

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METANTİYOL-HİDROJEN KLORÜR DİMER VE TRİMERLERİ
ÜZERİNE KUANTUM MEKANİKSEL BİR ÇALIŞMA**

Fatime Mine BALCI

Danışman: Doç. Dr. Nevin AYTEMİZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ISPARTA – 2007**

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK BİLGİSİ.....	3
2.1. Hidrojen Bağı ve Önemi.....	3
2.2. Hidrojen Bağı Sistemlerde Kooperatif ve Negatif Kooperatif Etki.....	3
2.3. S ve O' in Hidrojen Bağı İçeren Kümeleri Birbirinden Farklı mıdır?.....	5
2.4. Kükürt İnsan Hayatında Neden Önemlidir?.....	9
2.5. Asit Solvasyonu.....	11
3. MATERYAL VE METOD.....	13
3.1. Materyal.....	13
3.2. Yöntem.....	13
3.2.1. G03 Programı.....	13
3.2.2. Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar.....	13
3.2.3. DFT Metodu.....	14
3.2.4. İkinci Dereceden Møller-Plesset Perturbasyon Teorisi (MP2).....	14
3.2.5. Basis-Set Superposition Hatası.....	15
3.2.6. Kooperatif Etki Hesaplanması.....	16
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	17
4.1. HCl- CH ₃ SH Kompleksi Sonucu.....	17
4.2. HCl-2CH ₃ SH ve 2HCl-CH ₃ SH Kompleksleri Sonuçları.....	20
4.2.1. HCl-2CH ₃ SH (1*) Global Minimum Sonucu.....	27
4.2.2. HCl-2CH ₃ SH (2* ve 3*) Lokal Minimuma Sonuçları.....	30
4.2.3. 2HCl-CH ₃ SH Kompleksi Sonuçları.....	32
4.2.3.1. 2HCl-CH ₃ SH (5*) Global Minimum Sonucu.....	33
4.2.3.2. 2HCl- CH ₃ SH (4* ve 6*) Lokal Minimum Sonuçları.....	35
5. SONUÇ.....	38
6. KAYNAKLAR.....	40
ÖZGEÇMİŞ.....	43

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

METANTİYOL-HİDROJEN KLORÜR DİMER VE TRİMERLERİ ÜZERİNE KUANTUM MEKANİKSEL BİR ÇALIŞMA

Fatime Mine BALCI

Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Tez Komitesi: Doç. Dr. Nevin AYTEMİZ (Danışman)
Doç. Dr. Ayşegül GÖK
Yrd. Doç. Dr. Lütfi ÖKSÜZ

Çeşitli sayıda molekül içeren kümeler genellikle ya hidrojen bağı ile veya zayıf Van der Waals etkileşimleri ile bağlanırlar. İki'den fazla molekül içeren bu kümelerin bir özelliği, etkileşim enerjisine katkıda bulunan kooperatif etkisidir. Bu tür etki yalnızca enerjiyi artırmakla kalmaz aynı zamanda kümenin dipol momentini ve titreşim frekanslarını değiştirir. Kooperatif etki özellikle hidrojen bağı molekül kümelerinin önemli bir özelliğidir.

Metanol kümeleri kooperatif etkisinin en çok çalışıldığı sistemlerdir. Genellikle oksijen ve kükürdün bir çok durumda benzer özellikler gösterdiği söylenir. Bununla birlikte, literatürde, kükürt içeren kümelere karşın oksijen içeren kümelerin H-bağlanmasının benzer olup olmadığı konusunda bir karmaşıklık vardır. Bu çalışmada HCl ve CH₃SH'ün trimerlerinin kooperatif etkisi incelenmiştir. Bu nedenle (HCl)_n...(CH₃SH)_m, (n, m= 1, 2) kümeleri DFT seviyesinde B3LYP ve MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz ve aug-cc-pvtz basis setleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bu çalışmadaki sonuçlar literatürdeki (HCl)_n...(CH₃OH)_m, n, m= 1, 2 sonuçları ile karşılaştırılmıştır ve kükürt içeren molekül kümelerinin Oksijen içeren molekül kümeleri gibi hidrojen bağı oluşturduğuna dair bir genel sonuca varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Metantiyol, HCl-Metantiyol, Hidrojen Bağı, Kooperatif etki, Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar .

2007, 43 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

A Quantum Mechanical study on Methanethiol-Hydrogen Chloride Dimer and Trimers

Fatime Mine BALCI

Süleyman Demirel University Graduate School of Applied and Natural Sciences
Chemistry Department

Thesis Committee: Assoc. Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ (Supervisor)
Assoc. Prof. Dr. Ayşegül GÖK
Asst. Prof. Dr. Lütfi ÖKSÜZ

Molecular clusters which are included a number of various molecules are generally bounded either by hydrogen bond or by weak Van der waals interactions. One of the salient features of these clusters which includes more than two molecules is cooperativity effect which contributes to interaction energy. This form of effect not only rise the energy, but also change the dipole moments and vibration frequencies of the clusters. The cooperativity effect is particularly important property of hydrogen bonded molecular clusters.

Methanol is the most studied systems on the cooperativity effect. It is customary to say that sulfur and oxygen are similar with respect to many cases. However, in the literature, there is a contrast about H-bonding behaviour of S-containing clusters versus O-containing clusters. In this study, the cooperativity effect of HCl and CH₃SH trimers have been examined. Therefore, the clusters of (HCl)_n...(CH₃SH)_m, n, m= 1, 2 were calculated at DFT/B3LYP and MP2 level with aug-cc-pvdz basis set. The results of this study are compared to that of (HCl)_n...(CH₃OH)_m, n, m= 1, 2 obtained from literature and reached a general conclusion that S-containing clusters formed hydrogen bond like O-containing clusters.

Key Words: Methanethiol, HCl-Methanethiol, Hydrogen Bond, Cooperativity Effect, Quantum Mechanical Calculations

2007, 43 pages

TEŞEKKÜR

Öncelikle, bu çalışmada beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları aşmamda benden desteğini ve yardımlarını hiç esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Nevin Aytemiz'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma TUBITAK (Proje No: TBAG-HD/46 (105T234)) tarafından desteklenmiş olup, bu katkıdan dolayı teşekkür ederim.

Çalışmamı sürdürürken benden manevi desteklerini hiç esirgemeyen eşim Ali' ye, babama ve anneme, kardeşlerim İpek ve Emre' ye desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Fatime Mine BALCI

ISPARTA, 2007

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1.1. $\text{CH}_3\text{SH} \dots \text{HCl}$ kümesi	17
Şekil 4.1.2. $\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{HCl}$ kümesi	18
Şekil 4.2.1.1. $2\text{CH}_3\text{SH} \dots \text{HCl}$ kompleksi (1*)	27
Şekil 4.2.1.2. $2\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{HCl}$ kompleksi (Global Minimum)	29
Şekil 4.2.1.3. $2\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{HCl}$ kompleksi (Lokal Minimum)	29
Şekil 4.2.1.4. $2\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{HCl}$ kompleksi (Lokal Minimum)	29
Şekil 4.2.2.1. $2\text{CH}_3\text{SH} \dots \text{HCl}$ kompleksi (2*)	30
Şekil 4.2.2.2. $2\text{CH}_3\text{SH} \dots \text{HCl}$ kompleksi (3*)	30
Şekil 4.2.3.1.1. $\text{CH}_3\text{SH} \dots 2\text{HCl}$ kompleksi (5*)	33
Şekil 4.2.3.1.2. $\text{CH}_3\text{OH} \dots 2\text{HCl}$ kompleksi (Global Minimum)	34
Şekil 4.2.3.1.3. $\text{CH}_3\text{OH} \dots 2\text{HCl}$ kompleksi (Lokal Minimum)	34
Şekil 4.2.3.2.1. $\text{CH}_3\text{SH} \dots 2\text{HCl}$ kompleksi (4*)	35
Şekil 4.2.3.2.2. $\text{CH}_3\text{SH} \dots 2\text{HCl}$ kompleksi (6*)	36

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1.1. CH ₃ SH...HCl dimerine ait bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) (MP2/aug-cc-pvtz).....	19
Çizelge 4.1.2. CH ₃ SH...HCl dimerine ait bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) (MP2/aug-cc-pvdz).....	19
Çizelge 4.2.1. (CH ₃ SH) ₂ -HCl ve CH ₃ SH-(HCl) ₂ trimerlere ait konformasyonlar için E_{intSCF} , E_{intMP2} etkileşim enerjisi, kooperatif enerjileri ΔE_{noadd} (kcal/mol) ve D_0 MP2 dağılım enerjileri	21
Çizelge 4.2.2. 2CH ₃ SH...HCl için verilen 3 konformasyon için atomlar arası uzunluklar (Å) ve açılar (derece) (MP2/aug-cc-pvtz).....	22
Çizelge 4.2.3. 2CH ₃ SH...HCl için verilen 3 konformasyon için atomlar arası uzunluklar (Å) ve açılar (derece) (MP2/aug-cc-pvdz).....	23
Çizelge 4.2.4. CH ₃ SH-2HCl için verilen 3 konformasyon için atomlar arası uzunluklar (Å) ve açılar (derece) (MP2/aug-cc-pvtz).....	24
Çizelge 4.2.5. 2CH ₃ SH...HCl için verilen 3 konformasyon için atomlar arası uzunluklar (Å) ve açılar (derece) (MP2/aug-cc-pvdz).....	25
Çizelge 4.2.6. 2CH ₃ SH...HCl ve CH ₃ SH...2HCl trimer yapıları ve dimer yapısının uygun konformasyonları için bulunan en önemli frekanslar (cm ⁻¹), IR yoğunlukları (kM/mol)	26

1. GİRİŞ

Çeşitli sayıda molekül içeren kümeler genellikle ya hidrojen bağı ile veya zayıf Van der Waals etkileşimleri ile bağlanırlar. İki den fazla molekül içeren bu kümelerin bir özelliği, etkileşim enerjisine katkıda bulunan kooperatif etkisidir. Bu etki basitçe, ikiden fazla molekül içeren kümenin etkileşim enerjisi, molekül çiftlerinin etkileşim enerjilerinin toplamı olarak yazılamaz şeklinde ifade edilebilir. Yani, iki molekülün etkileşim enerjisi üçüncü molekülün varlığında değişmektedir. Bu etki yalnızca toplam etkileşim enerjisini artırmakla kalmaz, aynı zamanda kümenin dipol momentini ve titreşim frekanslarını değiştirir. Bu tür etki hidrojen bağı kümelerde oldukça etkindir.

Metanol kümeleri kooperatif etkisinin en çok çalışıldığı sistemlerdir ve bu etkinin değerinin toplam enerjiye 15-20% katkıda bulunduğu hesaplanmıştır (Mo vd., 1997). Benzer bir çalışma HCl-CH₃OH karıştırılmış kümeleri ile yapılmış ve bu etkinin değeri CCSD seviyesinde yapılan hesaplamalar ile 18-20 % olduğu saptanmıştır (Andrzejwska ve Sadlej, 2004).

Genellikle oksijen ve kükürdün bir çok durumda benzer özellikler gösterdiği söylenir. Bununla birlikte, literatürde, kükürt içeren kümelere karşın oksijen içeren kümelerin H-bağlanmasının benzer olup olmadığı konusunda bir karmaşıklık vardır. Literatürde metantiyol ve metanoldeki kooperatif etkisini, Sum ve Sandler (2000) kuantum mekaniksel olarak küçük kümelerde incelemişler ve CH₃SH'in, hidrojen bağlanmasının bir özelliği olan kooperatif etkisi içermediği ve dolayısıyla CH₃SH'in normal bir hidrojen bağına sahip olmadığı sonucuna varmışlardır. Kooperatif etkisini, kümede artan molekül sayısı ile S...S ve O...O bağı uzunluklarının nasıl etkilendiği, toplam bağlanma enerjisinin kümede artan molekül sayısı ile nasıl değiştiğini vb. açıdan incelemişlerdir. Ancak bu çalışmada, kümeler HF/6-31G** metodu ile optimize edilmişler ve yüksek seviyeden enerjiler MP2 gibi tek bir nokta enerjisi (single point calculation) ile hesaplanmışlardır. Bu durum daha sonra yapılan başka bir çalışma ile düzeltilmiş (Cabaleiro-Lago ve Rodriguez-Otero, 2002) ve MP2

seviyesinde kooperatif etkisinin 6 % olduğu hesaplanmıştır. Bu çalışmadan çıkan ilginç bir sonuç da dimerin hidrojen bağı özelliği göstermediği halde trimere geindiğinde hidrojen bağı özelliği göstermesidir (Cabaleiro-Lago ve Rodriguez-Otero, 2002). Bacskay (1992), X...HCl komplekslerini MP2 seviyesinde kuantum mekaniksel olarak incelemiş ve HCl harmonik gerilme frekansındaki kaymayı, X=H₂O iken 227.4 cm⁻¹ X=H₂S iken ise 133.3 cm⁻¹ hesaplamıştır.

Bu çalışmanın amacı u tanedir: i) HCl-CH₃SH karıştırılmış kümelerin kooperatif etkisini incelemek, ii) HCl...CH₃SH küçük kümelerinin önemli özellikleri hakkında güvenilir bilgiye sahip olmak, iii) Kükürt ve Oksijenin hidrojen bağlanma özellikleri karışlaştırmaktır. Bu nedenle (HCl)_n...(CH₃SH)_m, n, m= 1, 2 kümelerinin özellikleri, yapı ve frekanslar hesaplanarak, oksijen içeren kümeler ile karışlaştırılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Hidrojen Bağı ve Önemi

Ortaklaşmamış elektron çifti bulunduran ve elektronegatiflik açısından yüksek olan F, O, N atomları arasında oluşan bağı hidrojen bağı denir. Hidrojen bağı diğer dipol-dipol etkileşimlerinden farklı ve daha güçlüdür. Hidrojen bağı için literatürde bir çok tanım yapılmıştır. Örneğin; Scheiner (1999), hidrojen bağlanmasını geniş ölçüde elektrostatik bir etkileşim olduğunu belirtmiştir.

Birden fazla molekülün bir araya gelmesi ile moleküler kümeler oluşur. Çeşitli bir çok molekül içeren moleküler kümeler genellikle zayıf van der Waals tipi etkileşimlerle veya hidrojen bağları gibi daha güçlü etkileşimlerle bağlanır. Hidrojen bağları kimyasal, fiziksel, ve biyolojik proseslerde çok önemli rol oynar. Örneğin; su yaşamımızın vazgeçilmezidir ve yapısında hidrojen bağı vardır. Proteinin şeklini veren hidrojen bağlarıdır. Ağaçları dik tutan hidrojen bağlarıdır. DNA zincirlerini bağlayan hidrojen bağlarıdır. Birçok deneysel ve teorik çalışmalar doğrudan hidrojen bağına anlamaya uğraşırken, aktif bir çalışma alanı sunar (Sum ve Sandler, 2000). Scheiner (1997), hidrojen bağlarının yapısal olarak uygunluğu ve reaksiyon katalizi için önemi açısından, son zamanlarda yapılan birçok teorik ve deneysel araştırmalar olduğunu ve bunların genellikle F,N ve O içeren hidrojenli bağlar ile sınırlandırıldığını söylemiştir. Desiraju ve Steiner (1999), son zamanlarda zayıf hidrojen bağlar olarak adlananların biyolojik makromoleküller için önemli olduğunun açığa çıktığını söylemişlerdir.

2.2. Hidrojen Bağlı Sistemlerde Kooperatif ve Negatif Kooperatif Etki

Hidrojen bağlı sistemlerde A-H...B-H...C, kooperatif kavramı ilk olarak Frank ve Wen (1957) tarafından önerilmiştir. Proton verici bir grupta A-H ve proton alıcı bir

grup B-H arasında bulunan bir hidrojen bağı A-H...B, B-H aynı anda bir hidrojen bağı verici olarak davrandığında daha güçlü hale gelir.

Kooperatif etki dipol momentini, gerilme frekanslarını ve IR yoğunlukları etkiler. Bu olayın yorumu, hidrojen bağı molekül kümeleri anlamada çok önemlidir.

A-H...B-H...C hidrojen bağı sisteminde, proton verici A-H ve proton alıcı B arasındaki hidrojen bağı (A-H...B), aynı anda B-H proton verici olarak C ye bağlandığında daha kuvvetli olmaktadır.

Eğer yukarıda verilen iki proton verici A-H ve B-H aynı molekül C için A-H...C...B-H konformasyonu için yarışıyor, kooperatif etkisi negatif olmakta ve bu durum “negatif kooperatif” etkisi olarak isimlendirilmektedir. Eğer C kuvvetli bir proton alıcı ise, verilen konfigürasyon enerjisi tek tek çiftlerinin enerjisinden daha düşük olabilir, yani bu durum kendiliğinden gerçekleşebilir.

X' in F, Cl, veya Br gibi hidrojen bağ alıcısı olduğu saf HX kümelerinde bulunan hidrojen bağları, birçok uygun düzenlemelerde tipik olarak kooperatiftir. İlk hidrojen bağı X-H...X-H, iki molekül arasında oluşunca, üçüncü bir monomer öncelikle hidrojenini, proton alıcı molekülün bağ yapmadan kalan elektron çiftine vermektense, proton verici moleküle verecektir.

Kooperatif yapılar için öncelik, HY' nin HX' den daha iyi hidrojen bağı alıcısı yapıldığı karışık HX/HY komplekslerinde olabilir. İkinci bir HX sonra, HX' in X-H...Y-H dimer yapısına rağmen, HY' e bağlanabilir. X=F veya Cl olduğu zaman, öncelikle homotrimer (HX)₃ kooperatif siklik yapıların şekillendiği görülmüştür. Eğer trimerdeki monomerlerden biri su gibi iyi bir proton alıcısı ile yer değiştirirse, siklik bir trimer yapı şekillenir (Weimann vd., 2006).

Toplanamama özelliği, yani kooperatif etki trimerlerin en önemli karakteristiğidir. Bu etki, enerji tanımıyla aşağıdaki gibi gösterilmiştir.

$$\Delta E_{\text{noadd}} = \Delta E_{\text{int,ABC}} - \Delta E_{\text{int,AB}} - \Delta E_{\text{int,BC}} - \Delta E_{\text{int,AC}},$$

Bu eşitlikteki $E_{\text{int(ABC)}}$ herhangi bir deformasyon enerjileri önemsemeden kompleks bir geometride bulunan trimerin üç monomere ilişkin olan enerjisidir. Eğer ΔE pozitifse, üç monomer birimlerinin negatif kooperatif etkileşimleri tanımlanır (Weimann vd., 2006). ΔE_{XY} , XY dimer için etkileşim enerjisidir (Andrzejewska ve Sadlej, 2004).

Bu çalışmada da bulunan sonuçlar için kooperatif etkiler hesaplanmıştır ve bunların hepsi dördüncü bölümde verilmiştir.

2.3. S ve O' in Hidrojen Bağı İçeren Kümeleri Birbirinden Farklıdır?

CH₃OH' daki oksijenin kükürt ile değişmesi durumunu incelemek asıl amacımız olduğuna göre, oksijen ve kükürt içeren molekül kümelerin çalışmalarından bahsetmek gerekir.

Kükürt ve oksijen periyodik cetvelde aynı grupta bulunmaktadır, dolayısıyla kimyasal özelliklerinin benzer olması beklenir. Örneğin gaz fazı proton afinitesi CH₃OH ve CH₃SH için, sırası ile 185,6 ve 189,6 kcal/mol dır. Dipol momentleri birbirine yakındır. CH₃OH için 1.70 ve CH₃SH için 1.52 D (debye) dir.

Backsay (1992), X...HCl komplekslerini MP2 seviyesinde kuantum mekaniksel olarak incelemiş ve HCl harmonik gerilme frekansındaki kaymayı, X=H₂O iken 227,4 cm⁻¹, X=H₂S iken ise 133,3 cm⁻¹ hesaplamıştır.

Sülfür içeren hidrojen bağlı moleküler kümelere benzer olarak oksijen içeren moleküler kümelere hem deneysel hem de teoriksel hesaplamada farklı olduğuna dair bir çalışma Platts vd. (1996), tarafından yapılmıştır. Oksijen ve sülfür bağlı kompleksler arasındaki farklılık HF (hidrojen florür) ile tanımlanmıştır. Bir sülfür kökü oksijene göre daha zayıf bir şekilde bağlandığını ve HF' nin kök atoma ait bir düzlem oryantasyonunu seçtiğini görmüşlerdir. Bu farklar kök atomun multipol momentlerinde kendi oluşumlarına sahip olduğunu; özellikle büyüklük açısından

sülfür ve oksijenin monopol ve dipollerinin farklı olduğu bulunmuştur. Bu hidrojen bağlarının multipolar bir elektrostatik davranışı S...H başlıca yük (H)-kuadrapol (S) etkileşimi ile kurulurken O...H etkileşimi yük-yük etkisi ile baskın olduğu sonucuna varılmıştır.

Rablen vd. (1998), bir dizi küçük organik molekülleri ile su arasındaki hidrojen bağlanmayı elektronik yapı hesaplamaları ile incelemişlerdir. DFT/B3LYP ve MP2 metotlarını kullanmışlardır. Alkoller, tiyoller, eterler, tiyoeterler, karboksilik asitler, esterler, aminler, amidler, nitriller ve nitro bileşiklerini içeren çeşitli küçük organik moleküller ile suyun enerjileri ve 53 hidrojen bağlı komplekslerinin yapıları sistematik olarak DFT/B3LYP ve MP2 prosedürleri kullanılarak incelemişlerdir. Hidrojen bağ geometrilerinin genellikle doğrusal ve proton alıcı bölgenin hibritleşme tartışmaları ile tahmin edilmiş gibi paylaşılmamış elektron çiftinin pozisyonu ile yakın olarak ilgili olduğunu söylemişlerdir. Sülfür atomunun yapısı bu basit tahminlerden biraz sapma göstermiştir ve büyük ölçüde moleküler dipol-dipol etkileşimleri gibi görülmüştür ve ilginç olarak sülfürün hidrojen bağ alıcı gerilmesinde oksijen ile yakın olduğu bulunmuştur ve yine sürpriz olarak sülfürün güçlü proton alma kapasitesi onun geliştirilmiş polarizasyonunun oksijene olan ilişkisi ile açıklanamamıştır. Görüldüğü gibi sülfür içeren bileşiklerin (CH_3SH ve H_2S) su ile olan kompleksleri MP2 seviyesinde kuantum mekaniksel olarak Rablen ve arkadaşları tarafından da diğer literatür bilgilerini destekleyen sonuç elde etmişlerdir. Sülfür oksijen atomu ile hidrojen bağlanma açısından benzerdir.

Sum ve Sandler (2000), diğer literatürde yapılan çalışmalara göre daha farklı bir sonuç bulmuşlardır. Metantiol, etanol, 1-propanol, ve metanol kümelerinin dimer ve daha büyük kümeleri üzerine HF/6-31G** seviyesinde minimizasyonlar yapmışlardır, ama kullandıkları metot hidrojen bağlarını tanımlama açısından yeterli değildir. Sonuçta metanol, etanol, 1-propanol, ve metantiyol kümelerinin ab initio hesaplamaları, hidrojen bağ kooperatif etkilerinin alkollerde hidrojen bağları için çeşitli şekillenme sunduğunu göstermiştir. Kooperatif etki yük transferi, bağlanma enerjisi, ve öncelikle elektrostatik güçten kaynaklanan orta alanlı etkileşimleri içeren hidrojen bağlı moleküller arasında etkileşimlerin bir kombinasyon olduğunu ve

CH₃SH'in, hidrojen bağlanması bir özelliği olan kooperatif etkisi içermediği ve dolayısıyla CH₃SH'in normal bir hidrojen bağına sahip olmadığı sonucuna varmışlardır.

Sıvı metanol, metilamin, ve metantiyoldeki hidrojen bağlanması moleküler dinamik simülasyonu ile çalışılmıştır ve bir hidrojen bağına sahip olduğu tüm özelliklere sıvı metantiyolün sahip olduğu hesaplanmıştır (Kosztolányi vd., 2002).

Başka bir metantiyol içeren çalışma da HF, DFT/B3LYP ve MP2 metotları aug-cc-pVDZ basis seti ile kullanılarak iki ve üç molekül içeren metantiyol kümeleri üzerinde yapılmıştır. Kendi potansiyel yüzeyinde tek bir minimum sergileyen metanol dimerin aksine, metantiyol dimerin beş tane minimum sergilediği bulunmuştur. Bu beş minimumun hepsi benzer etkileşim enerjisine sahip olduğu görülmüştür ve en uygun yapı için etkileşim enerjisi -11.2 kJ/mol bulunmuştur. Metantiyol trimeri içinde beş minima bulunmuştur ve en uygun yapı için etkileşim enerjisi -28 kJ/mol bulunmuştur. Metantiyol trimerinin etkileşim enerjisine kooperatif etkinin katkısı çok küçük (%6) ama, önemsenmeyecek kadar olmadığı hesaplanmıştır. Sonuçta zayıflığı sebebiyle incelemek zor olmasına rağmen metantiyol dimerinde etkileşim hidrojen bağlanması karakteri içermediği ancak trimerde hidrojen bağlanması özelliklerini taşıdığı önerilmiştir (Cabaleiro-Lago ve Rodríguez-Otero, 2002).

Wennmohs vd. (2003), protein içinde bulunan methionine amino asidi üzerine odaklanarak hidrojen bağı sülfürleri içeren araştırmalar yapmışlardır ve bu çalışmada dimetilsülfit–metanol ve bunun oksijenli türevinin kuantum mekaniksel hesaplamalarını yapmışlardır. Sonuç olarak sülfürün oksijen kadar hidrojen bağı alabilme yeteneğinin olduğunu bulmuşlardır. Hidrojen bağı enerjisi için en iyi değerleri CCSD(T) yaklaşımında, dimetilsülfit-metanol kompleksi içinde oksijen benzeri için bulunan -5.97 kcal/mol değerinden biraz az olan -5.46 kcal/mol olarak hesaplamışlardır.

Wennmohs vd. (2003), genel bir inanışın, hidrojen bağı içeren oksijenin, O...H-O bağında S...H-O bağındakine göre daha büyük olduğu elektrostatik etkilerle baskın olmuş hidrojen bağının geçmiş incelemelere bakıldığında açıkça daha güçlü olduğunu söylemişlerdir. Doğal bağ orbital analizinin $3p$ orbitalinde ki sülfürün, H-O anti bağlanma orbitalinin etkileşimi ile hidrojen bağı kurmada sorumlu olduğunu tanımladığını açıklamışlardır. Sonuçta, hidrojen bağları yapan sülfürün var olduğunu ve önemli ölçüde güçlü olduklarını söylemişlerdir.

Benzer bir çalışma matriks izolasyon tekniği ile deneysel olarak dimetilsülfit, dimetildisülfit ve hidrojen sülfid kompleksleri üzerine nitrik asit ile Wierzejewska (2000), tarafından çalışılmıştır ve bütün çalışılmış sistemlerde buldukları spektrum nitrik asit molekülünün, molekülün temel atomu olan sülfür ile hidrojen bağlandığını göstermiştir.

Başka bir çalışma Wierzejewska ve Sałdyka (2004), tarafından yapılmıştır. Wierzejewska (2000)' nin bir önceki çalışmasında açıklandığı gibi bu çalışmada dimetilsülfit ve dimetileter komplekslerinin nitrik asit ile kuantum mekaniksel olarak çalışılmıştır. MP2 ve DFT/B3LYP metotlarını $6-31+G(2d,2p)$ ve $6-311++G(2d,2p)$ basis setleri ile kullanmışlardır. Sonuçta hem dimetilsülfit-nitrik asit hem de dimetileter-nitrik asit komplekslerinin uygun bir hidrojen bağlanma yapısına sahip olduklarını bulmuşlar ve önceki çalışmalarını destekleyen sonuçlar elde etmişlerdir. Bağlanma enerjilerini, MP2/ $6-31+G(2d,2p)$ seviyesinde sadece 5.93 kJ/mol kadar bir farka sahip olduklarını bulmuşlardır.

Bilgisayar hesaplaması içeren başka bir çalışmada, dimetil eter ve dimetil sülfid dimer ve trimerleri üzerine olmuştur. $6-31+G^*$ basis seti ile PW91PW91 ve MP2 metotları kullanılmıştır. Her bir dimer için moleküler düzlemde yerleşmiş hidrojen bağı içerip içermemesine bağlı olarak iki farklı tipte hidrojen bağları sergileyen toplam beş minimum tanımlanmıştır. Dimetil eter için en uygun dimer iki dikey düzlemde bulunan iki molekülün olduğu bir yapı bulunmuştur ve -12.0 kJ/mol olan bir etkileşim enerjisine sahip olduğu bulunmuştur. Diğer yandan dimetil sülfid dimeri için en uygun yapı anti paralel düzende bulunan iki molekül sunduğu ve -17.2 kJ/mol

etkileşim enerjisine sahip olduğu bulunmuştur. Düzlemdeki atomlarda etkileşim her iki molekülde de benzer olarak görülmüştür. Halbuki sülfür atomu moleküler düzlemin dışına yerleşmiş hidrojen atomları ile daha güçlü bir şekilde etkileşir. Dimetil sülfürün dimerinde ki bu sonuçlar dimetil eterinkine göre daha uygun bulunmuştur. Ayrıca bu birbirleri ile ilişkili trimerler için üç minimum incelenmiştir ve fark edilebilir kooperatif etkiler gözlenmemiştir. Eter için en uygun trimerin -24.8 kJ/mol etkileşim enerjisine sahip olduğu bulunurken, sülfür için -34.4 bulunmuştur. Sonuçta CH...S etkileşimi hem dimer hem de trimer de CH...O etkileşimden daha güçlü olduğu bulunmuştur, yani metil gurupları içindeki hidrojen bağları ile etkileşim eğiliminde sülfür oksijenden daha etkilidir (Cabaleiro-Lago vd., 2004).

Garrison ve Sandler (2005), de metantiyol için bir potansiyel enerji fonksiyonunu kuantum kimyasal etkileşim enerjilerini hesaplayarak tanımlamışlardır.

Metanol kümelerindeki kooperatif etkilerini konu alan birçok çalışma vardır, örneğin; Mo vd. (1997), metanol trimeri için etkileşim enerjisine çiftlerin toplanamama katkılarının yaklaşık % 15-20 civarında olduğunu söylemişlerdir. Andrzejewska ve Sadlej (2004), de metanol-hidrojen klorür dimer ve trimerler üzerine ab initio çalışmaları yapmışlardır. MP2 ve CCSD metotları ile aug-cc-pvdz ve aug-cc-pvtz basis setleri kullanarak optimal yapıları, etkileşim enerjilerini ve harmonik titreşim frekanslarını dimer ve karışık trimerler için hesaplamışlardır. Sonuçta trimer yapılarının ($2\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{HCl}$, $\text{CH}_3\text{OH}\dots2\text{HCl}$) CCSD(T) seviyesinde % 18-25 kadar toplam enerjiye katkıda bulunduğunu hesaplanmıştır. Bu hesaplamalara ait MP2 metodu, aug-cc-pvdz ve aug-cc-pvtz basis seti kullanılarak elde edilen sonuçlar ayrıca 4. bölümdeki araştırma bulguları ve tartışma bölümünde ele alınarak metantiyol-hidrojen klorür dimer ve trimerleri üzerindeki sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

2.4. Kükürt İnsan Hayatında Neden Önemlidir?

Sülfür biyolojik olarak proteinlerin parçası olan iki amino asitten sistin ve methionine' in çok bulunan elementi olmasına rağmen, hidrojen bağ içeren sülfürler

hakkında çok az şey biliniyor. Biyolojik kristal yapıların en eski analizleri sülfürün bir hidrojen bağı alabilme yeteneğinin olmadığı zannediliyordu (Wennmohs vd., 2003). Kükürdün insan hayatında önemli olduğunu vücudumuzu inceleme fırsatı bulursak anlayabiliriz. Biliyoruz ki; proteinler vücudumuzun ihtiyacı olan yapılardır ve tabii ki insan hayatı için hayati önem taşımaktadır. Proteinlerin yapı taşları amino asitlerdir. Bakterilerden insanlara kadar bütün türlerin proteinleri aynı standart 20 amino asitlerin birliğinden oluşur.

Tipik bir amino asit, bir amino grubu (-NH₂), bir karboksil grubu (-COOH), bir hidrojen atomu ve bir merkezi α -karbon atomuna bağlı bir zincir (R grup) den oluşur. Bir protein, peptitlerle beraber zincirleşmiş ard arda gelen düzgün bir amino asitler sırasındadır. Peptit bağı bir amino asidin α -amino grubu ile diğer α karboksil grubu arasında bir kovalent bağıdır. Her bir peptit bağının karbonil oksijeni hidrojen bağı ile amino grubunun hidrojenine bağlanır. Peptit bağı kısmen çift bağ karakterine sahiptir ve hemen hemen her zaman trans konfigürasyonundadır. İki amino asit bir peptit bağı ile bağlandığı zaman oluşan yapı dipeptittir.

Bir proteinde yapının ana düzeyi peptit bağları ile beraber bağlanmış ard arda gelen düzgün amino asitler sırasındadır. Bu ard arda geliş protein gen kodlamasında nükleotit yapılarının sırası ile tanımlanır ve genetik kod bir kurallar dizisidir. Bu mRNA'nın nükleotit sırasının nasıl bir polipeptitin amino asit sırasına dönüştüğünü gösterir. Bu ana yapının altında tabii ki yerleşmiş diğer kovalent bağlar vardır. Bunlar öncelikle sistin artıkları ile arasında bulunan düzgün amino asit sırasında değil ama boşlukta birbirine yakın olan disülfid bağlarıdır. Bu karşılıklı bağlı kovalent bağları ayrı polipeptit zincirleri arasında veya aynı zincirin farklı kısımları arasında sistin artıkları üzerindeki S-H gruplarının oksidasyonu ile şekillenir. Bu disülfid sonuçlanması bir sistin artığı olarak adlandırılır. Disülfid bağları genellikle dış hücresel proteinlerin içinde hazırda bulunur ama nadiren iç hücresel proteinlerin içinde bulunur (Hames vd., 1997). Protein sentezi veya son zamanlarda bilim adamları tarafından incelenen genetik kopyalamada protein çok önemlidir. Proteinlerin yapı taşı da amino asitler olduğuna göre amino asitlerde bulunan kükürt çalışmamız açısından önemini göstermiştir.

2.5. Asit Solvasyonu

HX (X=Cl, Br, F) asitlerinin çeşitli sistemlerde solvasyonu son zamanlarda bilim dünyasının aktif çalışma konularından bir tanesidir. Solvasyon ve iyonlaşma kimyasal, biyolojik, atmosferik ve ayrıca teknolojik olarak önem taşıyan proseslerde yer aldığı için, bilim adamları adı geçen bu asitlerin, çeşitli maddeler ile özellikle de çözücü olarak çok kullanılan H₂O içinde nasıl solvasyona uğradığı hem deneysel hem de teorik olarak çeşitli şartlar altında incelemiştir (Packerö ve Clary, 1995; Re vd., 1998). HCl'ün buz partikülleri üzerindeki adsorpsiyon ve iyonlaşma basamakları, FTIR spektroskopisi, Monte Carlo simülasyonu ve ab initio hesaplamaları ile incelenmiştir (Buch vd., 2002). Düşük sıcaklıklarda ve düşük asit miktarlarında, HCl' nin buz yüzeyinde moleküler olarak adsorbe olduğu bulunmuştur. HCl' ün buz yüzeyinde tek koordinasyon yapmış spektrumu 2400 cm⁻¹ civarında gerilme piki verdiği bulunmuştur (Devlin vd., 2002).

HCl' ün metanol kümeleri içindeki solvasyon ve iyonlaşma prosesi de buz yüzeyindekine benzerdir. Metanol, en basit yapılı alkoldür ve hidrojen bağı yapabilme özelliğine sahiptir. Metanol bilinen bir çözücü ve sıkça çalışılan model bir moleküldür.

Metanol sadece bir hidrojen verme ve bir hidrojen alma özelliğine sahiptir ve CH₃ gurupları aktif değildir. Metanol yüzeyinde d-H ler yoktur ve bu solvasyonun iyonlaşma basamağında gerekli bir unsurdur. Ancak yapılan deneysel çalışmalar HCl ün metanol kümeleri içerisinde iyonlaştığını ve HCl:metanol hidratları oluşturduğunu (1:1, 1:2, 1:3) göstermiştir. Sonuç olarak HCl metanol kümelerinde aktif O ile bağ yapar, HCl tek koordinasyonlu bağ yapar ve 2400 cm⁻¹ de H-Cl gerilme pikini verir (Aytemiz vd., 2006).

Metanol ve onunla ilgili çalışmalar ve oluşturulan kümeler bu çalışmada hesaplanan değerlerle karşılaştırılması açısından önemli olduğundan dördüncü bölümde bunlarla ilgili karşılaştırmalar yapılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada veriler bilgisayar kullanılarak hesaplanmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. G03 (gaussian) Programı

Gaussian 03 programı, yarıempirik ve ab initio moleküler orbital (MO) hesaplamaları düzenlemek için yapılmış bir programlar sistemidir. Bu program Gaussian 70, Gaussian 76, Gaussian 80, Gaussian 82, Gaussian 86, Gaussian 88, ve Gaussian 90'ın daha gelişmiş versiyonudur (Foresman vd., 1996).

3.2.2. Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar

Van Der Waals etkileşimlerinin deneysel ve teorik çalışmalarında geçmiş zamanlara bakıldığında önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Çok önemli çalışmalar, moleküler arası etkileşiminin doğasını belli bir seviyede doğrudan anlaşılmasında başarılı olmuştur. Ab initio teorisi bu çalışmalarda çok önemli rol almıştır. Ab initio tekniklerinin en erken uygulamaları öncelikle bu etkileşimlerin anlaşılması üzerine olmuştur. Bilgisayar yeteneği çalışmalarda, yeterli basis setlerin kullanımında ve yüksek derecede ilişkili metotların kullanımını sağlamıştır (Chalasinski, 2000).

Bu çalışmada, $\text{CH}_3\text{SH-HCl}$ ile oluşturulan dimer ve trimerler GAUSSIAN 03 programı ile kuantum mekaniksel olarak hesaplanmıştır. Bunun için kimyasal davranışlarına göre çeşitlendirilen başlangıç konfigürasyonları seçilmiş ve DFT

seviyesinde B3LYP basis seti kullanılarak minimizasyonlar gerçekleştirilmiştir ve frekans hesapları yapılmıştır. Daha sonra buradan elde edilen konfigürasyonlar ikinci dereceden Møller-Plesset perturbasyon teorisi (MP2) seviyesinde aug-cc-pvdz ve aug-cc-pvtz basis seti kullanılarak hesaplamaya tabi tutulmuştur. BSSE (Basis Set Superposition Error) yapılarak enerjiler ve kooperatif etkileri bulunmuştur.

3.2.3. DFT Metodu

DFT (Density Functional Theory), potansiyel enerji yüzeyindeki global minimumlara benzer geometrilerin güvenilir tahminleri ve bazı hidrojen bağlı ve iyonik komplekslerin uygun stabilizasyon enerjilerini açığa çıkarır. DFT uygunluğu, moleküler arası etkileşimle ilgili olan bütün önemli bileşenlerin etkileşimlerini doğru bir şekilde oluşturma yeteneği ile ilgilidir. DFT dağılım etkileşimi oluşturmayı başaramaz. Bu durum son zamanlarda birçok model sistemleri hesaplamada tanımlanmıştır. Dağılıma bağlı kompleksler için (CO-H₂O, He-CO₂) sadece dağılım katkısını eksiltmez, aynı zamanda elektrostatik, karşılıklı değişim vs... gibi terimlerin yanlış bulunmasına sebep olur. Şu an için DFT özellikle büyük sistemlerde moleküler etkileşim alanında önemli başarılar için potansiyele sahip gibi görünmektedir, ama bu dağılım probleminin üstesinden gelinmek zorundadır ve doğruluğuna daha iyi bir kontrolle ulaşılması gerekmektedir (Chalasinski ve Szczesniak, 2000).

3.2.4. İkinci Dereceden Møller-Plesset Perturbasyon Teorisi (MP2)

Møller-Plesset perturbasyon teorisinde elektron korelasyonunun Hartree-Fock Hamilton'ına bir perturbasyon olduğu sanılır.

$$H=H_0+\lambda H_1 \quad (3.2.4.1)$$

Yukarıdaki eşitlikte H_0 Hartree-Fock Hamilton' ı ve λH_1 Hartree-Fock ortalama elektronik arası etkileşimden farklı bir perturbasyondur. Yukarıdaki eşitlik den hesaba katılarak dalga fonksiyonu ve enerji λ da bir güç serileri gibi yazılabilir.

$$\Psi = \Psi_0 + \lambda \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \dots \quad (3.2.4.2)$$

$$E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \lambda^3 E_3 + \lambda^4 E_4 + \dots \quad (3.2.4.3)$$

Yeterli küçük perturbasyonlar için sadece Ψ_0 (Hartree-Fock dalga fonksiyonu) ve Ψ_1 (ilk düzenlenen dalga fonksiyonu) çok önemlidir. Daha büyük perturbasyonlar için, Ψ_2, Ψ_3, \dots mutlaka hesaba katılmalıdır.

Perturbasyon teorisinde doğrudan n . düzenindeki dalga fonksiyonu $(2n+1)$. düzenindeki enerjiyi hesaplamak için yeterlidir. Bundan dolayı, $E_0 + E_1$ eşitlik 1 de ki Hamilton' ın beklenen değeri alınarak hesaplanır. Benzer olarak, Ψ_0 ve Ψ_1 hem E_2 (MP2) hem de E_3 (MP3) tanımlar; Ψ_0, Ψ_1 , ve Ψ_2 E_4 (MP4) ve E_5 (MP5) i tanımlar; vs...(Dunning, 2000).

3.2.5. Basis-Set Superposition Hatası

Basis-set superposition hatası (BSSE) özel ve ayrı bir basis-set problemi olarak görülebilir. Uzun bir süredir moleküler arası kuvvetlerin ab-initio hesaplama süreci güçlü bir şekilde BSSE tarafından engellenmiştir. Bu yüzden moleküler arası etkileşimden bahsedildiği zaman BSSE 'yi göz ardı etmek imkansızdır (Chalasinski ve Szczesniak, 2000).

BSSE yani etkileşim enerjisi, trimer kompleks için düşünüldüğü zaman her bir monomerin oluşturduğu etkileşimin toplamı, her üçünün oluşturduğu etkileşimden yani trimer kompleksin enerjisinden çıkarılarak bulunur (Chalasinski ve Szczesniak,2000). Bu çalışmada da verilen sonuçların hepsi için BSSE hesaplanmıştır ve dördüncü bölümde tartışılacaktır.

$$BSSE = \Delta E_{int} = \Delta E_{complex} - [(E_A) + (E_B) + (E_C)]$$

Bu eşitlikte E_A, E_B ve E_C her bir monomerin oluşturduğu etkileşim, $\Delta E_{complex}$ de trimer yapının (kompleks) oluşturduğu etkileşim. ΔE_{int} dediğimiz BSSE yani etkileşim enerjisidir (Chalasinski ve Szczesniak, 2000).

Literatürde yapılmış çalışmaların bilgisayar metotlarına bakacak olursak; BSSE hesabını optimizasyonun son noktasında yapılmıştır. Optimizasyonun başından itibaren bir BSSE hesabı yoktur.

3.2.6. Kooperatif Etki Hesaplanması

Çeşitli ve bir çok moleküller içeren moleküler kümelerin genellikle birbirlerine hidrojen bağları veya van der Waals etkileşimleri ile bağlanır. İki'den fazla moleküller içeren örneğin metanol kümeleri için belirtilmiş önemli bir özellik de etkileşim enerjisine katkısı olan çiftlerin bağlanmama özelliğinin varlığıdır. Bu tip katkılar etkileşim enerjisini artırmakla kalmaz aynı zamanda geometri, kümelerin dipol momentlerini ve titreşim frekanslarını değiştirir. Bu araştırmalar özellikle hidrojen bağ sistemleri üzerinde çalışanların konusu olan kooperatif etki ile ilgilidir (Andrzejewska ve Sadlej, 2004).

Bir moleküler trimer için verilen üçlü yapı toplam etkileşim enerjisi E_{int} ile ikili yapıların etkileşim enerjisi E_{2B} nin toplamı arasındaki fark olan E_{3B} olarak tanımlanırsa:

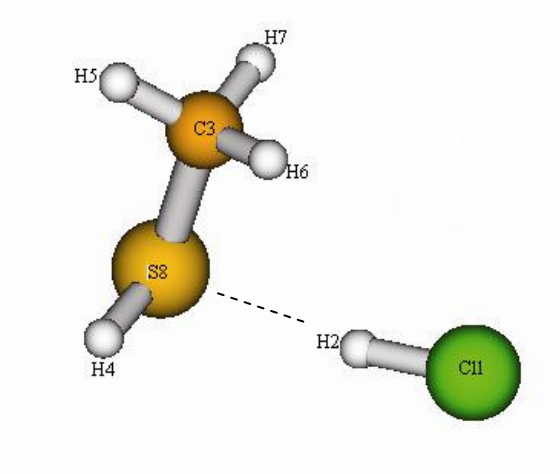
$$E_{3B}=E_{int}(ABC)-E_{2B}(AB)-E_{2B}(BC)-E_{2B}(AC) \text{ dir.}$$

Bu eşitlikteki $E_{int}(ABC)$ herhangi bir deformasyon enerjileri önemsemeden kompleks bir geometride bulunan trimer' in üç monomere ilişkin olan enerjisidir. Eğer E_{3B} pozitifse, üç monomer birimlerinin negatif kooperatif etkileşimleri tanımlanır. E_{2B} , dimer için etkileşim enerjisidir (Weimann vd., 2006).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

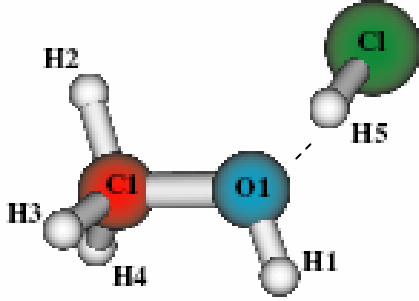
4.1. HCl-(CH₃SH) Kompleksi Sonucu

Dimer için bulunan minimum yapı şekil 4.1.1 de verilmiştir. Bu yapıya bakıldığında, HCl çok iyi bir proton verici olduğu için proton verici olarak davranarak metantiyol ile etkileşmektedir. Kükürtte çok iyi bir proton alıcıdır. Bu yapı için bulunan etkileşim enerjisi MP2/aug-cc-pvtz basis seti kullanılarak -5.298 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Cabaleiro-Lago ve Rodriguez-Otero (2002), metantiyol dimer ve trimerler üzerine yaptıkları çalışmada MP2/aug-cc-pvtz basis seti ile CH₃SH-CH₃SH dimeri için etkileşim enerjisini -2.679 kcal/mol hesaplamışlardır. HCl-HCl dimeri için Andrzejewska ve Sadlej (2004), etkileşim enerjisini -1.742 kcal/mol olarak bulmuştur. Bulunan bu enerji değerleri, CH₃SH-HCl dimerinden azdır, bunun en büyük sebebi kükürdün çok iyi proton alıcısı olmasından kaynaklanmaktadır. CH₃SH-HCl için S-H ve H-Cl bağ uzunlukları (MP2/aug-cc-pvdz) 1.3510 Å ve 1.3103 Å dur. CH₃SH-CH₃SH dimeri için bağ yapan S-H bağının uzunluğu 1.350 Å bulunmuştur. Monomer CH₃SH için S-H bağ uzunluğu 1.3496 Å bulunmuştur. Etkileşime katılmayan S-H bağı azda olsa artmıştır. HCl-HCl dimeri için H-Cl bağ uzunluğu (MP2/aug-cc-pvtz) 1.2801 Å, 1.2766 Å bulunmuştur. Monomer HCl bağ uzunluğu 1.2747 Å dur. HCl bağ uzunluğu kükürt içeren dimerde artmıştır.



Şekil 4.1.1. CH₃SH...HCl kümesi

Andrzejewska ve Sadlej (2004) tarafından bulunan HCl-CH₃OH dimeri Şekil 4.1.2. de verilmiştir.



Şekil 4.1.2. CH₃OH...HCl kompleksi (Andrzejewska ve Sadlej, 2004)

Bu yapının etkileşim enerjisi -6.916 kcal/mol bulunmuştur. Kükürt ve oksijen atomunun proton alma kapasiteleri aynıdır. Bu durum kükürt ve oksijenin molekül içinde karşılaştırıldığında hemen hemen aynıdır ve etkileşim enerjileri farkı yaklaşık 1.5 kcal/mol dır. Bu yapıyı CH₃SH-HCl dimeri ile karşılaştırırsak; H-Cl gerilmesi CH₃SH...HCl için 2691 cm⁻¹, CH₃OH...HCl için 2598 cm⁻¹ dir, dolayısıyla frekans kayması oksijen içeren dimerde daha fazladır, çünkü monomer HCl 3026 cm⁻¹ de pik vermektedir. Önemli bağ uzunluklarına bakacak olursak; CH₃SH...HCl için H-Cl uzunluğu (MP2/aug-cc-pvtz) 1.2975 Å, CH₃OH...HCl için 1.3034 Å dır. HCl etkileşiminin oksijen içeren kümede fazla olduğu görülüyor. S-H bağ uzunluğu 1.3510 Å, O-H bağ uzunluğu 0.9628 Å dur. S-H ve O-H bağ uzunlukları arasındaki fark kükürt atomunun yapısal olarak büyük olması sebebiyle atomlar arası uzaklık kükürt içeren kümelerde daha uzaktır.

Çizelge 4.1.1. CH₃SH...HCl dimerine ait bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) (MP2/aug-cc-pvtz)

CH ₃ SH...HCl	
	Uzunluklar
r(Cl1,H2)	1.2975
r(S8,H4)	1.3376
r(S8,C3)	1.8177
r(C3,H5)	1.0853
r(C3,H6)	1.0861
r(C3,H7)	1.0868
r(S8,H2)	2.2828
	Açılar
a(Cl1,H2,S8)	164.6
a(H2,S8,H4)	92.1
a(H4,S8,C3)	96.9
a(S8,C3,H5)	110.6
a(S8,C3,H6)	110.7
a(S8,C3,H7)	105.9

Çizelge 4.1.2. CH₃SH...HCl dimerine ait bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) (MP2/aug-cc-pvdz)

CH ₃ SH...HCl	
	Uzunluklar
r(Cl1,H2)	1.3103
r(S8,H4)	1.3510
r(S8,C3)	1.8352
r(C3,H5)	1.0973
r(C3,H6)	1.0978
r(C3,H7)	1.0987
r(S8,H2)	2.2858
	Açılar
a(Cl1,H2,S8)	165.9
a(H2,S8,H4)	93.4
a(H4,S8,C3)	96.8
a(S8,C3,H5)	110.6
a(S8,C3,H6)	110.8
a(S8,C3,H7)	105.9

4.2. HCl–2CH₃SH ve 2HCl–CH₃SH Kompleksleri Sonuçları

2CH₃SH–HCl kompleksi için çeşitli başlangıç konfigürasyonları oluşturulmuştur ve potansiyel enerji yüzeyinde üç tane kararlı yapı bulunmuştur. Bu yapılar Şekil 4.2.1.1, 4.2.2.1 ve 4.2.3.1 de gösterilmiş, bu yapılar için enerji değerleri Çizelge 4.2.1 de özetlenmiştir. Bu yapılara ait enerji değerleri global minimum (1*) için -10.619 kcal/mol, lokal minimumlar için (2* ve 3*) sırasıyla -10.062 kcal/mol ve -9.717 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Global minimumda bütün hidrojen bağları X-H...Y (X=S veya Cl, Y=S veya Cl) şeklinde olup, HCl...S etkileşimi doğrusala çok yakın bir hidrojen bağına sahip iken (167°), S-H...S etkileşimi doğrusallıktan biraz uzaktır (149°). Bu yapılara ait bağ uzunlukları ve atomlar arası açılar Çizelge 4.2.2 ve Çizelge 4.2.3 de özetlenmiştir. Diğer iki lokal minimumda C-H...X (X=S veya Cl) etkileşimi yapının bir bölümünü oluşturmaktadır. Burada çıkan bir sonuçta S-H...Cl ve C-H...Cl (örneğin şekil 4.2.2.1 ve şekil 4.2.3.1) etkileşim enerjilerinin çok fazla farklı olmadığıdır. Bu yapılar ayrıca kendi başlıkları altında ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Çizelge 4.2.1. $(\text{CH}_3\text{SH})_2 - \text{HCl}$ ve $\text{CH}_3\text{SH}-(\text{HCl})_2$ trimerlere ait konformasyonlar için $E_{\text{int}}\text{SCF}$, E_{int} MP2 etkileşim enerjisi, kooperatif enerjileri ΔE_{nonadd} (kcal/mol) ve D_0 MP2 dağılım enerjileri

$(\text{CH}_3\text{SH})_2.. \text{HCl}$	1*	2*	3*
$E_{\text{int}}(\text{MP2}/\text{aug-cc-pvdz})$	-9.426	-8.938	-8.570
$E_{\text{int}}(\text{MP2}/\text{aug-cc-pvtz})$	-10.619	-10.062	-9.717
$E_{\text{int}}\text{SCF}$	+0.54	-0.12	+0.43
$\Delta E_{\text{nonadd}}(\text{MP2}/\text{aug-cc-pvdz})$	-1.12	-0.88	-0.58
$\Delta E_{\text{nonadd}}/ E_{\text{int}}(\text{MP2}/\text{aug-cc-pvdz})(\%)$	11.9	9.84	6.76
$\Delta E_{\text{nonadd}}(\text{MP2}/\text{aug-cc-pvtz})$	-1.06	-0.75	0.56
$\Delta E_{\text{nonadd}}/ E_{\text{int}}(\text{MP2}/\text{aug-cc-pvtz})(\%)$	10.01	7.52	5.73
D_0 MP2/aug-cc-pvdz	-7.106	-6.706	-6.321
$\text{CH}_3\text{SH}...(\text{HCl})_2$	4*	5*	6*
$E_{\text{int}}(\text{MP2}/\text{aug-cc-pvdz})$	-8.734	-9.260	-8.299
$E_{\text{int}}(\text{MP2}/\text{aug-cc-pvtz})$	-9.837	-10.423	-9.251
$E_{\text{int}}\text{SCF}$	-1.63	-1.47	-2.0
$\Delta E_{\text{nonadd}}(\text{MP2}/\text{aug-cc-pvdz})$	-1.15	-1.46	+0.91
$\Delta E_{\text{nonadd}}/ E_{\text{int}}(\text{MP2}/\text{aug-cc-pvdz})(\%)$	13.17	15.76	10.96
$\Delta E_{\text{nonadd}}(\text{MP2}/\text{aug-cc-pvtz})$	-1.140	-1.47	+1.5
$\Delta E_{\text{nonadd}}/ E_{\text{int}}(\text{MP2}/\text{aug-cc-pvtz})(\%)$	11.6	14.16	16.22
D_0 MP2/aug-cc-pvdz	-6.113	-6.640	-5.670

Çizelge 4.2.2. 2CH₃SH...HCl için verilen 3 konformasyon için atomlar arası uzunluklar (Å) ve açılar (derece) (MP2/aug-cc-pvtz)

2CH ₃ SH...HCl					
1*		2*		3*	
Uzunluklar		Uzunluklar		Uzunluklar	
r(H13,C114)	1.3084	r(C19,H8)	1.3067	r(C112,H11)	1.3068
r(S1,H6)	1.3390	r(S2,H7)	1.3431	r(S1,H13)	1.3377
r(S1,C2)	1.8168	r(S2,C3)	1.8179	r(S1,C2)	1.8168
r(C2H3)	1.0872	r(C3,H5)	1.0866	r(C2,H3)	1.0858
r(C2,H4)	1.0870	r(C3,H6)	1.0855	r(C2,H4)	1.0862
r(C2,H5)	1.0855	r(C3,H4)	1.0869	r(C2,H5)	1.0874
r(S7,H12)	1.3455	r(S1,H14)	1.3375	r(S6,H14)	1.3391
r(S7,C8)	1.8182	r(S1,C10)	1.8174	r(S6,C7)	1.8168
r(C8,H9)	1.0868	r(C10,H12)	1.0863	r(C7,H10)	1.0869
r(C8,H10)	1.0869	r(C10,H13)	1.0868	r(C7,H8)	1.0856
r(C8,H11)	1.0855	r(C10,H11)	1.0857	r(C7,H9)	1.0867
r(S7,H13)	2.2010	r(S2,H8)	2.2085	r(C112,H13)	2.9577
r(S1,H12)	2.5634	r(S1,H7)	2.6353	r(S6,H11)	2.2011
r(C114,H6)	2.8268				
Açılar					
a(H12,S7,C8)	95.4	a(H14,S1,C10)	97.0	a(C112,H11,S6)	169.1
a(S7,C8,H9)	106.6	a(S1,C10,H11)	110.7	a(H11,S6,C7)	88.3
a(S7,C8,H10)	110.4	a(S1,C10,H12)	111.0	a(H14,S6,C7)	96.8
a(S7,C8,H11)	110.3	a(S1,C10,H13)	105.7	a(S6,C7,H10)	105.0
a(S7,H12,S1)	149.9	a(H7,S2,C3)	95.2	a(S6,C7,H8)	110.5
a(H12,S1,H6)	84.9	a(S2,H7,S1)	144.6	a(S6,C7,H9)	110.7
a(H6,S1,C2)	95.9	a(H7,S1,H14)	104.0	a(H13,S1,C2)	96.2
a(S1,C2,H3)	106.3	a(S2,C3,H4)	106.5	a(S1,C2,H5)	106.3
a(S1,C2,H4)	111.0	a(S2,C3,H5)	110.2	a(S1,C2,H3)	110.8
a(S1,C2,H5)	110.6	a(S2,C3,H6)	110.4	a(S1,C2,H4)	110.7
a(S1,H6,C114)	135.0	a(H7,S2,H8)	87.1	a(H11,S6,H14)	95.9

Tablo 4.2.3. 2CH₃SH...HCl için verilen 3 konformasyon için atomlar arası uzunluklar ve açılar (MP2/aug-cc-pvdz)

2CH ₃ SH...HCl					
1*		2*		3*	
Uzunluklar					
r(H13,C114)	1.3210	r(Cl9,H8)	1.3201	r(Cl12,H11)	1.3203
r(S1,H6)	1.3520	r(S2,H7)	1.3567	r(S1,H13)	1.3507
r(S1,C2)	1.8342	r(S2,C3)	1.8356	r(S1,C2)	1.8342
r(C2H3)	1.0991	r(C3,H5)	1.0981	r(C2,H3)	1.0976
r(C2,H4)	1.0984	r(C3,H6)	1.0974	r(C2,H4)	1.0977
r(C2,H5)	1.0974	r(C3,H4)	1.0988	r(C2,H5)	1.0994
r(S7,H12)	1.3582	r(S1,H14)	1.3504	r(S6,H14)	1.3525
r(S7,C8)	1.8356	r(S1,C10)	1.8350	r(S6,C7)	1.8345
r(C8,H9)	1.0987	r(C10,H12)	1.0984	r(C7,H10)	1.0981
r(C8,H10)	1.0985	r(C10,H13)	1.0984	r(C7,H8)	1.0972
r(C8,H11)	1.0974	r(C10,H11)	1.0973	r(C7,H9)	1.0984
r(S7,H13)	2.1960	r(S2,H8)	2.2069	r(Cl12,H13)	2.9839
r(S1,H12)	2.5648	r(S1,H7)	2.5890	r(S6,H11)	2.1984
r(Cl14,H6)	2.8576				
Açılar					
a(H12,S7,C8)	95.0	a(H14,S1,C10)	97.1	a(Cl12,H11,S6)	169.9
a(S7,C8,H9)	106.7	a(S1,C10,H11)	110.8	a(H11,S6,C7)	88.9
a(S7,C8,H10)	110.4	a(S1,C10,H12)	111.0	a(H14,S6,C7)	96.6
a(S7,C8,H11)	110.4	a(S1,C10,H13)	106.0	a(S6,C7,H10)	105.05
a(S7,H12,S1)	149.0	a(H7,S2,C3)	94.9	a(S6,C7,H8)	110.5
a(H12,S1,H6)	86.7	a(S2,H7,S1)	148.5	a(S6,C7,H9)	110.7
a(H6,S1,C2)	95.8	a(H7,S1,H14)	103.1	a(H13,S1,C2)	95.9
a(S1,C2,H3)	106.4	a(S2,C3,H4)	106.6	a(S1,C2,H5)	106.4
a(S1,C2,H4)	110.9	a(S2,C3,H5)	110.3	a(S1,C2,H3)	110.9
a(S1,C2,H5)	110.7	a(S2,C3,H6)	110.4	a(S1,C2,H4)	110.6
a(S1,H6,Cl14)	134.2	a(H7,S2,H8)	91.3	a(H11,S6,H14)	96.1

Çizelge 4.2.4. CH₃SH...2HCl için verilen 3 konformasyon için atomlar arası uzunluklar (Å) ve açılar (derece) (MP2/aug-cc-pvtz)

CH ₃ SH...2HCl					
4*		5*		6*	
Uzunluklar		Uzunluklar		Uzunluklar	
r(Cl10,H9)	1.2853	r(Cl9,H10)	1.2868	r(Cl10,H9)	1.2910
r(H9,Cl8)	2.3718	r(H10,Cl3)	2.3544	r(H9,S1)	2.3516
r(Cl8,H7)	1.3113	r(Cl3,H2)	1.3127	r(S1,H7)	2.3516
r(H7,S1)	2.1801	r(H2,S1)	2.1764	R(H7,Cl8)	1.2910
r(S1,H6)	1.3383	r(S1,H8)	1.3392	r(S1,H6)	1.3385
r(S1,C2)	1.8180	r(S1,C4)	1.8177	r(S1,C2)	1.8192
r(C2,H3)	1.0865	r(C4,H5)	1.0853	r(C2,H4)	1.0858
r(C2,H4)	1.0863	r(C4,H6)	1.0861	r(C2,H3)	1.0868
r(C2,H5)	1.0853	r(C4,H7)	1.0868	r(C2,H5)	1.0858
Açılar					
a(Cl10,H9,Cl8)	162.8	a(Cl9,H10,C3)	162.5	a(H6,S1,C2)	97.1
a(H9,Cl8,H7)	77.9	a(H10,Cl3,H2)	79.7	a(S1,C2,H4)	110.3
a(Cl8,H7,S1)	167.6	a(Cl3,H2,S1)	166.1	a(S1,C2,H3)	105.8
a(H7,S1,H6)	95.5	a(H2,S1,H8)	89.4	a(S1,C2,H5)	110.3
a(H7,S1,C2)	89.9	a(H2,S1,C4)	89.6	a(H7,S1,H6)	93.6
a(H6,S1,C2)	97.0	a(H8,S1,C4)	96.4	a(H7,S1,C2)	86.6
a(S1,C2,H4)	110.7	a(S1,C4,H6)	106.2	a(Cl8,H7,S1)	161.6
a(S1,C2,H5)	110.4	a(S1,C4,H5)	110.3	a(H9,S1,H6)	93.6
a(S1,C2,H3)	105.7	a(S1,C4,H7)	110.6	a(H9,S1,C2)	86.6
				a(Cl10,H9,S1)	161.6

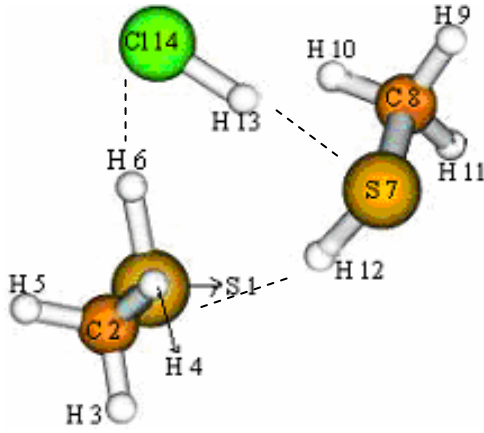
Tablo 4.2.5. CH₃SH...2HCl için verilen 3 konformasyon için atomlar arası uzunluklar (Å) ve açıları (derece) (MP2/aug-cc-pvdz)

CH ₃ SH...2HCl					
4*		5*		6*	
Uzunluklar		Uzunluklar		Uzunluklar	
r(Cl10,H9)	1.2972	r(Cl9,H10)	1.2985	R(Cl10,H9)	1.3033
r(H9,Cl8)	2.4139	r(H10,Cl3)	2.4038	R(H9,S1)	2.3613
r(Cl8,H7)	1.3240	r(Cl3,H2)	1.3258	R(S1,H7)	2.3613
r(H7,S1)	2.1837	r(H2,S1)	2.1765	r(H7,Cl8)	1.3033
r(S1,H6)	1.3516	r(S1,H8)	1.3523	r(S1,H6)	1.3514
r(S1,C2)	1.8358	r(S1,C4)	1.8354	r(S1,C2)	1.8373
r(C2,H3)	1.0981	r(C4,H5)	1.0972	r(C2,H4)	1.0974
r(C2,H4)	1.0981	r(C4,H6)	1.0975	r(C2,H3)	1.0986
r(C2,H5)	1.0971	r(C4,H7)	1.0987	r(C2,H5)	1.0974
Açılar					
a(Cl10,H9,Cl8)	163.6	a(Cl9,H10,C3)	160.9	a(H6,S1,C2)	96.9
a(H9,Cl8,H7)	81.4	a(H10,Cl3,H2)	80.06	a(S1,C2,H4)	110.4
a(Cl8,H7,S1)	168.5	a(Cl3,H2,S1)	166.7	a(S1,C2,H3)	105.8
a(H7,S1,H6)	95.4	a(H2,S1,H8)	90.6	a(S1,C2,H5)	110.4
a(H7,S1,C2)	89.6	a(H2,S1,C4)	89.4	a(H7,S1,H6)	95.9
a(H6,S1,C2)	96.9	a(H8,S1,C4)	96.2	a(H7,S1,C2)	86.7
a(S1,C2,H4)	110.6	a(S1,C4,H6)	110.5	a(Cl8,H7,S1)	163.06
a(S1,C2,H5)	110.4	a(S1,C4,H5)	110.3	a(H9,S1,H6)	95.9
a(S1,C2,H3)	105.7	a(S1,C4,H7)	106.2	a(H9,S1,C2)	86.7
				a(Cl10,H9,S1)	163.06

Çizelge 4.2.6. 2CH₃SH...HCl ve CH₃SH...2HCl trimer yapıları ve dimer yapısının uygun konformasyonları için bulunan en önemli frekanslar (cm⁻¹), IR yoğunlukları (kM/mol), değerler MP2/aug-cc-pVDZ kullanılarak bulunmuştur

Sistem	Frekans	ν_c	I_c	$\Delta\nu=\nu_c-\nu_m$	I_c/I_m
CH ₃ SH	$\nu(S,H)$	2752	1.7		
HCl	$\nu(H,Cl)$	3023	42.7		
CH ₃ SH...CH ₃ SH	$\nu(S,H)$	–	–	-6.1	2.7
	$\nu(S,H)$	–	–	-4.3	0.5
HCl...HCl	$\nu(H,Cl)$	2965	247.1	-61	5.7
	$\nu(H,Cl)$	3008	52.2	-18	1.2
CH ₃ SH...HCl	$\nu(S,H)$	2744	3.6	-8	2.1
	$\nu(H,Cl)$	2691	972.8	-335	22.7
2CH ₃ SH...HCl-1*	$\nu(Cl14,H13)$	2527	1143.9	-499	26.7
2CH ₃ SH...HCl-2*	$\nu(Cl9,H8)$	2554	1163.0	-472	27.2
2CH ₃ SH...HCl-3*	$\nu(Cl12,H11)$	2553	1223.9	-473	28.6
2CH ₃ SH...HCl-1*	$\nu(S1,H6)$	2734	6.1	-18	3.5
	$\nu(S7,H12)$	2659	161.2	-93	94.8
2CH ₃ SH...HCl-2*	$\nu(S1,H14)$	2745	1.1	-7	0.6
	$\nu(S2,H7)$	2674	126.3	-78	74.2
2CH ₃ SH...HCl-3*	$\nu(S1,H13)$	2745	1.7	-7	1.0
	$\nu(S6,H14)$	2732	3.2	-20	1.8
CH ₃ SH...2HCl-4*	$\nu(Cl10,H9)$	2898	339.7	-128	7.9
	$\nu(Cl8,H7)$	2507	1411.0	-519	33.0
CH ₃ SH...2HCl-5*	$\nu(Cl3,H2)$	2483	1383.3	-543	32.3
	$\nu(Cl9,H10)$	2883	354.5	-143	8.3
CH ₃ SH...2HCl-6*	$\nu(Cl8,H7)$	2777,2806	1518.9,17.4	-249,-220	35.5,0.4
	$\nu(Cl10,H9)$	2777,2806	1518.9,17.4	-249,-220	35.5,0.4
CH ₃ SH...2HCl-4*	$\nu(S1,H6)$	2739	0.4	-13	0.2
CH ₃ SH...2HCl-5*	$\nu(S1,H8)$	2734	5.1	-18	3.0
CH ₃ SH...2HCl-6*	$\nu(S1,H6)$	2739	0.9	-13	0.5

4.2.1. HCl-2CH₃SH (1*) Global Minimum Sonucu



Şekil 4.2.1.1. 2CH₃SH...HCl kompleksi (1*)

Şekil 4.2.1.1. (CH₃SH)₂ – HCl kümesi için bulunan ve global minimuma gelen yapıdır. Bu yapı 1* olarak adlandırılmıştır. Görüldüğü gibi her bir molekül bir proton alıp, bir de proton veren siklik bir yapıdır. Şekilde gösterilen yapıdaki her bir atom, açıklamaların anlaşılması için numaralandırılmıştır. Kooperatif etki tanımına göre proton verici bir grup ile proton alıcı bir grup arasında oluşan hidrojen bağı, proton alıcı grubun diğer üçüncü bir moleküle proton verici olarak davranması ile bu etki artmaktadır. Dolayısıyla bu durum 1* kümesinde görülmektedir.

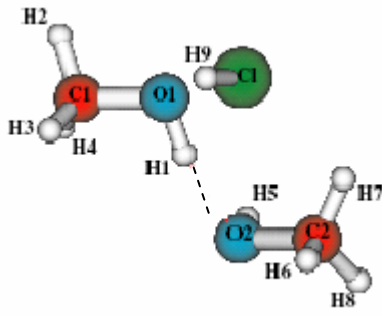
Öncelikle yapıyı kendi içindeki dimerleri ile karşılaştırarak kooperatif etkinin nasıl değiştiğini anlayabiliriz. Metantiyol molekülünün monomerdeki S-H uzunluğu (MP2/aug-cc-pvdz) 1.3496 Å, S-C bağı uzunluğu 1.8327 Å ve C-H uzunlukları ise 1.0978 Å olarak hesaplanmıştır. CH₃SH-CH₃SH dimeri için bağı yapan S-H uzunluğu 1.350 Å iken, bu trimerdeki bağı yapan S-H uzunlukları 1.3520 Å ve 1.3582 Å olarak bulunmuştur. Dimer oluşumunda etkileşmeye giren S-H' de çok küçük bir uzama meydana gelirken, trimerde büyük bir değişiklik gözlenmiştir. CH₃SH-HCl dimerinde ise S-H hidrojen bağı etkileşmesine girmediği halde S-H bağı uzunluğu artmıştır (1.3510 Å). C-H bağı uzunluklarında hem dimerleşme hem de trimer oluşumunda büyük bir değişiklik gözlenmemiştir. Monomer HCl yapısı için bağı uzunluğu (MP2/aug-cc-pvtz) 1.2747 Å olarak hesaplanmıştır. HCl için deneysel

ölçülen bağ uzunluğu 1.2745 Å olarak bulunmuştur. CH₃SH-HCl dimer yapısında, H-Cl bağ uzunluğu 1.2975 Å, trimerde ise 1.3084 Å olmuştur ve dolayısıyla bağ uzunluğu artmıştır. S-H...S uzaklıkları ise CH₃SH-CH₃SH için 2.686 Å iken; trimerde (MP2/aug-cc-pvdz) 2.5648 Å olmuştur. CH₃SH-HCl deki Cl-H...S uzaklığı 2.2858 Å iken trimerde 2.1960 Å olmuştur. Burada ise uzaklığın kısaldığı yani hidrojen bağ kuvvetinin arttığı görülmektedir.

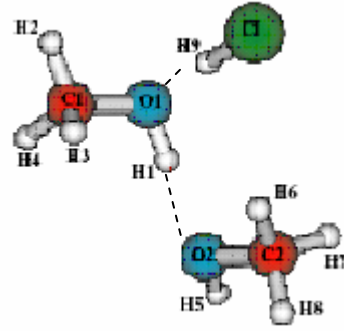
Bağ uzunlukları MP2/aug-cc-pvdz ve aug-cc-pvtz basis seti ile hesaplanmıştır, genel olarak aug-cc-pvdz ve aug-cc-pvtz basis setleri arasında çok büyük farklılıklar yoktur.

Monomer HCl frekansı 3023 cm⁻¹ pik verirken, H-Cl frekansı 2691cm⁻¹, trimerde 2527cm⁻¹ de pik vermiştir. Trimerde kaymanın arttığı ve dolayısıyla hidrojen bağ kuvvetinin arttığı görülmüştür. CH₃SH monomerinin S-H frekansı 2527 cm⁻¹ iken, dimer yapısında 2744 cm⁻¹, trimerde 2734 cm⁻¹ ve 2659 cm⁻¹ de pik vermiştir. Hidrojen bağının kooperatif etkisinin büyüklüğünü karakterize etmenin önemli bir ölçüsü, bağ gerilmelerinin ne kadar kırmızıya kaydığı ve gerilme hareketine eşlik eden bandın yoğunluğunun monomere göre ne kadar artış gösterdiğiidir.

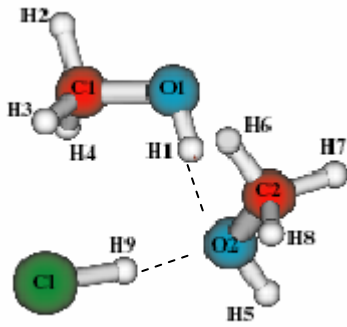
Bu yapıyı Andrzejewska ve Sadlej (2004)' in metanol-hidrojen klorür dimer ve trimer kümeleri üzerine yaptığı çalışmalarla kıyaslarsak onlarda 2CH₃OH-HCl kümesi için 3 tane yapı elde etmişlerdir. Bunlar şekil 4.2.1.2., şekil 4.2.1.3. ve şekil 4.2.1.4. de gösterilmiştir.



Şekil 4.2.1.2. $2\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{HCl}$ kompleksi
kompleksi(Global minimum)



Şekil 4.2.1.3. $2\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{HCl}$
(Lokal minimum)



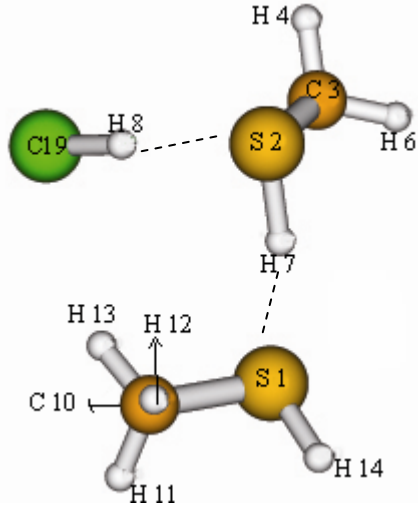
Şekil 4.2.1.4. $2\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{HCl}$ kompleksi (Lokal minimum)

Bu yapılardan şekil 4.2.1.2. yani global minimuma karşılık gelen yapıyı 1* yapısı (global minimum) ile kıyasladığımızda, 1* yapısı için enerji değerimiz (MP2/aug-cc-pvtz) -10.619 kcal/mol iken oksijenli kümede -17.960 kcal/mol bulunmuştur. Bu enerji farklılığı oksijenin kükürde göre daha elektronegatif bir atom olmasından kaynaklanmaktadır ve dolayısıyla kooperatif etkinin metanollü kümede daha fazla olmasını bekleriz. Kooperatif etkinin 1* kümesine katkısı % 11.9 iken, $2\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{HCl}$ yapısı için % 23.1 dir. Buradan S' in yapmış olduğu hidrojen bağının kooperatif etki yönünden O-H' a göre güçlü olmasa da etkisi önemsenecek kadar az olmadığı görülmektedir. Önemli bağ uzunluklarına bakacak olursak; S-C uzunlukları 1.8168 Å ve 1.8182 Å iken, C-O uzunlukları 1.4321 Å ve 1.4302 Å dur. Kükürde bağlı hidrojenlerin bağ uzunlukları ise sırasıyla 1.3455 Å ve 1.3390 Å dur.

Oksijene bağlı hidrojenlerin bağ uzunlukları ise 0.9814 Å ve 0.9686 Å dur. S...H uzaklıkları 2.2010 Å ve 2.5634 Å iken, O...H için bu uzaklıklar 1.7876 Å ve 1.5572 Å dur. Sülfür atomunun büyük olması sebebiyle hem intra hem de inter moleküler bağ uzunlukları metanoldekine göre daha uzundur. H-Cl bağ uzunluğu 1* için 1.3084 Å iken, 2CH₃OH...HCl için 1.3489 Å dur. HCl etkileşimi oksijen içeren kümede daha fazla olduğu için bağ uzunluğu daha fazladır ve HCl frekanslarına da bakıldığında kükürt içeren kümede HCl 2527 cm⁻¹ de pik verirken, oksijen içeren kümede 2064 cm⁻¹ de pik vermiştir. Monomer HCl 3023 cm⁻¹ de pik verdiği göre frekans kayması oksijen içeren kümede daha fazladır, dolayısıyla hidrojen bağ kuvveti kükürt içeren kümeye göre daha fazladır.

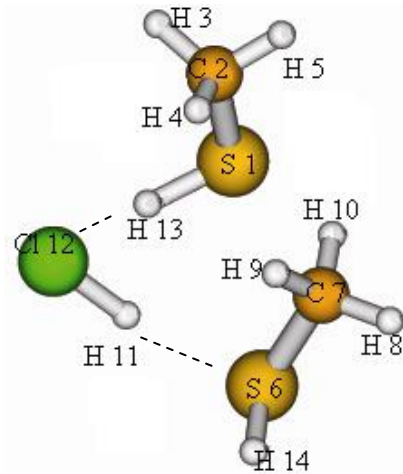
Global minimumda bütün hidrojen bağları X-H...Y (X=S veya Cl, Y=S veya Cl) şeklinde olup, HCl...S etkileşimi doğrusala çok yakın bir hidrojen bağına sahip iken (167°), S-H...S etkileşimi doğrusallıktan biraz uzaktır (149°). Plats vd., tarafından yapılan teorik çalışmada, oksijen hidrojen bağ oluşumunda lineer bir düzlem seçerken, S...H etkileşiminin yük (charge, H)–quadrupole (S) etkileşiminin neden olduğu ve monopole–quadrupole etkileşimini içeren hidrojen bağının oluşumu sırasında adı geçen etkileşimin dik bir açığı tercih ettiği önerilmiştir.

4.2.2. HCl– 2CH₃SH (2* ve 3*) Lokal Minimum Sonuçları



Şekil 4.2.2.1. 2CH₃SH...HCl kompleksi

(2*)



Şekil 4.2.2.2. 2CH₃SH...HCl kompleksi

(3*)

Yukarıdaki şekiller lokal minimum olarak bulunmuş yapılardır. Bu yapıların global minimum 1* olarak adlandırdığımız yapıdan farkları metantiyol moleküllerinden birinde kükürde bağlı hidrojenler etkileşime katılmamaktadır ve 2* yapısında Cl, CH₃ gurupları ile etkileşim yaparken, 3* yapısında S, CH₃ gurupları ile etkileşim yapmaktadır. Dolayısıyla bu iki yapının enerji değerleri arasında önemli farklılıklar yoktur (-10.062 kcal/mol (2*), -9.717 kcal/mol (3*)).

Bu yapılar kendi içerlerindeki monomer ve dimer yapıları ile karşılaştırırsak; metantiyol molekülünün monomerdeki S-H uzunluğu (MP2/aug-cc-pvdz) 1.3496 Å, S-C bağ uzunluğu 1.8327 Å ve C-H uzunlukları ise 1.0978 Å olarak hesaplanmıştır. CH₃SH-CH₃SH dimeri için bağ yapan S-H uzunluğu 1.3500 Å iken, bu trimerlerdeki bağ yapan S-H uzunluğu 2* için 1.3567 Å ve 3* için 1.3525 Å olarak bulunmuştur. Dimer oluşumunda etkileşmeye giren S-H' de çok küçük bir uzama meydana gelirken, trimerde büyük değişiklikler gözlenmiştir. CH₃SH-HCl dimerinde ise S-H hidrojen bağı etkileşmesine girmediği halde S-H bağ uzunluğu artmıştır (1.3510 Å). C-H bağ uzunluklarında hem dimerleşme hem de trimer oluşumunda büyük bir değişiklik gözlenmemiştir. Monomer HCl yapısı için bağ uzunluğu 1.2747 Å olarak hesaplanmıştır. HCl için deneysel ölçülen bağ uzunluğu 1.2745 Å olarak bulunmuştur. CH₃SH-HCl dimer yapısında, H-Cl bağ uzunluğu 1.3103 Å, trimerlerde ise 2* için 1.3201 Å ve 3* için 1.3203 Å olmuştur ve dolayısıyla bağ uzunlukları artmıştır. S-H...S uzaklıkları ise CH₃SH-CH₃SH için 2.686 Å iken; 2* trimerinde ise 2.5890 Å olmuştur. CH₃SH-HCl deki Cl-H...S uzaklığı 2.2858 Å iken 2* ve 3* trimerlerinde ise 2.2069 Å ve 2.1984 Å olmuştur. H-S...H uzaklıkları ise CH₃SH-CH₃SH için 3.3520 Å ve 2.6860 Å iken; trimerde 2.5890 Å olmuştur. CH₃SH-HCl deki H-S...H uzaklığı 2.2858 Å iken trimerde H-S...H uzaklığı 2.2069 Å olmuştur.

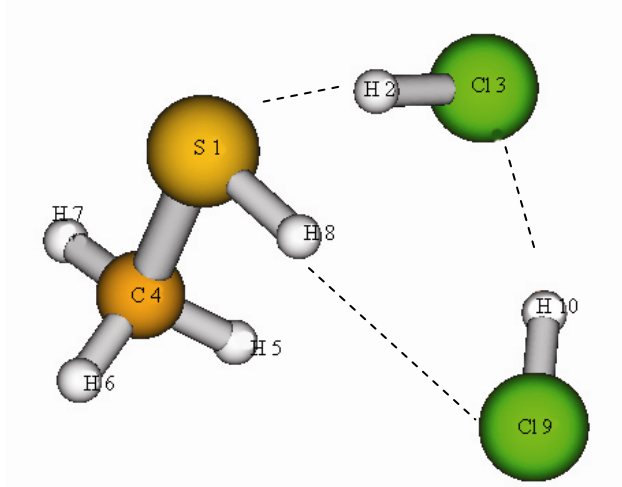
HCl frekans değerleri 2* ve 3* için sırasıyla 2554 cm⁻¹ ve 2553 cm⁻¹ bulunmuştur (MP2/aug-cc-pvdz). Monomer HCl değeri 3023 cm⁻¹ de pik verirken, CH₃SH-HCl dimeri için 2691 cm⁻¹ dir. Trimer yapıdaki kaymalar dimer yapısına göre daha fazladır, dolayısıyla hidrojen bağ kuvvetleri daha fazladır. S-H frekansları ise 2* ve 3* için sırasıyla; 2745 cm⁻¹, 2674 cm⁻¹ ve 2745 cm⁻¹, 2732 cm⁻¹ iken CH₃SH

monomeri için S-H frekansı 2752 cm^{-1} bulunmuştur. İki yapının frekans değerleri birbirine benzemektedir. Bu iki yapının frekans kaymaları ve yoğunlukları monomer değerine göre ne kadar fazla olduğu kooperatif etkinin bir ölçüsü olan hidrojen bağ kuvveti ile ilgilidir. Kooperatif katkıları da 2* için %9.84 ve 3* için ise % 6.76 olarak bulunmuştur, dolayısıyla 2* için hidrojen bağ kuvveti 3*' a göre biraz fazladır.

4.2.3. 2HCl-CH₃SH Kompleksi Sonuçları

2HCl-CH₃SH kompleksi için çeşitli başlangıç konfigürasyonları oluşturulmuştur ve potansiyel enerji yüzeyinde üç tane kararlı yapı bulunmuştur. Bu yapılar Şekil 4.2.3.1.1., 4.2.3.2.1. ve 4.2.3.2.2. de gösterilmiş, bu yapılar için enerji değerleri Çizelge 4.2.1. de özetlenmiştir. Bu yapılara ait enerji değerleri (MP2/aug-cc-pvtz) global minimum (5*) için -10.423 kcal/mol, lokal minimumlar için (4* ve 6*) sırasıyla -9.837 kcal/mol ve -9.251 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Global minimumda bütün hidrojen bağları X-H...Y (X=S veya Cl, Y=S veya Cl) şeklinde olup, HCl...S etkileşimi doğrusala çok yakın bir hidrojen bağına sahiptir. Bu yapılara ait bağ uzunlukları ve atomlar arası açılar Çizelge 4.2.3. de özetlenmiştir. Diğer iki lokal minimumdan 4* da C-H...X (X=Cl) etkileşimi varken, 6* yapısında iki tane proton verici molekül (HCl) tek bir molekül için (CH₃SH) yarışmakta, diğer yapıların aksine negatif kooperatif etki göstermektedir, yani molekül çiftlerin etkileşim enerjisi üçüncü molekül varlığında azalmakta, diğer yapılarda artmaktadır. Bu yapılar ayrıca kendi başlıkları altında ayrıntılı olarak incelenmiştir.

4.2.3.1. 2HCl-CH₃SH (5*) Global Minimum Sonucu



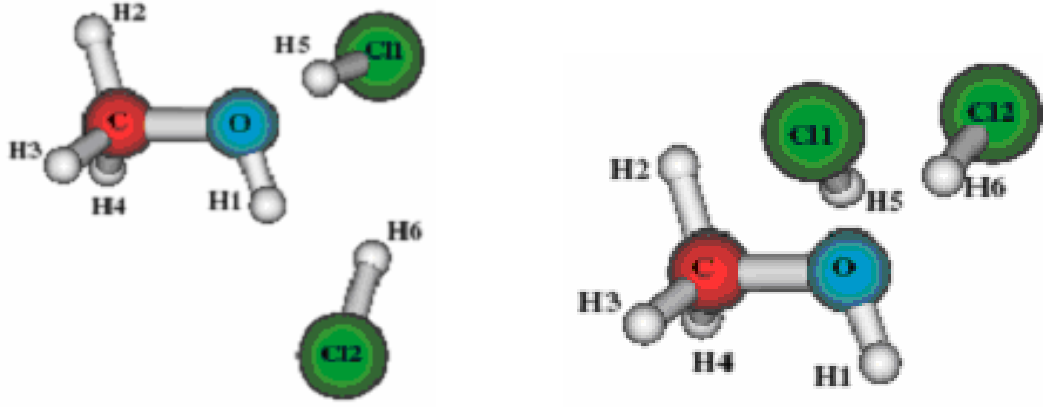
Şekil 4.2.3.1.1. 2HCl-CH₃SH (5*) kompleksi

Şekil 4.2.3.1. yapısı global minimum olarak bulunmuş yapıdır. Bu yapıda da her bir molekül bir proton alıp, bir proton vermektedir ve siklik bir yapı oluşmaktadır. Bu yapının hidrojen bağlanmasının bir özelliği olan kooperatif etkinin fazla olmasını bekleriz. Çünkü proton verici grupla proton alıcı grup arasında oluşan hidrojen bağı, proton alıcı grubun üçüncü bir moleküle proton verici olarak davranması ile sistem daha kuvvetli hale gelmektedir. Bu durum bu yapı için gözlenmektedir. Bu yapıya ait etkileşim enerjisi (MP2/aug-cc-pvtz) ile -10.423 kcal/mol bulunmuştur.

Bu yapı kendi içindeki dimer yapıları ile kıyaslanacak olursa; kooperatif etkinin geometriyi nasıl değiştirildiği anlaşılıyor. Monomer HCl için bağ uzunluğu 1.2747 Å, HCl-HCl dimeri için bağ yapan H-Cl bağ uzunluğu 1.2801 Å ve trimer yapıdaki HCl bağ uzunlukları (MP2/aug-cc-pvtz) 1.2868 Å ve 1.3127 Å olarak bulunmuştur. Bağ uzunlukları artmıştır. Dimer yapı için önemli bir değişiklik görülmezken, trimer yapıda çok büyük değişiklik görülmektedir. Monomer CH₃SH molekülü için S-H bağ uzunluğu 1.3496 Å, CH₃SH-HCl dimerinde etkileşime katılmayan S-H bağ uzunluğu 1.3510 Å bulunmuşken, trimer yapıda etkileşime katılan S-H bağ uzunluğu 1.3523 Å bulunmuştur. Trimer yapıdaki bağ uzunluğunun arttığı görülmüştür. Cl-H...S bağ uzunluğu dimer yapı için 2.2858 Å iken trimer yapıda bu değer 2.1765 Å bulunmuştur. Bağ uzunluğu azalmış, etkileşim artmıştır.

Monomer HCl frekansı 3023 cm^{-1} de pik verirken, HCl-HCl dimerinde bağ yapan H-Cl frekansı 2965 cm^{-1} de ve trimer yapıda bağ yapan H-Cl frekansları 2483 cm^{-1} de pik vermektedir. Trimer yapıdaki frekans kayması monomer değerle karşılaştırıldığında daha fazla kayma göstermesi hidrojen bağ kuvvetini göstermektedir.

Bu yapıyı Andrzejewska ve Sadlej (2004)' in metanol-hidrojen klorür dimer ve trimer kümeleri üzerine yaptığı çalışmalarla kıyaslarsak onlarda $2\text{HCl}-\text{CH}_3\text{OH}$ kümesi için 2 tane yapı elde etmişlerdir. Bunlar Şekil 4.2.3.1.2., Şekil 4.2.3.1.3. de gösterilmiştir.



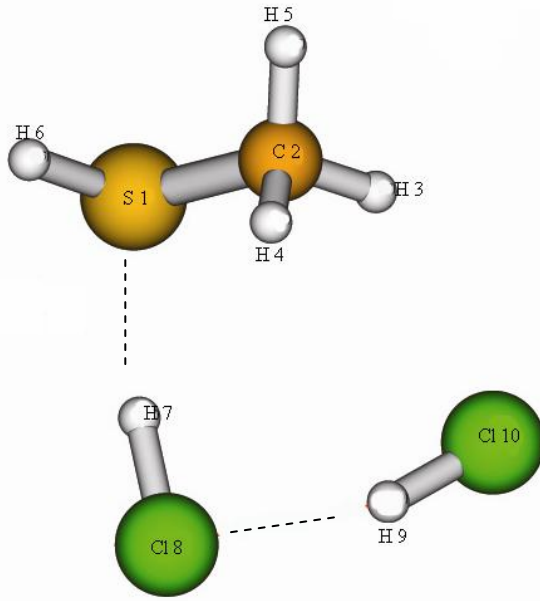
Şekil 4.2.3.1.2. $2\text{HCl}\dots\text{CH}_3\text{OH}$ kompleksi (Global minimum) Şekil 4.2.3.1.3. $2\text{HCl}\dots\text{CH}_3\text{OH}$ kompleksi (Lokal minimum)

5* yapısı Şekil 4.2.3.1.2. yani global minimum olarak bulunmuş olan yapı ile karşılaştırıldığında etkileşim enerjileri 5* ve oksijen içeren yapı için sırasıyla -10.423 kcal/mol ve -13.422 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Etkileşim enerjisi oksijenin kükürt atomuna göre daha elektronegatif olmasından dolayı daha fazladır. Kooperatif etki 5* için %15.76 iken, oksijenli yapı için %19.6 olarak hesaplanmıştır. Hidrojen bağ kuvvetinin bir özelliği olan kooperatif etki oksijen içeren kümede daha fazla bulunmuştur.

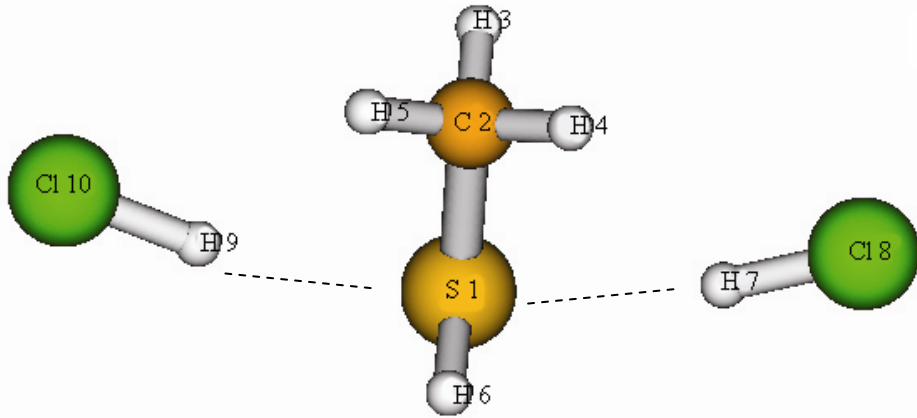
Önemli bağ uzunluklarına bakıldığında kükürt atomunun yapısal olarak büyük olmasından dolayı hem intra hem de inter moleküler bağ uzunlukları metanoldekine göre daha uzundur. Örneğin; S-H bağ uzunluğu 1.3523 Å iken, O-H bağ uzunluğu 0.9679 Å bulunmuştur.

HCl frekans değerleri 5* için 2483 cm^{-1} ve 2883 cm^{-1} bulunmuştur. Metanol kümesinde HCl frekans değerleri ise 2257 cm^{-1} ve 2846 cm^{-1} bulunmuştur. Monomer HCl frekans değeri 3023 cm^{-1} bulunmuş iken, deneysel olarak 2991 cm^{-1} bulunmuştur, dolayısıyla frekans değerleri monomer değerleri ile karşılaştırıldığında metanol kümesindeki kayma metantiyol kümesindeki göre daha fazladır, yani hidrojen bağ kuvveti metanol kümesinde daha güçlüdür.

4.2.3.2. 2HCl-CH₃SH (4* ve 6*) Lokal Minimum Sonuçları



Şekil 4.2.3.2.1. 2HCl...CH₃SH (4*) kompleksi



Şekil 4.2.3.2.2. 2HCl-CH₃SH (6*) kompleksi

Bu yapılar global minimum yapısı ile karşılaştırıldığında 4* yapısında S' e bağlı hidrojen etkileşime katılmamakta ve Cl, CH₃ grupları ile etkileşmektedir. 6* yapısında ise HCl molekülleri metantiyol molekülüne proton verici olarak davranmaktadır. Kükürt yükünü eşit olarak dağıtmaktadır. Bu yapıların etkileşim enerjileri (MP2/aug-cc-pvtz) ile 4* için -9.837 kcal/mol, 6* için -9.251 kcal/mol olarak bulunmuştur.

4* ve 6* yapıları kendi dimerleri içinde karşılaştırıldığında, bağ yapan H-Cl bağ uzunlukları sırasıyla (MP2/aug-cc-pvtz); 1.2853 Å, 1.3113 Å ve 6* için iki bağ uzunluğu da 1.2910 Å dur. HCl-HCl dimerinde bağ yapan H-Cl bağ uzunluğu 1.2801 Å, monomerin de ise 1.2747 Å bulunmuştur. Trimer yapıda bağ uzunlukların önemli ölçüde değiştiği, yani uzadığı görülmektedir.

HCl frekans değerleri 4* için 2898 cm⁻¹ ve 2507 cm⁻¹, 6* için 2777 cm⁻¹ ve 2806 cm⁻¹ bulunmuştur. Monomer HCl frekans değeri ile (3023 cm⁻¹) karşılaştırıldığında 4* için metantiyole donor olan HCl' in hidrojen bağ kuvveti HCl' e donor olan HCl bağ kuvvetinden fazladır, çünkü S çok iyi bir proton alıcısıdır. 6* yapısında ise her iki HCl molekülü de proton verici olarak davrandıkları için her ikisi içinde hidrojen bağ kuvvetleri aynıdır. Kooperatif etkileri kıyaslandığında 4* yapısı için %13.17 iken, 6* yapısı için %10.96 (-) dir. 4* yapısı pozitif kooperatif etki gösterirken, yani molekül

Çiftlerin etkileşim enerjisi üçüncü molekül varlığında artmaktayken, 6* yapısında azalmaktadır.

5. SONUÇ

Çeşitli sayıda birçok molekül içeren kümeler genellikle ya hidrojen bağı ile ya da zayıf Van der Waals etkileşimleri ile bağlanırlar. İki yada daha fazla molekül içeren kümelerin bir özelliği de etkileşim enerjisine katkıda bulunan kooperatif etkisidir. Bu etki genel olarak ikiden fazla molekül içeren kümelerin etkileşim enerjisi, molekül çiftlerinin etkileşim enerjilerinin toplamı olarak yazılamaz şeklinde tanımlanabilir. Yani, iki molekülün etkileşim enerjisi üçüncü molekülün varlığında değişmektedir. Bu etki yalnızca enerjiyi artırmakla kalmaz, aynı zamanda kümelerin dipol momentini, titreşim frekanslarını değiştirir. Bu tür etki hidrojen bağlı kümelerde oldukça etkindir.

Metanol kümelerinin kooperatif etkileri birçok grup tarafından çalışılmıştır ve bu etkinin değeri toplam enerjiye 15-20% katkıda bulunduğu hesaplanmıştır (Mo vd., 2004).

Literatürde, kükürt ve oksijen içeren kümelerin hidrojen bağlanmalarının benzer olup olmadığı konusunda da bir karışıklık vardır. Genelde birçok araştırmacı kükürt ve oksijenin hidrojen bağlanma açısından benzer olduğu fikrindedir. Bu çalışmada da HCl-CH₃SH karıştırılmış kümelerin kooperatif etkileri incelenmiştir. Öncelikle başlangıç konfigürasyonları oluşturulmuştur. Bu konfigürasyonlar DFT/B3LYP basis seti ile optimize edilmiştir. Buradan elde edilen sonuçlar daha güvenilir olan MP2/aug-cc-pvdz ve aug-cc-pvtz basis setleri ile tekrar optimize edilmiştir. Her bir konfigürasyon için frekans analizi, BSSE hesabı (basis set superposition error), tek bir nokta enerji hesabı (single point calculation) ve etkileşim enerjisine katkısı olan kooperatif etkilerin hesabı yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlar Andrzejewska ve Sadlej, (2004) 'in HCl-CH₃OH karıştırılmış kümelerinin önemli bağ uzunlukları, frekansları ve etkileşim enerjileri ile karşılaştırıldı. Kükürdün oksijene göre yapısal olarak büyük olması nedeniyle bağ uzunluklarının daha büyük, dolayısıyla kükürdün yaptığı bağların zayıf olduğu görüldü. Kooperatif etkilerine bakıldığında oksijen içeren kümelerin etkileşim

enerjilerine katkıları MP2/aug-cc-pvdz basis seti ile 18-20 % iken, kükürt içeren kümelerde ise bu katkı 12-15 % hesaplandı.

Sonuç olarak oksijen ve kükürt de çok iyi proton alıcılarıdır ve yaptıkları hidrojen bağları benzerdir. Literatürde bu durumu destekleyen sonuçlar vardır. Hidrojen bağının bir özelliği olan kooperatif etki oksijen içeren kümelerde büyük çoğunluğu elektrostatik kuvvetten gelirken, kükürtte bunun büyük çoğunluğu dağılım etkileşim enerjisinden geldiği düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Andrzejewska, A., Sadlej, J., 2004. Ab initio study on mixed methanol-hydrogen chloride dimer and trimers. *Chemical Physics Letters*, 393, 228-235.
- Backsay, G.B., 1992. Hydrogen bonded complexes of HCl With CO, C₂H₂, C₂H₄, PH₃, H₂S, HCN, H₂O and NH₃ Correlated quantum chemical calculations of geometries, energetics, vibrational frequencies and ³⁵Cl quadrupole coupling constants. *Molecular Physics*, 77(1), 61-73.
- Buch, V., Sadlej, J., Aytemiz-Uras, N., Devlin, J.P., 2002. Solvation and Ionization Stages of HCl on Ice Nanocrystals. *J. Phys. Chem. A*, 106(41), 9374-9389.
- Cabaleiro-Lago, E.M., Rodríguez-Otero, J., 2002. Methanethiol Dimer and Trimer. An ab Initio and DFT Study of the Interaction. *J. Phys. Chem. A*, 106(32), 7440-7447.
- Cabaleiro-Lago, E.M., Hermida-Ramón, J.M., Rodríguez-Otero, J., 2004. Computational Study of the Interaction in (CH₃)₂X Dimer and Trimer (X=O, S). *J. Phys. Chem. A*, 108(22), 4923-4929.
- Chęłasiński, G., Szczeniak, M.M., 2000. State of the Art and Challenges of the ab Initio Theory of Intermolecular Interactions. *Chem. Rev.*, 100(11), 4227-4252.
- Desiraju, G.R., Steiner, T., 1999. *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. IUCr Monographs on Crystallography, No.9. Oxford University Pres.
- Devlin, J.P., Uras, N., Sadlej, J., Buch, V., 2002. Discrete Stages in the Solvation and Ionization of Hydrogen Chloride Adsorbed on Ice Particles. *Nature*, 417, 269-271.
- Dunning, T.H., Jr., 2000. A Road Map for the Calculation of Molecular Binding Energies. *J. Phys. Chem. A*, 104(40), 9062-9080.
- Frank, H.S., Wen, W.Y., 1957. III. Ion-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure. *Discuss. Faraday Soc*, 24, 133-140.
- Garrison, S.L., Sandler, S.I., 2005. A potential from quantum chemistry for thermodynamic property predictions for methanethiol. *Journal of Chemical Physics*, 123(054506), 1-8.

- Kosztolányi, T., Bakó, I., Pálinkás, G., 2003. Hydrogen bonding in liquid methanol, methylamine, and methanethiol studied by molecular-dynamics simulations. *Journal of Chemical Physics*, 118(10), 4546-4555.
- Mo, O., Yanez, M., Elguero, J., 1997. Study of the methanol trimer potential energy surface. *J. Chem. Phys.*, 107(9), 3592-3601
- Packerö, M.J., Clary, D.C., 1995. Interaction of HCl With Water Clusters: $(\text{H}_2\text{O})_n\text{HCl}$, $n=1-3$. *Journal of Physical Chemistry*, 99(39), 14323-14333.
- Platts, J.A., Howard, S.T., Bracke, B.R.F., 1996. Directionality of Hydrogen Bonds to Sulfur and Oxygen. *J. Am. Chem. Soc.*, 118(11), 2726-2733.
- Rablen, P.R., Lockman, J.W., Jorgensen, W.L., 1998. Ab Initio Study of Hydrogen-Bonded Complexes of Small Organic Molecules with Water. *J. Phys. Chem. A*, 102(21), 3782-3797.
- Re, S., Osamura, Y., Suzuki, Y., Schaefer III, H.F., 1998. Structure and Stability of Hydrated Clusters of Hydrogen Chloride, $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1-5$. *Journal of Physical Chemistry*, 109, 973-977.
- Rode, M.F., Sadlej, J., 2003. The nonadditive effects in the mixed trimers composed of the water dimer and diatomics H_2 , HF , HCl , HBr , and ClF . *Chemical Physics Letters*, 368(15), 754-768.
- Scheiner, S., 1997. *Hydrogen Bonding: A theoretical perspective*. Oxford University Press.
- Scheiner, S., 1999. "Fundamental Features of Hydrogen Bonds" in *Pauling's Legacy – Modern Modelling of the Chemical Bond, Theoretical and Computational Chemistry*, Vol.6, Eds. Z.B. Maksic, W.J. Orville-Thomas, Elsevier, Amsterdam, pp. 571-591
- Sum, A.K., Sandler, S.I., 2000. Ab Initio Calculations of Cooperativity Effects on Clusters of Methanol, Ethanol, 1-Propanol, and Methanethiol. *J. Phys. Chem. A*, 104(6), 1121-1129.
- Uras-Aytemiz, N., Sadlej, J., Devlin, J.P., Buch, V., 2006. HCl Solvation in Methanol Clusters and Nanoparticles: Evidence For Molecular Wires. *Chemical Physics Letters*, 422, 179.
- Weimann, M., Fárník, M., Suhm, M.A., Alikhani, M.E., Sadlej, J., 2006. Cooperative and anticooperative mixed trimers of HCl and methanol. *Journal of Molecular Structure*, 790, 18-26.

- Wennmohs, F., Staemmler, V., Schindler, M., 2003. Theoretical investigation of weak hydrogen bonds to sulfur. *Journal of Chemical Physics*, 119(6), 3208-3218.
- Wierzejewska, M., 2000. FTIR matrix isolation studies of complexes of dimethylsulfide, dimethyldisulfide and hydrogen sulfide with nitric acid. *Vibrational Spectroscopy*, 23, 253-262.
- Wierzejewska, M., Sałdyka, M., 2004. Are hydrogen bonds to sulfur and oxygen different? Theoretical study of dimethylsulfide and dimethylether complexes with nitric acid. *Chemical Physics Letters*, 391, 143-147.
- Hames, B.D., Hooper, N.M., Houghtan, J.D., 1997. *Instant Notes in Biochemistry*. University of Leeds, BIOS Scientific Publishers Ltd, 374p. Oxford UK.
- Foresman, J.B., Frisch E., 1996. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., 302p. Pittsburg USA.

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı : Fatime Mine BALCI

Doğum Yeri ve Yılı: Isparta, 1981

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : 1992-1999 Isparta Anadolu Lisesi

Lisans : 1999-2004 Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Kimya

Öğretmenliği

Yüksek Lisans : 2004- ... Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı