19,22	7,95E-15	14,10	...	...

Tablo 5'in
devamı

...	2d'-1d'	-15,78	3,77E+11	-11,58	...	...
...	1d'-2e'	-3,44	3,34E+02	-2,52	...	...
...	2f'-1c'	11,33	4,00E-09	8,40	...	...
...	1e-2g	-3,02	1,64E+02	-2,22	...	...
CH₃-						
1-3	...	8,29	...	...	8,31E-07	-6,08
3-2	...	0,48	...	...	4,44E-01	-0,35
2-1	...	-8,77	...	...	2,71E+06	6,43
1a-2b	...	14,32	...	...	3,14E-11	-10,50
3a-2a	...	0,33	...	...	5,73E-01	-0,24
3b-1b	...	-13,89	...	...	1,54E+10	10,19
...	1c-3c	2,03	3,20E-02	1,49	...	...
...	3c-2c	-0,34	1,78E+00	-0,25	...	...
...	2c-1c	-1,69	1,74E+01	-1,24	...	...
...	1f-3e	24,08	2,16E-18	17,67	...	...
...	3e-2e	0,03	9,50E-01	0,02	...	...
...	2e-1f	-24,11	4,87E+17	-17,69	...	...
...	3f-2d	20,12	1,74E-15	14,76	...	...
...	2d-1e	1,75	5,00E-02	1,30	...	...
...	1e-3f	-21,87	1,11E+16	-16,05	...	...
...	2f-3d	19,17	8,65E-15	14,06	...	...
...	3d-1d	1,15	1,43E-01	0,84	...	...
...	1d-2f	-20,32	8,07E+14	-14,91	...	...
...	3e'-2d'	19,81	2,93E-15	14,53	...	...
...	2d'-1f'	-17,19	4,08E+12	-12,61	...	...
...	1f'-3e'	-2,62	8,36E+01	-1,92	...	...
...	2e'-3d'	18,81	1,59E-14	13,80	...	...
...	3d'-1e'	-13,88	1,52E+10	-10,18	...	...
...	1e'-2e'	-4,93	4,14E+03	-3,62	...	...
...	1d'-2f'	-10,15	2,79E+07	-7,45	...	...
...	2f'-3f'	-0,77	3,67E+00	-0,56	...	...
...	3f'-1d'	10,92	9,00E-09	8,05	...	...
...	1g-2g	-4,17	1,15E+03	-3,06	...	...
...	2g-3g	-0,03	1,05E+00	-0,02	...	...
...	3g-1g	4,20	8,30E-04	3,08	...	...
NO₂-						
1-3	...	1,64	...	...	6,27E-02	-1,20
3-2	...	-2,64	...	...	8,64E+01	1,94
2-1	...	1,01	...	...	1,82E-01	-0,74
1a-2b	...	-14,73	...	...	6,36E+10	10,80
3a-2a	...	-14,78	...	...	6,92E+10	10,84
3b-1b	...	-13,77	...	...	1,26E+10	10,10
...	1c-3c	0,53	4,10E-01	0,39	...	...
...	3c-2c	-0,62	2,85E+00	-0,45	...	...
...	2c-1c	0,09	8,60E-01	0,07	...	...
...	1f-3e	21,81	1,00E-16	16,00	...	...
...	3e-2e	0,51	4,20E-01	0,38	...	...
...	2e-1f	-22,32	2,37E+16	-16,37	...	...
...	3f-2d	22,12	5,92E-17	16,23	...	...

Tablo 5'in
devamı

...	2d-1e	4,15	9,00E-04	3,05	...	...
...	1e-3f	-26,27	1,87E+19	-19,27	...	...
...	2f-3d	20,74	6,10E-16	15,21	...	...
...	3d-1d	14,61	1,91E-11	10,72	...	...
...	1d-2f	-35,35	8,57E+25	-25,93	...	...
...	3e'-2d'	20,09	1,83E-15	14,74	...	...
...	2d'-1f'	-14,22	2,70E+10	-10,43	...	...
...	1f'-3e'	-5,87	2,02E+04	-4,31	...	...
...	2e'-3d'	-54,35	7,44E+39	-39,87	...	...
...	3d'-1e'	11,73	2,00E-09	8,70	...	...
...	1e'-2e'	42,62	5,42E-32	31,27	...	...
...	1d'-2f'	-12,08	7,28E+08	-8,86	...	...
...	2f'-3f'	41,34	4,71E-31	30,33	...	...
...	3f'-1d'	-29,26	2,92E+21	-21,47	...	...
...	1g-2g	-1,30	8,99E+00	-0,95	...	...
...	2g-3g	-1,97	2,79E+01	-1,45	...	...
...	3g-1g	3,27	4,00E-03	2,40	...	...
CI-						
1-3	...	-13,57	...	...	8,97E+09	9,95
3-2	...	1,28	...	...	1,15E-01	-0,94
2-1	...	12,30	...	...	9,52E-10	-9,02
1a-2b	...	2,83	...	...	8,40E-03	-2,08
3a-2a	...	1,10	...	...	1,56E-01	-0,81
3b-1b	...	1,36	...	...	1,01E-01	-1,00
...	1c-3c	0,98	1,90E-01	0,72	...	...
...	3c-2c	-0,06	1,11E+00	-0,05	...	...
...	2c-1c	-0,92	4,73E+00	-0,67	...	...
...	1f-3e	22,82	1,82E-17	16,74	...	...
...	3e-2e	0,53	4,10E-01	0,39	...	...
...	2e-1f	-23,35	1,35E+17	-17,13	...	...
...	3f-2d	21,49	1,72E-16	15,76	...	...
...	2d-1e	0,19	7,30E-01	0,14	...	...
...	1e-3f	-21,68	8,03E+15	-15,90	...	...
...	2f-3d	20,12	1,74E-15	14,76	...	...
...	3d-1d	1,24	1,23E-01	0,91	...	...
...	1d-2f	-21,36	4,68E+15	-15,67	...	...
...	3e'-2d'	20,46	9,78E-16	15,01	...	...
...	2d'-1f'	-14,99	9,93E+10	-11,00	...	...
...	1f'-3e'	-5,47	1,03E+04	-4,01	...	...
...	2e'-3d'	19,67	3,72E-15	14,43	...	...
...	3d'-1e'	-14,28	2,99E+10	-10,48	...	...
...	1e'-2e'	-5,39	9,00E+03	-3,95	...	...
...	1d'-2f'	-10,37	4,05E+07	-7,61	...	...
...	2f'-3f'	-0,09	1,16E+00	-0,06	...	...
...	3f'-1d'	10,46	2,10E-08	7,68	...	...
...	1g-2g	-3,14	2,01E+02	-2,30	...	...
...	2g-3g	1,27	1,20E-01	0,92	...	...
...	3g-1g	1,87	4,20E-02	1,38	...	...

Tablo 5'in
devamı
MINDO/3

H-						
1-2	...	-18,46	...	...	3,46E+13	13,54
1a-2b	...	10,28	...	...	2,88E-08	-7,54
...	2a-1a	-27,56	1,65E+20	-20,22	...	...
...	1b-2c	31,33	1,04E-23	22,98	...	...
...	2f-2d	30,91	2,11E-23	22,68	...	...
...	2d-1c	-18,29	2,62E+13	-13,42	...	...
...	1c-2f	-12,62	1,81E+09	-9,26	...	...
...	1d-2e	45,72	2,88E-34	33,54	...	...
...	2e'-2d'	31,48	8,06E-24	23,09	...	...
...	2d'-1d'	-32,33	5,22E+23	-23,72	...	...
...	1d'-2e'	0,85	2,40E-01	0,62	...	...
...	2f'-1c'	22,23	4,92E-17	16,31	...	...
...	1e-2g	-18,15	2,07E+13	-13,32	...	...
CH₃-						
1-3	...	-14,55	...	...	4,69E+10	10,67
3-2	...	2,01	...	...	3,35E-02	-1,47
2-1	...	12,53	...	...	6,45E-10	-9,19
1a-2b	...	28,34	...	...	1,64E-21	-20,79
3a-2a	...	-0,12	...	...	1,23E+00	0,09
3b-1b	...	-28,13	...	...	4,28E+20	20,63
...	1c-3c	31,86	4,24E-24	23,37	...	...
...	3c-2c	0,52	4,20E-01	0,38	...	...
...	2c-1c	-32,38	5,68E+23	-23,75	...	...
...	1f-3e	47,35	1,84E-35	34,74	...	...
...	3e-2e	-0,71	3,32E+00	-0,52	...	...
...	2e-1f	-46,64	1,64E+34	-34,21	...	...
...	3f-2d	31,27	1,15E-23	22,94	...	...
...	2d-1e	-18,47	3,55E+13	-13,55	...	...
...	1e-3f	-12,80	2,46E+09	-9,39	...	...
...	2f-3d	30,26	6,33E-23	22,20	...	...
...	3d-1d	-17,87	1,29E+13	-13,11	...	...
...	1d-2f	-12,39	1,23E+09	-9,09	...	...
...	3e'-2d'	29,12	4,34E-22	21,36	...	...
...	2d'-1f'	-32,09	3,48E+23	-23,54	...	...
...	1f'-3e'	2,97	6,60E-03	2,18	...	...
...	2e'-3d'	30,38	5,16E-23	22,29	...	...
...	3d'-1e'	-32,50	6,95E+23	-23,84	...	...
...	1e'-2e'	2,12	2,80E-02	1,55	...	...
...	1d'-2f'	-22,37	2,57E+16	-16,41	...	...
...	2f'-3f'	0,06	9,00E-01	0,05	...	...
...	3f'-1d'	22,31	4,30E-17	16,37	...	...
...	1g-2g	-18,43	3,31E+13	-13,52	...	...
...	2g-3g	1,61	6,60E-02	1,18	...	...
...	3g-1g	16,82	4,58E-13	12,34	...	...

Tablo 5'in
devamı
NO₂-

1-3	...	37,47	...	...	3,29E-28	-27,48
3-2	...	-27,21	...	...	9,06E+19	19,96
2-1	...	-10,26	...	...	3,35E+07	7,53
1a-2b	...	32,22	...	...	2,33E-24	-23,63
3a-2a	...	0,29	...	...	6,13E-01	-0,21
3b-1b	...	-7,00	...	...	1,36E+05	5,13
...	1c-3c	28,38	1,51E-21	20,82	...	...
...	3c-2c	0,09	8,60E-01	0,07	...	...
...	2c-1c	-28,47	7,69E+20	-20,89	...	...
...	1f-3e	44,79	1,39E-33	32,86	...	...
...	3e-2e	-0,18	1,36E+00	-0,13	...	...
...	2e-1f	-44,61	5,32E+32	-32,73	...	...
...	3f-2d	32,55	1,32E-24	23,88	...	...
...	2d-1e	-14,87	8,10E+10	-10,91	...	...
...	1e-3f	-17,68	9,34E+12	-12,97	...	...
...	2f-3d	22,21	5,09E-17	16,29	...	...
...	3d-1d	25,60	1,66E-19	18,78	...	...
...	1d-2f	-47,81	1,18E+35	-35,07	...	...
...	3e'-2d'	31,73	5,28E-24	23,28	...	...
...	2d'-1f'	-31,37	1,03E+23	-23,01	...	...
...	1f'-3e'	-0,36	1,84E+00	-0,26	...	...
...	2e'-3d'	18,44	2,97E-14	13,53	...	...
...	3d'-1e'	24,59	9,13E-19	18,04	...	...
...	1e'-2e'	-43,03	3,69E+31	-31,57	...	...
...	1d'-2f'	-22,19	1,90E+16	-16,28	...	...
...	2f'-3f'	39,04	2,29E-29	28,64	...	...
...	3f'-1d'	-16,85	2,30E+12	-12,36	...	...
...	1g-2g	-17,94	1,45E+13	-13,16	...	...
...	2g-3g	-0,70	3,26E+00	-0,51	...	...
...	3g-1g	18,64	2,12E-14	13,67	...	...

Cl-

1-3	...	-12,24	...	...	9,49E+08	8,98
3-2	...	0,37	...	...	5,35E-01	-0,27
2-1	...	11,87	...	...	1,97E-09	-8,71
1a-2b	...	3,97	...	...	1,22E-03	-2,91
3a-2a	...	-0,89	...	...	4,50E+00	0,65
3b-1b	...	-5,24	...	...	6,97E+03	3,84
...	1c-3c	31,65	6,04E-24	23,22	...	...
...	3c-2c	-0,90	4,57E+00	-0,66	...	...
...	2c-1c	-30,75	3,62E+22	-22,56	...	...
...	1f-3e	45,89	2,16E-34	33,67	...	...
...	3e-2e	-0,63	2,90E+00	-0,46	...	...
...	2e-1f	-45,26	1,60E+33	-33,20	...	...
...	3f-2d	30,43	4,75E-23	22,32	...	...
...	2d-1e	-17,19	4,08E+12	-12,61	...	...
...	1e-3f	-13,24	5,16E+09	-9,71	...	...
...	2f-3d	32,51	1,41E-24	23,85	...	...
...	3d-1d	-18,08	1,83E+13	-13,26	...	...
...	1d-2f	-14,43	3,85E+10	-10,59	...	...

Tablo 5'in
devamı

...	3e'-2d'	31,12	1,48E-23	22,83	...	...
...	2d'-1f'	-31,63	1,60E+23	-23,20	...	...
...	1f'-3e'	0,51	4,20E-01	0,38	...	...
...	2e'-3d'	30,11	8,15E-23	22,09	...	...
...	3d'-1e'	-30,10	1,21E+22	-22,08	...	...
...	1e'-2e'	-0,01	1,02E+00	-0,01	...	...
...	1d'-2f'	-22,20	1,93E+16	-16,29	...	...
...	2f'-3f'	-0,08	1,14E+00	-0,06	...	...
...	3f'-1d'	22,28	4,52E-17	16,34	...	...
...	1g-2g	-17,70	9,66E+12	-12,98	...	...
...	2g-3g	3,21	4,40E-03	2,36	...	...
...	3g-1g	14,49	2,34E-11	10,63	...	...

$$^a \delta\Delta G = \Delta G_f(\text{ürün}) - \Delta G_f(\text{giren})$$

$$^b K_T = e^{(-\delta\Delta G/RT)}$$

$$^c pK_T = -\log K_T$$

$$^d K_i = e^{(-\delta\Delta G/RT)}$$

$$^e pK_i = -\log K_i$$

Tablo 5.6 : Çalışmada kullanılan moleküllerin PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemiyle sıvı fazda hesaplanan pK_a değerleri.

Konjuge baz (B)	Konjuge asit (BH)	$\delta\Delta G_{(BH^+)}$	pK _{a(BH^+)}	$\delta\Delta G_{(BH^+)}$	pK _{a(BH^+)}	$\delta\Delta G_{(BH^+)}$	pK _{a(BH^+)}	$\delta\Delta G_{(BH^+)}$	pK _{a(BH^+)}	$\delta\Delta G_{(BH^+)}$	pK _{a(BH^+)}	pK _{a(exp.)}
		PM5		PM3		AM1		MNDO		MINDO/3		
H-												
1	1a	16,96	12,44	30,56	22,41	23,60	17,31	26,60	19,51	29,31	21,49	
2	2a	-5,48	-4,02	44,8	32,85	26,69	19,57	36,17	26,53	-16,71	-12,25	
2	2b	16,97	12,44	44,13	32,36	15,36	11,26	35,93	26,35	0,57	0,42	
1a	1b	6,50	4,77	29,51	21,64	18,78	13,77	33,70	24,71	37,80	27,72	10,24
2a	2c	13,74	10,07	28,85	21,16	24,27	17,80	29,46	21,60	34,03	24,96	
2b	2c	-8,71	-6,39	29,52	21,65	35,60	26,11	29,70	21,78	16,75	12,28	
1b	1c	-17,04	-12,50	-9,57	-7,02	-15,07	-11,05	-28,32	-20,77	-8,95	-6,56	
1b	1d	-13,57	-9,95	6,68	4,90	-2,74	-2,01	-7,02	-5,15	3,40	2,49	
2c	2d	-11,97	-8,78	-2,73	-2,00	-7,30	-5,35	-23,83	-17,48	4,09	3,00	
2c	2e	-18,44	-13,53	12,34	9,05	0,60	0,44	-28,11	-20,61	-10,99	-8,06	
2c	2f	3,64	2,67	18,94	13,89	10,00	7,33	-4,78	-3,51	35,00	25,67	
1c	1c'	-20,59	-15,10	-16,08	-11,79	-10,94	-8,02	-29,94	-21,96	-28,30	-20,75	
1c	1d'	-19,37	-14,20	4,45	3,26	-5,09	-3,73	-18,85	-13,82	-6,03	-4,42	
1d	1d'	-22,84	-16,75	-11,8	-8,65	-17,42	-12,78	-40,15	-29,44	-18,38	-13,48	
2d	2d'	-23,82	-17,47	13,1	9,61	-5,69	-4,17	-37,18	-27,27	-20,07	-14,72	
2d	2f'	-9,58	-7,02	10,88	7,98	1,18	0,87	-21,16	-15,52	12,22	8,96	
2e	2d'	-17,34	-12,72	-1,97	-1,44	-13,59	-9,97	-32,90	-24,13	-4,99	-3,66	
2e	2e'	0,93	0,68	21,01	15,41	3,80	2,79	-13,68	-10,03	26,49	19,43	
2f	2e'	-21,16	-15,52	14,41	10,57	-5,60	-4,11	-37,01	-27,14	-19,50	-14,30	
2f	2f'	-25,19	-18,47	-10,79	-7,91	-16,12	-11,82	-40,21	-29,49	-18,69	-13,71	

Tablo 6'nin
devamı

1c'	1e	-25,93	-19,02	8,48	6,22	-5,39	-3,95	-39,13	-28,70	-26,70	-19,58
1d'	1e	-27,16	-19,92	-12,05	-8,84	-11,24	-8,24	-50,22	-36,83	-48,97	-35,91
2d'	2g	-14,22	-10,43	6,32	4,63	-14,67	-10,76	-31,42	-23,04	1,51	1,11
2e'	2g	-32,49	-23,83	-16,66	-12,22	-32,06	-23,51	-50,64	-37,14	-29,97	-21,98
2f'	2g	-28,46	-20,87	8,54	6,26	-21,54	-15,80	-47,44	-34,79	-30,78	-22,57

CH3-

1	1a	15,49	11,36	27,77	20,37	21,20	15,55	39,55	29,00	53,17	38,99
1	1b	16,90	12,40	28,29	20,75	20,92	15,34	39,51	28,97	52,59	38,57
2	2a	-5,20	-3,82	28,67	21,03	44,15	32,38	33,83	24,81	12,49	9,16
2	2b	16,94	12,43	28,27	20,73	40,97	30,05	33,99	24,93	12,30	9,02
3	3a	-5,22	-3,83	29,45	21,60	26,20	19,21	33,69	24,71	10,36	7,60
3	3b	16,62	12,19	29,49	21,63	26,11	19,15	33,92	24,88	9,92	7,27

1a	1c	8,35	6,13	30,55	22,40	19,42	14,24	16,62	12,19	37,09	27,20	11,65
1b	1c	6,94	5,09	30,03	22,02	19,70	14,45	16,66	12,22	37,67	27,63	
2a	2c	13,35	9,79	26,65	19,54	20,76	15,22	29,41	21,57	32,86	24,10	
2b	2c	-8,80	-6,45	27,05	19,84	23,94	17,56	29,25	21,45	33,05	24,24	
3a	3c	12,34	9,05	27,58	20,23	25,11	18,41	28,74	21,08	33,50	24,57	
3b	3c	-9,50	-6,97	27,54	20,20	25,20	18,48	28,51	20,91	33,94	24,89	

1c	1d	-18,90	-13,86	-9,62	-7,05	-14,84	-10,88	-27,91	-20,47	-9,71	-7,12
1c	1e	-17,15	-12,58	-9,57	-7,02	-14,51	-10,64	-29,12	-21,36	-9,62	-7,05
1c	1f	-13,94	-10,22	5,95	4,36	-2,92	-2,14	-6,67	-4,89	3,06	2,24
2c	2d	-11,23	-8,23	0,06	0,04	-5,55	-4,07	-25,68	-18,83	4,29	3,15
2c	2e	-17,31	-12,69	12,81	9,39	-0,05	-0,04	-29,09	-21,33	-11,20	-8,21
2c	2f	1,67	1,23	20,57	15,09	10,11	7,41	-5,90	-4,33	35,06	25,71
3c	3d	-11,62	-8,52	-1,36	-1,00	-7,63	-5,60	-24,73	-18,14	4,28	3,14
3c	3e	-17,67	-12,96	12,91	9,47	0,47	0,34	-28,72	-21,06	-12,43	-9,12
3c	3f	3,01	2,21	19,02	13,95	8,81	6,46	-5,22	-3,83	35,04	25,70

1d	1d'	-18,67	-13,69	-15,59	-11,43	-11,35	-8,32	-29,37	-21,54	-27,79	-20,38
-----------	------------	--------	--------	--------	--------	--------	-------	--------	--------	--------	--------

Tablo 6'nin
devamı

1d	1e'	-18,23	-13,37	5,12	3,75	-5,65	-4,14	-20,04	-14,70	-6,59	-4,83
1e	1d'	-20,41	-14,97	-15,64	-11,47	-11,68	-8,57	-28,16	-20,65	-27,88	-20,45
1e	1f'	-20,19	-14,80	4,85	3,56	-4,92	-3,61	-17,17	-12,59	-6,62	-4,85
1f	1e'	-23,18	-17,00	-10,45	-7,66	-17,57	-12,89	-41,28	-30,27	-19,36	-14,20
1f	1f'	-23,40	-17,16	-10,67	-7,82	-16,51	-12,11	-39,62	-29,06	-19,30	-14,15
2d	2d'	-24,33	-17,84	8,64	6,34	-9,03	-6,62	-36,11	-26,48	-20,24	-14,84
2d	2f'	-11,58	-8,50	9,63	7,06	-0,90	-0,66	-19,76	-14,49	12,96	9,50
2e	2d'	-18,25	-13,38	-4,11	-3,01	-14,53	-10,66	-32,70	-23,98	-4,75	-3,48
2e	2e'	0,42	0,31	21,97	16,11	5,24	3,84	-12,24	-8,98	25,16	18,45
2f	2e'	-18,56	-13,61	14,21	10,42	-4,92	-3,61	-35,43	-25,98	-21,10	-15,47
2f	2f'	-24,48	-17,95	-10,88	-7,98	-16,56	-12,14	-39,54	-29,00	-17,81	-13,06
3d	3d	-22,15	-16,25	12,55	9,20	2,59	1,90	-35,07	-25,72	-21,22	-15,56
3d	3f'	-9,05	-6,63	9,89	7,25	0,68	0,50	-19,60	-14,37	12,39	9,09
3e	3d'	-16,10	-11,81	-1,72	-1,26	-5,51	-4,04	-31,08	-22,79	-4,51	-3,31
3e	3e'	0,24	0,18	21,07	15,45	3,76	2,76	-12,92	-9,47	25,08	18,39
3f	3e'	-20,44	-14,99	14,96	10,97	-4,58	-3,36	-36,42	-26,71	-22,39	-16,42
3f	3f'	-23,67	-17,36	-10,49	-7,69	-15,76	-11,56	-39,11	-28,68	-18,37	-13,47
1d'	1g	-26,44	-19,39	8,39	6,15	-5,83	-4,28	-40,82	-29,94	-27,05	-19,84
1e'	1g	-26,88	-19,71	-12,32	-9,03	-11,53	-8,46	-50,15	-36,78	-48,25	-35,38
1f'	1g	-26,66	-19,55	-12,10	-8,87	-12,59	-9,23	-51,81	-38,00	-48,31	-35,43
2d'	2g	-20,25	-14,85	8,97	6,58	-13,50	-9,90	-30,45	-22,33	2,21	1,62
2e'	2g	-38,92	-28,54	-17,11	-12,55	-33,27	-24,40	-50,91	-37,33	-27,70	-20,31
2f'	2g	-32,99	-24,19	7,98	5,85	-21,63	-15,86	-46,80	-34,32	-30,99	-22,73
3d'	3g	-14,95	-10,96	8,27	6,06	-58,76	-43,09	-32,07	-23,52	1,07	0,78
3e'	3g	-31,29	-22,95	-14,52	-10,65	-68,03	-49,89	-50,23	-36,84	-28,52	-20,92
3f'	3g	-28,06	-20,58	10,93	8,02	-56,85	-41,69	-47,54	-34,86	-32,54	-23,86
NO2-											
1	1a	9,56	7,01	31,78	23,31	20,18	14,80	15,86	11,63	39,53	28,99
1	1b	9,53	6,99	32,52	23,85	20,11	14,75	30,56	22,41	39,50	28,97
2	2a	-7,17	-5,26	35,92	26,34	28,47	20,88	29,46	21,60	17,61	12,91

Tablo 6'nin
devamı

2	2b	9,49	6,96	36,00	26,40	28,47	20,88	29,58	21,69	17,58	12,89	7,98
3	3a	-7,16	-5,25	35,05	25,70	19,80	14,52	17,32	12,70	45,12	33,09	
3	3b	11,27	8,27	33,46	24,54	19,32	14,17	18,42	13,51	69,98	51,32	
1a	1c	2,80	2,05	27,50	20,17	12,62	9,25	5,61	4,11	27,25	19,98	7,98
1b	1c	2,83	2,07	26,76	19,62	12,69	9,31	-9,09	-6,67	27,28	20,01	
2a	2c	6,61	4,85	31,39	23,02	5,68	4,17	-8,91	-6,53	30,96	22,70	
2b	2c	-10,05	-7,37	31,31	22,96	5,68	4,17	-9,03	-6,62	30,99	22,73	
3a	3c	6,09	4,46	31,26	22,92	14,95	10,96	5,88	4,31	30,76	22,56	
3b	3c	-12,35	-9,06	32,85	24,09	15,43	11,32	4,78	3,51	5,90	4,33	
1c	1d	-19,07	-13,98	-30,09	-22,07	6,27	4,60	-42,22	-30,96	-44,96	-32,97	
1c	1e	-20,22	-14,83	-14,63	-10,73	-17,51	-12,84	-33,17	-24,33	-15,19	-11,14	
1c	1f	-13,75	-10,08	6,61	4,85	-2,95	-2,16	-7,96	-5,84	2,69	1,97	
2c	2d	-17,43	-12,78	-6,37	-4,67	-11,90	-8,73	-29,11	-21,35	-1,59	-1,17	7,98
2c	2e	-18,25	-13,38	10,31	7,56	-2,56	-1,88	-30,37	-22,27	-13,45	-9,86	
2c	2f	-1,21	-0,89	17,68	12,97	7,21	5,29	-6,96	-5,10	31,32	22,97	
3c	3d	-17,09	-12,53	-6,39	-4,69	-2,82	-2,07	-27,08	-19,86	9,02	6,61	
3c	3e	-20,01	-14,67	13,44	9,86	-0,83	-0,61	-29,24	-21,44	-13,72	-10,06	
3c	3f	-0,69	-0,50	18,18	13,33	7,58	5,56	-6,37	-4,67	30,87	22,64	
1d	1d'	-22,43	-16,45	1,61	1,18	-35,34	-25,92	-20,51	-15,04	-0,71	-0,52	
1d	1e'	-23,35	-17,12	7,68	5,63	-30,44	-22,32	-46,26	-33,92	-19,53	-14,32	
1e	1d'	-21,28	-15,61	-13,85	-10,16	-11,56	-8,48	-29,56	-21,68	-30,48	-22,35	
1e	1f'	-22,84	-16,75	3,35	2,46	-5,45	-4,00	-18,24	-13,38	-7,02	-5,15	
1f	1e'	-28,67	-21,02	-29,02	-21,28	-21,22	-15,56	-80,52	-59,05	-67,18	-49,27	7,98
1f	1f'	-29,32	-21,50	-17,89	-13,12	-20,01	-14,67	-43,45	-31,86	-24,90	-18,26	
2d	2d'	-23,15	-16,97	9,50	6,97	-6,19	-4,54	-36,61	-26,85	-23,52	-17,25	
2d	2f'	-10,73	-7,87	6,86	5,03	-1,17	-0,86	-21,63	-15,86	6,58	4,83	
2e	2d'	-22,33	-16,37	-7,18	-5,27	-15,53	-11,39	-35,35	-25,92	-11,66	-8,55	
2e	2e'	-4,78	-3,50	22,08	16,19	4,69	3,44	-100,82	-73,94	20,46	15,00	
2f	2e'	-21,82	-16,00	14,71	10,79	-5,08	-3,73	-124,23	-91,10	-24,31	-17,83	
2f	2f'	-26,95	-19,76	-17,19	-12,61	-20,28	-14,87	-43,78	-32,11	-26,33	-19,31	

Tablo 6'nin
devamı

3d	3d	-41,64	-30,53	20,38	14,95	-6,34	-4,65	-49,14	-36,04	-20,54	-15,06
3d	3f'	-10,46	-7,67	-2,91	-2,13	-9,34	-6,85	-64,38	-47,21	-43,16	-31,65
3e	3d'	-38,72	-28,40	0,55	0,40	-8,33	-6,11	-46,98	-34,45	2,20	1,61
3e	3e'	-2,46	-1,81	17,26	12,66	3,92	2,87	-15,77	-11,56	20,25	14,85
3f	3e'	-21,78	-15,97	12,52	9,18	-4,49	-3,29	-38,64	-28,34	-24,34	-17,85
3f	3f'	-26,87	-19,70	-27,48	-20,15	-19,74	-14,48	-85,09	-62,40	-65,01	-47,68
1d'	1g	-26,96	-19,77	8,50	6,23	-5,62	-4,12	-39,87	-29,24	-27,32	-20,04
1e'	1g	-26,04	-19,10	2,43	1,78	-10,52	-7,71	-14,12	-10,35	-8,50	-6,23
1f'	1g	-25,40	-18,62	-8,70	-6,38	-11,73	-8,60	-51,19	-37,54	-50,78	-37,24
2d'	2g	-19,28	-14,14	7,87	5,77	-20,17	-14,79	-35,67	-26,16	-1,47	-1,08
2e'	2g	-36,83	-27,01	-21,39	-15,69	-40,39	-29,62	29,80	21,85	-33,59	-24,63
2f'	2g	-31,70	-23,25	10,51	7,71	-25,19	-18,47	-50,65	-37,14	-31,57	-23,15
3d'	3g	2,60	1,91	-1,52	-1,11	-26,45	-19,40	-22,58	-16,56	-14,45	-10,60
3e'	3g	-33,66	-24,68	-18,23	-13,37	-38,70	-28,38	-53,79	-39,45	-32,50	-23,83
3f'	3g	-28,57	-20,95	21,77	15,97	-23,45	-17,20	-7,34	-5,38	8,17	5,99
CI-											
1	1a	15,17	11,12	28,13	20,63	21,06	15,44	43,87	32,17	32,38	23,75
1	1b	15,04	11,03	20,16	14,78	20,94	15,36	43,86	32,16	32,34	23,72
2	2a	-6,15	-4,51	42,30	31,02	28,60	20,97	32,60	23,91	16,40	12,03
2	2b	15,17	11,13	41,57	30,49	26,01	19,07	28,74	21,08	16,55	12,14
3	3a	-6,16	-4,51	29,59	21,70	15,72	11,53	32,42	23,77	15,14	11,10
3	3b	15,05	11,03	29,48	21,62	14,37	10,54	31,64	23,20	14,86	10,90
1a	1c	5,60	4,11	29,57	21,69	18,39	13,49	28,96	21,24	58,86	43,17
1b	1c	5,72	4,20	37,54	27,53	18,51	13,57	28,97	21,25	58,90	43,19
2a	2c	11,81	8,66	27,03	19,82	34,14	25,04	27,01	19,81	32,22	23,63
2b	2c	-9,51	-6,97	27,76	20,36	36,73	26,94	30,87	22,64	32,07	23,52
3a	3c	12,25	8,98	26,99	19,79	33,47	24,55	25,85	18,96	32,21	23,62
3b	3c	-8,96	-6,57	27,10	19,87	34,82	25,54	26,63	19,53	32,49	23,83

9,06

Tablo 6'nin
devamı

1c	1d	-18,47	-13,55	-10,40	-7,63	-15,52	-11,38	-28,78	-21,11	-11,67	-8,56
1c	1e	-18,18	-13,33	-12,15	-8,91	-15,77	-11,56	-29,38	-21,55	-10,81	-7,93
1c	1f	-13,38	-9,81	6,65	4,88	-2,60	-1,91	-7,40	-5,43	2,73	2,00
2c	2d	-13,42	-9,84	-2,28	-1,67	-8,77	-6,43	-28,27	-20,73	2,75	2,02
2c	2e	-17,61	-12,92	11,70	8,58	-0,77	-0,56	-29,83	-21,88	-11,78	-8,64
2c	2f	2,25	1,65	-7,73	-5,67	9,34	6,85	-6,50	-4,77	33,51	24,57
3c	3d	-14,10	-10,34	-2,52	-1,85	-8,73	-6,40	-26,56	-19,48	1,90	1,39
3c	3e	-18,97	-13,91	12,67	9,29	0,62	0,45	-29,24	-21,44	-11,51	-8,44
3c	3f	0,27	0,20	19,94	14,62	9,19	6,74	-6,72	-4,93	34,08	24,99
1d	1d'	-21,10	-15,47	-15,81	-11,59	-11,24	-8,24	-30,79	-22,58	-29,15	-21,38
1d	1e'	-20,84	-15,28	5,43	3,98	-5,80	-4,25	-20,63	-15,13	-6,62	-4,85
1e	1d'	-21,38	-15,68	-14,06	-10,31	-10,99	-8,06	-30,19	-22,14	-30,01	-22,01
1e	1f'	-20,65	-15,15	5,28	3,87	-5,64	-4,14	-19,97	-14,65	-8,27	-6,06
1f	1e'	-25,93	-19,01	-11,62	-8,52	-18,72	-13,73	-42,01	-30,81	-21,02	-15,42
1f	1f'	-25,46	-18,67	-13,52	-9,91	-18,81	-13,79	-41,95	-30,76	-21,81	-15,99
2d	2d'	-22,74	-16,67	9,31	6,83	-7,59	-5,57	-35,15	-25,78	-22,71	-16,65
2d	2f'	-10,59	-7,76	8,77	6,43	0,33	0,24	-20,01	-14,67	9,38	6,88
2e	2d'	-18,54	-13,60	-5,21	-3,82	-15,59	-11,43	-33,59	-24,63	-8,18	-6,00
2e	2e'	-1,36	-1,00	21,85	16,02	4,02	2,95	-13,27	-9,73	24,25	17,78
2f	2e'	-21,22	-15,56	41,28	30,27	-6,09	-4,47	-36,60	-26,84	-21,04	-15,43
2f	2f'	-26,25	-19,25	14,22	10,43	-17,78	-13,04	-41,78	-30,64	-21,38	-15,68
3d	3d	-24,15	-17,71	10,79	7,91	-5,88	-4,31	-36,15	-26,51	-18,64	-13,67
3d	3f'	-10,47	-7,68	7,34	5,38	0,08	0,06	-21,57	-15,82	11,21	8,22
3e	3d'	-19,29	-14,15	-4,40	-3,23	-15,23	-11,17	-33,47	-24,55	-5,23	-3,84
3e	3e'	-0,42	-0,31	18,65	13,68	3,01	2,21	-13,66	-10,02	23,57	17,29
3f	3e'	-19,65	-14,41	11,38	8,35	-5,56	-4,08	-36,18	-26,53	-22,02	-16,15
3f	3f'	-24,84	-18,22	-15,12	-11,09	-17,84	-13,08	-41,41	-30,37	-20,97	-15,38
1d'	1g	-26,45	-19,40	9,08	6,66	-6,97	-5,11	-39,84	-29,22	-26,54	-19,46
1e'	1g	-26,71	-19,59	-12,16	-8,92	-12,41	-9,10	-50,00	-36,67	-49,07	-35,99
1f'	1g	-27,18	-19,93	-10,26	-7,52	-12,32	-9,03	-50,06	-36,71	-48,28	-35,41
2d'	2g	-19,89	-14,59	8,26	6,06	-13,45	-9,86	-31,93	-23,42	1,05	0,77

Tablo 6'nin
devamı

2e'	2g	-37,07	-27,19	-18,26	-13,39	-33,06	-24,24	-52,25	-38,32	-31,38	-23,01
2f'	2g	-32,04	-23,50	8,80	6,45	-21,37	-15,67	-47,07	-34,52	-31,04	-22,76
3d'	3g	-16,36	-11,99	8,92	6,54	-13,36	-9,80	-33,85	-24,82	-4,48	-3,29
3e'	3g	-35,23	-25,83	-14,13	-10,36	-31,60	-23,17	-53,66	-39,35	-33,28	-24,41
3f'	3g	-30,04	-22,03	12,37	9,07	-19,32	-14,17	-48,43	-35,52	-34,33	-25,18

Tablo 5.7 : H₂O ve H₃O⁺un PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemiyle sıvı fazda hesaplanan termodinmik değerleri (ϵ : 78,4)

Molekül	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	ΔS (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^a (kcal mol ⁻¹)	Molekül	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	ΔS (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^a (kcal mol ⁻¹)
PM5							
H ₂ O	-59,47	44,99	-72,88	H ₃ O ⁺	46,30	45,85	32,64
PM3							
H ₂ O	-61,90	45,01	-75,31	H ₃ O ⁺	60,30	46,00	46,59
AM1							
H ₂ O	-68,46	45,09	-81,89	H ₃ O ⁺	43,25	46,16	29,50
MNDO							
H ₂ O	-69,01	44,96	-82,40	H ₃ O ⁺	35,93	45,91	22,24
MNDO/3							
H ₂ O	-59,47	45,04	-72,90	H ₃ O ⁺	47,33	48,16	32,98

Tablo 5.8 : Çalışmada kullanılan nötr moleküllerin PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemiyle sıvı fazda hesaplanan nükleofilik değerleri

Molekül	PM5			PM3			AM1			MNDO			MINDO/3		
	E _{HOMO}	E _{LUMO}	n ^a	E _{HOMO}	E _{LUMO}	n ^a	E _{HOMO}	E _{LUMO}	n ^a	E _{HOMO}	E _{LUMO}	n ^a	E _{HOMO}	E _{LUMO}	n ^a
H-															
1b	-9,03	-0,77	-8,26	-9,50	-0,94	-8,56	-9,31	-0,76	-8,55	-8,94	-0,52	-8,42	-8,22	0,21	-8,43
2ca	-8,98	-0,85	-8,13	-9,19	-0,67	-8,52	-8,91	-0,51	-8,40	-8,96	-0,39	-8,57	-7,93	0,21	-8,14
2cs	-8,90	-0,88	-8,02	-9,17	-0,63	-8,54	-8,90	-0,49	-8,41	-8,95	-0,38	-8,57	-7,93	0,21	-8,14
CH₃-															
1c	-8,94	-0,77	-8,17	-9,38	-0,94	-8,44	-9,19	-0,77	-8,42	-8,92	-0,54	-8,38	-8,15	0,21	-8,36
2ca	-8,87	-0,85	-8,02	-9,11	-0,67	-8,44	-8,86	-0,50	-8,36	-8,93	-0,39	-8,54	-7,87	0,21	-8,08
2cs	-8,80	-0,87	-7,93	-9,10	-0,63	-8,47	-8,85	-0,49	-8,36	-8,93	-0,39	-8,54	-7,86	0,20	-8,06
3ca	-8,76	-0,87	-7,89	-9,09	-0,65	-8,44	-8,81	-0,51	-8,30	-8,90	-0,44	-8,46	-7,84	0,20	-8,04
3cs	-8,77	-0,87	-7,90	-9,20	-0,73	-8,47	-9,23	-0,65	-8,58	-9,12	-0,54	-8,58	-7,84	0,20	-8,04
NO₂-															
1c	-9,30	-2,15	-7,15	-9,66	-1,46	-8,20	-9,54	-1,55	-7,99	-9,20	-1,51	-7,69	-8,53	-0,64	-7,89
2ca	-9,23	-2,07	-7,16	-9,32	-1,26	-8,06	-9,09	-1,36	-7,73	-9,23	-1,39	-7,84	-8,32	-0,49	-7,83
2cs	-9,24	-2,07	-7,17	-9,32	-1,25	-8,07	-9,10	-1,36	-7,74	-9,23	-1,38	-7,85	-8,31	-0,49	-7,82
3ca	-9,26	-2,09	-7,17	-9,36	-1,27	-8,09	-9,11	-1,48	-7,63	-9,29	-1,48	-7,81	-8,32	-0,55	-7,77
3cs	-9,25	-2,09	-7,16	-9,36	-1,28	-8,08	-9,12	-1,49	-7,63	-9,28	-1,48	-7,80	-8,29	-0,39	-7,90
Cl-															
1c	-9,06	-0,84	-8,22	-9,38	-1,05	-8,33	-9,31	-0,89	-8,42	-9,05	-0,71	-8,34	-8,25	0,02	-8,27
2ca	-9,03	-0,90	-8,13	-9,15	-0,74	-8,41	-8,97	-0,64	-8,33	-9,09	-0,57	-8,52	-7,99	0,10	-8,09
2cs	-8,96	-0,93	-8,03	-9,12	-0,73	-8,39	-8,94	-0,62	-8,32	-9,07	-0,56	-8,51	-7,99	0,11	-8,10
3ca	-8,93	-0,94	-7,99	-9,09	-0,75	-8,34	-8,94	-0,69	-8,25	-9,09	-0,64	-8,45	-7,96	0,04	-8,00
3cs	-8,92	-0,93	-7,99	-9,10	-0,74	-8,36	-9,41	-0,81	-8,60	-9,08	-0,64	-8,44	-8,08	0,08	-8,16

Tablo 5.9 : Çalışmada kullanılan nötr moleküllerin PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemiyle gaz fazında hesaplanan nükleofiliklik değerleri

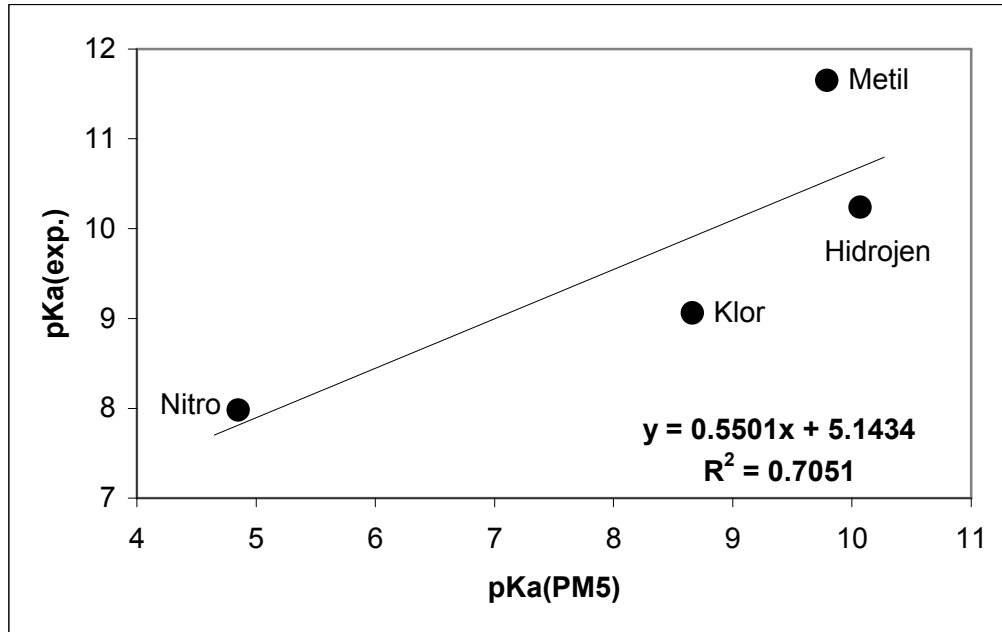
Molekül	PM5			PM3			AM1			MNDO			MINDO/3		
	E _{HOMO}	E _{LUMO}	n ^a	E _{HOMO}	E _{LUMO}	n ^a	E _{HOMO}	E _{LUMO}	n ^a	E _{HOMO}	E _{LUMO}	n ^a	E _{HOMO}	E _{LUMO}	n ^a
H-															
1b	-8,44	-0,54	-7,90	-8,39	-0,88	-7,51	-8,43	-0,48	-7,95	-8,36	-0,46	-7,90	-7,98	0,49	-8,47
2ca	-8,65	-0,81	-7,84	-8,81	-0,41	-8,40	-8,15	-0,12	-8,03	-8,72	-0,20	-8,52	-7,94	0,10	-8,04
2cs	-8,66	-0,78	-7,88	-8,81	-0,41	-8,40	-8,51	-0,12	-8,39	-8,72	-0,20	-8,52	-7,92	0,10	-8,02
CH₃-															
1c	-8,36	-0,49	-7,87	-8,33	-0,84	-7,49	-8,36	-0,44	-7,92	-8,35	-0,48	-7,87	-7,96	0,43	-8,39
2ca	-8,56	-0,78	-7,78	-8,84	-0,44	-8,40	-8,48	-0,25	-8,23	-8,72	-0,19	-8,53	-7,89	0,07	-7,96
2cs	-8,56	-0,75	-7,81	-8,78	-0,38	-8,40	-8,46	-0,84	-7,62	-8,72	-0,19	-8,53	-7,87	0,07	-7,94
3ca	-8,49	-0,74	-7,75	-8,69	-0,38	-8,31	-8,40	-0,11	-8,29	-8,67	-0,26	-8,41	-7,84	0,07	-7,91
3cs	-8,48	-0,77	-7,71	-8,69	-0,38	-8,31	-8,40	-0,11	-8,29	-8,68	-0,26	-8,42	-7,85	0,07	-7,92
NO₂-															
1c	-9,06	-2,02	-7,04	-8,95	-1,77	-7,18	-9,05	-1,49	-7,56	-9,06	-1,59	-7,47	-8,51	-0,29	-8,22
2ca	-9,36	-1,54	-7,82	-9,40	-1,17	-8,23	-9,15	-1,02	-8,13	-9,45	-1,17	-8,28	-8,57	-0,41	-8,16
2cs	-9,39	-1,55	-7,84	-9,39	-1,17	-8,22	-9,12	-1,02	-8,10	-9,45	-1,17	-8,28	-8,57	-0,42	-8,15
3ca	-8,26	-1,69	-6,57	-9,47	-1,42	-8,05	-9,17	-1,33	-7,84	-9,48	-1,13	-8,35	-8,57	-0,43	-8,14
3cs	-9,43	-1,68	-7,75	-9,47	-1,42	-8,05	-9,19	-1,31	-7,88	-9,48	-1,15	-8,33	-8,57	-0,44	-8,13
Cl-															
1c	8,57	-0,79	9,36	-8,47	-1,05	-7,42	-8,56	-0,70	-7,86	-8,59	-0,79	-7,80	-8,14	-0,06	-8,08
2ca	-8,81	-0,98	-7,83	-8,91	-0,53	-8,38	-8,67	-0,38	-8,29	-8,99	-0,51	-8,48	-8,09	-0,13	-7,96
2cs	-8,82	-0,96	-7,86	-8,91	-0,53	-8,38	-8,68	-0,36	-8,32	-8,99	-0,52	-8,47	-8,99	-0,52	-8,48
3ca	-8,75	-0,96	-7,79	-8,80	-0,54	-8,26	-8,61	-0,41	-8,20	-8,95	-0,58	-8,37	-8,03	-0,14	-7,89
3cs	-8,74	-0,98	-7,76	-8,80	-0,54	-8,26	-8,61	-0,41	-8,20	-8,95	-0,59	-8,36	-8,03	-0,14	-7,89

Tablo 5.10 : Çalışmada kullanılan nötr moleküllerin PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemiyle sıvı fazda hesaplanan azot ve kükürt atomlarının yükleri

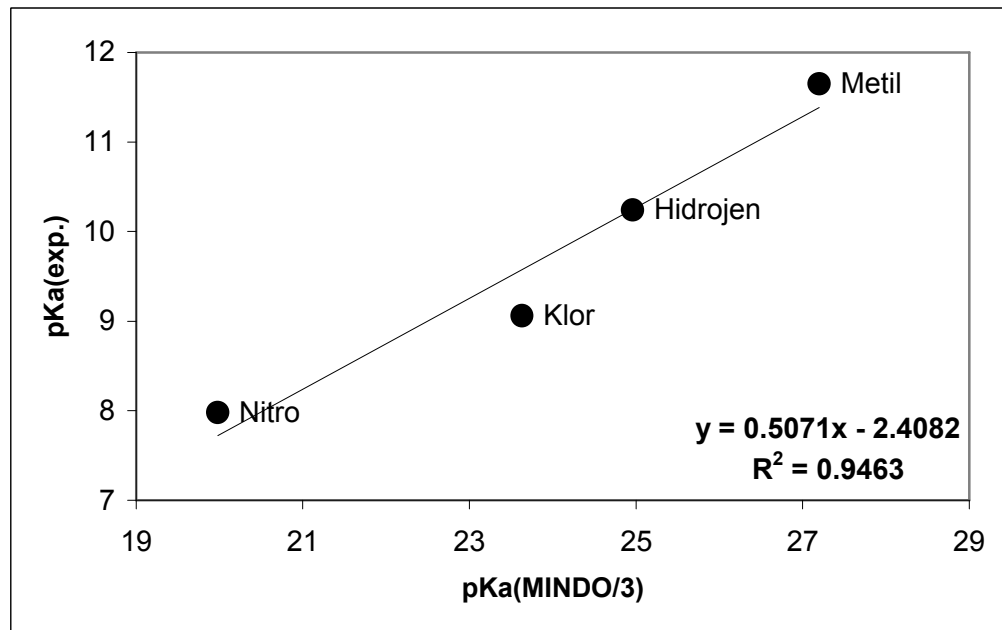
Molekül	Elektronik Yükler														
	PM5			PM3			AM1			MNDO			MINDO/3		
	N (1)	N (2)	S	N (1)	N (2)	S	N (1)	N (2)	S	N (1)	N (2)	S	N (1)	N (2)	S
H-															
1b	-0,150	-0,150	-0,625	0,497	0,501	-0,776	0,170	-0,168	-0,675	-0,227	-0,226	-0,590	-0,034	-0,034	-0,760
2ca	-0,168	-0,367	0,087	0,445	-0,314	0,086	-0,202	-0,285	0,153	-0,221	-0,356	0,160	-0,062	-0,318	-0,296
2cs	-0,154	-0,393	0,088	0,471	-0,328	0,084	-0,190	-0,294	0,146	-0,211	-0,367	0,156	-0,062	-0,320	-0,299
CH₃-															
1c	-0,144	-0,153	-0,627	0,506	0,497	-0,777	-0,162	-0,169	-0,677	-0,227	-0,226	-0,588	-0,034	-0,034	-0,758
2ca	-0,164	-0,372	0,087	0,451	-0,314	0,086	-0,200	-0,286	0,154	-0,220	-0,359	0,164	-0,063	-0,314	-0,294
2cs	-0,149	-0,398	0,087	0,472	-0,330	0,082	0,189	-0,295	0,145	-0,211	-0,367	0,157	-0,061	-0,317	-0,296
3ca	-0,389	-0,157	0,087	-0,325	0,473	0,076	-0,291	-0,191	0,144	-0,369	-0,211	0,158	-0,320	-0,059	-0,296
3cs	-0,370	-0,176	0,094	-0,282	0,491	0,045	-0,239	-0,174	0,079	-0,328	-0,199	0,122	-0,319	-0,061	-0,294
NO₂-															
1c	-0,151	-0,127	-0,568	0,488	0,537	-0,761	-0,174	-0,165	-0,635	-0,231	-0,222	-0,558	-0,041	-0,026	-0,723
2ca	-0,161	-0,328	0,136	0,456	-0,287	0,097	-0,185	-0,271	0,168	-0,206	-0,344	0,166	-0,058	-0,269	-0,261
2cs	-0,143	-0,343	0,124	0,455	-0,285	0,096	-0,185	-0,270	0,168	-0,206	-0,345	0,167	-0,056	-0,270	-0,260
3ca	-0,387	-0,114	0,132	-0,336	0,505	0,101	-0,298	-0,176	0,181	-0,375	-0,197	0,174	-0,326	-0,034	-0,260
3cs	-0,373	-0,113	0,143	-0,335	0,505	0,102	-0,298	-0,175	0,179	-0,375	-0,197	0,174	-0,321	-0,038	-0,266
Cl-															
1c	-0,143	-0,146	-0,609	0,506	0,504	-0,773	-0,168	-0,168	-0,663	-0,228	-0,225	-0,577	-0,026	-0,039	-0,748
2ca	-0,157	-0,359	0,099	0,452	-0,308	0,090	-0,199	-0,276	0,160	-0,218	-0,351	0,167	-0,052	-0,318	-0,283
2cs	-0,143	-0,384	0,099	0,476	-0,323	0,087	-0,189	-0,288	0,154	-0,207	-0,361	0,162	-0,051	-0,320	-0,286
3ca	-0,384	-0,146	0,099	-0,321	0,476	0,087	-0,288	-0,186	0,148	-0,366	-0,204	0,161	-0,305	-0,062	-0,286
3cs	-0,367	-0,165	0,110	-0,322	0,4696	0,092	-0,237	-0,17	0,0803	-0,367	-0,204	0,1625	-0,288	-0,054	-0,298

Tablo 5.11 : Çalışmada kullanılan nötr moleküllerin PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemiyle gaz fazında hesaplanan azot ve kükürt atomlarının yükleri

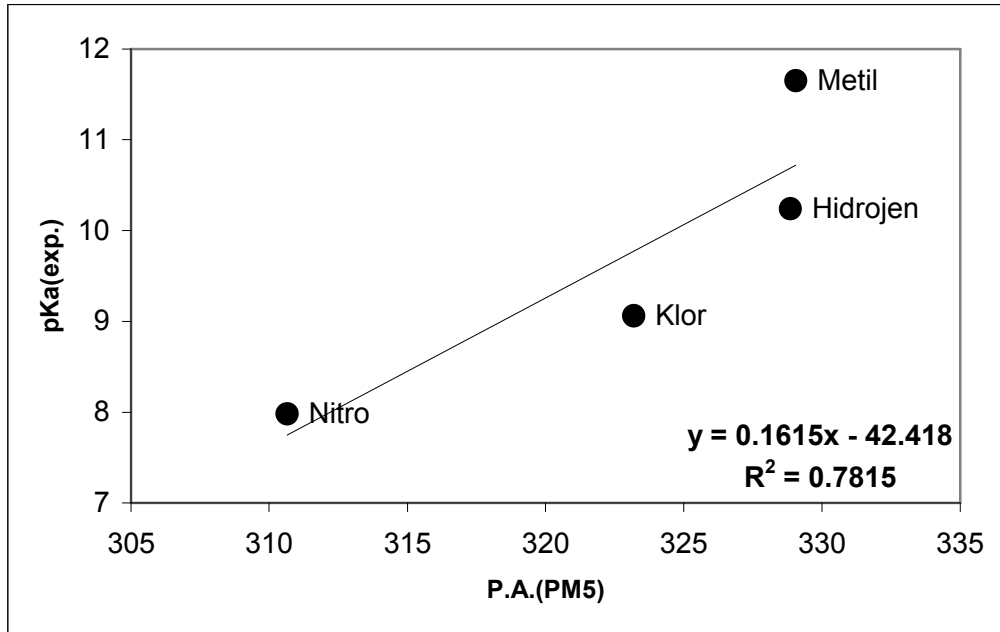
Molekül	Elektronik Yükler														
	PM5			PM3			AM1			MNDO			MINDO/3		
	N (1)	N (2)	S	N (1)	N (2)	S	N (1)	N (2)	S	N (1)	N (2)	S	N (1)	N (2)	S
H-															
1b	-0,229	-0,229	-0,346	0,368	0,232	-0,510	-0,199	-0,260	-0,431	-0,209	-0,276	-0,336	-0,023	-0,087	-0,614
2ca	-0,244	-0,208	0,190	0,298	-0,117	0,138	-0,222	-0,154	0,183	-0,236	-0,224	0,198	-0,082	-0,232	-0,196
2cs	-0,199	-0,260	0,095	0,297	-0,117	0,139	-0,222	-0,154	0,183	-0,236	-0,224	0,1981	-0,074	-0,256	-0,223
CH₃-															
1c	-0,225	-0,230	-0,350	0,250	0,246	-0,318	-0,257	-0,258	-0,226	-0,291	-0,291	-0,214	-0,078	-0,078	-0,497
2ca	-0,242	-0,211	0,189	0,209	-0,048	0,195	-0,249	-0,110	0,2525	-0,236	-0,223	0,1982	-0,083	-0,23	-0,194
2cs	-0,197	-0,263	0,093	0,297	-0,119	0,138	-0,221	-0,155	0,1818	-0,236	-0,223	0,1984	-0,074	-0,253	-0,222
3ca	-0,256	-0,201	0,093	-0,115	0,297	0,137	-0,153	-0,222	0,1819	-0,225	-0,236	0,1989	-0,256	-0,072	-0,222
3cs	-0,204	-0,245	0,188	-0,115	0,298	0,137	-0,153	-0,222	0,1817	-0,225	-0,235	0,1983	-0,256	-0,072	-0,222
NO₂-															
1c	-0,235	-0,221	-0,279	0,235	0,248	-0,261	-0,261	-0,258	-0,164	-0,293	-0,274	-0,149	-0,083	-0,077	-0,469
2ca	-0,237	-0,178	0,220	0,303	-0,096	0,955	-0,218	-0,139	0,204	-0,233	-0,210	0,2126	-0,073	-0,241	-0,201
2cs	-0,194	-0,228	0,123	0,303	-0,096	0,155	-0,246	-0,097	0,282	-0,233	-0,210	0,2126	-0,073	-0,241	-0,200
3ca	0,304	-0,447	0,425	-0,130	0,313	0,159	-0,119	-0,244	0,288	-0,227	-0,230	0,2138	-0,255	-0,068	-0,201
3cs	-0,265	-0,180	0,127	-0,130	0,313	0,159	-0,160	-0,214	0,211	-0,227	-0,230	0,2141	-0,255	-0,068	-0,201
Cl-															
1c	-0,226	-0,229	-0,328	0,247	0,245	-0,303	-0,258	-0,258	-0,206	-0,292	-0,291	-0,195	-0,073	-0,083	-0,487
2ca	-0,238	-0,204	0,200	0,303	-0,117	0,142	-0,249	-0,110	0,265	-0,234	-0,220	0,2037	-0,075	-0,234	-0,187
2cs	-0,193	-0,255	0,103	0,303	-0,117	0,142	-0,220	-0,152	0,190	-0,234	-0,220	0,2039	-0,234	-0,22	0,2039
3ca	-0,253	-0,195	0,104	-0,115	0,301	0,143	-0,152	-0,220	0,190	-0,224	-0,234	0,2045	-0,245	-0,076	-0,213
3cs	-0,202	-0,240	0,200	-0,046	0,208	0,199	-0,152	-0,220	0,190	-0,224	-0,233	0,204	-0,244	-0,076	-0,214



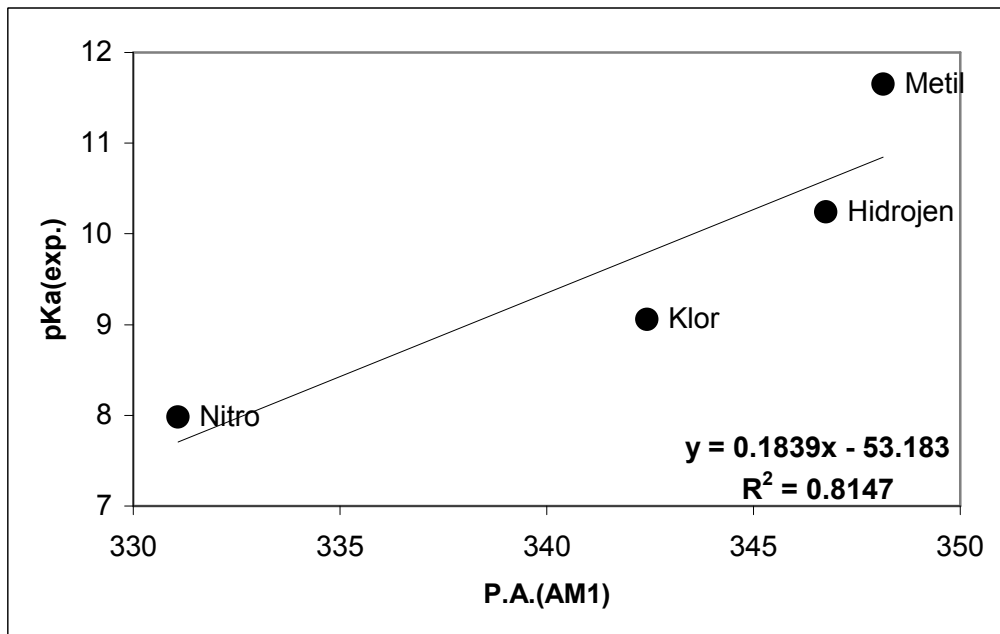
Şekil 5.5 : Sıvı fazda PM5 yöntemiyle hesaplanan pK_a değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması



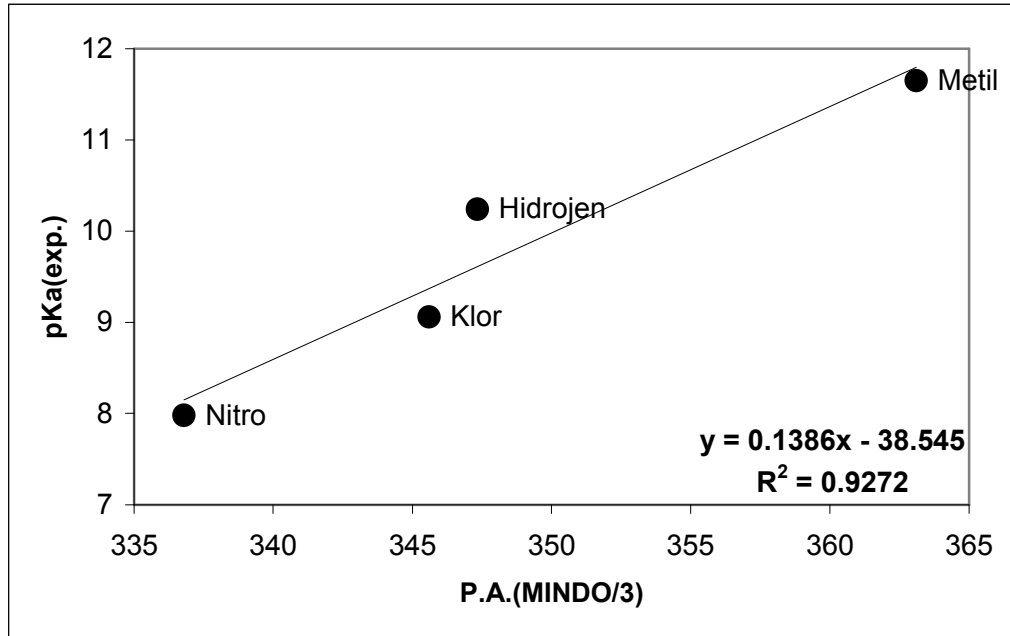
Şekil 5.6 : Sıvı fazda MINDO/3 yöntemiyle hesaplanan pK_a değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması



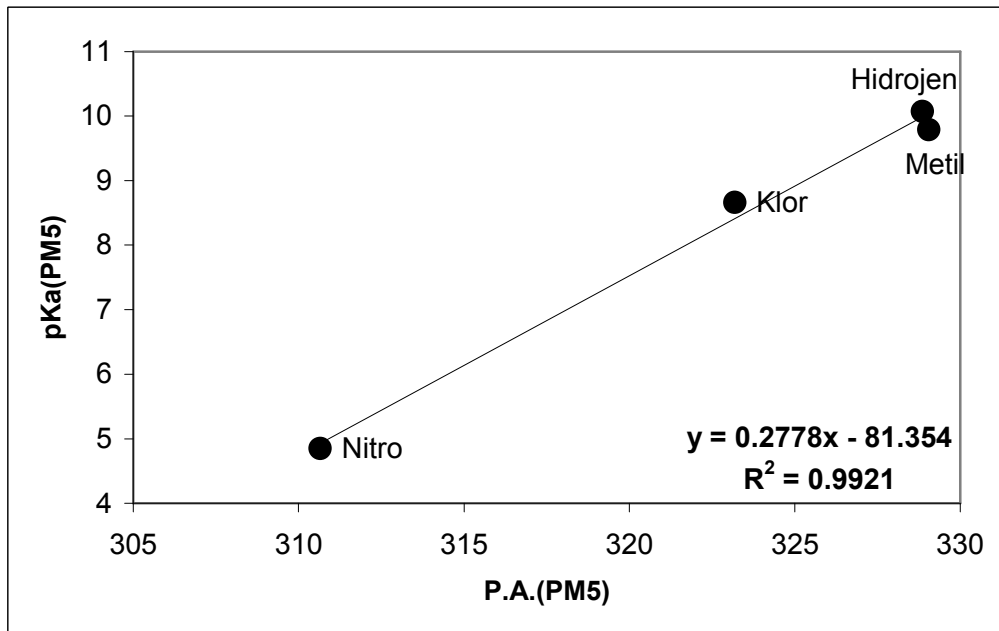
Şekil 5.7 : Gaz fazında PM5 yöntemiyle hesaplanan P.A.(proton affinitesi) değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması



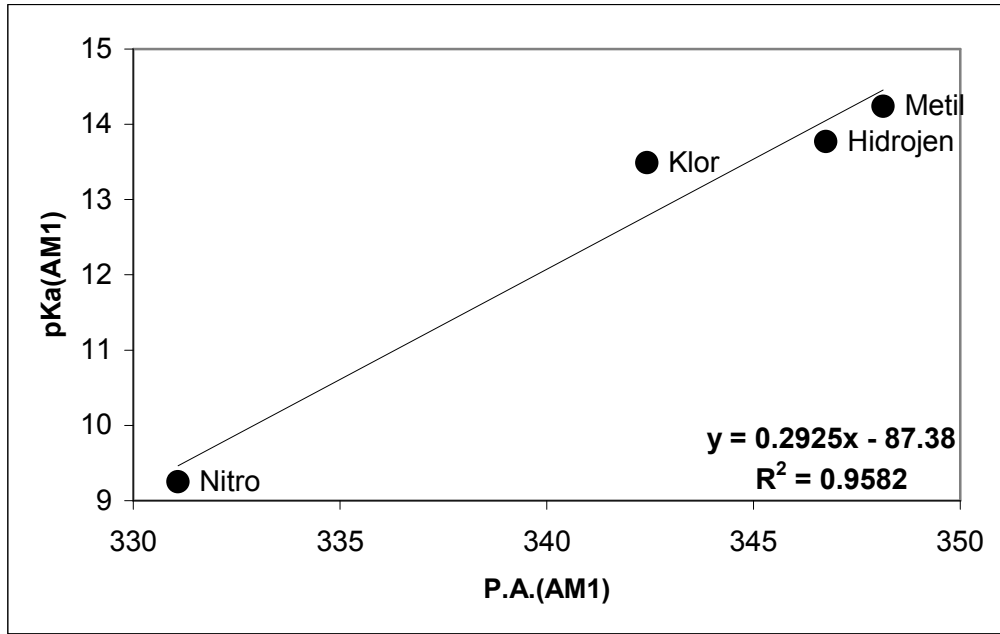
Şekil 5.8 : Gaz fazında AM1 yöntemiyle hesaplanan P.A.(proton affinitesi) değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması



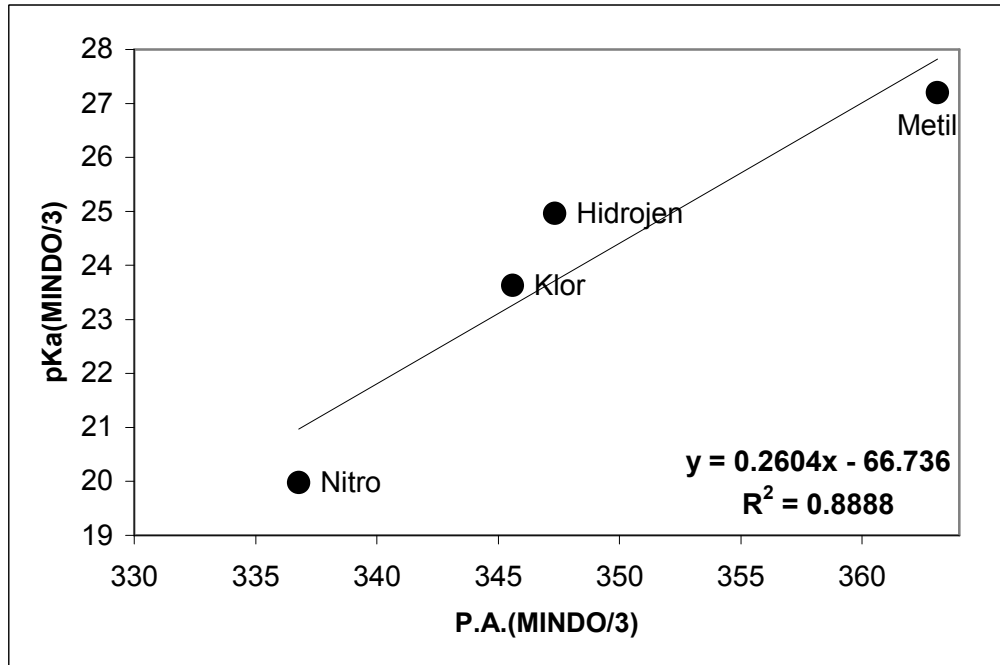
Şekil 5.9 : Gaz fazında MINDO/3 yöntemiyle hesaplanan P.A.(proton affinitesi) değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması



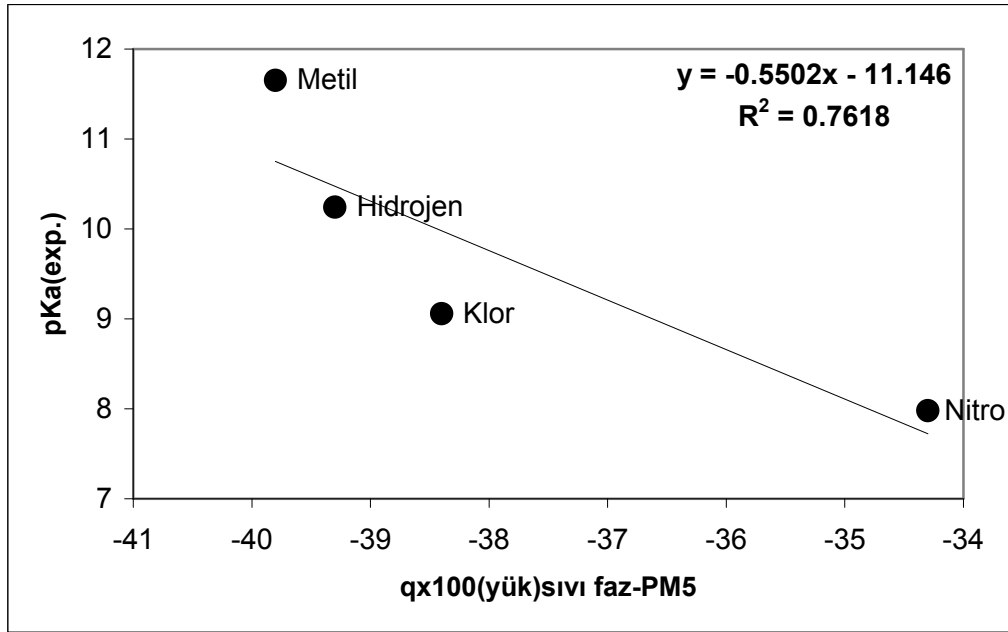
Şekil 5.10 : Gaz fazında PM5 yöntemiyle hesaplanan P.A.(proton affinitesi) değerlerinin sıvı fazda PM5 yöntemiyle hesaplanan pK_a değerleri ile karşılaştırılması



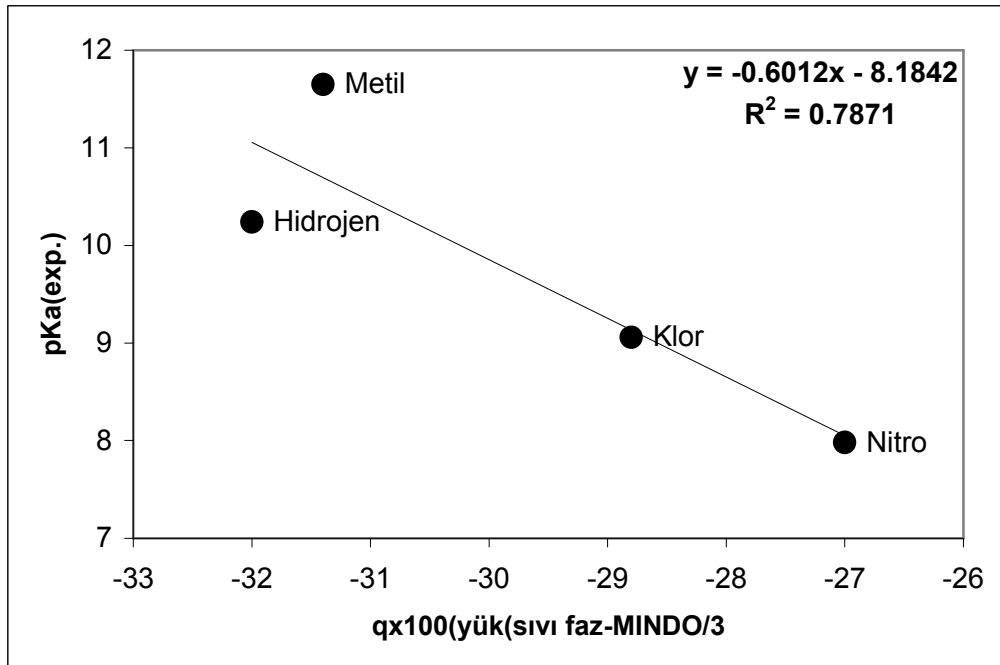
Şekil 5.11 : Gaz fazında AM1 yöntemiyle hesaplanan P.A.(proton affinitesi) değerlerinin sıvı fazda AM1 yöntemiyle hesaplanan pK_a değerleri ile karşılaştırılması



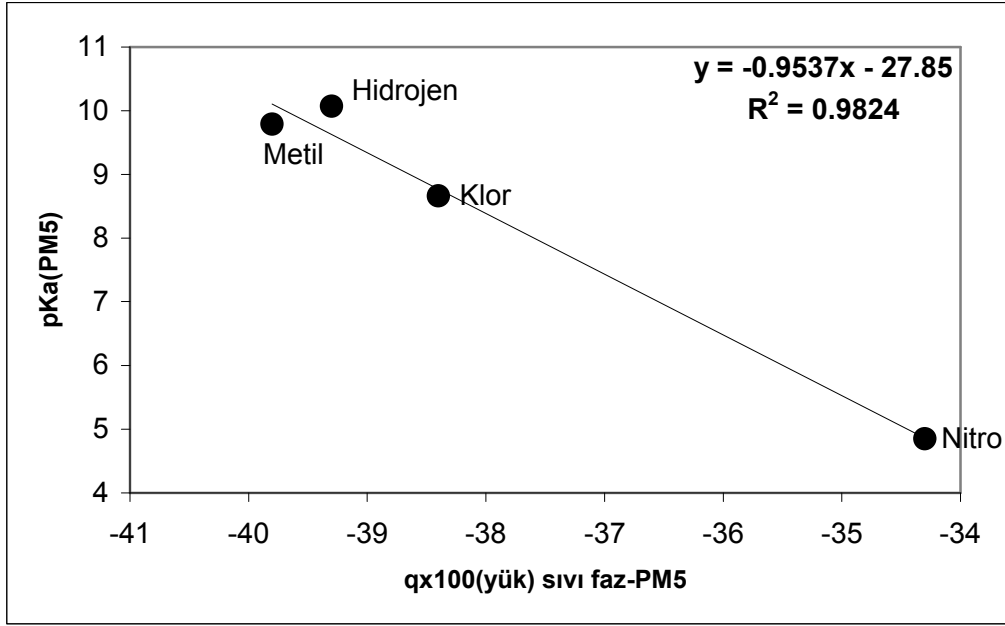
Şekil 5.12 : Gaz fazında MINDO/3 yöntemiyle hesaplanan P.A.(proton affinitesi) değerlerinin sıvı fazda MINDO/3 yöntemiyle hesaplanan pK_a değerleri ile karşılaştırılması



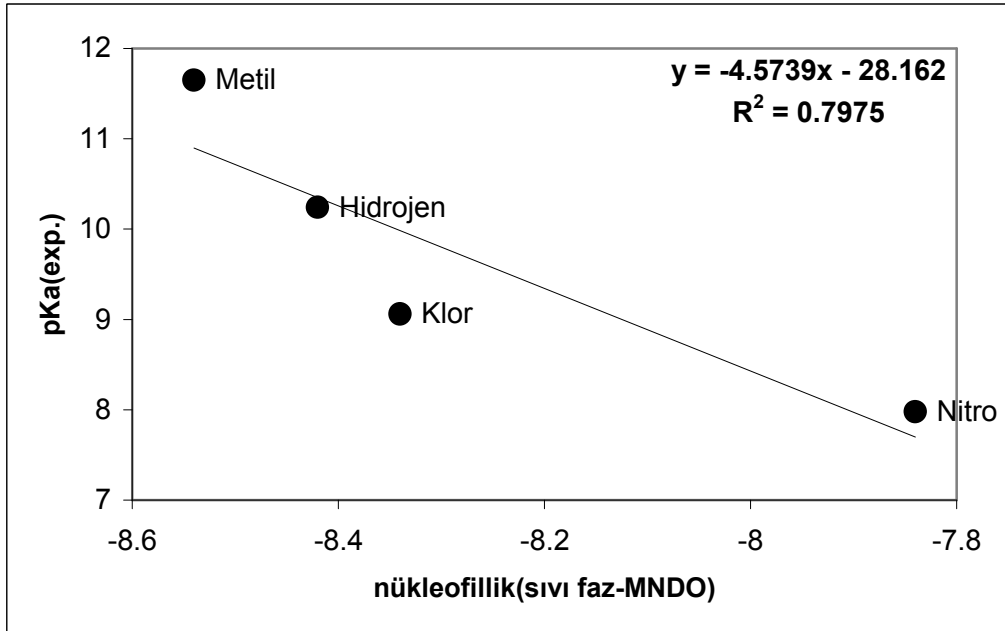
Şekil 5.13 : Sıvı fazda PM5 yöntemiyle bulunan q (yük) değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması



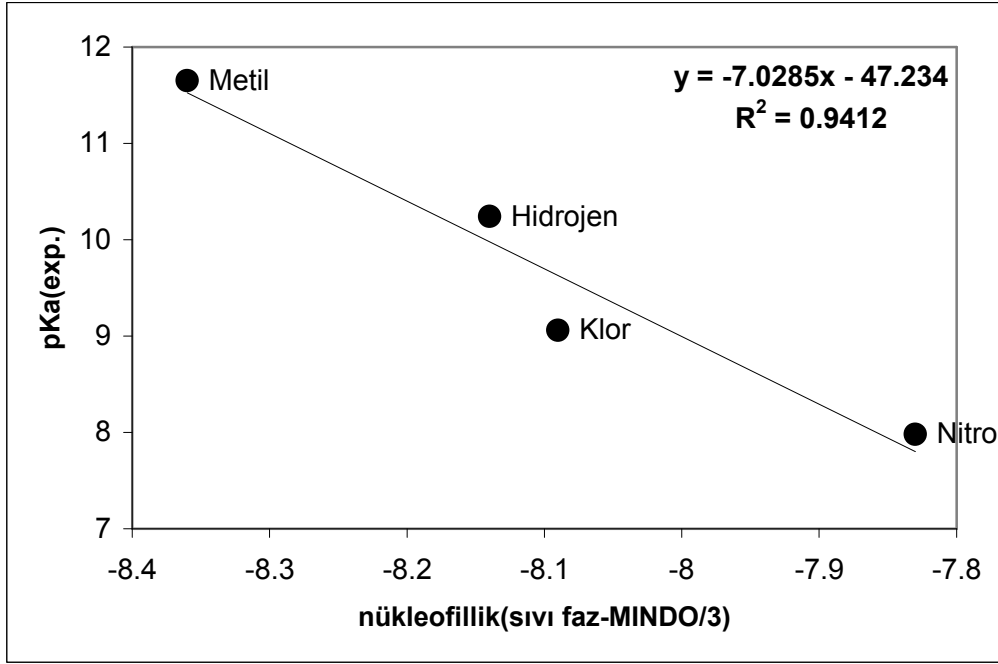
Şekil 5.14 : Sıvı fazda MINDO/3 yöntemiyle bulunan q (yük) değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması



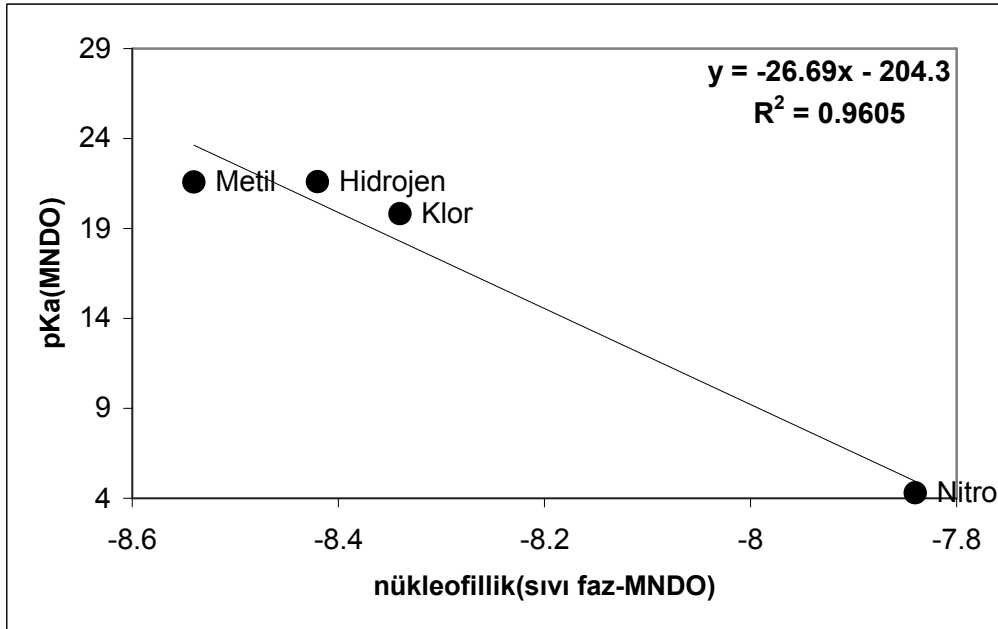
Şekil 5.15 : Sıvı fazda PM5 yöntemiyle bulunan q (yük) değerlerinin sıvı fazda PM5 yöntemiyle hesaplanan pK_a değerleri ile karşılaştırılması



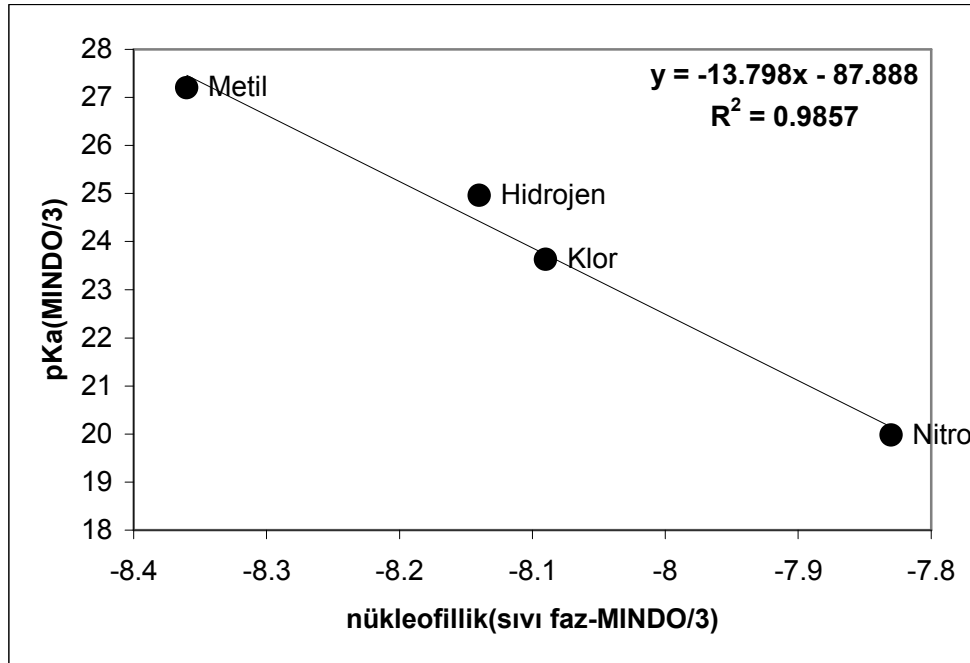
Şekil 5.16 : Sıvı fazda MNDO yöntemiyle hesaplanan n (nükleofiliklik) değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması



Şekil 5.17 : Sıvı fazda MINDO/3 yöntemiyle hesaplanan n (nükleofiliklik) değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması



Şekil 5.18 : Sıvı fazda MNDO yöntemiyle hesaplanan n (nükleofiliklik) değerlerinin sıvı fazda MNDO yöntemiyle hesaplanan pK_a değerleri ile karşılaştırılması



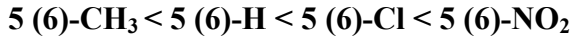
Şekil 5.19 : Sıvı fazda MINDO/3 yöntemiyle hesaplanan n (nükleofiliklik) değerlerinin sıvı fazda MINDO/3 yöntemiyle hesaplanan pK_a değerleri ile karşılaştırılması

6. TARTIŞMA VE SONUÇ :

Bu çalışmada bazı 5 (6)-süstitüe benzimidazol-2-tion türevlerinin asit-baz davranışları, tiyol-tiyon tautomerik dengelerine ilişkin denge sabiti ve simetrik-asimetrik konformasyonlarına ilişkin denge sabitleri hesaplanmıştır.

6.1. Asitlik-Bazlık :

5 (6)-süstitüe benzimidazol-2-tion türevlerinin deneysel pK_a değerlerine bakıldığında aşağıdaki sıralama görülmektedir.



Bilindiği gibi mezomerik ve indüktif elektron iten süstitüe gruplar yapının asitliğini azaltıp bazikliğini arttırırken elektron çeken süstitüe gruplar asitliği arttırıp bazikliği azaltmaktadırlar. Çalışılan moleküllerdeki süstitüe gruplara bakıldığında, H- karşılaştırma standardı olarak alındığında, $-NO_2$ ve $-Cl$ elektron çekici gruplar, CH_3 - ise elektron itici grup olarak davranır. Dolayısıyla H- karşılaştırma standardı olarak alındığında, CH_3 - elektron itici grup olduğundan asitliği azaltıp bazikliğini arttırır ve pK_a değeri H-‘e oranla daha yüksektir. NO_2 - ve Cl - ise elektron çekici grup olduğundan asitliği arttırıp bazikliğini azaltırlar ve pK_a değerleri H-‘e oranla daha düşüktür.

Bu çalışmada kullanılan 5 (6) süstitüe benzimidazol-2-tion türevlerinin literatürdeki deneysel pK_a değerleri *anyon* pK_a ’sı olduğundan süstitüe grup H- olması halinde bu molekülün 3 tane olası protonlanma mekanizmasının (*1a-1b*, *2a-2c*, *2b-2c*) olabileceği, diğer süstitüe gruplar için ise (NO_2 -, CH_3 -, Cl -) 6 tane olası protonlanma mekanizmasının (*1a-1c*, *1b-1c*, *2a-2c*, *2b-2c*, *3a-3c*, *3b-3c*) olabileceği Şekil 5.4’te gösterilmiştir.

Bu çalışmada yarı-deneysel moleküler orbital yöntemleri (PM5, PM3, AM1, MNDO, MINDO/3) kullanılarak 5 (6) süstitüe benzimidazol-2-tion türevlerinin yukarıda bahsedilen olası protonlanma mekanizmaları üzerinden hesaplanan pK_a değerleri arasında

deneysel pK_a değerlerine en uyumlu pK_a değerleri alındığında her bir yöntem için pK_a değerlerinin sıralaması aşağıdaki gibidir.

DENEYSEL : 5 (6)-CH₃ < 5 (6)-H < 5 (6)-Cl < 5 (6)-NO₂

pK_a : 11,65 10,24 9,06 7,98

PM5 : 5 (6)-H < 5 (6)-CH₃ < 5 (6)-Cl < 5 (6)-NO₂

pK_a : 10,07 9,76 8,66 4,85

PM3 : 5 (6)-NO₂ < 5 (6)-H < 5 (6)-Cl < 5 (6)-CH₃

pK_a : 23,02 21,15 19,82 19,54

AM1 : 5 (6)-CH₃ < 5 (6)-H < 5 (6)-Cl < 5 (6)-NO₂

pK_a : 14,24 13,77 13,49 9,25

MNDO : 5 (6)-H < 5 (6)-CH₃ < 5 (6)-Cl < 5 (6)-NO₂

pK_a : 21,60 21,57 19,81 4,31

MINDO/3 : 5 (6)-CH₃ < 5 (6)-H < 5 (6)-Cl < 5 (6)-NO₂

pK_a : 27,20 24,96 23,63 19,98

Bu sıralamalara bakıldığında deneysel pK_a değerlerine en yakın pK_a değerlerinin PM5 yöntemiyle bulunduğunu fakat sıralamanın deneysel değerlerle uyum içinde olmadığı 5 (6) metil benzimidazol-2-tion molekülünün sıralamadan saptığı görülmektedir. PM5 yöntemiyle hesaplanan pK_a değerlerinin deneysel pK_a değerleriyle karşılaştırılması sonucu $eğim=0,550$ $R^2=0,705$ olarak bulunmuştur. (Şekil 5.5)

Deneysel pK_a değerleriyle en iyi uyumu veren yöntemin ise MINDO/3 yöntemi olduğu görülmektedir. Elektron itici grup olan CH₃-‘in asitliği azaltıp bazikliği arttırdığı, elektron çekici grup olan Cl- ve NO₂-‘nun ise asitliği artırıp bazikliği azalttığı görülmektedir. MINDO/3 yöntemiyle hesaplanan pK_a değerlerinin deneysel pK_a değerleriyle karşılaştırılması sonucu $eğim=0,507$ $R^2=0,946$ olarak bulunmuştur.(Şekil 5.6)

Sonuç olarak yapılan bu çalışmada deneysel pK_a değerleriyle en iyi uyumu veren yöntemin **MINDO/3** yöntemi olduğu görülmektedir.

6.2. Konformasyon, İzomer ve Tautomerik Dengeler :

5 (6) süstitüe benzimidazol-2-tion anyonlarının protonlanma mekanizmalarında, süstitüe grup H- olduğunda **2a** ve **2c** moleküllerinin, süstitüe grup CH₃-, NO₂- ve Cl- olduğunda ise **2a**, **2c**, **3a** ve **3c** moleküllerinin simetrik ve asimetrik formlarının olduğu Şekil 5.1’de gösterilmiştir. Bu moleküller için Tablo 5.4’te verilen konformasyonların mol fraksiyonlarına bakıldığında;

H- için, bu çalışmada kullanılan yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerinden (PM5, PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3) çoğunluğunun **2a** molekülünün asimetrik formunun (**2aa**) daha kararlı olduğunu, **2c** molekülünde ise tüm yöntemlerde **2c** molekülünün simetrik formunun (**2cs**) daha kararlı olduğunu göstermektedir.

CH₃- için, kullanılan yöntemlerin çoğunluğunda **2a**, **3a** ve **3c** molekülünün asimetrik formlarının (**2aa**, **3aa**, **3ca**), **2c** molekülünün ise simetrik formunun (**2cs**) daha kararlı olduğu görülmektedir.

NO₂- için, kullanılan yöntemlerin çoğunluğunda **2a** ve **3c** molekülünün simetrik formlarının (**2as**, **3cs**), **2c** ve **3a** moleküllerinin ise asimetrik formlarının (**2ca**, **3aa**) daha kararlı olduğu görülmektedir.

Cl- için, kullanılan yöntemlerin çoğunluğunda **2a** ve **3c** molekülünün asimetrik formlarının (**2aa**, **3ca**), **2c** ve **3a** moleküllerinin ise simetrik formlarının (**2cs**, **3as**) daha kararlı olduğu görülmektedir.

Tablo 5.5 çalışmada kullanılan moleküller arasındaki izomerik ve tautomerik denge sabitleri verilmiştir. Şekil 5.2 ve 5.3’te ise çalışmada kullanılan moleküller arasındaki izomerik ve tautomerik dengeler gösterilmiştir. Nötr moleküller arasındaki tautomerik denge sabitlerine bakıldığında moleküllerin tion formlarının daha kararlı olduğu

görülmektedir (H- için, 1b formu diğer süstitüe gruplar için, 1c formu). Anyonik moleküller arasındaki tautomerik ve izomerik dengeler incelendiğinde tüm süstitüe gruplarda negatif (-) yükün kükürt atomu üzerinde bulunduğu görülmektedir.

6.3. Proton Affiniteleri :

Proton affiniteleri bakımından bu çalışmada kullanılan yarı-deneysel moleküler orbital yöntemleri incelendiğinde, H- için üç farklı protonlanma mekanizması (1a-1b, 2a-2c, 2b-2c) olabileceğinden üç tane proton affinitesi hesaplanmış diğer süstitüe gruplar için ise (NO₂-, CH₃-, Cl-) 6 tane olası protonlanma mekanizmasının (1a-1c, 1b-1c, 2a-2c, 2b-2c, 3a-3c, 3b-3c) olabileceğinden altı tane proton affinitesi hesaplanmıştır (Tablo 5.3).

H- için 1a-1b, 2a-2c, 2b-2c arasındaki proton affinitelerine bakıldığında PM5 ve PM3 yöntemlerinde 2a-2c, AM1, MNDO ve MINDO/3 yöntemlerinde ise 1a-1b arasındaki proton affinitelerinin daha yüksek olduğu, dolayısıyla protonlanmanın bu dengeler arasında gerçekleşebileceği söylenebilir.

CH₃- için 1a-1c, 1b-1c, 2a-2c, 2b-2c, 3a-3c, 3b-3c arasındaki proton affinitelerine bakıldığında PM5 ve MNDO yöntemlerinde 2a-2c, PM3 ve AM1 yöntemlerinde 3a-3c, MINDO/3 yönteminde ise 1a-1c arasındaki proton affinitelerinin daha yüksek olduğu, dolayısıyla protonlanmanın bu dengeler arasında gerçekleşebileceği söylenebilir.

NO₂- için 1a-1c, 1b-1c, 2a-2c, 2b-2c, 3a-3c, 3b-3c arasındaki proton affinitelerine bakıldığında PM5, PM3, AM1, MNDO, MINDO/ yöntemlerinin tamamında 2a-2c arasındaki proton affinitesinin daha yüksek olduğu, dolayısıyla protonlanmanın bu denge arasında gerçekleşebileceği söylenebilir.

Cl- için 1a-1c, 1b-1c, 2a-2c, 2b-2c, 3a-3c, 3b-3c arasındaki proton affinitelerine bakıldığında PM5 yönteminde 2a-2c, PM3 ve AM1 yöntemlerinde 3a-3c, MNDO ve MINDO/3 yöntemlerinde ise 1a-1c arasındaki proton affinitelerinin daha yüksek olduğu, dolayısıyla protonlanmanın bu dengeler arasında gerçekleşebileceği söylenebilir.

Yarı-deneysel moleküler orbital yöntemleriyle hesaplanan P.A. (proton affinitesi) değerlerinin deneysel olarak bulunan pK_a değerleri ile karşılaştırılması sonucu;

PM5 yöntemiyle hesaplanan P.A.(proton affinitesi) değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması sonucu eğim= 0,161 $R^2= 0,781$ (Şekil 5.7), AM1 yöntemiyle hesaplanan P.A.(proton affinitesi) değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması sonucu eğim= 0,184 $R^2= 0,815$ (Şekil 5.8), MINDO/3 yöntemiyle hesaplanan P.A.(proton affinitesi) değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması sonucu eğim= 0,139 $R^2= 0,927$ olarak bulunmuştur (Şekil 5.9).

Bu karşılaştırmalar arasından deneysel pK_a değerleriyle en iyi uyumu gösteren P.A. (proton affiniteleri) değerleri **MINDO/3** yönteminde görülmektedir (Şekil 5.9).

PM5 yöntemiyle hesaplanan P.A.(proton affinitesi) değerlerinin PM5 yöntemiyle hesaplanan pK_a değerleri ile karşılaştırılması sonucu eğim= 0,278 $R^2= 0,992$ (Şekil 5.10), AM1 yöntemiyle hesaplanan P.A.(proton affinitesi) değerlerinin AM1 yöntemiyle hesaplanan pK_a değerleri ile karşılaştırılması sonucu eğim= 0,292 $R^2= 0,956$ (Şekil 5.11), MINDO/3 yöntemiyle hesaplanan P.A.(proton affinitesi) değerlerinin MINDO/3 yöntemiyle hesaplanan pK_a değerleri ile karşılaştırılması sonucu eğim= 0,260 $R^2= 0,889$ olarak bulunmuştur (Şekil 5.12).

Yarı- deneysel moleküler orbital yöntemleri kullanılarak hesaplanan pK_a değerleriyle en iyi uyumu gösteren P.A. (proton affiniteleri) değerleri **AM1** yönteminde görülmektedir (Şekil 5.11).

6.4 Nükleofilik ve Atomik yük :

Bu çalışmada kullanılan moleküllerin nükleofilik ve atomik yük değerleri Tablo 5.8, 5.9, 5.10, 5.11’de verilmiştir. Nükleofilik ve atomik yük değerlerinin deneysel olarak hesaplanan pK_a değerleri ve yarı-deneysel moleküler orbital yöntemleriyle hesaplanan pK_a değerleri arasındaki uyum incelenmiştir.

Sıvı fazda PM5 yöntemiyle bulunan q (yük) değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması sonucu eğim= -0,550 $R^2= 0,762$ (Şekil 5.13), sıvı fazda MINDO/3 yöntemiyle bulunan q (yük) değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması sonucu eğim= -0,601 $R^2= 0,782$ olarak bulunmuştur (Şekil 5.14) Bu karşılaştırmalar sonucu en iyi uyumu **MINDO/3** yönteminin verdiği görülmektedir. Sıvı fazda PM5 yöntemiyle bulunan q (yük) değerlerinin PM5 yöntemiyle hesaplanan pK_a değerleri ile karşılaştırılması sonucu eğim= -0,954 $R^2= 0,982$ olarak bulunmuştur (Şekil 5.14) ve yarı-deneysel moleküler orbital yöntemler arasında sıvı fazda hesaplanan yükler arasındaki en iyi uyumu **PM5** yönteminin verdiği görülmüştür.

Sıvı fazda MNDO yöntemiyle bulunan n (nükleofilik) değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması sonucu eğim= -4,574 $R^2= 0,797$ (Şekil 5.16), sıvı fazda MINDO/3 yöntemiyle bulunan n (nükleofilik) değerlerinin deneysel pK_a değerleri ile karşılaştırılması sonucu eğim= -7,028 $R^2= 0,941$ olarak bulunmuştur (Şekil 5.17) Bu karşılaştırmalar sonucu en iyi uyumu **MINDO/3** yönteminin verdiği görülmektedir. Sıvı fazda MNDO yöntemiyle bulunan n (nükleofilik) değerlerinin MNDO yöntemiyle hesaplanan pK_a değerleri ile karşılaştırılması sonucu eğim= -26,690 $R^2= 0,960$ (Şekil 5.18), sıvı fazda MINDO/3 yöntemiyle bulunan n (nükleofilik) değerlerinin MINDO/3 yöntemiyle hesaplanan pK_a değerleri ile karşılaştırılması sonucu eğim= -13,798 $R^2= 0,986$ (Şekil 5.19) olarak bulunmuştur ve yarı-deneysel moleküler orbital yöntemler arasında sıvı fazda hesaplanan nükleofilik ile yarı-deneysel moleküler orbital yöntemler ile hesaplanan pK_a değerleri arasındaki en iyi uyumu **MINDO/3** yönteminin verdiği görülmüştür.

Sonuç olarak Tablo 6.1'e bakıldığında yapılan bu çalışmada H- in % 75 oranında, CH_3 -ün %81,25 oranında, NO_2 -nin % 87,5 oranında, Cl-'un ise % 81,25 oranında *tiol* formlarının daha kararlı olduğu görülmektedir.

Tablo 6.1 : Deneysel pK_a , yarı-deneysel moleküler orbital yöntemleriyle hesaplanan pK_a , P.A. (proton affinitesi) ve K_T değerlerinin desteklediği mekanizmalar.

Molekül	Desteklenen Mekanizma	$pK_a(\text{exp.})$	pK_a					P.A.					K_T				
			PM5	PM3	AM1	MNDO	MINDO/3	PM5	PM3	AM1	MNDO	MINDO/3	PM5	PM3	AM1	MNDO	MINDO/3
H-																	
	Tion formu				•					•	•	•					
	Tiol formu	•	•	•		•	•	•	•				•	•	•	•	•
CH3-																	
	Tion formu				•		•					•					
	Tiol formu	•	•	•		•		•	•	•	•		•	•	•	•	•
NO2-																	
	Tion formu				•		•										
	Tiol formu	•	•	•		•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
Cl-																	
	Tion formu				•						•	•					
	Tiol formu	•	•	•		•	•	•	•	•			•	•	•	•	•

KAYNAKLAR DİZİNİ

Berber, H., 1988, Benzimidazol Türevlerinin Sentezleri, Anadolu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Lisans Tezi, Eskişehir

Brown, D. J., J. Chem. Soc., (1958) 1974

Brown, H. C., Daniel, O. H, Mc, and Hafliger, O., 1985, Determination of Organic Structure by Physical Methods, Vol. 1, Academic Pres New York

Burton, A. G., Katritzky, A. R., Konya, M. And Tahrn, H. O., J. Chem. Soc., Perkin II, (1974) 389

Cs Chem Office Ultra 4.5, 1997, Cambridge Scientific Computing inc., Cambridge Soft Corporation 875 Massachsettes Auenue Cambridge, Massachsettes, 02139, USA

Dewar, M. J. S. And Dougherty, R. C., 1975, The PMO Theory of Organic Chemistry, Plenum Pres, New York

Duffind, G. F. and Kendall, J. D., J. Chem. Soc., (1956) 361

Johnson, C. D., Katritzky, A. R., Ridgewell, B. J., Shakir, N. and While, A. M., Tetrahedron 1055 (1965) 21

Le Coarer, J., Wone, M. and Broche, A., Ann. Sci. Univ. Dakar, 6 (1961) 25

Preston, P. N., Smith, D. M., and Tennat, G., Benzimidazoles and Congeneric Tricyclic Compounds Ed. Weisberger, A. And Taylor, E. C., Part I, John Wiley and Sons, New York, (1981) 353

Rebstock, T. L., Ball, C. D., Hammer, C. L. and Sell, H. M., J. Am. Chem. Soc., 78 (1956) 5861

Öğretir, C. ve Demirayak, Ş., 1986, Benzimidazol Çalışmaları I. Bazı 2- veya 5-Süstitüe Benzimidazol Türevlerinin Proton Alma Davranışlarının İncelenmesi ve Hammett İlişkileri, TBAG Proje, Anadolu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Eskişehir.

Öğretir, C. ve Demirayak, Ş., 1986, Benzimidazol Çalışmaları II. Bazı 2- , 5- ve 6-Süstitüe Benzimidazol Türevlerinin Proton Alma Davranışlarının İncelenmesi ve Hammett İlişkileri, TBAG Proje, Anadolu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Eskişehir.

Öğretir, C., ve Demirayak, Ş., 1986, Benzimidazol Çalışmaları III, Bazı Benzimidazol Türevlerinin Bitki Köklerinin Büyümesini Engelleyici Etkilerinin İncelenmesi, TBAG Proje, Anadolu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Eskişehir

Öğretir, C., and Demirayak, Ş., 1986, Benzimidazole Studies IV. Investigation of The Nitration Kinetics of Some Benzimidazole Derivatives and Hammett Relationships, *Chimica Acta Turcica*, Department of Chemistry, Faculty of Science, Anadolu University, 26470 Eskişehir, Turkey

Öğretir, C., Demirayak, Ş., 1986, Benzimidazole Studies V. Synthesis and Proton-Gain, Proton-Loss Behaviours of Some Benzo 1,2-d,4,5-d' diimidazoles and Their Hammett Relationships, *Chimica Acta Turcica*, Department of Chemistry, Faculty of Science, Anadolu University, 26470 Eskişehir, Turkey

Tunalı, N. K., ve Özkar, S., *Anorganik Kimya*, Gazi Üniversitesi Yayınları 1993

Van Allan, J. A. and Deacon, B. D., *Org. Synt.*, 30 (1950) 56