

138985

**2-PIROLİDONUN YAPISAL ÖZELLİKLERİ
VE DİMER OLUŞUMU ÜZERİNE BAĞLI GRUP
ETKİSİNİN AB INITIO MOLEKÜLER ORBİTAL
YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ**

138985
**DİLARA ÖZBAKIR İŞİN
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
2003**

138985

138985

**2-PIROLİDONUN YAPISAL ÖZELLİKLERİ
VE DİMER OLUŞUMU ÜZERİNE BAĞLI GRUP ETKİSİNİN
AB INITIO MOLEKÜLER ORBİTAL YÖNTEMLERİYLE
İNCELENMESİ**

**Dilara ÖZBAKIR IŞIN
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
2003**

**EC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce hazırlanan ve yayınlanan “Yüksek Lisans ve Doktora Tez Yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Kimya Anabilim Dalı' nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Cemil Öğretir

Üye : Prof. Dr. Refik Özkan

Üye : Prof. Dr. Cemal Kaya

Üye : Prof. Dr. Emin Sarıpınar

Üye : Doç. Dr. Hülya Yekeler

[Handwritten signatures of the jury members]

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

16.07 / 2003

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ
Prof. Dr. Rauf AMİROV

[Handwritten signature of Prof. Dr. Rauf AMİROV]

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	ii
SUMMARY.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. 2-Pirolidonun Özellikleri ve Daha Önce Yapılmış Çalışmalar.....	1
1.2 Bu Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	5
2. YÖNTEM VE TEKNİKLER.....	6
2.1. Materyal ve Metod.....	6
2.2. Moleküler Orbital Kuramı.....	7
2.2.1. Semiempirical MO Yöntemleri.....	7
2.2.2. Ab Initio Moleküler Orbital Yöntemleri.....	8
2.2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	9
2.2.4. Hartree-Fock Teori.....	11
2.2.5. Kapalı Kabuk Sistemleri ve Roothaan- Hall Denklemleri.....	22
2.2.6. Basis Setler.....	25
2.2.7. Elektron Korelasyon.....	28
2.2.7.1. Møller –Plesset Pertürbasyon Teori.....	29
2.2.8. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory).....	33
2.2.9. Çözücü Sistemi.....	37
3. BULGULAR.....	44
3.1. 3-, 4-, 5-Amino-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için elde edilen bulgular.....	44
3.2. 3-, 4-, 5-Siyano-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için elde edilen bulgular.....	67
3.3. 3-, 4-, 5-Metil-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için elde edilen bulgular.....	90
3.4. 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için elde edilen bulgular.....	113
4. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	137
4.1. Yapısal Parametrelerin Değerlendirilmesi	137
4.1.1. Monomerler.....	137
4.1.2. Kapalı Dimerler.....	140
4.1.3. Açık Dimerler.....	144
4.2. Enerjilerin Değerlendirilmesi.....	150
4.2.1. Kapalı Dimerler.....	150
4.2.2. Açık Dimerler.....	153
Sonuçlar.....	158
5. KAYNAKLAR.....	160
6. ÖZGEÇMİŞ.....	162

ÖZET

Doktora Tezi

2-PIROLİDONUN YAPISAL ÖZELLİKLERİ VE DİMER OLUŞUMU ÜZERİNE BAĞLI GRUP ETKİSİNİN AB INITIO MOLEKÜLER ORBİTAL YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ

Dilara ÖZBAKIR IŞIN
Cumhuriyet Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hülya YEKELER

Bu çalışmada, 2-pirolidonun 3, 4 veya 5 konumlarına -NH₂, -CN, -CH₃ ve -C(CH₃)₃ gruplarının bağlanmasıyla oluşan M-3, M-4 ve M-5 monomerlerinin ve bu monomerlerin oluşturduğu kapalı ve açık dimerlerin tüm geometrik optimizasyonları, 3-21G ve 6-31G** basis setleri kullanılarak HF düzeyinde yapıldı. HF/3-21G düzeyinde optimize edilen yapılar kullanılarak, HF/6-31G** düzeyindeki hesaplamalar yapıldı. Elektron korelasyon etkisi, DFT (Density Functional Theory) yöntemiyle B3LYP (Becke's three-parameter-hybrid) düzeyinde ve MP2 (Møller -Plesset perturbation theory) yöntemiyle single-point MP2 hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak incelendi. Single-point MP2/6-31G** hesaplamaları, HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş geometriler kullanılarak gerçekleştirildi. Çözücü-çözünen etkileşimleri SCRF (self-consistent reaction field) yöntemi ile değerlendirildi. Burada SCRF yöntemi olarak Onsager'in reaksiyon alan yöntemi (Onsager's reaction field theory) kullanıldı. Tüm SCRF hesaplamaları, ε=2.21 (1,4-dioksan), ε=38.00 (asetonitril) ve ε=78.54 (su) dielektrik sabitli çözücüler içinde yapıldı. HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş geometrilerin gerçek minimum noktası olup olmadığı, yine aynı düzeyde yapılan frekans hesaplamalarıyla tespit edildi. Sonuç olarak; -CH₃ ve -C(CH₃)₃ gruplu hem açık hem de kapalı dimerlerin ΔG değerleri karşılaştırıldığında, -C(CH₃)₃ grubunun dimer oluşumuna sterik bir etkisi olmadığı anlaşıldı. Gaz fazında AD-3 ve KD-3 yapıları, su fazında ise AD-4, KD-4 ve KD-5 yapıları, -CN grubunun elektronik etkisiyle hiç bağlı grup taşımayan 2-pirolidonun açık ve kapalı dimerlerinden daha kararlı hale gelmiştir. -NH₂ grubu ise gaz fazında KD-5, su fazında AD-5 yapısını kararlı hale getirmiştir.

Anahtar kelimeler: Dimerleşme, hidrojen bağı, moleküler orbital, 2-pirolidon türevleri

SUMMARY**Phd. Thesis****THE INVESTIGATION OF THE SUBSTITUENT EFFECTS ON THE
STRUCTURAL PROPERTIES AND DIMERIZATION PROSESS OF
2-PYRROLIDINONE BY AB INITIO MOLECULAR ORBITAL THEORY**

Dilara ÖZBAKIR IŞIN
Cumhuriyet University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. Hülya YEKELER

In this study, -NH₂, -CN, -CH₃ and -C(CH₃)₃ groups were attached to the 3, 4 or 5 positions of 2-pyrrolidinone. Geometry optimizations were carried out with the 3-21G and 6-31G** basis sets at the Hartree-Fock level. The optimized structures at the HF/3-21G level were used as starting point of the HF/6-31G** optimizations. The effect of electron correlation on the geometry optimizations and energies were taken into account by using the B3LYP method in the density functional theory and MP2 (Second-order Møller-Plesset Theory) method with the 6-31G** basis set. Single point MP2 calculations, were accomplished for all configurations on the HF/6-31G** optimized geometries with the same basis set. The effect of solute-solvent interaction was taken into account by the self-consistent reaction field (SCRF) method, which is based on Onsager's reaction field theory of electrostatic solvation. To confirm that these structures were indeed the true energy minima, we calculated the vibrational frequencies, which were real at all levels. Comparison of ΔG values of both open dimer (OD) and close dimer (CD) with -CH₃ and -C(CH₃)₃ groups revealed that the -C(CH₃)₃ group has no steric effect in dimerization process. Also, it has been found that OD-3 and CD-3 structures in gas phase and OD-4, CD-4 and CD-5 structures in water are more stable because of the electronic effect of CN group. Similarly, it has been found that CD-5 structure in gas phase and OD-5 structure in water become more stable with the attachment of -NH₂ group.

Key words: Association, hydrogen bonding, molecular orbital, 2-pyrrolidinone derivatives

TEŞEKKÜR

Bu tezin konusunun belirlenmesinden sonuna kadar değerli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Doç.Dr. Hülya YEKELER' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışmamın tüm aşamalarında gösterdiği yakın ilgi ve anlayıştan dolayı Sayın Prof.Dr. Refik ÖZKAN'a ve Öğr.Gör. Orhan CERİT' e, tez çalışmalarım boyunca bana verdiği manevi destek yanında tezin yazılmasında yardımcı olan eşim Kemal İŞİN'a , Gaussian 98 paket programının alımında yapmış olduğu destek için C.Ü.B.A.P.' a teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1: 2-Pirolidon.....	1
Şekil 2: 2- Pirolidonun dimer yapıları.....	2
Şekil 3: 3-Amino- 2-pirolidonun gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-3), kapalı dimer (KD-3) ve açık dimer (AD-3) yapıları	44
Şekil 4: 4-Amino- 2-pirolidonun gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-4), kapalı dimer (KD-4) ve açık dimer (AD-4) yapıları.....	45
Şekil 5: 5-Amino- 2-pirolidonun gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-5), kapalı dimer (KD-5) ve açık dimer (AD-5) yapıları.....	46
Şekil 6: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- amino-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	63
Şekil 7: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- amino-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	63
Şekil 8: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- amino-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	64
Şekil 9: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- amino-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	64
Şekil 10: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- amino-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	65
Şekil 11: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- amino-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	65
Şekil 12: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- amino-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	66
Şekil 13: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- amino-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	66
Şekil 14: 3-Siyano- 2-pirolidonun gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-3), kapalı dimer (KD-3) ve açık dimer (AD-3) yapıları.....	67
Şekil 15: 4-Siyano- 2-pirolidonun gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-4), kapalı dimer (KD-4) ve açık dimer (AD-4) yapıları.....	68
Şekil 16: 5-Siyano- 2-pirolidonun gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-5), kapalı dimer (KD-5) ve açık dimer (AD-5) yapıları.....	69
Şekil 17: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- siyano-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	86
Şekil 18: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- siyano-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	86
Şekil 19: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- siyano-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	87
Şekil 20: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- siyano-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	87
Şekil 21: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- siyano-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	88
Şekil 22: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- siyano-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	88
Şekil 23: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- siyano-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	89
Şekil 24: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- siyano-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	89
Şekil 25: 3-Metil- 2-pirolidonun gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-3), kapalı dimer (KD-3) ve açık dimer (AD-3) yapıları.....	90

Şekil 26: 4-Metil- 2-pirolidonun gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-4), kapalı dimer (KD-4) ve açık dimer (AD-4) yapıları.....	91
Şekil 27: 5-Metil- 2-pirolidonun gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-5), kapalı dimer (KD-5) ve açık dimer (AD-5) yapıları.....	92
Şekil 28: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-metil-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	109
Şekil 29: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-metil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	109
Şekil 30: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-metil-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	110
Şekil 31: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-metil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	110
Şekil 32: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-metil-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	111
Şekil 33: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-metil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	111
Şekil 34: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-metil-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	112
Şekil 35: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-metil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	112
Şekil 36: 3-t-Butil- 2-pirolidonun gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-3), kapalı dimer (KD-3) ve açık dimer (AD-3) yapıları.....	113
Şekil 37: 4-t-Butil- 2-pirolidonun gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-4), kapalı dimer (KD-4) ve açık dimer (AD-4) yapıları.....	114
Şekil 38: 5-t-Butil- 2-pirolidonun gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-5), kapalı dimer (KD-5) ve açık dimer (AD-5) yapıları.....	115
Şekil 39: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-t-butil-2-pirolidonun açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	132
Şekil 40: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-t-butil-2-pirolidonun kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	132
Şekil 41: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-t-butil-2-pirolidonun açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	133
Şekil 42: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-t-butil-2-pirolidonun kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	133
Şekil 43: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-t-butil-2-pirolidonun açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	134
Şekil 44: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-t-butil-2-pirolidonun kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	134
Şekil 45: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-t-butil-2-pirolidonun açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	135
Şekil 46: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-t-butil-2-pirolidonun kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri.....	135

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1: Gaz fazında 3-, 4-, 5-Amino -2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri.....	47
Çizelge 2: Gaz fazında 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri.....	48
Çizelge 3: Gaz fazında 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri.....	49
Çizelge 4: 1,4-Dioksan fazında 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri.....	50
Çizelge 5: 1,4-Dioksan fazında 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri.....	51
Çizelge 6: 1,4-Dioksan fazında 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri.....	52
Çizelge 7: Asetonitril fazında 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri.....	53
Çizelge 8: Asetonitril fazında 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri.....	54
Çizelge 9: Asetonitril fazında 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri.....	55
Çizelge 10: Su fazında 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri.....	56
Çizelge 11: Su fazında 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri.....	57
Çizelge 12: Su fazında 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri.....	58
Çizelge 13: Gaz fazında 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri.....	59
Çizelge 14: Gaz fazında 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri.....	59
Çizelge 15: Gaz fazında 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri.....	59
Çizelge 16: Dioksan fazında 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri.....	60
Çizelge 17: Dioksan fazında 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri.....	60
Çizelge 18: Dioksan fazında 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri.....	60
Çizelge 20: Asetonitril fazında 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri.....	61
Çizelge 23: Su fazında 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri.....	62
Çizelge 25: Gaz fazında 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri.....	70
Çizelge 26: Gaz fazında 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri.....	71

Çizelge 27: Gaz fazında 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri.....	72
Çizelge 28: 1,4-dioksan fazında 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri.....	73
Çizelge 29: 1,4-dioksan fazında 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri.....	74
Çizelge 30: 1,4-dioksan fazında 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri.....	75
Çizelge 31: Asetonitril fazında 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri.....	76
Çizelge 32: Asetonitril fazında 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri.....	77
Çizelge 33: Asetonitril fazında 3-siyano-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri..	78
Çizelge 34: Su fazında 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri.....	79
Çizelge 35: Su fazında 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri	80
Çizelge 36: Su fazında 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri...	81
Çizelge 38: Gaz fazında 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri.....	82
Çizelge 41: 1,4-dioksan fazı 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri.....	83
Çizelge 44: Asetonitril fazında 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri.....	84
Çizelge 47: Su fazında 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri.....	85
Çizelge 49: Gaz fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri.....	93
Çizelge 50: Gaz fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri.....	94
Çizelge 51: Gaz fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri.....	95
Çizelge 52: 1,4-dioksan fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri.....	96
Çizelge 53: 1,4-dioksan fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri.....	97
Çizelge 54: 1,4-dioksan fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri.....	98
Çizelge 55: Asetonitril fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri.....	99
Çizelge 56: Asetonitril fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri.....	100
Çizelge 57: Asetonitril fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri.....	101
Çizelge 58: Su fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri.....	102
Çizelge 59: Su fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri.....	103
Çizelge 60: Su fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri.....	104
Çizelge 61: Gaz fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri.....	105

Çizelge 62: Gaz fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri.....	105
Çizelge 63: Gaz fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri.....	105
Çizelge 64: 1,4-Dioksan fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri.....	106
Çizelge 65: 1,4-Dioksan fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri.....	106
Çizelge 66: 1,4-Dioksan fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri.....	106
Çizelge 67: Asetonitril fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri.....	107
Çizelge 68: Asetonitril fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri.....	107
Çizelge 69: Asetonitril fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri.....	107
Çizelge 70: Su fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri.....	108
Çizelge 71: Su fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri.....	108
Çizelge 72: Su fazında 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri.....	108
Çizelge 73: Gaz fazında 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri....	116
Çizelge 74: Gaz fazında 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri.....	117
Çizelge 75: Gaz fazında 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri	118
Çizelge 76: 1,4-Dioksan fazında 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri.....	119
Çizelge 77: 1,4-Dioksan fazında 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri.....	120
Çizelge 78: 1,4-Dioksan fazında 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri.....	121
Çizelge 79: Asetonitril fazında 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri.....	122
Çizelge 80: Asetonitril fazında 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri.....	123
Çizelge 81: Asetonitril fazında 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri.....	124
Çizelge 82: Su fazında 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon monomerlerin yapısal parametreleri.....	125
Çizelge 83: Su fazında 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri.	126
Çizelge 84: Su fazında 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri....	127
Çizelge 85: Gaz fazında 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri.....	125
Çizelge 86: Gaz fazında 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri.....	128
Çizelge 87: Gaz fazında 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri.....	128
Çizelge 88: 1,4-Dioksan fazı 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri.....	129
Çizelge 89: 1,4-Dioksan fazında 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve	

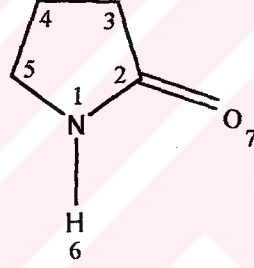
kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri.....	129
Çizelge 90: 1,4-Dioksan fazı 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri.....	129
Çizelge 91: Asetonitril fazında 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri.....	130
Çizelge 92: Asetonitril fazında 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri.....	130
Çizelge 94: Su fazında 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri	131
Çizelge 95: Su fazında 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri.....	131
Çizelge 96: Su fazında 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri.....	131
Çizelge 97: HF/6-31G** düzeyinde hesaplanan a_0 (boşluk yarıçapı, Å) değerleri.....	136



1. GİRİŞ

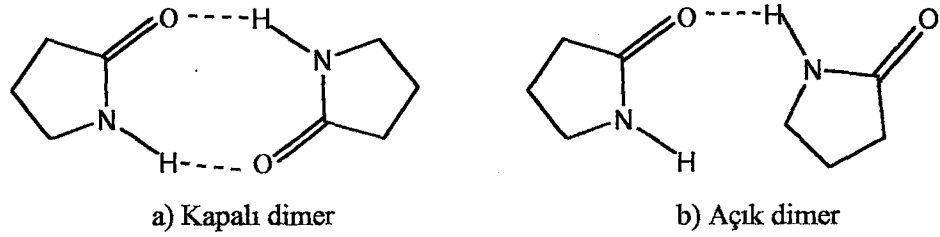
1.1. 2-Pirolidonun Özellikleri ve Daha Önce Yapılmış Çalışmalar

Pirolidonlar, farmakolojik özellikleri ve halkalı peptidlere yapısal benzerlikleri nedeniyle oldukça ilgi çekicidirler. Ayrıca petrol rafinesi ve veteriner hekimlik gibi çeşitli alanlarda kullanılırlar [1,2]. 2-Pirolidon (şekil 1) insan plazmasının bir bileşenidir [3,4] ve 2-pirolidonun bir türevi olan oksotremorin Parkinson hastalığının tedavisinde [5] oldukça başarılı olmuştur.



Şekil 1: 2-Pirolidon

Dokuz üyeden daha azına sahip halkalı 2-pirolidon gibi laktamlar cis konformere sahiptirler. Dimerleşme tepkimesinde, 2-pirolidon molekülünün karbonil grubu (CO) elektron verici özelliğe ve NH grubu ise elektron alıcı özelliğe sahiptir. Bu etkin gruplar sayesinde 2-pirolidon molekülü diğer bir 2-pirolidon molekülü ile hidrojen bağları ($-C=O \cdots H-N-$) oluşturarak dimerleşebilir. Oluşan bu dimerler protein ve polipeptidlerdeki peptid bağları ve nükleik asit baz çiftleri için basit bir model sistemi oluştururlar. IR spektroskopisi ve dielektrik ölçümlerine göre [6,7] 2-pirolidon, kapalı dimer (şekil 2-a) ve açık dimer (şekil 2-b) olmak üzere iki şekilde dimerleşmektedir.



Şekil 2: 2- Pirolidonun dimer yapıları

2-Pirolidonun dimerleşmesi üzerine yapılan deneysel çalışmalar [8,10] saf halde dimerleşmenin oldukça güçlü olduğunu göstermiştir. Bu verilere göre düşük konsantrasyonlarda kapalı dimer yapısı daha baskın bir şekilde oluşmaktadır. Ancak açık dimer veya daha uzun zincirli yapıların da oluştuğu görülmüştür.

De Smet ve arkadaşları [8] 2-pirolidonun dimerleşme dinamiği üzerine çalışmış ve laktamın yüksek konsantrasyonlarda bile trimer ve tetramer gibi daha yüksek polimerik yapıları oluşturmadığını gözlemlemişlerdir. Huisgen ve Walz [9], benzende çözünmüş 3 ten 17 ye kadar değişen metilen guruplu laktamların bazı dielektrik ölçümlerini yapmış ve cis laktamlarda konsantrasyon arttıkça molar polarizasyonun azaldığını görmüşlerdir. Bu sonuçtan düşük dipol momentli halkalı dimerlerin oluştuğu anlaşılmaktadır.

Yine De Smet ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [8] dipol moment değerleri, monomer için 3.96 D ve dimer için 2.30 D olarak bulunmuştur. Kapalı dimerin dipol momentini yaklaşık 0 olduğundan; dimerin dipol momentinin yüksek oluşu kapalı dimer ve açık dimer (yüksek dipol momentli) arasında bir dengenin oluştuğunu gösterir. Yani dimer , açık ve kapalı yapı arasında çok hızlı bir dönüşüme uğrar .

Moleküler etkileşimler bir bileşiğin içinde bulunduğu çözücü ortamı ile yakından ilgilidir. 2-Pirolidonun asidik NH ve bazik CO gurupları bu bileşiğin hem proton verici hem de proton alıcı çözücülerle kolaylıkla etkileşmesini sağlar. 2-Pirolidonun NH protonu aseton, dimetilsülfoksit ve 1,4 – dioksan gibi proton alıcı çözücülerle; karbonil oksijeni de su ve alkol gibi proton verici çözücülerle hidrojen bağları oluşturabilir.

2-Pirolidonun NMR çalışmasında [10], amid protonunda ve karbonil oksijeninde oluşan hidrojen bağı etkileşimleri, dimerleşen 2-pirolidon molekülleri arasında oluşan hidrojen bağlarından daha güçlü veya daha zayıf olmalarına bağlı olarak daha yüksek veya daha düşük frekansta bir proton sinyali kaymasına neden olur. Örneğin saf 2-

pirolidonun ^{17}O NMR ve NH protonunun kimyasal kaymaları sırasıyla 282 ppm ve 7.94 ppm olarak ölçülmüştür. Diğer taraftan 2-pirolidon – su karışımındaki aynı kimyasal kaymalar 271 ppm ve 7.70 ppm dir. Bu sonuçlardan su gibi proton verici çözücülerin 2-pirolidondaki karbonil karbonunun elektron yoğunluğunu azaltarak soğurmayı daha yüksek alanlara kaydardıkları görülür. Bu da su ile 2-pirolidonun karbonil gurubu (CO) ve NH protonunun moleküler bir etkileşim içinde olduklarını gösterir. 1,4-Dioksan , 2-pirolidonun NH protonu ile etkileşebilecek 2 oksijen atomuna sahiptir. 2-pirolidon – 1,4-dioksan karışımında ^{17}O ve NH protonunun kimyasal kaymaları ise 288 ppm ve 7.78 ppm olarak ölçülmüştür [11]. Bu değerlerden de 2-pirolidonun NH protonu ile 1,4-dioksanın oksijen atomunun hidrojen bağları oluşturdukları anlaşılmaktadır. Bu 2-pirolidondaki C2 karbonunun ^{13}C NMR ölçümleriyle de saptanabilir. Saf 2- pirolidonun C2 karbonunun ^{13}C kimyasal kayması 179.40 ppm dir . 2-pirolidon – su sisteminde aynı kimyasal kayma 180.60 ppm e çıkarken 2-pirolidon-1,4-dioksan sisteminde kayma 179.40 ppm ile aynı değerde kalmıştır. ^1H NMR (NH) kimyasal kayma verilerine göre hem proton alıcı, hem de proton verici çözücüler 2-pirolidonun dimerizasyonunu hidrojen bağları oluşumu ile engellerler .

Pirila – Honkanen ve Ruostosue [12], 303.15 –323.15 K sıcaklık aralığında 2-pirolidon – su ve 2-pirolidon- 1,4 – dioksan sistemlerinin molar aşırı hacim (V_m^E) , dielektrik geçirgenlik (ϵ^E) molar polarizasyon (P) ve ΔE_T^N gibi deneysel parametrelerini ölçmüştür. 1,4-Dioksan ve su , 2-pirolidona eklendiğinde 2-pirolidonun halkalı dimer yapıları yavaş yavaş ayrılmaya başlar. Bu da dielektrik geçirgenlik ve molar polarizasyonların pozitif katkılarını etkiler. 2-pirolidon ve çözücü molekülleri arasındaki etkileşimler, molar hacimler, dielektrik geçirgenlikler ve molar polarizasyonlar üzerine negatif bir etki yaparlar [13] . Aynı etki 2-pirolidon –alkol karışımı içinde görülmüştür [14]. Bu sonuçlardan da 2-pirolidon ve çözücü molekülleri arasında moleküler etkileşimler olduğu anlaşılmaktadır. Walmsley ve arkadaşlarının yaptığı dielektrik polarizasyon ve IR spektroskopik çalışmalarına göre [15] 2-pirolidon 1,4-dioksan içinde hiç dimerleşmemektedir. Al-Azzawi ve arkadaşlarının [16] 2-pirolidon-su sisteminin dielektrik geçirgenlik ve yoğunlukları üzerine yaptıkları çalışmada ise 1 mol 2-pirolidonun 2 mol su ile asosiye olduğu sonucuna varmıştır. 2-pirolidon - su sisteminde [17], 2-pirolidonun derişimi oldukça önemlidir. 2-pirolidonun çok düşük mol kesirlerinde ($x < 0.0025$) karışımın dielektrik geçirgenliği 328.15 K ve 318.50 K de çok keskin bir artış göstermiştir. V_m^E değerleri

tam mol kesri dağılımı dışında negatiftir. Bu da 2- pirolidon-su karışımında güçlü hidrojen bağları olduğunu belirtir. 2-pirolidonun mol kesrinde 0.39 olduğu bölgede her bir eğri, sıcaklıktaki bir artışla düşen ve daha yüksek konsantrasyona doğru gidildikçe hafifçe kayan bir minimum göstermiştir. Sonuç olarak 2-pirolidonun bir molü ile suyun iki molünün asosiye olacağı sonucuna varılmıştır. Pirila – Honkanen in [12] 2-pirolidon-su sistemi üzerine yapmış olduğu çalışmada V_m^E , ϵ^E ve P^E değerlerdeki en yüksek değerler 0.35 – 0.55 mol kesri aralığında gözlemlenmiştir. Bu sonuçlardan da 2- pirolidon ve su arasındaki kompleksin büyük olasılıkla 1:1 ve 1:2 oranlarında oluşabileceği anlaşılmıştır. Oda sıcaklığında kompleksin 1:1 oranında baskın olarak oluştuğu belirtilmiştir.

2-pirolidonun ikili karışımlardaki özellikleri üzerine pek çok deneysel çalışma [19-23] olmasına rağmen , 2-pirolidonun olası hidrat kompleks formları, kapalı ve açık dimer yapıları üzerine ilk ab initio hesaplamaları Yekeler ve arkadaşları [24] tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada 2-pirolidon ve onun oluşturduğu kapalı ve açık yapıdaki dimerlerin ayrıca 2-pirolidon ve su moleküllerinin 1:1, 1:2 ve 1:3 oranlarında oluştukları hidrat yapılarının özellikleri, geometrileri ve moleküller arası etkileşim enerjileri ab initio moleküler orbital yöntemleriyle HF/3-21G ve HF/6-31G* düzeylerinde yapılmıştır. Elde edilen Gibbs serbest enerjileri (ΔG) 2-pirolidonun su molekülleriyle 1:2 oranında oluşturduğu hidrat yapısının daha kararlı olduğunu göstermiştir. Yekeler [25], 2-pirolidon ve oluşturduğu dimerlerinin tam geometri optimizasyonlarını su ve 1,4-dioksan fazında HF ve DFT (B3LYP) düzeylerinde 6-31G** basis seti ile hesaplamıştır. Bu çalışmada 2-pirolidonun dimerleşmesi üzerine çözücü etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar 2-pirolidonun dimerizasyonunun çözücü polarlığına oldukça bağlı olduğunu göstermiştir. Daha sonra L.Gorp ve arkadaşları [26] 2-pirolidonun dimerleşmesini HF/6-31+G** basis seti kullanarak incelemişlerdir. Hesaplamalar sonucu 2-pirolidonun $NH\dots O=C$ ve $C-H\dots O=C$ hidrojen bağlarıyla iki tip kapalı dimer oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Bu iki tip kapalı dimer ve monomerler arasındaki denge, sistemdeki polarlığın kaynağı olarak açıklanmıştır

Daha öncede belirtildiği gibi 2-pirolidonun dimerleşmesi nispeten güçlü ve çözücü etkilerine karşı oldukça hassastır. Farklı moleküller arasındaki etkileşimler benzer moleküller arası etkileşimlerin zayıflaması ve hidrojen bağlarının kırılması ile ilerler. Çözücü polarlığındaki bir artış, özellikle moleküller arası güçlü hidrojen bağları oluşturabilen çözücülerle, kapalı ve açık dimer yapılarının oluşumunu azaltır.

1.2 Bu Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, 2-pirolidonun ve oluşturduğu farklı türdeki dimer yapılarının molekül yapısıyla ilgili özellikleri ve bu oluşumlara ait termodinamik parametrelerin, 2-pirolidon halkasının 3, 4 veya 5 nolu konumlarına bağlı $-NH_2$, $-CN$, $-CH_3$ ve $-C(CH_3)_3$ gruplarıyla nasıl bir değişim gösterdiğini ab initio moleküler orbital yöntemlerini kullanarak, gaz fazında ve üç farklı çözücü ortamında incelemektir. Çözücü olarak 1,4 dioksan ($\epsilon=2.21$), asetonytril ($\epsilon=38$) ve su ($\epsilon=78.54$) gibi farklı dielektrik sabitli çözücüler seçilmiştir. Yapılan detaylı literatür taraması sonucunda, süstitüe 2-pirolidonların ve bunların dimer yapılarının özellikleriyle ilgili herhangi bir deneysel ya da teorik çalışmaya rastlanmamıştır.

2-Pirolidon gibi halkalı laktamların moleküler biyolojideki bir çok bileşiğin yapısal özellikleriyle ilişkisi olması yine bu bileşiklerin endüstride ve ilaç sanayiinde çok geniş kullanım alanına sahip olması bu bileşiğin ve özelliklerinin bilinmesinin ne kadar önemli olduğunun göstergesidir.

Ayrıca bu molekülün dimer yapılarının protein ve polipeptidlerdeki peptid bağları için basit bir model sistemi oluşturması da bu bileşiğin asosiye yapılarının moleküler özelliklerinin, oluşum enerjilerinin bilinmesinin oldukça önemli olduğunu göstermektedir. Bu anlamda yapılan çalışmanın literatürdeki boşluğu dolduracağı ve deneysel çalışmalara zemin oluşturacağı düşünülmektedir.

2. YÖNTEM VE TEKNİKLER

2.1. Materyal ve Metod

Bu çalışmada C.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından sağlanan destekle alınan Gaussian 98 [27] paket programı ile kişisel imkanlarla alınmış olan Pentium III, 500 MHZ, 256MB Ram , 13GB HD kapasiteli ve Pentium IV, 1.50 GHZ işlemci 128 MB Ram, 40 GB HD kapasiteli iki bilgisayar kullanılmıştır. Ayrıca moleküllerin başlangıç geometrileri Chem Office Pro [28] paket programı kullanarak hazırlanmıştır.

Geometri optimizasyonları, HF (Hartree-Fock) düzeyinde 3-21G ve 6-31G** basis setleri ile, B3LYP (Becke's three-parameter- hydrid) düzeyinde 6-31G** basis seti kullanılarak gaz fazında ve üç farklı çözücü ortamında yapılmıştır. Elektron korelasyon etkisi, DFT (Density Functional Theory) yöntemiyle B3LYP (Becke's three-parameter-hybrid) düzeyinde ve MP2 (Møller -Plesset perturbation theory) yöntemiyle single-point MP2 hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

İlk olarak, tüm optimizasyonlar gaz fazında HF/3-21G düzeyinde yapılmıştır. Bu optimize geometriler kullanılarak, HF/6-31G** düzeyinde gaz fazı hesaplamaları ve HF/3-21G düzeyinde sıvı faz hesaplamaları yapılmıştır. Gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilen bu geometriler, MP2/6-31G** (single point) ve B3LYP/6-31G** düzeyinde yapılan gaz fazı hesaplamalarında başlangıç geometrileri olarak kullanılmıştır. HF/6-31G** sıvı faz hesaplamaları, gaz fazında aynı hesaplama düzeyinde optimize edilmiş geometriler kullanılarak yapılmıştır. Buradan elde edilen sıvı faz geometrileri ise MP2/6-31G** single-point sıvı faz hesaplamalarında başlangıç geometrileri olarak kullanılmıştır. Gaz fazında B3LYP/6-31G** düzeyinde optimize edilen geometriler de bu düzeyde yapılan sıvı faz hesaplamalarında kullanılmıştır.

Çözücü-çözünen etkileşimleri SCRF (self-consistent reaction field) yöntemi ile değerlendirilmiştir. Burada SCRF yöntemi olarak Onsager' in reaksiyon alan yöntemi (Onsager's reaction fieled theory) kullanılmıştır. Tüm SCRF hesaplamaları, $\epsilon=2.21$ (1,4-dioksan), $\epsilon=38.00$ (asetonitril) ve $\epsilon=78.54$ (su) dielektrik sabitli çözücüler içinde yapılmıştır. Bu modelde, çözünen molekülün yer aldığı varsayılan küresel boşluk yarıçapı (a_0), her bir yapı için HF/6-31G** düzeyinde volume=tight opsiyonu kullanılarak hesaplanmıştır.

HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş geometrilerin gerçek minimum noktası olup olmadığı, yine aynı düzeyde yapılan frekans hesaplamalarıyla tespit edilmiştir. Bu

HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş geometrilerin gerçek minimum noktası olup olmadığı, yine aynı düzeyde yapılan frekans hesaplamalarıyla tespit edilmiştir. Bu hesaplamalardan, ZPE (zero point energy), S (entropi) ve H-H₀ (thermal correction) değerleri elde edilmiştir. Her bir monomer ve dimer yapısı için farklı hesaplama düzeylerinde elde edilen enerjilerden (E), ΔE değerleri $\Delta E = E(\text{dimer}) - 2E(\text{monomer})$ eşitliğinden, dimerleşme entalpisi ΔH , ise ΔE değerlerine $\Delta(ZPE)$ ve $\Delta(H-H_0)$ eklenerek hesaplanmıştır. Son olarak, ΔG (gibbs serbest enerji değişimi) değeri, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (T= 298.15K, 1 atm) eşitliğinden hesaplanmıştır.

2.2. Moleküler Orbital Kuramı

Moleküler orbital (MO) kuramı organik kimyada moleküler özellikleri açıklamak için kullanılan en yaygın yöntemlerden birisidir. Bu kurama göre moleküler orbitallerin, atomik orbitallerin lineer bileşiminden meydana geldiği ve atomik orbitallerin özelliklerini yitirdikleri varsayılır. Moleküler orbitallerin sayısı kendilerini oluşturan atomik orbitallerin sayısına eşittir. Bu kuram, bağ elektron çiftlerinin atomlar arasında ortaklaşa kullanılmasından çok bu elektron çiftlerinin farklı enerjilere sahip moleküler orbitaller arasında dağıldığını kabul eder. Orbitallerin enerjilerini ve etkileşimlerini matematiksel olarak tanımlar. Moleküldeki elektronların hareketlerini, orbitallerin enerjilerini ve etkileşimlerini tanımlamak için Schrödinger eşitliğinden yararlanır. Schrödinger eşitliğinin çözümüne dayanan iki farklı yöntem vardır.

Semiempirical (yarıdeneyysel) Molekül Orbital Yöntemleri

Ab initio Moleküler Orbital Yöntemleri

2.2.1. Semiempirical MO Yöntemleri

Semiempirical metotlar, Schrödinger denkleminin çözümünde yapılan yaklaşımları basitleştirmek için deneysel verilerinden türetilen parametreler kullanırlar. Ayrıca semiempirical (yarıdeneyysel) MO yöntemlerinde ab initio yöntemlerden farklı olarak, Fock matrisini oluşturan iki elektron integrallerinin büyük bir kısmı ihmal edilir. Hesaplamalarda sadece valans elektronları dikkate alınır ve basis fonksiyonlar Slater tipi orbitallerle tanımlanır. Bu metodlar çok büyük moleküllere pratik olarak uygulanır. Genellikle büyük sistemlerde ab initio veya DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teori) optimizasyonları için başlangıç yapısı oluşturmada kullanılır. Bir molekülün , moleküler

orbitalleri, atomik yükleri ve titreşim modları gibi kalitatif bilgileri elde etmekte ve ayrıca konformasyon ve süstituent etkilerinde enerjinin öngörülmesinde kullanılabilir[29].

2.2.2. Ab Initio Moleküler Orbital Yöntemleri

Ab initio deyimi baştan, başlangıçtan anlamına gelir. Ab initio moleküler orbital yöntemleri , atomik ve moleküler sistemlerin özelliklerini öngörmeye oldukça başarılıdır. Fiziksel olarak tüm elektronları göz önüne alan yöntemdir. Kuantum mekaniğinin temel yasalarına dayanır ve temel eşitlikleri çözmek için yaklaşık teknikler ve matematiksel dönüşümler kullanılır.

Bir moleküler sistemin hali zamandan bağımsız Schrödinger eşitliği ile verilebilir. Üç boyutlu uzayda, $V(x,y,z)$ potansiyel alanı içinde hareket eden m kütleli bir tanecik için zamandan bağımsız Schrödinger eşitliği şu şekilde yazılabilir.

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right\} \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (1)$$

Burada ∇^2 Laplace işlemcisidir ve üç boyutlu uzayda,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2)$$

şeklinde tanımlanır. Bu eşitlikte ψ taneciğin dalga fonksiyonu, m taneciğin kütlesi, h Planck sabiti ve V taneciğin hareket ettiği potansiyel alandır. $|\psi|^2$ tanecikler için olası yoğunluk olarak tanımlanır. Bu nedenle ψ 'nin normalize olması gerekir. Eğer tüm uzayda integre edilecek olursa, olasılık tanecik sayısını verir.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 d\tau = n_{\text{tanecik}} \quad (3)$$

Molekül gibi bir parçacık topluluğunun Schrödinger eşitliği 1 eşitliğinden pek farklı değildir. Moleküler bir sistem için ψ molekül içindeki elektron (r) ve çekirdeğin ($\vec{R}$) konumlarının bir fonksiyonudur. Bu semboller, her bir taneciğin konumunu tanımlayan bileşen vektörler setinin kısaltmalarıdır.

Hamiltonian, kinetik enerji işlemcisi ve potansiyel enerji işlemcisinin toplamıdır.

$$H = T + V \quad (4)$$

Kinetik enerji işlemcisi, moleküldeki tüm tanecikler için,

$$T = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (5)$$

şeklinde ifade edilir.

Potansiyel enerji bileşeni, yüklü niceliklerin her bir çifti arasındaki Coulomb itmesidir.

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{k \neq j} \frac{e_j e_k}{\Delta r_{jk}} \quad (6)$$

Burada Δr_{jk} iki tanecik arasındaki uzaklıktır. e_j ve e_k , j ve k taneciklerinin yükleridir. Bir elektron için yük $-e$, bir çekirdek için yük Z_e dir. (Z atomun, atom numarasıdır.)

Moleküldeki çekirdekler 'J,I' ve elektronlar 'ij' indeksleri ile gösterilirse potansiyel enerji aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[- \sum_i \sum_I \left(\frac{Z_I e^2}{\Delta r_{iI}} \right) + \sum_i \sum_{j \neq i} \left(\frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) + \sum_I \sum_{J \neq I} \left(\frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta R_{IJ}} \right) \right] \quad (7)$$

İlk terim elektron – çekirdek çekimi, ikincisi elektron-elektron itmesi ve üçüncüsü çekirdek-çekirdek itme terimidir.

2.2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born-oppenheimer Yaklaşımı, Schrödinger eşitliğinin çözümü basitleştirmek için kullanılan birçok yaklaşımdan ilkidir. Çekirdek ve elektron hareketlerini ayırmakla genel moleküler problemi basitleştirir. Bu yaklaşıma göre, bir çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden yüzlerce kere daha büyük olduğundan, çekirdekler elektronlara göre daha yavaş hareket ederler. Bu nedenle Schrödinger eşitliği çekirdek koordinatlarına bağlı bir denklemlerle elektron koordinatlarına bağlı bir denkleme ayrılabilir. Diğer bir ifade ile çekirdek elektronlara göre sabit görülür ve elektronik hareket sabit çekirdeğin alanında meydana gelir. Moleküler sistem için tam Hamiltonian aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$H = T^{elek.}(r) + T^{çek.}(R) + V^{çek.-elek.}(R,r) + V^{elek-elek}(r) + V^{çek-çek}(R) \quad (8)$$

Born- oppenheimer yaklaşımı, problemi bağımsız bir şekilde çözmek için ikiye ayrılır. Böylece bir elektronik hamiltoniann, çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilerek yazılabilir.

$$H^{elek.} = -\frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_i \sum_I \left(\frac{Z_I}{|R_I - r_i|} \right) + \sum_i \sum_{j \neq i} \left(\frac{1}{|r_i - r_j|} \right) \quad (9)$$

$$+ \sum_I \sum_{J \neq I} \left(\frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \right)$$

Bu hamiltonian daha sonra, sabit çekirdeğin alanındaki elektronların hareketini tanımlayan Schrödinger eşitliğinde kullanılır.

$$H^{elek.} \psi_{(r,R)}^{elek.} = E_{(R)}^{etkin} \psi_{(r,R)}^{elek.} \quad (10)$$

Elektronik dalga fonksiyonu için denklemin çözümü etkin çekirdek potansiyel fonksiyonu E^{etkin} , yi verecektir. E^{etkin} çekirdek koordinatlarına bağlıdır ve sistemin potansiyel enerji yüzeyini tanımlar. Bundan dolayı, E^{etkin} çekirdek hamiltonianı için etkin potansiyel olarak da kullanılabilir.

$$H^{çek.} = T_{(R)}^{çek.} + E_{(R)}^{etkin} \quad (11)$$

Bu hamiltonian, çekirdeğin, dönme ve titreşim durumlarını tanımlayan çekirdek hareketleri hesaplamak üzere (Schrödinger eşitliğinde) kullanılır. Nükleer Schrödinger eşitliğini çözmek (en azından yaklaşık olarak) molekülün titreşim spektrumunun öngörülmesini sağlar.

Born-oppenheimer yaklaşımıyla yapılan hesaplamalarda sadece elektronik Schrödinger eşitliği göz önünde tutulur. Buna rağmen Schrödinger eşitliğinin tam çözümü ancak H_2^+ gibi tek elektronlu sistemler için mümkündür. Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger eşitliğinin tam çözümünü gerçekleştirmek için kendisiyle uyumlu alan yöntemi (self-consistent field) geliştirilmiştir. Bu yöntem kısaca SCF yöntemi olarak bilinir. Bu yöntemde serbest tanecik yöntemi esas alınır ve her elektronun diğer elektronların ve çekirdeğin yarattığı bir elektrostatik olan içinde hareket ettiği kabul edilir. Bu yöntemi de uygulaması oldukça zordur. Çünkü incelenen elektron dışındaki diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilinmesi gerekir. 1928 yılında Hartree bu zorluğu yenmek için Varyasyon (variation) yöntemine dayandırılan Hartree-Fock yöntemini geliştirmiştir.

2.2.4. Hartree-Fock Teori

Schrödinger eşitliği için tam çözüm en küçük moleküler sistem dışında mümkün değildir. Bununla birlikte, moleküllerin büyük bir kısmı için olası yaklaşık çözüm için, birçok yaklaştırma ve ön kabul vardır.

Bunların ilki $|\psi|^2$ sin sistemdeki elektronlar için olası bir yoğunluk alınmasıdır. Moleküler orbital kuramı Ψ yi moleküler orbitallerin bir kombinasyonu olarak tanımlar. Daha öncede bahsedildiği gibi Ψ normalize ve ortogonal olmalıdır.

$$\iiint \phi_i^* \phi_i d_x d_y d_z = 1 \quad (12)$$

$$\iiint \phi_i^* \phi_j d_x d_y d_z = 0 \quad i \neq j \quad (13)$$

$$\psi(r) = \phi_1(r) \phi_2(r) \dots \phi_n(r) \quad (14)$$

Aynı zamanda Ψ , antisimetrik olmalıdır. Yani iki tanecik yer değiştirdiği zaman işaret değişmelidir. Bir dalga fonksiyonu için antisimetri fiziksel bir gerekliliktir. Bir dalga fonksiyonu aşağıdaki şartı sağlamalıdır.

$$\psi(r_1, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_n) = -\psi(r_1, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_n) \quad (15)$$

Eşitlik 14' deki gibi yazılan bir fonksiyon antisimetrik değildir. Çünkü r lerin ikisinin yer değişmesiyle işaret değişikliği olmaz. Ayrıca eşitlik, her bir moleküler orbitalde tek bir elektron olduğunu varsayar. Bununla birlikte pek çok hesaplama zıt spinli iki elektron barındıran dolu orbitaller kullanılan kapalı kabuk hesaplamalarıdır. α ve β olmak üzere iki spin fonksiyonu tanımlanırsa :

$$\begin{array}{ll} \alpha(\uparrow)=1 & \alpha(\downarrow)=0 \\ \beta(\uparrow)=0 & \beta(\downarrow)=1 \end{array} \quad (16)$$

α , fonksiyonu, spin yukarı doğru olduğunda 1, β fonksiyonu spin aşağı doğru olduğunda 1 dir. $\alpha(i)$ ve $\beta(i)$, i elektronu için α ve β değerlerini tanımlar. Moleküler orbital ve bir

spin fonksiyonunun ürünü, elektronun konumu ve spinin bir fonksiyonu olan bir spin orbitali olarak tanımlanır.

Şimdi n elektronlu bir sistem için bir kapalı kabuk dalga fonksiyonu oluşturulabilir.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_{1(1)} & \phi_{2(1)} & \dots & \phi_{n(1)} \\ \phi_{1(2)} & \phi_{2(2)} & \dots & \phi_{n(2)} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_{1(n)} & \phi_{2(n)} & \dots & \phi_{n(n)} \end{vmatrix} \quad (17)$$

Bu Slater determinanı spin orbitallerden oluşur ($\phi_i \rightarrow$ spin orbital). Burada $\phi_{(1)} = \phi_{1(1)} \alpha_{(1)}$, $\phi_{2(1)} = \phi_{1(1)} \beta_{(1)}$ dir. Eğer atomlarla uğraşıyorsa ϕ ler atomik spin orbitallerdir ve eğer moleküllerle ilgileniliyorsa ϕ ler moleküler spin orbitalleridir. Bir molekül ya da atomun dolu olan tüm orbitallerinde ters spinli iki elektron bulunuyorsa kapalı kabuğa sahiptir denir. Determinanttaki her bir sıra, elektronun tüm orbital-spin kombinasyonları için olası tüm yerleşimleri temsil ederek oluşturulur. Yer değiştiren iki elektron, determinantın iki sırasının yer değişmesine karşılık gelir (Bu durumda işaretleri değişecektir).

Bir sonraki yaklaşım, moleküler orbitallerin basis fonksiyonları olarak bilinen tek elektron fonksiyonlarının lineer kombinasyonu olarak belirtilmesidir. Tek bir moleküler orbital aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (18)$$

Burada $C_{\mu i}$ moleküler orbital katsayılarıdır. $\chi_1 \dots \chi_n$ ise basis fonksiyonlarıdır. Gaussian ve diğer ab initio elektronik yapı programları olarak, gaussian tipi atomik orbitaller kullanır.

$$g(\alpha, r) = C x^n y^m z^\ell e^{-\alpha r^2} \quad (19)$$

Burada r , x, y, z nin birleştirilmiş (bileşke) yönündedir. α fonksiyonun büyüklüğünü tanımlayan (yarıçap uzunluğu) bir sabittir.

Gaussian fonksiyonunda $e^{-\alpha r^2}$ xyz nin kuvvetleri ve normalizasyon sabiti ile çarpılmıştır. Basis fonksiyonları da normalizedir. Yani;

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g^2 d\tau = 1 \quad (20)$$

Böylece C, α, ℓ, m ve n ye bağlıdır.

Bu gibi gaussian fonksiyonlarına pirimitif (ilkel) gaussianlar denir ve bu ilkel fonksiyonların lineer kombinasyonu basis fonksiyonlarını oluşturur.

$$\chi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (21)$$

Burada dııp verilen basis set için belirlenmiş sabitlerdir. Sonuç olarak, atomik orbitaller, basis fonksiyonların, basis fonksiyonlar da

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu} = \sum_{\mu} C_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (22)$$

ilkel gaussian fonksiyonların lineer kombinasyonundan oluşur.

Bu aşamada problem moleküler orbital katsayılarının ($C_{\mu i}$) nasıl hesaplanacağıdır. Hartree-Fock teori, varyasyon ilkesi avantajını sağlar. Varyasyon ilkesine göre ; doğru dalga fonksiyonundan elde edilen enerji, herhangi bir normalize antisimetrik fonksiyonla hesaplama sonucu elde edilen enerjiden daha düşüktür. Böylece Problem, sonuçta oluşan dalga fonksiyonunu minimize eden katsayılar setini bulmak olur.

Tam bir varyasyon yöntemi şöyle uygulanır.

- 1) Sistem hamiltonian işlemcisi yazılır.
- 2) Varyasyon parametrelerine bağlı olarak deneme fonksiyonu ψ 'nin matematiksel bir bağlantısı yazılır
- 3) Varyasyon (değiştirme) parametrelerine bağlı olarak enerji

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (23)$$

minimumlaştırılır.

N elektronlu bir sistem için Hamiltonianin genel formu:

$$H = \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \dots + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \dots \right) \quad (24)$$

Burada elektronlar 1,2,3,... , çekirdekler A,B,C,... olarak işaretlenmiştir. O halde ;

$$\int \psi H \psi = \int \dots \int d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N \left\{ \left[\phi_{1(1)} \phi_{2(2)} \phi_{3(3)} \dots \left(-\frac{1}{2} \sum_i \nabla^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} + \dots + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \dots \right) \right] \left[\phi_{1(1)} \phi_{2(2)} \phi_{3(3)} \dots \right] \right\} \quad (25)$$

$$\int \psi \psi = \int \cdots \int d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N \left\{ \left[\phi_{1(1)} \phi_{2(2)} \phi_{3(3)} \cdots \right] \left[\phi_{1(1)} \phi_{2(2)} \phi_{3(3)} \cdots \right] \right\} \quad (26)$$

Dalga fonksiyonunun normalizasyon faktörünün neden $1/\sqrt{N!}$ olduğunu görebiliriz. Eğer herbir determinantın $N!$ kadar terimi varsa, iki slater determinantının ürünü $(\int \psi \psi d\tau)(N!)^2$ kadar terim içerir. Bununla birlikte, spin orbitaller ortanormal olduklarından, sadece benzer terimlerin tüm uzay üzerinden integrasyonu sıfır değildir. Bunu üç elektronlu bir örnek ile gösterecek olursak,

$$\iiint d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \left[\phi_{1(1)} \phi_{2(2)} \phi_{3(3)} - \phi_{1(1)} \phi_{3(2)} \phi_{2(3)} + \cdots \right] \left[\phi_{1(1)} \phi_{2(2)} \phi_{3(3)} - \phi_{1(1)} \phi_{3(2)} \phi_{2(3)} + \cdots \right] \quad (27)$$

Bu ifadeyi açacak olursak;

$$\begin{aligned} & \iiint d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \left[\phi_{1(1)} \phi_{2(2)} \phi_{3(3)} \right] \left[\phi_{1(1)} \phi_{2(2)} \phi_{3(3)} \right] \\ & - \iiint d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \left[\phi_{1(1)} \phi_{2(2)} \phi_{3(3)} \right] \left[\phi_{1(1)} \phi_{3(2)} \phi_{2(3)} \right] \\ & + \cdots \\ & + \iiint d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \left[\phi_{1(1)} \phi_{3(2)} \phi_{2(3)} \right] \left[\phi_{1(1)} \phi_{3(2)} \phi_{2(3)} \right] \\ & + \cdots \end{aligned} \quad (28)$$

Son eşitlikteki integrallerin ilki 1' e eşittir. (normalizasyon koşulu) ikinci terim sıfırdır. Çünkü 2 ve 3 elektronlarını içeren terimler farklıdır. Örneğin $\int d\tau_2 \phi_{2(2)} \phi_{3(2)}$, ϕ_2 ve ϕ_3 spin orbitallerinin ortagonallığı nedeniyle sıfır olacaktır. Üçüncü terim yine 1' e eşittir. Bu şekilde sıfır olmayan $N!$ terim olacaktır. Böylece, determinanttaki her bir terim normalize ise ;

$$\int \psi \psi = N! \quad (29)$$

yazılabilir.

Böylece dalga fonksiyonu için normalizasyon faktörü $1/\sqrt{N!}$ olacaktır.

Enerji eşitliği $\frac{1}{24}$ ' e dönecek olursak, eşitlik tek-elektron ve iki elektron integrallerine ayrılabilir. Bu integrallerin her birinin genel formu:

$$\int \cdots \int d\tau_1 d\tau_2 \cdots [terim1] \text{operatör} [terim2] \quad (30)$$

şeklindedir.

[terim1] ve [terim2], slater determinantındaki $N!$ kadar terimlerin herhangi birini temsil eder. Bu integralleri basitleştirmek için, operatörde tanımlanmayan bir elektron içeren

tüm spin orbitalleri integralin dışına alınabilir. Örneğin operatör (işlemci) $1/r_{1A}$ ise, elektron 1 ' in koordinatlarına bağlı olanlar dışındaki tüm spin orbitaller integral dışına alınabilir. Spin orbitallerinin ortogonalliği nedeniyle, bu diğer elektronları tanımlayan tüm indisler, [terim1] ve [terim2] de aynı olmadıkça integralin değeri sıfır olacaktır.

Yine üç elektronlu bir sistem için gösterilecek olursa:

$$\begin{aligned}
 & \iiint d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \left[\phi_{1(1)} \phi_{2(2)} \phi_{3(3)} \right] \left(-\frac{1}{r_{1A}} \right) \left[\phi_{1(1)} \phi_{2(2)} \phi_{3(3)} \right] \\
 &= \iint d\tau_2 d\tau_3 \left[\phi_{2(2)} \phi_{3(3)} \right] \left[\phi_{2(2)} \phi_{3(3)} \right] \int d\tau_1 \phi_{1(1)} \left(-\frac{1}{r_{1A}} \right) \phi_{1(1)} \\
 &= \int d\tau_1 \phi_{1(1)} \left(-\frac{1}{r_{1A}} \right) \phi_{1(1)}
 \end{aligned} \tag{31}$$

Moleküler orbitallerdeki aynı spine sahip elektronlar arasındaki permutasyona spin uyumlu permutasyon denir ve bu terimin katsayısı +1 dir. Farklı spine sahip elektronlar arasında meydana gelirse spin uyumsuz permutasyon denir ve katsayısı -1 alınır. Fakat,

$$\begin{aligned}
 & \iiint d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \left[\phi_{1(1)} \phi_{2(2)} \phi_{3(3)} \right] \left(-\frac{1}{r_{1A}} \right) \left[\phi_{1(1)} \phi_{3(2)} \phi_{2(3)} \right] \\
 &= \iint d\tau_2 d\tau_3 \left[\phi_{2(2)} \phi_{3(3)} \right] \left[\phi_{3(2)} \phi_{2(3)} \right] \int d\tau_1 \phi_{1(1)} \left(-\frac{1}{r_{1A}} \right) \phi_{1(1)} \\
 &= 0
 \end{aligned} \tag{32}$$

İki elektron operatörleri (örneğin $1/r_{ij}$) içeren integraller için ise iki elektron koordinatlarını içermeyen terimler integral dışına alınır.

Örneğin;

$$\begin{aligned}
 & \iiint d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \left[\phi_{1(1)} \phi_{2(2)} \phi_{3(3)} \right] \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \left[\phi_{1(1)} \phi_{2(2)} \phi_{3(3)} \right] \\
 &= \iint d\tau_1 d\tau_2 \left[\phi_{1(1)} \phi_{2(2)} \right] \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \left[\phi_{1(1)} \phi_{2(2)} \right] \int d\tau_3 \phi_{3(3)} \phi_{3(3)} \\
 &= \iint d\tau_1 d\tau_2 \left[\phi_{1(1)} \phi_{2(2)} \right] \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \left[\phi_{1(1)} \phi_{2(2)} \right]
 \end{aligned} \tag{33}$$

Fakat,

$$\begin{aligned}
 & \iiint d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \left[\phi_{1(1)} \phi_{2(2)} \phi_{3(3)} \right] \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \left[\phi_{1(1)} \phi_{3(2)} \phi_{2(3)} \right] \\
 &= \iint d\tau_1 d\tau_2 \left[\phi_{1(1)} \phi_{2(2)} \right] \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \left[\phi_{1(1)} \phi_{3(2)} \right] \int d\tau_3 \phi_{3(3)} \phi_{2(3)} \\
 &= 0
 \end{aligned} \tag{34}$$

Bu şekilde pek çok integral sıfır olacaktır. Yine de hala göz önünde tutulması gereken oldukça çok sayıda integral vardır. Enerji ifadesini, sistemin toplam elektronik enerjisine katkıda bulunan üç tip etkileşimin genel bir formu şeklinde yazmak daha uygun olacaktır. (Bunlardan ilki) çekirdek alanında hareket eden her bir elektronun potansiyel enerjisi vardır. ϕ_i moleküler orbitali ve M tane çekirdek için enerji katkısı:

$$H_{ii}^{core} = \int d\tau_1 \phi_{i(1)} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \phi_{i(1)} \tag{35}$$

N moleküler orbitaldeki N elektron için toplam enerjiye bu katkı ise;

$$E_{toplam}^{core} = \sum_{i=1}^N \int d\tau_1 \phi_{i(1)} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \phi_{i(1)} = \sum_{i=1}^N H_{ii}^{core} \tag{36}$$

Burada, gerçek elektron, elektron1 olmasa da tek bir elektronun koordinatlarını içeren bir integralde 1 indisi kullanıldı. Benzer bir şekilde iki elektron hesaba katmak gerektiğinde 1 ve 2 indisleri kullanılır. H_{ii}^{core} , elektronik enerjiye negatif bir katkı yaparak enerjiyi düşürür.

Enerjiye ikinci katkı, elektron çiftleri arasındaki elektrostatik itmelere gelir. Bu etkileşimler, elektron-elektron arasındaki uzaklığa bağlıdır.

$$J_{ij} = \iint d\tau_1 d\tau_2 \phi_{i(1)} \phi_{j(2)} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_{i(1)} \phi_{j(2)} \tag{37}$$

J_{ij} sembolü, i ve j spin orbitallerindeki elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimini göstermek için kullanılır. ϕ_i orbitallerindeki elektron ve diğer (N-1) elektronları

arasındaki toplam elektrostatik etkileşimler, (36) eşitliğindeki gibi integrallerin bir toplamıdır.

$$\begin{aligned}
 E_i^{coulomb} &= \sum_{j \neq i}^N \int d\tau_1 d\tau_2 \phi_{i(1)} \phi_{j(2)} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_{j(2)} \phi_{i(1)} \\
 &\equiv \sum_{j \neq i}^N \int d\tau_1 d\tau_2 \phi_{i(1)} \phi_{i(1)} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_{j(2)} \phi_{j(2)}
 \end{aligned} \tag{38}$$

Sistemin elektronik enerjisine toplam Coulomb katkısı tüm elektronlar üzerinden ;

$$E_{Toplam}^{coulomb} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \int d\tau_1 d\tau_2 \phi_{i(1)} \phi_{i(1)} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_{j(2)} \phi_{j(2)} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N J_{ij} \tag{39}$$

Enerjiye üçüncü katkı ise değiş tokuş etkileşimidir. Değiş tokuş etkileşimi aşağıdaki formdaki integralleri içerir.

$$K_{ij} = \iint d\tau_1 d\tau_2 \phi_{i(1)} \phi_{j(2)} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_{i(2)} \phi_{j(1)} \tag{40}$$

Bu integral sadece, ϕ_i ve ϕ_j spin orbitalindeki elektronların spinleri aynı olduğunda sıfır değildir. Değiş tokuş için enerji, K_{ij} ile ifade edilir. ϕ_i spin orbitalindeki elektron ve diğer N-1 tane elektron arasındaki değiş tokuş enerjisi ;

$$E_i^{değiş-tokuş} = \sum_{j \neq i}^N \iint d\tau_1 d\tau_2 \phi_{i(1)} \phi_{j(2)} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_{i(2)} \phi_{j(1)} \tag{41}$$

Toplam değiş tokuş enerjisi ;

$$E_{Toplam}^{değiş-tokuş} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \iint d\tau_1 d\tau_2 \phi_{i(1)} \phi_{j(2)} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_{i(2)} \phi_{j(1)} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N K_{ij} \tag{42}$$

Elektronik yapı hesaplamalarında integralleri temsil eden kısaltmalar sık sık kullanılır.

Örneğin J_{IJ} Coulomb etkileşimi

$$\left\langle \phi_i^* \phi_j^* \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle \tag{43}$$

olarak gösterilir. Bozan ϕ sembolü de elimine edilerek

$$\left\langle ij \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ji \right\rangle \quad (44)$$

Literatürde yaygın bir şekilde kullanılan bir notasyon, sol tarafta elektron 1 in fonksiyonlarını, sağ tarafta elektron 2 nin fonksiyonlarını içeren orbitalleri yazar. Bu notasyonda Coulomb integrali (ii/jj) olarak, değiş tokuş integrali (ij/ji) şeklinde yazılır.

(34) eşitliğindeki gibi tek-elektron integralleri aşağıdaki gibi yazılır.

$$\left(i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right| j \right) \equiv \int d\tau_1 \phi_{i(1)} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \phi_{j(1)} \quad (45)$$

Sistemin hesaplanan toplam enerjisini yazarken, çekirdekler arası Coulomb integralini de unutmamak gerekir. Bu integral Born-oppenheimer yaklaşımına göre sabittir. Çekirdek konumunun değişmesi gerektiğinde, çekirdekler arası itme enerjisine tabii ki hesaba katmak gerekir.

$$\sum_{A=1}^M \sum_{B=A+1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (46)$$

Özetleyecek olursak ;

N/2 orbitalde, N elektron barındıran kapalı kabuk sistemlerinde her bir orbital iki spin orbitalinden oluşur. $(\phi_{i\alpha}, \phi_{i\beta})$ Böyle sistemlerde enerjiye ilk katkı, çıplak çekirdek alanında hareket eden her bir elektronun enerjisidir. Bir moleküler orbitaldeki bir elektron için bu enerji katkısı H_{ii}^{core} dir. Orbitalde iki elektron varsa, enerji $2H_{ii}^{core}$ olur. N/2 orbital için enerjiye toplam katkı

$$\sum_{i=1}^{N/2} 2H_{ii}^{core} \quad (47)$$

olur.

Elektron-elektron terimleri göz önünde tutulursa, ϕ_i ve ϕ_j orbitallerinin her bir çifti arasındaki iki elektronun ikinci bir orbitaldeki iki elektronla etkileşiminin dört farklı şekli vardır. O halde $4j_{ij}$ yazılabiliriz. Bununla birlikte, iki farklı orbitaldeki elektron çiftlerinin aynı spinli olanlarının yer değiştirmesi için ise iki yol vardır. O halde enerjiye toplam değiş tokuş katkısı $-2K_{ij}$ dir. Sonuç olarak, toplam enerji

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (4J_{ij} - 2K_{ij}) + \sum_{i=1}^{N/2} J_{ii} \quad (48)$$

şeklinde yazılabilir.

Bu eşitliği daha basit şekilde yazabiliriz. $K_{ii} = J_{ii}$ olduğundan ;

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (49)$$

En uygun MO ler ($\phi_j = \sum_j C_{ij} \chi_j$) enerjinin minimumlaştırılmasından yani varyasyon yöntemi ile elde edilir. Bu yöntemle göre : seçilen Ψ dalga fonksiyonundan (deneme fonksiyonu denir) hesaplanan enerji, doğru enerjiden daima daha büyük olacaktır. Sonuç olarak, dalga fonksiyonu iyileştirildikçe, enerji de daha düşük olacaktır. En iyi dalga fonksiyonu enerji minimum olduğunda elde edilir. Minimumda, enerjinin ilk türevi, δE sıfır olacaktır. Eşitlik 48 deki enerji eşitliği bulunurken moleküler orbitallerin ortonormal oldukları kabul edilmiştir. Ortonormallik koşulu, i ve j orbitalleri arasındaki örtüşme integrali S_{ij} , terimi ile belirtilir.

$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau \quad (50)$$

S_{ij} , $i=j$ için 1, $i \neq j$ için sıfır, 0, olmalıdır.

Bu tip sınırlı minimizasyon problemi, Lagrange çarpanları metodu kullanılarak çözülebilir. Bu yaklaşımda, minimize edilmiş olan fonksiyonun türevi, Lagrange çarpanı adı verilen bir sabit ile çarpılmış S_{ij} 'nin türevine eklenir. Sonra bu toplam sıfıra eşitlenir. Ortonormallik koşulunun her biri için Lagrange çarpanı λ_{ij} yazılırsa;

$$\delta E + \delta \sum_i \sum_j \lambda_{ij} S_{ij} = 0 \quad (51)$$

Hartree-Fock eşitliklerinde, Lagrange çarpanı moleküler orbital enerjileriyle ilgili olduklarından $-2 \epsilon_{ij}$ olarak yazılır. Böylece;

$$\delta E - 2\delta \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} S_{ij} = 0 \quad (52)$$

Tek elektronlu sistem ile çok elektronlu sistem arasındaki en büyük fark, Coulomb ve değiş tokuş integralleri ile ifade edilen elektronlar arası etkileşimlerin varlığıdır. Burada problem hesaba katılan elektronik etkileşimlerin tümünü birden aynı anda elde etmektir. Bir elektron için spin orbitalinde bir değişme, elektronik hareketlerin çiftleşmesi nedeniyle, diğer spin orbitalindeki bir elektronun davranışını etkileyecektir.

Burada, spin orbitallerindeki (ϕ_j) diğer elektronlar ve çekirdeğin alanındaki bir spin orbital ϕ_i deki tek bir elektron üzerine yoğunlaşılacaktır.

ϕ_i deki elektron için Hamiltonian operatörü, enerjiye üç farklı katkıya uygun üç terim ihtiva eder.

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \phi_{i(1)} + \sum_{j \neq i} \left[\int d\tau_2 \phi_{j(2)} \phi_{j(2)} \frac{1}{r_{12}} \right] \phi_{i(1)} \\ & - \sum_{j \neq i} \left[\int d\tau_2 \phi_{j(2)} \phi_{i(2)} \frac{1}{r_{12}} \right] \phi_{i(1)} = \sum_j \epsilon_j \phi_{j(1)} \end{aligned} \quad (53)$$

Bu ifade ϕ_i spin orbitalinin enerjiye katkılarını temsil eden üç operatör içerir. Core Hamiltonian işlemcisi $H_{(1)}^{core}$:

$$H_{(1)}^{core} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (54)$$

Bu , herhangi bir elektronik etkileşim olmaksızın çıplak çekirdeğin alanında hareket eden tek bir elektronun hareketine uyan operatörü (işlemciyi) ifade eder.

Coulomb operatörü $\hat{J}_{j(1)}$;

$$\hat{J}_{j(1)} = \int d\tau_2 \phi_{j(2)} \frac{1}{r_{12}} \phi_{j(2)} \quad (55)$$

Bu operatör (işlemci), ϕ_j deki bir elektondan dolayı ortalama potansiyel ϕ karşılık gelir.

Değiş-tokuş operatörü $\hat{K}_{j(1)}$;

$$\hat{K}_{j(1)} \phi_{i(1)} = \left[\int d\tau_2 \phi_{j(2)} \frac{1}{r_{12}} \phi_{i(2)} \right] \phi_{j(1)} \quad (56)$$

Bu işlemci alışılmışın dışında bir formdadır. ϕ_i spin orbitali üzerine etkilerini tanımlar.

Eşitlik 52 aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$H_{(1)}^{core} \phi_{i(1)} + \sum_{j \neq 1}^N \hat{J}_{j(1)} \phi_{i(1)} - \sum_{j \neq 1}^N \hat{K}_{j(1)} \phi_{i(1)} = \sum_j \epsilon_{ij} \phi_{j(1)} \quad (57)$$

$$\left[H_{(1)}^{core} + \sum_{j=1}^N \{ \hat{J}_{j(1)} - \hat{K}_{j(1)} \} \right] \phi_{i(1)} = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \phi_{j(1)} \quad (58)$$

veya daha basit bir şekilde yazılabilir.

$$F_i \phi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \phi_j \quad (59)$$

F_i , Fock işlemcisi olarak adlandırılır.

$$F_{i(1)} = H_{(1)}^{core} + \sum_{j=1}^N \{ \hat{J}_{j(1)} - \hat{K}_{j(1)} \} \quad (60)$$

Kapalı sistemler için Fock işlemcisi aşağıdaki gibi yazılır.

$$F_{i(1)} = H_{(1)}^{core} + \sum_{j=1}^{N/2} \{ 2\hat{J}_{j(1)} - \hat{K}_{j(1)} \} \quad (61)$$

Fock işlemcisi, çok elektronlu sistemlerdeki elektron için etkili bir tek-elektron Hamiltonianidir. Bununla birlikte, eşitlik 58 in bu formdaki yazılışı Hartree-Fock eşitliklerinde kullanmak için elverişli değildir. Açıkça görüleceği gibi bir özdeğer eşitliği değildir. Çünkü $F_{(1)}$ işlemcisi $\phi_{i(1)}$ fonksiyonuna etki ettiği zaman bilinmeyen ϵ_{ij} sabitleri ile $\phi_{j(1)}$ fonksiyonlarının çarpımından oluşan bir toplamı verir. Normal bir özdeğer eşitliğindeki gibi bir sabitle çarpılmış moleküler orbitali vermez. Bu eşitlik üniter dönüşümle bir özdeğer eşitliğine dönüştürülebilir. Bir determinantın bir satırının belli bir katı başka bir satıra ya da bir sütunun belli bir katı başka bir sütuna eklenirse determinantın değeri değişmez. Böyle bir dönüşüm Slater determinantına uygulanırsa sabitlerin farklı bir seti ϵ'_{ij} , ilk setin lineer kombinasyonu olan ϕ'_i ($\phi'_i = \sum_j U_{ji} \phi_j$), spin orbitalleri ile elde edilebilir.

Matris notasyonu ile ifade edilirse;

$$\hat{F} \hat{\phi} = \hat{\phi} E \quad (62)$$

şeklinde gösterilir.

Eşitlik sağdan U ile çarpılırsa ;

$$\hat{F}\hat{\phi}U = \hat{\phi}EU \quad (63)$$

$UU^+=1$ olduğundan;

$$\hat{F}\hat{\phi} = \hat{\phi}U^+EU \quad (64)$$

haline gelir.

U matrisi öyle seçilmelidir ki $U^+ \in U$ köşegen bir E' matrisi olsun. Bu koşulla;

$$\hat{F}\hat{\phi}' = \hat{\phi}'E' \quad (65)$$

olur.

Buradan $F_i\phi_i = \epsilon_i \phi_i$ şeklinde bir özdeğer eşitliği bulunur. Bu eşitlik çoğunlukla Hartree-Fock eşitliği olarak bilinir. Buna göre moleküler orbitaller ϕ_i , Fock işlemcisinin öz fonksiyonlarıdır. Dolayısıyla $\hat{F}$ yi bulmak için ϕ_i ye, ϕ_i yi bulmak için $\hat{F}$ ye ihtiyaç vardır. Bunun üstesinden gelmek için iteratif yöntem kullanılır. Başlangıçta tahmini moleküler orbitaller, ϕ , kullanılır (örneğin semiempirik moleküler orbitaller alınabilir). Bu moleküler orbitallerden $\hat{F}$ elde edilir, bu $\hat{F}$ işlemcisinden yeni bir moleküler orbital kümesi, ϕ' , bulunur. ϕ' kümesinden yeni bir $\hat{F}$ hesaplanır ve bu yeni $\hat{F}$ den yeni moleküler orbitaller bulunur. Ardışık iki hesaplama arasında önemli bir fark kalmayınca kadar devam edilir. Çözümün kendisiyle uyumlu olduğu söylenir. Yönteme de selfconsistent- field (SCF) yöntemi denir [29,30].

2.2.5. Kapalı Kabuk Sistemleri ve Roothaan- Hall Denklemleri

$N/2$ orbitalinde N elektron bulunduran bir sistem için Hartree-Fock eşitliklerinin türetilmesi ilk defa Roothaan ve Hall (1951) tarafından önerilmiştir. Eşitlikler Roothaan veya Roothaan-Hall eşitlikleri olarak bilinir. Hartree-Fock eşitliklerinin doğrudan çözümü pek pratik değildir. Roothaan ve Hall, Hartree-Fock eşitliklerini matris formunda yeniden düzenler.

Her bir spin orbitali tek-elektron orbitallerinin lineer kombinasyonundan oluşur.

$$\phi_i = \sum_{v=1}^N C_{iv} \chi_v \quad (66)$$

Tek-elektron orbitallerine, χ_v , genelde basis fonksiyonları denir. Bu eşitlik varyasyon eşitliğinde yerine konursa;

$$\epsilon_i = \frac{\int \left[\sum_{v=1}^N C_{iv} \chi_v \right] \hat{F} \left[\sum_{\mu=1}^N C_{i\mu} \chi_\mu \right] d\tau}{\int \left[\sum_{v=1}^N C_{iv} \chi_v \right] \left[\sum_{\mu=1}^N C_{i\mu} \chi_\mu \right] d\tau} \quad (67)$$

$$\epsilon_i = \frac{\sum_{v=1}^m \sum_{\mu=1}^m C_{iv} C_{i\mu} F_{\mu v}}{\sum_{v=1}^m \sum_{\mu=1}^m C_{iv} C_{i\mu} S_{\mu v}} \quad (68)$$

$$F_{\mu v} = \langle \chi_v | \hat{F} | \chi_\mu \rangle \quad (69)$$

$$S_{\mu v} = \langle \chi_v | \chi_\mu \rangle \quad (70)$$

En düşük enerjili dalga fonksiyonlarını veren C_{iv} katsayılar seti enerji minimumdayken elde edileceğinden;

$$\frac{\partial \epsilon_i}{\partial C_{iv}} = 0 \quad (71)$$

koşulundan,

$$\sum_{v=1}^m (F_{\mu v} - \epsilon_i S_{\mu v}) C_{iv} = 0 \quad \mu = 1, 2, 3, \dots \quad (72)$$

seküler eşitlikleri bulunur. Böylece problem seküler determinantını çözme problemine dönüşmüş olur. Bu eşitlik matris formunda tekrar yazılırsa;

$$FC = SC\epsilon \quad (73)$$

Bu eşitlikte her bir element matristir. ϵ orbital enerjilerinin köşegen matrisidir. Matristeki her bir ϵ değeri, moleküler orbitalin tek-elektron orbital enerjisidir.

$$\epsilon = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \sum_{v=1}^N P_{\mu v} (H_{\mu v}^{core} + F_{\mu v}) \quad (74)$$

Fock matrisi her bir orbitaldeki elektronların tümünün alanının ortalama etkilerini temsil eder.

$$F_{\mu v} = H_{\mu v}^{core} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda \sigma} \left[(\mu v | \lambda \sigma) - \frac{1}{2} (\mu \lambda | \mu \sigma) \right] \quad (75)$$

Burada $H_{\mu\nu}^{core}$ çıplak çekirdek alanında tek bir elektronun enerjisini ifade eden diğer bir matristir ve P yoğunluk matrisidir.

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} C_{\lambda i} C_{\sigma i} \quad (76)$$

Sadece dolu orbitallerin katsayıları alınır ve her bir orbitalde iki elektron olduğundan ikiyle çarpılır.

Eşitlik 73 de Fock matrisi ve C matrisi NxN kare matristir. E, elementleri orbital enerjileri olan bir köşegen bir matristir. Eşitlikten görüleceği gibi her iki taraf moleküler orbital katsayılarına ($C_{i\nu}$) bağlıdır. O halde eşitlik lineer değildir ve iteratif olarak çözümlenmelidir. Bununla birlikte standart özdeğer metodlar, $FC=CE$ formunda bir eşitlik gerektirir. Rootmaan- Hall eşitlikleri böyle bir forma ancak örtüşme matrisi, S, birim matrise eşit (I) olduğunda gelir. χ fonksiyonları normalizedir fakat ortogonal değildir yani örtüşme matrisinin köşegen olmayan elementleri sıfır değildir. $X^T SX = I$ olduğu bir X matrisi yazılır. Örtüşme matrisini diagonalize etmek için X i hesaplamanın çeşitli yolları vardır.

Burada $X=S^{-1/2}$ olarak yazılırsa; $S^{-1/2}S S^{-1/2}=I$ olur. Eşitlik 73 ün her iki tarafı $S^{-1/2}$ ile çarpılırsa;

$$\begin{aligned} S^{-1/2}FC &= S^{-1/2}CE = S^{1/2}CE \\ S^{-1/2}F(S^{-1/2}S^{-1/2})C &= S^{1/2}CE \end{aligned} \quad (77)$$

Buradan eşitlik $F'C'=C'E$ haline dönüşür. Burada $F'=S^{-1/2}F S^{-1/2}$ ve $C'=S^{1/2}C$ dir.

$F'C'=C'E$ matris eşitliği standart metotlarla çözülebilir. Çözüm, $|F' - EI|$ determinanı

sıfıra eşitse vardır. Roothaan-Hall eşitliklerini çözmek için aşağıdaki yol izlenir.

1. Fock matrisini, F, oluşturmak için integrallerin hesaplanması,
2. Örtüşme matrisinin, S, hesaplanması,
3. S nin diagonalizasyonu,
4. $S^{-1/2}$ nin oluşturulması,
5. İlk yoğunluk matrisinin, P, hesaplanması,
6. Yoğunluk matrisi ve integralleri kullanarak Fock matrisinin oluşturulması,
7. $F' = S^{-1/2}F S^{-1/2}$ nin oluşturulması,
8. E özdeğerlerini elde etmek için $|F' - EI| = 0$ seküler denkleminin çözülmesi,
9. $C = S^{-1/2} C'$ den moleküler orbital katsayılarının, C, hesaplanması,

10. C matrisinden yeni yoğunluk matrisinin hesaplanması,
11. Döngünün kontrolü. Eğer ara arda yapılan hesaplamalarda belirgin bir farklılık yoksa döngü durur. Aksi halde yeni yoğunluk matrisi kullanarak altıncı adıma tekrar döner.

SCF prosedürü HF enerjisinin varyasyonunun tüm orbital varyasyonlarına göre sabit olduğu bir çözüm üretir. Yani moleküler orbital katsayılarına göre enerjinin ilk türevi sıfırdır. Bu çözümün bir enerji minimumuna karşılık geldiğinden emin olmak için katsayılara göre enerjinin ikinci türevi de hesaplanabilir. Bu dolu MO lerin sayısı ve boş MO lerin sayısının çarpımı büyüklüğünde bir matrisdir. Bir enerji minimumu olabilmesi için bu matrisin tüm özdeğerlerinin pozitif olması gerekir. Eğer bu pozitifse çözüm bir minimumdandır. Negatif bir özdeğer bir elektronun, daha düşük enerjili duruma geçmek için dolu bir orbitalden boş bir orbitale uyarılması ile olabilir. Bu durumda çözüm kararlı değildir. Fakat bu durumla çok nadir karşılaşılır. Bitiş noktasında genellikle enerji minimumdandır. Sonuçta elde edilen HF enerjisi, kullanılan basis fonksiyonlarına da oldukça bağlıdır [31].

2.2.6. Basis Setler

Basis setler bir sistemdeki orbitallerin matematiksel tanımıdır. Daha büyük basis setler orbitalleri daha doğrulukla tanımlar. Çünkü daha büyük basis setler elektronların konumu ile ilgili daha az sınırlandırmalar yapar.

Elektronik yapı hesaplamalarında basis setler orbitalleri oluşturmak için gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarını kullanır. Gaussian programı, içerdikleri fonksiyonların tipi ve sayısına göre sınıflandırılabilen basis setlerin geniş bir yelpazesini sunar. Basis setler, bir molekül içindeki her bir atom için bir grup basis fonksiyonu tanımlar. Bu basis fonksiyonlar, gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonundan oluşur. Bu basis fonksiyonlar sıkıştırılmış (contracted) fonksiyonlar, bileşen gaussian fonksiyonları ise ilkel (primitiv) fonksiyonlar olarak adlandırılır.

Minimal basis setler her bir atom için gerekli olan basis fonksiyonlarının en az sayısını içerir. Yani her bir atomik orbital için bir tane basis fonksiyon içerir. Minimal basis setler sabit büyüklükte atomik tipi orbitaller kullanır. STO-3G basis seti minimal bir basis settir. Basis fonksiyon başına üç gaussian primitif fonksiyonları kullanır. Onun için adında '3G' bulunur. 'STO' ise slater tipi orbital demektir. STO-3G basis seti her bir slater orbitallerinin 3 gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonundan oluştuğunu

belirtir. Slater tipi orbitaller moleküler orbital hesaplamalarında kullanmak için matematiksel olarak uygun olmadıklarından daha fazla sayıda fonksiyon gerektirse de gaussian tipi fonksiyonlar tercih edilir. Minimal basis setlerin pek çok eksiklikleri vardır. Minimal basis setlerin kullanımı özellikle oksijen ve flor gibi periyodun sonundaki atomları içeren bileşikler için problemler yaratır. Böyle atomlar daha çok elektron taşıdıkları halde periyotun başlarındaki atomlarla aynı sayıda basis fonksiyonları ile tanımlanırlar. Minimal basis setlerin diğer bir dezavantajı da elektron dağılımının küresel olmayan yönlerini tanımlayamamasıdır. Minimal bir basis sette karbon gibi ikinci sıra bir element için 2px, 2py ve 2pz fonksiyonlarının eşdeğer olması zorunludur. Fakat pek çok bileşik için bu doğru değildir. Örneğin HCN gibi bir molekülde C-H bağı, hidrojenin s-orbitali ile karbonun pz orbitalinden oluşurken, C ve N arasındaki π bağı, C ve N atomlarının px ve py orbitallerini içerir. π bağı, C-H σ bağından daha büyük elektron dağılımına sahiptir. Böylece karbonun 2px, 2py ve 2pz orbitalleri de eşdeğer olmayacaktır. Bu problem her bir orbital için birden fazla fonksiyonun tanımlanması ile aşılabılır. Minimal bir basis setteki fonksiyonların sayısının iki katını alan bir basis set double zeta basis set olarak tanımlanır.

Split valance basis setler: Double zeta basis yaklaşımına bir alternatif, iç kabuk orbitallerini tek bir fonksiyon ile valans orbitallerini ise fonksiyon sayısının iki katı ile tanımlamaktır. Bu yaklaşımın temel mantığı, iç orbitallerin bir molekülden diğerine pek az değişmesi ve kimyasal özelliklere etki etmemesidir. Böyle basis setlere split valance double zeta basis setler (3-21G ve 6-31G gibi) denir. Örneğin 3-21G basis seti, iç kabuk orbitallerinin üç ilkel gaussian fonksiyonunun kombinasyonundan oluştuğunu, valans orbitallerinin her biri için iki basis fonksiyonunun ve bu basis fonksiyonlarından birinin 2 diğerinin 1 ilkel gaussian fonksiyonundan oluştuğunu ifade eder. Benzer şekilde triple split valance basis setler (6-311G gibi) de valans orbitallerinin her biri için üç basis fonksiyonunun tanımlandığını ifade eder. Böyle basis setler elektron korelasyon metodlarında, elektronlar arasındaki etkileşimlerin tanımlanmasında yararlıdır. Bu basis setlere Hartree-Fock hesaplamalarında genellikle gerek duyulmaz. Bazı büyük basis setler de atomların periyodik tabloda bulundukları yerlere bağlı olarak farklı polarizasyon fonksiyonları kullanır. Örneğin 6-311G(3df,2df,p) basis seti, periyodik tabloda ikinci ve daha yüksek sıradaki ağır atomlara 3d fonksiyonu ve 1f fonksiyonu, ilk sıradaki ağır atomlara 1f ve 2d fonksiyonları, hidrojen atomlarına ise 1p fonksiyonu ekler. (periyodik tablonun sıralarını numaralarken, kuantum kimyacılar H ve He atomlarını göz ardı ederler).

Polarize basis setler: Split valance basis setler orbitalerin büyüklüklerini değiştirme şansı verirken şeklini değiştirmezler. Polarize basis setler bu sınırlandırmayı da ortadan kaldırırlar. Örneğin izole bir hidrojen atomundaki elektron bulutu simetriktrir. Fakat hidrojen atomu bir molekül içindeyse elektronlar diğer çekirdeğe doğru çekilir. Böylece molekülündeki hidrojen atomunun 1s orbitalinin bir parça p karakteri taşıyabileceği göz ardı edilmemelidir. Benzer şekilde, polarize basis setler karbon atomlarına 'd' fonksiyonlarını, geçiş metallere 'f' orbitallerini ekler. Örneğin 6-31G(d) ağır atomlara 'd' fonksiyonlarının eklendiğini belirtir. Bu basis set 6-31G* olarak da bilinir ve orta büyüklükte sistemlerdeki hesaplamalar için çok kullanılır. Çok kullanılan bir başka basis set ise 6-31G(d,p) (6-31G**) dır. Bu basis set ağır atomlara 'd' fonksiyonlarını hidrojen atomlarına 'p' fonksiyonlarını ekler. Çoklu polarizasyon fonksiyonları içeren basis setler (High angular momentum basis setler)de vardır. Örneğin 6-31G(2d) basis seti her bir ağır atom başına bir yerine iki 'd' fonksiyonu ekler. 6-311++G(3df, 3pd) basis seti valans bölge fonksiyonlarının üç setini, hidrojen ve ağır atomlar üzerine diffuse fonksiyonlarını ve çoklu polarizasyon fonksiyonlarını (ağır atomlara 3d, 1f fonksiyonu ve hidrojen atomlarına 1d, 3p fonksiyonu) ekler.

Diffuse fonksiyonlar, s ve p tipi fonksiyonların büyük versiyonlarıdır. Orbitalerin uzayda daha büyük bir bölgeyi kapladıklarını kabul eder. Diffuse fonksiyonlu basis setler, elektronları çekirdekten nispeten uzak olan sistemlerde (anyonlar, negatif yüklü diğer sistemler, bunların uyarılmış durumları, düşük iyonizasyon potansiyeline sahip sistemler vb.) kullanılır. Gaussian basis fonksiyonlarında ise elektronlar çekirdeğe daha az uzaktır. Bu sistemler için basis setlere diffuse fonksiyonları eklenir. 6-31+G(d) basis seti, 6-31G(d) basis setine ağır atomlarına diffuse fonksiyonlarının eklenmiş halidir. 6-31++G(d) ise hidrojen atomlarına da diffuse fonksiyonlarının eklendiğini gösterir. Hidrojen atomlarına diffuse fonksiyonlarının eklenmesi sonuçlarda önemli bir fark oluşturmaz.

Farklı basis fonksiyonlarının kullanılması ile farklı enerji değerlerinin bulunacağı açıktır. Örneğin bir minimal basis seti kullanılarak E_1 toplam elektronik olsun. Eğer double zeta basis seti ile SCF hesaplaması tekrarlanırsa bulunan E_2 enerjisi, E_1 den daha düşük olacaktır. Double-zeta basis setine polarizasyon fonksiyonları eklenerek SCF tekrarlanırsa E_2 den daha düşük bir enerji bulunur. Bu enerji elde edilmiş şekilde basis setleri büyüterek her defasında toplam elektronik enerji daha iyileştirilebilir. Basis fonksiyonları matematik tamlığa ulaşınca ardışık iki basis set için hesaplanan enerji değerleri birbirinin aynısı olur. Basis setin daha fazla iyileştirilmesi enerjiyi değiştirmez.

Gelinen bu noktaya Hartree-Fock sınırı denir. Hartree-Fock teori, pek çok sistemde temel düzey öngörülerini yapmak için oldukça kullanışlıdır. İyi bir temel düzey teorisidir. Bazı geçiş yapılarının ve kararlı moleküllerin yapılarını ve titreşim frekanslarını hesaplamada oldukça iyidir. Bununla birlikte elektron korelasyonunun ihmal edilmiş olması bu teoriyi bazı amaçlar için uygunsuz kılar. Daha yüksek düzey metodlar çeşitli yollarla bu elektron korelasyon ihmalini iyileştirirler

Teorik bir hesaplama, bir teorik model ve bir basis set kombinasyonundan oluşur. Aşağıdaki tablo, standart basis setler ve ab initio modeller ile tanımlanabilen çeşitli teorik hesaplama seçeneklerini vermektedir. Kullanılan her bir model ve basis set çifti Schrödinger eşitliğine farklı bir yaklaşımı temsil eder[32,33].

Basis setler	HF	MP2	MP3	MP4	QCISD(T)	...	Full CI
Minimal basis set STO-3G							
Split valans basis set 3-21G							
Polarize basis set 6-31G(d), 6-311G(d,p)							
Diffuse basis set 6-311+G(d,p)							
Hight ang. momentum 6-311+G(3df,3pd)							
....							
∞	HF limiti					...	Schrödinger eşitliği

2.2.7. Elektron Korelasyon

Hartree-Fock teoreminin en önemli dezavantajı, moleküler bir sistem içindeki özellikle karşıt spinli elektronlar arasındaki korelasyonları tanımlamada yetersiz oluşudur. Elektron korelasyonu elektronların birbiriyle etkileşmesinden gelen enerji katkıları olarak tanımlanır. HF dalga fonksiyonu, elektron korelasyonunu antisimetri nedeniyle kısmen göz önüne alır. SCF metodunda elektronların, diğer elektronların ortalama bir potansiyeli içinde hareket ettiği kabul edilir ve bir elektronun anlık konumu bir komşu elektronun varlığından etkilenmez. Gerçekte HF enerjisi en düşük enerji ya da en doğru enerji değildir. HF yöntemiyle elde edilecek en iyi enerjidir. Sistemin non-rölativistik enerjisiyle (deneysel enerji), HF enerjisi arasındaki fark korelasyon enerjisi olarak

tanımlanır. Elektron korelasyonun ihmalı bu teoriyi bazı amaçlar için uygunsuz kılar. Örneğin korelasyonun ihmal edildiği bir hesaplama, H_2 tamamıyla ayrılmış olsa da H_2 molekülündeki elektronların her iki çekirdek etrafında eşit zaman geçirdiğini öngörür. Denge yapıları için HF geometrileri ve enerjileri genellikle deneysel sonuçlarla uyum içindedir. Dengedeki türlerle ilgilenildiğinde korelasyon etkileri çok önemli değildir. Fakat yine de kantitatif sonuçlar gerektiğinde elektron korelasyon etkilerini hesaba katmak gerekir. Elektron korelasyon metotları post- SCF metotları olarak adlandırılır. Çünkü onlar, temel HF modeline korelasyon düzeltmeleri ekler.

Bir ab initio moleküler orbital hesaplamasına elektron korelasyon etkileri dahil edilebilir. Bunun pek çok yolu vardır. Bunlardan biri Møller-Plesset Pertürbasyon Teorisidir.

2.2.7.1. Møller –Plesset Pertürbasyon Teori

Møller ve Plesset, 1934 yılında elektron korelasyon probleminin çözümü için alternatif bir yol önermişlerdir. Bu metot Rayleigh- Schrödinger pertürbasyon teori üzerine dayanır. Pertürbasyon teoriye göre bir sistemin hamiltonianı H için Schrödinger eşitliğinin çözümü yapılamıyorsa bu hamiltonian, çözümü bilinen bir H_0 hamiltonianı ile bir V pertürbasyon teriminin toplamı olarak yazılarak yaklaşık bir çözüm bulunabilir. Gerçek problemin hamiltonian ı

$$H = H_0 + \lambda V \quad (78)$$

şeklinde bir λ reel parametresine bağlı olarak yazılır (bu λ parametresi seri açılımı kolaylaştırmak içindir, işlemler sonunda $\lambda=1$ alınır). H hamiltonianının özdeğer ve özfonksiyonları bu λ parametresine bağlı bir seri olarak yazılır.

$$\begin{aligned} \psi &= \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \lambda^3 \psi^{(3)} + \dots \\ E &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (79)$$

Pertürbe olmuş dalga fonksiyonu ve enerji Schrödinger eşitliğinde yerine konur.

$$(H_0 + \lambda V)(\psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \dots)(\psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \dots) \quad (80)$$

λ nın her bir kuvveti için denklemin her iki yanı eşitlenirse λ nın 0,1,2 kuvvetlerine göre eşitliklerin ilk üçü aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\begin{aligned} (H_0 - E^{(0)})\psi^{(0)} &= 0 \\ (H_0 - E^{(0)})\psi^{(1)} &= (E^{(1)} - V)\psi^{(0)} \\ (H_0 - E^{(0)})\psi^{(2)} &= (E^{(1)} - V)\psi^{(1)} + E^{(2)}\psi^{(0)} \end{aligned} \quad (81)$$

Møller - Plesset pertürbasyon teoriye göre H_0 tek –elektron Fock operatörlerinin toplamı olarak tanımlanır.

$$H_0 = \sum_i F_i \quad (82)$$

F_i , i inci elektron üzerine etkiyen Fock operatörüdür. Hartree-Fock determinanı ve süstitüe determinantların tümü H_0 nın özfonksiyonlarıdır. Tüm süstitüe dalga fonksiyonları için

$$H_0\psi_s = E_s\psi_s \quad (83)$$

Denklem 81 deki ilk eşitliğin her iki tarafına $\psi^{(0)}$ eklenirse;

$$\langle \psi^{(0)} | H_0 - E^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle = 0 \Rightarrow \quad (84)$$

$$\langle \psi^{(0)} | H_0 | \psi^{(0)} \rangle = E^{(0)} \underbrace{\langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle}_1 = E^{(0)} \quad (85)$$

H_0 , Fock operatörünün toplamı olduğundan $E^{(0)}$ orbital enerjilerinin toplamıdır.

$$E^{(0)} = \langle \psi^{(0)} | H_0 | \psi^{(0)} \rangle = \sum_i \epsilon_i \quad (86)$$

$E^{(1)}$ için de aynı işlem uygulanırsa;

$$\langle \psi^{(0)} | (H_0 - E^{(0)}) \psi^{(1)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | (E^{(1)} - V) \psi^{(0)} \rangle \Rightarrow \quad (87)$$

$$\langle \psi^{(0)} | H_0 | \psi^{(1)} \rangle - E^{(0)} \langle \psi^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle = E^{(1)} \langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle - \langle \psi^{(0)} | V | \psi^{(0)} \rangle \quad (88)$$

$H_0\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)}$ ve H_0 hamiltonian operatörüdür. $H_0\psi^{(0)} = \psi^{(0)}H_0$ olduğundan eşitliğin sol tarafı sıfıra gider.

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(0)} | V | \psi^{(0)} \rangle \quad (89)$$

$E^{(0)}$ ve $E^{(1)}$ Hartree-Fock enerjisine eklenerek ($H_0 + V$ tam hamiltonian olduğundan)

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \langle \psi^{(0)} | H_0 | \psi^{(0)} \rangle + \langle \psi^{(0)} | V | \psi^{(0)} \rangle \quad (90)$$

$$= \langle \psi^{(0)} | (H_0 + V) | \psi^{(0)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | H | \psi^{(0)} \rangle = E^{HF} \quad (91)$$

Aynı yolla 81 eşitliğindeki üçüncü eşitlik de incelenecek olursa;

$$\langle \psi^{(0)} | (H_0 - E^{(0)}) \psi^{(2)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | (E^{(1)} - V) \psi^{(1)} \rangle + E^{(2)} \langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle \Rightarrow \quad (92)$$

$$E^{(2)} = \langle \psi^{(0)} | (V - E^{(1)}) \psi^{(1)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | V | \psi^{(1)} \rangle \quad (93)$$

$E^{(2)}$ yi belirlemek için önce $E^{(1)}$ i bulmak gerekir. E süstitüe dalga fonksiyonlarının lineer bir kombinasyonu olarak yazılırsa;

$$\psi^{(1)} = \sum_s a_s \psi_s \quad H_0 \psi_s = E_s \psi_s \quad (94)$$

Eşitlik 81 deki ikinci eşitliğe geri dönerek $\psi^{(1)}$ in katsayıları bulmak için kullanılır.

$$(H_0 - E^{(0)}) \sum_s a_s \psi_s = (E^{(1)} - V) \psi^{(0)} \quad (95)$$

Her iki tarafa keyfi olarak seçilmiş ψ_t dalga fonksiyonu eklenirse;

$$\langle \psi_t | (H_0 - E^{(0)}) \sum_s a_s \psi_s \rangle = \langle \psi_t | (E^{(1)} - V) \psi^{(0)} \rangle \Rightarrow \quad (96)$$

$$\sum_s a_s \langle \psi_t | (H_0 - E^{(0)}) \psi_s \rangle = E^{(1)} \langle \psi_t | \psi^{(0)} \rangle - \langle \psi_t | V | \psi^{(0)} \rangle \Rightarrow \quad (97)$$

$$\sum_s a_s (\langle \psi_t | H_0 | \psi_s \rangle - \langle \psi_t | E^{(0)} | \psi_s \rangle) = E^{(1)} \langle \psi_t | \psi^{(0)} \rangle - \langle \psi_t | V | \psi^{(0)} \rangle \quad (98)$$

Eşitlik 97 nin sol yanı sadece $s=t$ olduğunda sıfır değildir.

$$a_t (E_t - E^{(0)}) = - \langle \psi_t | V | \psi^{(0)} \rangle \Rightarrow \quad (99)$$

$$a_i = \frac{\langle \psi_i | V | \psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_i} \quad (100)$$

Bu katsayılar $\psi^{(1)}$ için yazılan ifadede yerine konursa;

$$\psi^{(1)} = \sum_i \left(\frac{\langle \psi_i | V | \psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_i} \right) \psi_i \quad (101)$$

$E^{(2)}$ ifadesine geri dönülürse;

$$E^{(2)} = \langle \psi^{(0)} | V | \psi^{(1)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | V | \sum_i a_i \psi_i \rangle = \sum_i a_i \langle \psi^{(0)} | V | \psi_i \rangle \quad (102)$$

$$= \sum_i \frac{\langle \psi^{(0)} | V | \psi_i \rangle \langle \psi_i | V | \psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_i} = - \sum_i \frac{|\langle \psi^{(0)} | V | \psi_i \rangle|^2}{E_i - E^{(0)}} \quad (103)$$

Pay ve payda daima pozitifdir. Çünkü $E^{(0)}$ pertürbe olmayan sistemin en düşük enerji özdeğeridir. Buna ek olarak pay sadece ikili yerdeğistirmeler için sıfır olmayacaktır. Tek permütasyonlar bu ifadeyi sıfır yapar. Üçlü ve daha yüksek sübstitüsyonlar, hamiltonian sadece tek ve iki elektron terimlerini içerdiğinden sıfır değerini alır. Böylece $E^{(2)}$ nin değeri yani HF enerjisine ilk pertürbasyon, daima negatif olacaktır. Benzer şekilde üçüncü ve dördüncü derece korelasyon türetilabilir. Üçüncü ve dördüncü (MP3 ve MP4) Møller-Plesset hesaplamaları pek çok ab initio paket programlarında standart seçenekler olarak elde edilebilir. Bununla birlikte Møller -Plesset pertürbasyon teori varyasyonel değildir ve bazen doğru enerjiden daha düşük enerjiler verebilir. Møller -Plesset hesaplamaları oldukça uzun zaman aldığından kullanımı genellikle daha düşük teori kullanılarak elde edilen bir geometri ile 'single-point' hesaplamalarla sınırlandırılır. Møller-Plesset hesaplamaları, moleküler kuantum mekaniksel hesaplamalara elektron korelasyonu dahil etmenin en popüler yoludur (özellikle de MP2 düzeyi). Bir Møller -Plesset hesaplaması basis set ve teori düzeyi kullanılarak sınıflandırılır (MP2, MP3 gibi). Böylece MP2/6-31G*, 6-31G* basis seti ile bir ikinci derece Møller -Plesset hesaplamasını belirtir [33].

2.2.8. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory)

Son yıllarda yoğunluk fonksiyonel teori (Density Functional Theory,DFT) üzerine dayanan metotlar oldukça popüler olmuştur. En iyi DFT metotları, HF teoriden çok daha doğru sonuçlar verir. Alışılmış korelasyon yöntemlerinden daha az bilgisayar gücü gerektirir.

Yoğunluk fonksiyonel teori, atom ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemek için yapılan bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından ileri sürülen bir teoriye dayanır. Bu teoriye göre bir sistemin temel halinin tüm özellikleri yük yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Böylece Hohenberg- Kohn teoremi toplam elektronik enerjiyi, elektron yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyonu olarak yazma imkanı verir.

$$E(\rho) = E_{KE}(\rho) + E_V(\rho) + E_K(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad (104)$$

$E_{KE}(\rho)$ kinetik enerji terimi (elektron hareketlerinden doğan), $E_V(\rho)$ çekirdek çiftleri arasında itme ve çekirdek- elektron arasındaki çekmenin potansiyel enerjisini tanımlayan terimler içerir. $E_K(\rho)$ elektron-elektron itme terimidir ve elektron yoğunluğunun karşılıklı Coulomb etkileşimleri olarak tanımlanır. $E_{XC}(\rho)$ ise elektron- elektron etkileşimlerinin geriye kalan kısmını içerir. Ve değiş tokuş- korelasyon terimidir.

Çekirdek- çekirdek itmesi hariç tüm terimler elektron yoğunluğunun, ρ , bir fonksiyonudur. $E_K(\rho)$ ve $E_{XC}(\rho)$ terimleri tüm elektron- elektron etkileşimlerini içine alır. Enerjiye katkı yapan bu bileşenler yoğunluğa bağlı olarak yazılmalıdır. Eşitlik 102 deki ilk üç terim standart ifadeleri ile yazılabilir.

$$E(\rho) = 2 \sum \int \psi_i \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i d\tau + \int V_{\text{çekirdek}} \rho(r) d\tau + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d\tau d\tau' + E_{XC}[\rho(r)] \quad (105)$$

$E_{XC}(\rho)$ terimi değiş-tokuş ve korelasyon olmak üzere iki bileşene ayrılır.

$$E_{XC}(\rho) = E_X(\rho) + E_C(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_x[\rho(r)] dr + \int \rho(r) \epsilon_c[\rho(r)] dr \quad (106)$$

Burada ϵ_x ve ϵ_c partikül başına düşen enerjidir. Potansiyel enerji, enerjinin yoğunluğa göre türevi olarak verilir.

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} = \epsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \epsilon_{xc}(r)}{\partial \rho} \quad (107)$$

Daha önce de bahsedildiği gibi paralel spinli elektronlar arasındaki korelasyon, zıt spinli elektronlar arasındakinden farklıdır. Değiş-tokuş enerjisi α ve β spin yoğunluklarından gelen katkıların toplamı olarak verilir.

$$\begin{aligned} E_x[\rho] &= E_x^\alpha[\rho_\alpha] + E_x^\beta[\rho_\beta] \\ E_c[\rho] &= E_c^{\alpha\alpha}[\rho_\alpha] + E_c^{\beta\beta}[\rho_\beta] + E_c^{\alpha\beta}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \end{aligned} \quad (108)$$

Toplam yoğunluk α ve β katkılarının toplamıdır, $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$. Kapalı kabuk sistemlerde $\rho_\alpha = \rho_\beta$ dir. Değiş- tokuş ve korelasyon enerjilerinin fonksiyonelleri spin yoğunlukları ile ifade edilir. Bununla birlikte sık sık yoğunluk yerine spin polarizasyonu (ζ) fonksiyonu olarak verilir.

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}, \quad \frac{4}{3}\pi r_s^3 = \rho^{-1} \quad (109)$$

Burada r_s bir elektron içeren etkin hacmin yarıçapıdır.

Değiş- tokuş ve korelasyon enerjileri farklı iki yaklaşım ile tanımlanabilir. Bunlardan biri uniform elektron gazı olarak adlandırılan bir modele dayalı yoğunluk yaklaşımıdır. Uniform elektron gazında, elektron yoğunluğu sabittir. Lokal yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA) yük yoğunluğunun bir molekül üzerinde çok yavaş değiştiğini varsayar. Öyle ki; molekülün lokalize bir bölümü uniform elektron gazı gibi davranır. Unifor elektron gazı için değiş- tokuş enerjisi aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$\begin{aligned} E_x^{LDA}[\rho] &= -C_x \int \rho^{4/3}(r) dr \\ C_x &= -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \end{aligned} \quad (110)$$

Burada ρ , r nin bir fonksiyonudur. α ve β yoğunluklarının eşit olmadığı durumlar için LDA yerini lokal spin yoğunluk yaklaşımı (Local Spin Density Approximation, LSDA) kullanılır.

$$E_x^{LSDA}[\rho] = -2^{1/2} C_x \int [\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3}] dr \quad (111)$$

Genellikle LSDA metotları ile HF metodu ile elde edilen sonuçlarla aynı doğrulukta sonuçlar elde edilir.

LSDA yaklaşımı üzerine yapılacak iyileştirmeler, bir uniform olmayan elektron gazını hesaba katmayı gerektirir. Bu yönde atılacak ilk adım, değiş- tokuş ve korelasyon enerjilerinin yalnızca elektron yoğunluğuna değil aynı zamanda yoğunluğun türevlerine de bağlı olarak ifade etmektir. Böyle metotlar Gradient Corrected Approximation (GA) olarak adlandırılır.

Becke 1988 de LDA değiş- tokuş fonksiyonellerine bağlı olarak aşağıdaki gradient corrected değiş- tokuş fonksiyonellerini türetmiştir.

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sin^{-1} x)} dr \quad (112)$$

Burada x boyutsuz gradient değişimidir ve $x = \rho^{-4/3} |\nabla \rho|$ dur. γ ise inert gaz atomlarının bilinen değiş- tokuş enerjilerine uyum sağlamak için seçilmiş bir parametredir. Becke onun değerini 0.0042 Hartree olarak tanımlar. Bu şekilde LDA fonksiyonellerinin eksikliklerinin pek çoğu giderilmiş olur.

Korelasyon enerjisi için önerilen, gradient corrected fonksiyonelleri de vardır. Buna örnek olarak Lee, Yang ve Parr (LYP) fonksiyoneli verilebilir.

$$\begin{aligned} \epsilon_c^{LYP} = & -a \frac{\gamma}{(1 + d\rho^{-1/3})} - ab \frac{\gamma e^{-c\rho^{-1/3}}}{9(1 + d\rho^{-1/3})\rho^{8/3}} \\ & \times \left[18 \left(2^{2/3} \right) C_F \left(\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3} \right) - 18 \rho t_w \right. \\ & \left. + \rho_\alpha \left(2 t_w^\alpha + \nabla^2 \rho_\alpha \right) + \rho_\beta \left(2 t_w^\beta + \nabla^2 \rho_\beta \right) \right] \\ \gamma = & 2 \left[1 - \frac{\rho_\alpha^2 + \rho_\beta^2}{\rho^2} \right] \\ t_w^\sigma = & \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla \rho_\sigma|^2}{\rho_\sigma} - \nabla^2 \rho_\sigma \right) \end{aligned} \quad (113)$$

$$(114)$$

Burada a, b, c ve d parametreleri helyum atomunun verilerine uyum sağlamak için seçilmiştir. t_w fonksiyoneli lokal Weizsacker kinetik enerji yoğunluğu olarak bilinir. Tüm spinler aynı yönlü olduğunda ($\rho = \rho_\alpha, \rho_\beta = 0$) γ faktörü sıfır olur. Böyle bir durumda LYP fonksiyoneli her paralel spin korelasyonunu öngörmez. Örneğin helyumda

LYP korelasyon enerjisi sıfırdır. Becke ve LYP fonksiyonellerinin kombinasyonu B-LYP metodunu oluşturur. Bir başka önemli gradient-corrected korelasyon fonksiyoneli de Perdew tarafından (Perdew86 ve Perdew-Wang 91 olarak bilinir) türetilmiştir.

Ayrıca Hartree- Fock, lokal ve gradient- corrected değiş-tokuş terimlerinin lineer kombinasyonu olarak tanımlanan hibrit fonksiyonelleri de vardır.

$$E_{hibrit}^{XC} = C_{HF}E_{HF}^X + C_{DFT}E_{DFT}^{XC} \quad (115)$$

Buradaki C ler sabittir. Bu hibrit fonksiyonellerinin en iyi bilinenlerinden bir tanesi üç-parametre formülasyonudur. (Örneğin; B3LYP, B3PW91) Becke tipi üç-parametrelili hibrit fonksiyonelleri şimdiye kadar tanımlanan geleneksel fonksiyonellere göre en üstün olandır ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + C_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + C_X\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + C_C(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (116)$$

Becke, B3LYP fonksiyonelindeki bu üç parametre değerlerini, atomizasyon enerjisi, iyonlaşma potansiyeli, proton ilgisi gibi deneysel enerjilere göre ayarlamış ve C_0 , C_X ve C_C değerlerini sırasıyla 0.2, 0.72 ve 0.81 olarak belirlemiştir. Farklı fonksiyoneller bilinen fonksiyonellerin değişmesiyle ve bu üç parametrenin değerlerinin ayarlanmasıyla elde edilebilir[31,32].

2.2.9. Çözücü Sistemi

Gaz fazında yapılan hesaplamalar, molekülün özellikleri hakkında yaklaşık bilgiler verirken çözücü içindeki moleküllerin özelliklerini tanımlamada yetersizdir. Pek çok kimyasal olay bir çözücü ortamında gerçekleşir. Deneysel sonuçlar, moleküllerin çevresini saran ortamın özelliklerine oldukça bağlıdır. Deneysel gözlemler farklı özellikte bir çevre ile tamamen değişebilir.

Teorik çalışmalarda çözücü etkisi iki kısımda incelenebilir. Bunlar yakın alan (short- range) ve uzak alan (long-range) etkileridir. Yakın alan solvasyon etkisi özellikle çözücü çözünen molekülleri arasında bir hidrojen bağının olduğu sistemlerde veya yüklü bir molekülün ya da iyonun solvasyonu gibi çözücü çözünen arasında yük transferinin olduğu durumlarda oldukça önemlidir. Genellikle molekülün bire bir etkileşim içinde olduğu, molekülün etrafını saran ilk solvasyon küresinin, molekülün özellikleri üzerinde büyük etkisi vardır. Uzak alan (long-range) etkileri ise polar olmayan bir molekülün, çözücünün oluşturduğu dielektrik alanla karşılıklı olarak etkileşmesi temeline dayanır. Bu etkilerin birini veya ikisini birden hesaba katan teorik modeller vardır.

Çözücü ve çözünen arasındaki etkileşmeler üzerine teorik çalışmalar, bu konuda pek çok model sunmuştur. Bu modeller üç gruba ayrılabilir. Discrete model, semicontinuum model(yarı sürekli) ve continuum model.

Discrete modelde, sınırlı sayıda çözücü molekülü çözünen molekülünü sarar. Bu modelde yakın alan (short- range) etkileşimlerinin tanımlanması üzerine yoğunlaşmıştır ve sonuçlar, kullanılan çözücü moleküllerinin sayısına bağlıdır. Model çözücü- çözünen arasında yük transferinin olduğu veya hidrojen bağının olduğu durumlar için uygun olabilir. Bununla birlikte, bu modelin kullanılması, çok sayıda molekülün oluşturduğu alan etkilerinin, polar sistemlerdeki yakın alan etkileşimlerini etkilediği durumlarda problem yaratabilir. Bu modelde ilk önce çözünen molekül çözücü molekülleri ile bir kat sarılarak hesap yapılır. Daha sonra oluşan bu yapı tekrar çözücü molekülleriyle sarılır ve hesap yapılır. Bu işlem sistemin özelliklerinde değişme olmayıncaya kadar devam eder.

Continuum modelde çözücü, polarlığın bir ölçüsü olan dielektrik sabiti ile ifade edilen sürekli bir homojen ortam olarak tanımlanır. Çözünen molekül yük dağılımından dolayı ortamda indüklenen yüklerden meydana gelen bir tepkime alanı yoluyla çevresini saran polarlanabilir dielektrik ortam ile etkileşir. Continuum model, uzak alan(long-range) etkileşimlerini hesaba katar. Bununla birlikte, çözünmüş iyonlara yakın su

moleküllerinin diğer su moleküllerinden farklı davrandığı, sulu iyonik çözeltilerdeki dielektrik doyum(saturation) etkileri gibi yakın alan etkileşimlerini tanımlayamaz.

Semicontinuum model yukarda tartışılan iki modelin karışımıdır. Çözünen molekül, sınırlı sayıda çözücü molekülleriyle sınırlı bir solvasyon kabuk bölgesi oluşturulur. Bu bölge dışında çözücü sürekli bir homojen ortam olarak tanımlanır. Bu model elektronların solvasyonu, formik asitin dissosiyasyonu ve sulu çözeltideki azot içeren bileşiklerin protonlanması için uygulanmıştır. Bu modellerin her biri için klasik veya kuantum mekaniksel metotlarla hesaplama yapılabilir.

Bir çözücü olarak suyun etkisini modellemek için açık bir yaklaşım , ilgilenilen özelliklerde bir değişme olmayana kadar bir su molekülü eklemektir. Ne yazık ki su molekülleri ve çözücü çözünen molekülleri arasındaki etkileşimleri hesaba katmak oldukça karmaşık yöntemler gerektirir. Bunun için elektron korelasyonu içeren ab initio yöntemler kullanılmalıdır. Yüzlerce su molekülünün olduğu bir çözeltinin gerçek bir modelini oluşturmak açıkçası imkansızdır. Semiempirical elektronik yapı ve DFT metotları genellikle moleküller arası potansiyeli hesaplamak için yeterince doğru sonuçlar vermezler. Bu nedenle tek gerçek model moleküller arası potansiyeli temsil etmek için parametrize enerji fonksiyonlarına dayalıdır.

Molekülleri bireysel olarak değerlendirmeksizin modellemek için birkaç metot vardır. Genellikle bu metotlarda tepkime alan kavramı (reaction field) kullanılır. Kendisi ile uyumlu tepkime alanı (self-consistent reaction field, SCRF) modeli çözücüyü dielektrik sabiti ile ifade edilen sürekli bir homojen ortam olarak, çözüneni ise bu ortamda küresel bir boşluk içinde yer aldığını varsayar. Ortamda bir boşluk oluşturmak bir kararsızlık yaratır. Buna karşın çözücü çözünen arasındaki dağılım (dispersion) etkileşimleri kararlılığı artırır. Bu kabaca çözücü-çözünen arasındaki Van der Waals enerjisidir. Çözünenin yük dağılımı anlık yükler indükleyerek ortamı polarize eder ve böylece elektrostatik bir kararlılığa neden olur. Solvasyon (serbest) enerjisi aşağıdaki gibi yazılabilir[34,35].

$$\Delta G_{\text{solvasyon}} = \Delta G_{\text{boşluk}} + \Delta G_{\text{dağılım}} + \Delta G_{\text{elektrostatik}} \quad (117)$$

Tepkime alan modelleri aşağıdaki beş yönden farklı olabilir.

- 1- Boşluğun büyüklüğü ve şeklinin nasıl tanımlandığı,
- 2- Dağılım katkılarının nasıl hesaplandığı,
- 3- Çözünenin yük dağılımının nasıl ifade edildiği,

- 4- Çözünen molekülünün klasik olarak mı (force field) veya kuantum mekaniksel (Semiempirical veya ab initio) olarak mı tanımlandığı,
- 5- Dielektrik ortamın nasıl tanımlandığı.

Boşluk için en basit şekil bir küre veya bir elipsoittir. Bu dielektrik ortam ve çözünen arasındaki elektrostatik etkileşmenin analitik olarak hesaplanması avantajını sağlar. Daha gerçekçi modeller, moleküllere göre şekil alan boşluklar kullanır. Bu modelde boşluk, moleküldeki her bir çekirdek üzerine yerleşmiş kürelerin birleşimi şeklindedir. Van der Waals kürelerinin örtüşmesiyle oluşan böyle bir yüzeyde çözücü moleküllerinin giremediği bölgeler olacaktır. Bu yüzey yarı çapı bilinen bir küresel parçacığın Van der Waals yüzeyinde yuvarlanmasıyla ortaya çıkan temas yüzeyi olarak da tanımlanabilir. Çözücünün giremediği yüzeyi, hesaplamalı olarak türetmek Van der Waals yüzeyini hesaplamaktan daha zahmetlidir. Bu yüzden pratikte sadece Van der Waals yüzeyi kullanılır. Sonuç olarak boşluğun şeklinin gerçeğe yakınlığı hesaplama ile elde edilen verilerin (örneğin solvasyon enerjisi) deneysel verilerle uyumlu olabilmesi için önemlidir. Bunu da ancak moleküler biçimli boşluklar sağlayabilir. Bununla birlikte tepkime alan modellerinin yakın alan solvasyon etkilerini modellemekte yetersiz olduğu hatırlanmalıdır.

Boşluk yaratmak için gereken enerji ve çözücü çözünen arasındaki Van der Waals etkileşimlerinden doğan kararlılığın genellikle yüzey alan ile orantılı olduğu varsayılır. Uygun enerji terimleri, toplam yüzey alanına orantılı olarak veya deneysel solvasyon verilerine uyum sağlaması için her bir atom tipi için belirlenmiş spesifik bir sabit, ξ , ile basitçe verilebilir.

$$\Delta G_{\text{boşluk}} + \Delta G_{\text{dağılım}} = \sum_i^{\text{atom}} \xi_i S_i \quad (118)$$

Boşluk/dağılım etkileşiminin, deneysel solvasyon enerjisine uyum sağlaması için parametrize edildiği çözücü modellerinde ilk solvasyon küresinde birkaç çözücü molekülünün kullanılması önerilmez. Çünkü parametrisasyon, hiç çözücü molekülü olmaksızın deneysel verilere en iyi uyumu gösterir.

Molekülün yük dağılımı, atomlarda merkezlenmiş yükler olarak ya da bir çoklu kutup büyümesi (multipole expansion) olarak tanımlanabilir. Nötral bir molekül için en düşük sıra yaklaşımı (lowest-order approximate) sadece dipol momentini göz önüne alır. Bu zayıf bir yaklaşım olabilir ve dipol momente sahip olmayan simetrik moleküller için tamamiyle başarısızdır.

Çözünen molekülü kuantum mekaniksel olarak veya klasik olarak (kısmi atomik yüklerle) tanımlanabilir. Kuantum mekaniksel tanım, ya AM1 ve PM3 gibi bir semi-empirical modelle ya da HF, MP2, CISD gibi herhangi bir ab initio metod ile olabilir. Elektrostatik potansiyel, elektronik dalga fonksiyonundan direkt olarak türetilbilmesine rağmen genellikle mutipole veya atomik yüklerin bir seti ile en uygun potansiyel bulunur ve bu daha sonra gerçek bir çözücü modelinde kullanılır.

Dielektrik ortam, normal olarak ϵ sabiti ile verilir. Fakat bazı amaçlar için çözünen molekülden uzaklığına bağlı olarak da verilebilir. Dinamik bir olay için dielektrik ortam frekansa bağlı olarak da verilebilir. Örneğin, çözücünün davranışı(response) bir elektronik geçiş gibi hızlı bir tepkime için ve bir moleküler düzenlenme gibi yavaş bir tepkime için farklıdır.

Oyuk yüzeyindeki yük yoğunluğu, $\sigma(r_s)$, aşağıdaki eşitlik ile verilebilir.

$$4\pi\epsilon\sigma(r_s) = (\epsilon - 1)F(r_s) \quad (119)$$

Burada ϵ dielektrik sabiti, F yüzeye dik bir elektrik alandır. Küresel ve elipsoit boşluklar için 123 eşitliği analitik olarak çözülebilir. Fakat moleküler şekilli yüzeyler için sayısal olarak çözülmelidir. Bu da σ sabitine sahip olduğu varsayılan daha küçük kesirlere bölünerek yapılabilir. İlk olarak $\sigma(r_s)$ belirlenir. Birleştirilmiş potansiyel hamiltonian operatörüne ekstra bir terim olarak eklenir.

$$H = H_0 + V_{\sigma}(r_s) \quad (120)$$

$$V_{\sigma}(r_s) = \int \frac{\sigma(r_s)}{|r - r_s|} dr_s$$

Yüzey yükünden gelen potansiyel, V_{σ} , moleküler yük dağılımı olarak verilir. Fakat hamiltonianın de bir üyesidir ve böylece moleküler dalga fonksiyonunu etkiler. Bu nedenle prosedür iteratiftir.

En basit tepkime alan yöntemi, molekülün sadece net yük ve dipol momentini hesaba katan, boşluk/dağılım etkilerini ihmal eden küresel bir boşluktur. Born(1920), solvasyon enerjisinin elektrostatik katkısını, küresel boşluğa bir yük yerleştirerek türetmiştir. Born modelinde bir iyonun $\Delta G_{\text{elektrostatik}}$ değeri, iyonun vakumdan çözücü ortamına transferinde yapılan işe eşittir. Yani bu iki çevre içindeki iyonu yüklemek için yapılan elektrostatik işteki farka eşittir. ϵ dielektrik sabitli bir ortamdaki bir iyonu yüklemek için yapılan iş, boşluk yarıçapı a ve iyon üzerindeki yük q

olduğunda $q^2/2\epsilon a$ ya eşittir. Solvasyon serbest enerjiye elektrostatik katkı, iyonun vakumda ve dielektrik ortamda yüklenmesinde yapılan iş farkıdır.

$$\Delta G_{\text{elektrostatik}} = -\frac{q^2}{2a} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (121)$$

Born modeli çok basittir fakat oldukça başarılıdır. Bu metotda boşluk yarıçapının bir setini seçmek gereklidir. Geleneksel olarak kristal yapılarıdaki iyonik yarıçaplar kullanılır. Bununla birlikte verilerle daha uyumlu olması için alkali halidlerde anyon yarıçapına 0.1 $^{\circ}\text{A}$ ve katyonların yarıçapına 0.85 $^{\circ}\text{A}$ eklenir.

Born modeli sadece formal yüklü türlere uygun bir modeldir. Küresel boşluk ve sadece dipolün hesaba katıldığı SCRF modeli Onsager modeli olarak bilinir. Küresel boşluğun yarıçapı çözünen molekülünün deneysel olarak elde edilen molar hacminden (V_m) yararlanılarak bulunur. N avagadro sayısı olmak üzere; a yarıçapı deneysel olarak aşağıda tanımlanan eşitlikle hesaplanır.

$$V_m = \text{molkütlesi/yoğunluk} \quad (122)$$

$$a^3 = 3 V_m / 4\pi N$$

Ab initio moleküler orbital yöntemlerinde a yarıçapı Gaussian programındaki volume=tight opsiyonu kullanarak elde edilir.

Gaz fazında dipol momenti sabit olan çözünen molekülü, çözücü molekülleri ile etkileşerek yeni bir dipol momentin oluşumuna neden olur ve bu dipol de çözücünün meydana getirdiği elektrik alan ile etkileşerek kararlılığa neden olur. Ortamda indüklenen dipollerin etkisi moleküler hamiltonian işlemcisine ekstra bir terim ekler.

$$V\sigma = -r.R \quad (123)$$

Burada r, dipol moment işlemcisidir. R ise moleküler dipol momentle ve dielektrik sabiti ve boşluk yarıçapına bağlı bir sabitle orantılıdır.

$$R = g. \mu$$

$$g = \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)a^3} \quad (124)$$

HF teori düzeyinde, çözücü dahil edildiğinde $V\sigma$ işlemcisi Fock matris elementlerine eklenir.

$$F_{\alpha,\beta} = \langle \chi_\alpha | F_i | \chi_\beta \rangle - g\mu \langle \chi_\alpha | r | \chi_\beta \rangle \quad (125)$$

Onsager SCRF modelinin bir dezavantajı, sıfır dipol momente sahip olan bir çözücünün, çözücü etkisi göstermemesidir. Böyle bir çözücü için yapılan Onsager modeli hesaplamaları gaz fazı için yapılanlarla aynı sonuçları verecektir.

Basit SCRF prosedürüne ek bir gelişme, çözücüyü tanımlamak için mutipolar bir büyümenin (multipolar expansion) ın kullanılmasıdır. Bu, sıfır dipol momentli bir molekülün sıfır solvasyon enerjisine sahip olması gibi, temel modelin bir dezavantajını ortadan kaldırır. Bu model polarlanabilen continuum model (Polarizable Continuum Model, PCM) olarak bilinir. PCM yaklaşımında boşluk şekillerinin analitik olmayan doğası nedeniyle enerjiye elektrostatik katkının sayısal olarak hesaplanması gerekir. Boşluk yüzeyi çok sayıda küçük yüzeyli elementlere ayrılır. Her bir element yüzeyiyle birleştirilmiş bir nokta yük vardır. Nokta yüklerin bu dağılımı çözücünün polarizasyonunu temsil eder ve her bir yüzey yükünün büyüklüğü, o noktadaki elektrik alan gradienti ile orantılıdır. Her bir yüzey elementindeki toplam elektrostatik potansiyel, diğer yüzey yüklerinden gelen potansiyel, $\phi_{\sigma(r)}$, ve çözünen molekülünden doğan potansiyelin, $\phi_{\rho(r)}$, toplamına eşittir.

$$\phi_{(r)} = \phi_{\rho(r)} + \phi_{\sigma(r)} \quad (126)$$

PCM süreci şu şekilde gerçekleşir. İlk olarak boşluk yüzeyi, Van der Waals yarıçapından belirlenir. Her bir atomun Van der Waals küresinin boşluğa katkı yapan kesri hesaplanabilir. Yüzey alanı pek çok küçük yüzey elementine bölünür. Her bir yüzey elementi için nokta yükün bir ilk değeri, sadece çözünenen gelen elektrik alan gradientinden hesaplanır.

$$q_i = - \left[\frac{\epsilon - 1}{4\pi\epsilon} \right] E_i \Delta S \quad (127)$$

Burada ϵ , ortamın dielektrik sabiti, E_i elektrik alan gradienti ve ΔS yüzey elementinin alanıdır. Diğer nokta yüklerden gelen $\phi_{\sigma(r)}$ katkısı Coulomb yasası kullanılarak hesaplanabilir. Bu yükler kendisiyle uyumlu olana kadar iteratif olarak değiştirilir. $\phi_{\sigma(r)}$ potansiyeli çözünen hamiltonianine eklenir ($H = H_0 + \phi_{\sigma(r)}$) ve SCF hesabı başlatılır. Her bir SCF hesabından sonra yüzey yüklerinin yeni değerleri $\phi_{\sigma(r)}$ nin yeni değerini vermek üzere dalga fonksiyonundan hesaplanır. Bu $\phi_{\sigma(r)}$ değeri, çözünen dalga fonksiyonu ve yüzey yükleri kendisiyle uyumlu olana dek bir sonraki iterasyonda kullanılır.

Enerjiye elektrostatik katkırı hesaplamak için dielektrik ortamdaki boşluk içindeki yük dağılımını yaratmada yapılan iş hesaba katılmalıdır. Bu, polarize dielektrik ve çözünen yük dağılımı arasında elektrotatik etkileşim enerjisinin yarısına eşittir.

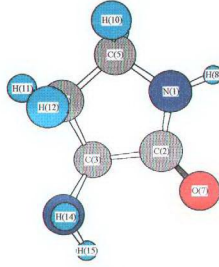
$$\Delta G_{elec.} = \int \psi H \psi d\tau - \int \psi_0 H_0 \psi_0 d\tau - \frac{1}{2} \int \phi_{(r)} \rho_{(r)} dr \quad (128)$$

$\rho_{(r)}$, yüzey elementlerinin yük dağılımıdır.

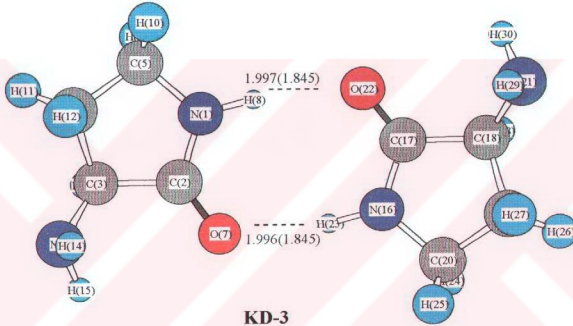
PCM, Van der Waals yüzey tipi boşluk kullanır. Conductor- like screen model (COSMO) ve sovasyon modeller (SM_x, x=1-5) moleküler şekilli boşluklar kullanır ve elektrostatik potansiyeli kısmi atomik yüklerle belirtir. COSMO aslında semi-empirical metodlarla yapılır, fakat son zamanlarda ab initio metodlarla da yapılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan diğer iki metod, AM1-SM_x ve PM3-SM_x modelleri boşluk/dağılım enerjisini ayarlamak için atomik parametreler kullanır[30,33,35].

3. BULGULAR

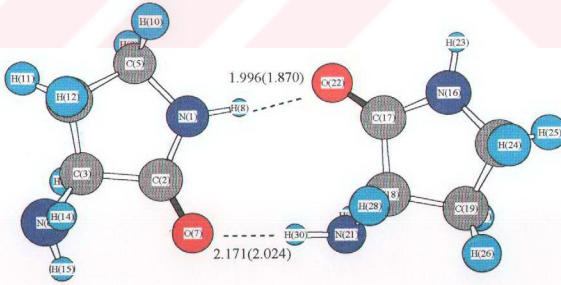
3.1. 3-, 4-, 5-Amino-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için elde edilen bulgular



M-3

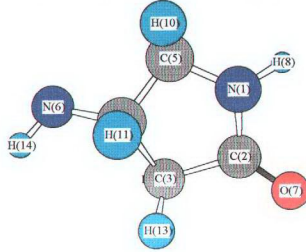
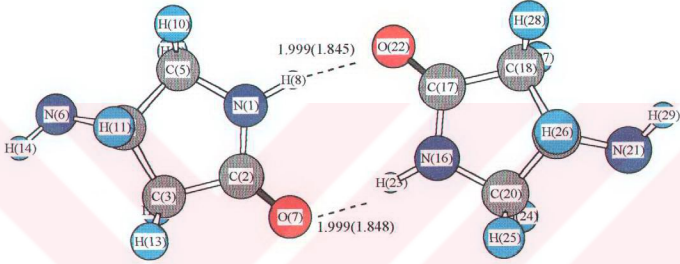
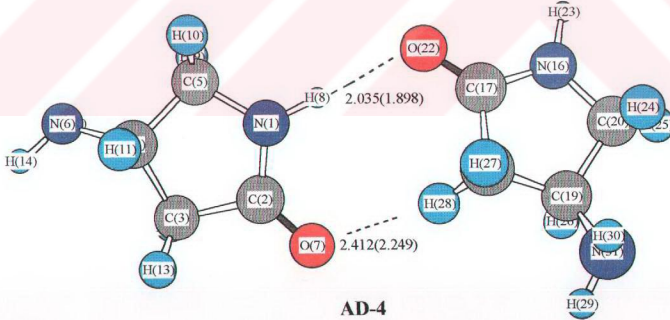


KD-3

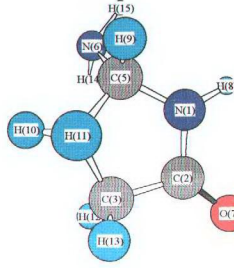


AD-3

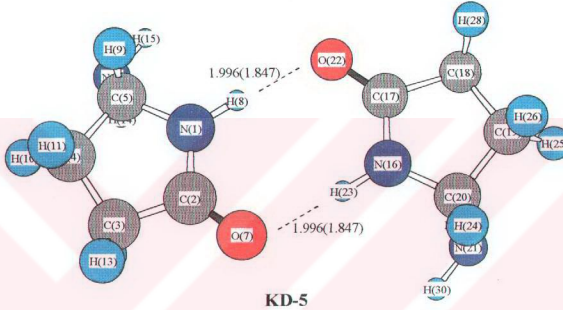
Şekil 3: 3-Amino- 2-pirolidonun gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-3), kapalı dimer (KD-3) ve açık dimer (AD-3) yapıları (Bu ve bundan sonraki şekillerde hidrojen bağ uzunluklarına(Å)ait ilk değer HF/6-31G** düzeyinde, parantez içindeki değer ise B3LYP/6-31G** düzeyinde hesaplanmıştır)

**M-4****KD-4****AD-4**

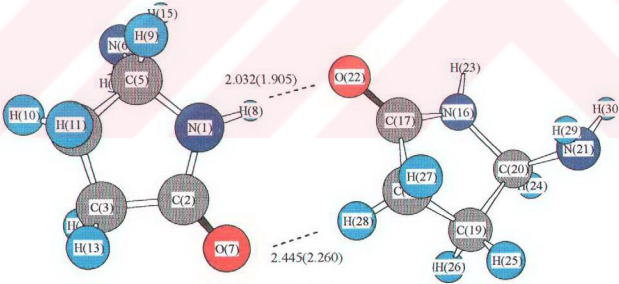
Şekil 4: 4-Amino- 2-pirolidonun gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-4), kapalı dimer (KD-4) ve açık dimer (AD-4) yapıları



M-5



KD-5



AD-5

Şekil 5: 5-Amino- 2-pirolidonun gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-5), kapalı dimer (KD-5) ve açık dimer (AD-5) yapıları

GAZ FAZI

Çizelge 1: 3-, 4-, 5-Amino -2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler ^a	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5
r(N ₁ C ₅)	1.469	1.463	1.470	1.450	1.446	1.453	1.459	1.454	1.466
r(N ₁ C ₂)	1.357	1.362	1.362	1.351	1.356	1.356	1.367	1.373	1.373
r(N ₁ H ₈)	0.996	0.996	0.998	0.994	0.994	0.995	1.010	1.010	1.011
r(C ₄ C ₃)	1.551	1.548	1.551	1.536	1.537	1.542	1.545	1.548	1.553
r(C ₃ C ₄)	1.537	1.547	1.541	1.530	1.538	1.534	1.536	1.546	1.538
r(C ₂ C ₃)	1.534	1.527	1.528	1.528	1.519	1.519	1.544	1.533	1.532
r(C ₅ N ₆)	-	-	1.454	-	-	1.443	-	-	1.457
r(C ₃ N ₆)	1.456	-	-	1.441	-	-	1.456	-	-
r(C ₄ N ₆)	-	1.456	-	-	1.445	-	-	1.457	-
r(C ₂ O ₇)	1.214	1.212	1.212	1.198	1.196	1.196	1.221	1.218	1.218
∠(C ₂ N ₁ C ₃)	114.50	114.85	115.56	114.54	114.68	115.83	114.44	114.93	115.97
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	121.92	121.10	120.70	120.74	119.91	119.70	121.04	119.93	119.72
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	126.99	126.01	126.16	126.75	126.03	126.01	126.96	125.92	126.00
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	106.96	106.51	106.71	107.25	106.80	107.03	107.00	106.29	106.58
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.80	103.83	104.03	103.03	104.22	104.30	103.21	104.57	104.76
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	103.11	102.60	104.25	103.64	102.93	104.97	103.94	103.05	105.46
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	101.83	101.95	101.16	102.21	102.40	101.57	102.39	102.59	101.48
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	3.57	2.54	2.23	7.79	7.63	4.73	7.52	7.21	4.69
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-22.83	-19.24	-15.96	-18.27	-14.87	-12.22	-17.53	-15.05	-10.98
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-29.56	-29.92	-27.37	-28.87	-28.90	-24.31	-28.60	-28.19	-23.39
τ(C ₅ C ₄ C ₃ C ₂)	31.96	30.28	26.96	28.81	26.95	22.76	28.21	26.65	21.53

^a Bu ve bundan sonraki çizelgelerde bağ uzunlukları, Å ; açılar ise derece olarak verilmiştir.

GAZ FAZI

Çizelge 2: 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5
r(N ₁ C ₃)	1.470	1.464	1.471	1.451	1.446	1.454	1.461	1.454	1.467
r(N ₁ C ₂)	1.334	1.339	1.339	1.335	1.339	1.338	1.347	1.352	1.352
r(N ₁ H ₈)	1.014	1.013	1.014	1.004	1.004	1.005	1.030	1.030	1.031
r(C ₄ C ₃)	1.551	1.548	1.552	1.536	1.536	1.543	1.544	1.547	1.553
r(C ₃ C ₄)	1.537	1.548	1.542	1.530	1.538	1.534	1.536	1.547	1.539
r(C ₂ C ₃)	1.534	1.525	1.527	1.527	1.517	1.517	1.541	1.528	1.528
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.455	-	-	1.443	-	-	1.456
r(C ₄ C ₆)	-	1.456	-	-	1.445	-	-	1.457	-
r(C ₃ C ₆)	1.456	-	-	1.441	-	-	1.456	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.232	1.229	1.230	1.211	1.208	1.209	1.238	1.235	1.236
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.470	1.464	1.470	1.451	1.446	1.454	1.461	1.455	1.467
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.334	1.339	1.339	1.335	1.339	1.338	1.347	1.352	1.352
r(N ₁₆ H ₂₃)	1.014	1.014	1.014	1.004	1.004	1.005	1.030	1.030	1.031
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.551	1.548	1.552	1.536	1.536	1.543	1.544	1.547	1.553
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.537	1.548	1.542	1.530	1.538	1.534	1.536	1.547	1.539
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.534	1.525	1.527	1.527	1.517	1.517	1.541	1.528	1.528
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.455	-	-	1.443	-	-	1.456
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.456	-	-	1.445	-	-	1.457	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.456	-	-	1.441	-	-	1.456	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.232	1.229	1.230	1.211	1.208	1.210	1.238	1.235	1.236
r(O ₇ ...H ₂₃)	1.831	1.836	1.840	1.996	1.999	1.996	1.845	1.848	1.847
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.832	1.837	1.840	1.997	2.000	1.996	1.845	1.848	1.847
∠(C ₂ N ₁ C ₃)	113.91	114.30	115.09	114.10	114.40	115.49	113.64	114.20	115.28
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	122.26	121.58	121.39	121.61	121.03	120.81	121.99	121.30	121.12
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	127.36	126.44	126.55	127.14	126.46	126.39	127.38	126.48	126.47
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	108.35	107.84	108.12	108.18	107.70	108.07	108.44	107.73	108.17
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.35	103.28	103.59	102.67	103.78	104.04	102.64	103.88	104.32
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	102.93	102.36	104.17	103.47	102.74	104.90	103.77	102.77	105.39
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.24	102.40	101.78	102.66	102.88	102.14	103.03	103.27	102.30
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	108.35	107.84	108.12	108.18	107.70	108.07	108.44	107.73	108.17
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	113.90	114.30	115.09	114.11	114.40	115.49	113.64	114.21	115.28
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	122.26	121.61	121.39	121.61	121.03	120.82	122.00	121.31	121.13
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	127.36	126.46	126.55	127.14	126.49	126.39	127.38	126.49	126.47
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	102.24	102.40	101.78	102.66	102.88	102.14	103.03	103.28	102.30
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	102.93	102.36	104.17	103.47	102.74	104.90	103.77	102.77	105.38
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.35	103.28	103.59	102.67	103.78	104.04	102.64	103.89	104.32
∠(C ₂ O ₇ H ₂₃)	-	-	120.76	120.56	121.24	119.66	118.09	118.61	117.32
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	2.82	1.61	2.15	5.93	5.07	4.73	5.27	4.18	4.62
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-163.46	-163.38	-167.28	-168.31	-168.63	-172.33	-167.83	-167.97	-173.55
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-21.74	-18.97	-15.23	-18.40	-15.94	-11.92	-17.72	-16.25	-10.57
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-29.12	-29.32	-25.63	-28.12	-27.86	-22.40	-27.63	-27.18	-20.74
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	2.78	1.64	2.15	5.92	5.08	4.69	5.25	4.16	4.63
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-163.39	-163.42	-167.28	-168.30	-168.66	-172.30	-167.81	-167.96	-173.54
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-21.74	-18.96	-15.24	-18.41	-15.94	-11.94	-17.73	-16.25	-10.57
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-29.13	-29.31	-25.63	-28.11	-27.87	-22.40	-27.63	-27.17	-20.75
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	72.58	-	-	65.76	-	-	64.46
τ(C ₃ C ₂ O ₇ H ₂₃)	-	-	179.94	177.31	178.51	179.42	177.99	178.15	179.27
τ(N ₁ C ₂ O ₇ H ₂₃)	-	-	1.13	-2.16	-0.74	0.34	-1.83	-0.96	0.31

GAZ FAZI

Çizelge 3: 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5
r(N ₁ C ₅)	1.469	1.463	1.467	1.449	1.445	1.451	1.459	1.454	1.464
r(N ₁ C ₂)	1.338	1.346	1.347	1.338	1.345	1.345	1.351	1.360	1.361
r(N ₁ H ₈)	1.010	0.010	0.010	1.002	1.002	1.002	1.024	1.024	1.024
r(C ₄ C ₅)	1.551	1.547	1.551	1.536	1.536	1.542	1.544	1.546	1.552
r(C ₃ C ₄)	1.536	1.546	1.541	1.530	1.538	1.533	1.536	1.546	1.538
r(C ₂ C ₃)	1.535	1.528	1.530	1.528	1.519	1.519	1.542	1.533	1.532
r(C ₅ N ₆)	-	-	1.458	-	-	1.445	-	-	1.460
r(C ₄ N ₆)	-	1.457	-	-	1.446	-	-	1.458	-
r(C ₃ N ₆)	1.457	-	-	1.442	-	-	1.457	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.227	1.224	1.223	1.207	1.204	1.203	1.233	1.228	1.228
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.472	1.467	1.447	1.452	1.448	1.457	1.461	1.457	1.472
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.347	1.352	1.351	1.344	1.348	1.347	1.358	1.363	1.362
r(N ₁₆ H ₂₃)	0.997	0.997	0.998	0.994	0.994	0.995	1.010	1.010	1.011
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.548	1.548	1.551	1.534	1.537	1.542	1.541	1.548	1.552
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.541	1.546	1.542	1.533	1.538	1.534	1.543	1.547	1.539
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.537	1.519	1.520	1.531	1.514	1.514	1.547	1.523	1.522
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.540	-	-	1.541	-	-	1.453
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.457	-	-	1.445	-	-	1.457	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.447	-	-	1.435	-	-	1.446	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.225	1.225	1.225	1.205	1.205	1.206	1.231	1.230	1.231
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.848	1.877	1.880	1.996	2.035	2.032	1.870	1.898	1.905
r(H ₃₀ ...O ₇)	1.966	-	-	2.171	-	-	2.024	-	-
r(O ₇ ...H ₂₈)	-	2.172	2.179	-	2.412	2.445	-	2.249	2.260
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	113.92	114.35	115.13	114.21	114.38	115.43	113.85	114.31	115.30
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	123.16	122.22	121.76	121.77	121.25	120.79	122.55	121.71	121.16
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	127.61	126.72	126.76	127.15	126.59	126.46	127.42	126.62	126.58
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	108.06	107.37	107.60	107.96	107.37	107.65	108.05	107.13	107.49
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.49	103.44	103.75	102.74	103.94	104.18	102.77	104.12	104.53
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	102.81	102.30	104.03	103.45	102.68	104.75	103.73	102.75	105.16
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.29	102.39	101.80	102.66	102.84	102.08	103.03	103.20	102.21
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	107.63	107.52	107.73	107.61	107.40	107.70	107.61	107.24	107.58
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	114.69	114.47	115.16	114.74	114.62	115.69	114.69	114.65	115.64
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	121.71	121.34	120.98	120.60	120.26	119.96	120.77	120.40	120.14
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	125.27	125.01	125.15	125.33	125.22	125.19	124.85	124.69	124.85
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	101.63	101.80	100.97	101.97	102.29	101.49	102.09	102.45	101.32
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	103.82	102.86	104.50	104.12	103.13	105.21	104.66	103.26	105.72
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.33	103.39	103.61	102.47	103.81	103.98	102.44	104.05	104.37
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	-	-	121.38	133.95	121.11	119.84	128.79	118.18	116.85
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	1.69	3.16	3.80	4.78	7.09	7.27	3.50	6.68	7.58
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-162.08	-164.58	-168.48	-166.94	-170.46	-174.57	-165.74	-170.12	-175.83
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-22.03	-19.10	-15.31	-18.73	-15.57	-11.34	-18.19	-16.05	-10.10
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-29.39	-29.86	-26.45	-28.11	-28.50	-23.68	-27.60	-27.97	-22.60
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	2.96	2.04	1.90	6.80	5.76	3.47	6.55	5.12	3.37
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-164.06	-163.42	-166.03	-169.24	-169.59	-170.65	-169.29	-169.19	-171.49
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-21.04	-19.26	-15.90	-18.09	-15.81	-12.56	-16.62	-15.74	-11.13
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-28.78	-29.43	-26.87	-28.50	-28.32	-23.48	-27.96	-27.61	-22.53
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	74.11	-	-	67.73	-	-	67.00
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-	-	159.77	-162.50	157.51	157.00	-167.21	161.60	158.43
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-	-	-21.04	17.06	-23.45	-24.05	12.95	-19.33	-22.54
τ(N ₁ H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	0.0	172.09	168.68	-55.89	171.15	159.77	-56.59	171.53	160.32

1,4- DİOKSAN FAZI

Çizelge 4: 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5
$r(N_1C_5)$	1.470	1.464	1.473	1.451	1.447	1.455	1.460	1.455	1.468
$r(N_1C_2)$	1.354	1.361	1.360	1.349	1.354	1.354	1.365	1.371	1.371
$r(N_1H_8)$	0.996	0.996	0.998	0.994	0.994	0.995	1.010	1.010	1.011
$r(C_4C_5)$	1.551	1.548	1.551	1.536	1.536	1.542	1.545	1.547	1.553
$r(C_3C_4)$	1.536	1.548	1.541	1.530	1.539	1.534	1.536	1.547	1.538
$r(C_2C_3)$	1.534	1.526	1.529	1.528	1.519	1.519	1.543	1.532	1.532
$r(C_5N_6)$	-	-	1.450	-	-	1.441	-	-	1.454
$r(C_3N_6)$	1.458	-	-	1.442	-	-	1.457	-	-
$r(C_4N_6)$	-	1.453	-	-	1.443	-	-	1.455	-
$r(C_2O_7)$	1.216	1.214	1.214	1.200	1.197	1.197	1.222	1.220	1.220
$\angle (C_2N_1C_5)$	114.49	114.86	115.59	114.56	114.71	115.86	114.46	114.95	116.01
$\angle (C_2N_1H_8)$	122.07	121.17	120.80	120.89	119.97	119.78	121.22	120.01	119.81
$\angle (N_1C_2O_7)$	127.17	125.94	126.26	126.89	125.98	126.09	127.14	125.87	126.09
$\angle (N_1C_2C_3)$	107.03	106.53	106.73	107.28	106.82	107.06	107.04	106.31	106.60
$\angle (C_2C_3C_4)$	102.85	103.83	104.04	103.07	104.20	104.32	103.26	104.54	104.77
$\angle (C_3C_4C_5)$	103.08	102.52	104.27	103.62	102.88	104.98	103.93	102.99	105.49
$\angle (N_1C_5C_4)$	101.82	101.94	101.08	102.22	102.38	101.52	102.42	102.56	101.41
$\tau(H_8N_1C_2O_7)$	3.43	2.65	2.59	7.36	7.73	4.83	7.00	7.34	4.83
$\tau(C_4C_3C_2N_1)$	-22.68	-19.37	-16.08	-18.29	-15.10	-12.39	-17.59	-15.34	-11.10
$\tau(N_1C_5C_4C_3)$	-29.47	-29.97	-27.34	-28.70	-28.91	-24.23	-28.31	-28.25	-23.30
$\tau(C_5C_4C_3C_2)$	31.82	30.39	27.05	28.72	27.11	22.82	28.07	26.87	21.55

1,4- DİOKSAN FAZİ

Çizelge 5: 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5
r(N ₁ C ₅)	1.470	1.464	1.471	1.451	1.446	1.454	1.461	1.455	1.467
r(N ₁ C ₂)	1.334	1.339	1.339	1.335	1.339	1.338	1.347	1.352	1.352
r(N ₁ H ₈)	1.014	1.013	1.014	1.004	1.004	1.005	1.030	1.030	1.031
r(C ₄ C ₅)	1.551	1.548	1.552	1.536	1.536	1.543	1.544	1.547	1.553
r(C ₃ C ₄)	1.537	1.548	1.542	1.530	1.538	1.534	1.536	1.547	1.539
r(C ₂ C ₃)	1.534	1.525	1.527	1.527	1.517	1.517	1.541	1.528	1.528
r(C ₅ N ₆)	-	-	1.455	-	-	1.443	-	-	1.456
r(C ₄ N ₆)	-	1.456	-	-	1.445	-	-	1.457	-
r(C ₃ N ₆)	1.456	-	-	1.441	-	-	1.456	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.232	1.229	1.230	1.211	1.208	1.210	1.238	1.235	1.236
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.470	1.464	1.471	1.451	1.446	1.454	1.461	1.455	1.467
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.334	1.339	1.339	1.335	1.339	1.338	1.347	1.352	1.352
r(N ₁₆ H ₂₃)	1.014	1.013	1.014	1.004	1.004	1.005	1.030	1.030	1.031
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.551	1.548	1.552	1.536	1.538	1.543	1.544	1.547	1.553
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.537	1.548	1.542	1.530	1.538	1.534	1.536	1.547	1.539
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.534	1.525	1.527	1.527	1.517	1.517	1.541	1.528	1.528
r(C ₂₀ N ₂₁)	-	-	1.455	-	-	1.443	-	-	1.456
r(C ₁₉ N ₂₁)	-	1.456	-	-	1.445	-	-	1.457	-
r(C ₁₈ N ₂₁)	1.456	-	-	1.441	-	-	1.456	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.232	1.229	1.230	1.211	1.208	1.209	1.238	1.235	1.236
r(O ₇ ...H ₂₃)	1.831	1.837	1.839	1.997	2.000	1.996	1.845	1.848	1.847
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.831	1.837	1.839	1.997	2.000	1.996	1.845	1.848	1.847
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	113.90	114.30	115.08	114.11	114.39	115.48	113.65	114.19	115.27
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	122.26	121.59	121.39	121.60	121.02	120.81	121.99	121.29	121.13
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	127.36	126.45	126.56	127.13	126.49	126.39	127.38	126.48	126.48
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	108.35	107.84	108.12	108.18	107.71	108.07	108.43	107.73	108.17
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.35	103.29	103.59	102.67	103.78	104.04	102.63	103.89	104.32
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	102.93	102.37	104.16	103.47	102.73	104.89	103.78	102.77	105.37
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.24	102.40	101.77	102.66	102.87	102.14	103.03	103.26	102.30
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	108.35	107.84	108.12	108.18	107.71	108.07	108.43	107.73	108.17
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	113.91	114.31	115.08	114.11	114.39	115.48	113.65	114.19	115.27
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	122.26	121.59	121.39	121.60	121.02	120.80	121.99	121.29	121.13
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	127.36	126.45	126.56	127.13	126.49	126.39	127.38	126.48	126.47
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	102.24	102.40	101.77	102.66	102.87	102.14	103.03	103.29	102.30
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	102.93	102.37	104.17	103.47	102.74	104.89	103.78	102.77	105.38
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.35	103.29	103.59	102.67	103.78	104.04	102.63	103.89	104.32
∠(C ₂ O ₇ H ₂₃)	120.73	121.67	120.76	120.59	121.29	119.68	118.07	118.60	117.32
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	120.73	121.67	120.77	120.59	121.29	119.69	118.07	118.60	117.33
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	2.76	1.76	2.21	5.89	5.32	4.78	5.34	4.51	4.68
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-163.38	-163.57	-167.34	-168.31	-168.92	-172.37	-167.91	-168.32	-173.56
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-21.80	-18.93	-15.23	-18.48	-15.93	-11.93	-17.79	-16.17	-10.58
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-29.11	-29.31	-25.67	-28.07	-27.92	-22.44	-27.59	-27.25	-20.79
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	2.78	1.75	2.21	5.90	5.35	4.80	5.34	4.51	4.67
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-163.40	-163.56	-167.34	-168.30	-168.92	-172.38	-167.91	-168.32	-173.57
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-21.79	-18.93	-15.23	-18.47	-15.91	-11.93	-17.79	-16.17	-10.57
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-29.10	-29.30	-25.67	-28.07	-27.92	-22.44	-27.60	-27.25	-20.78
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	72.52	-	-	65.69	-	-	64.44
τ(C ₃ C ₂ O ₇ H ₂₃)	178.64	177.78	179.47	177.65	176.48	178.98	178.23	176.72	178.78
τ(N ₁ C ₂ O ₇ H ₂₃)	-0.72	-1.25	0.66	-1.77	-2.73	-0.11	-1.57	-2.38	-0.20
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-0.73	-1.22	0.66	-1.68	-2.77	-0.10	-1.50	-2.37	-0.27
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	178.64	177.81	179.47	177.76	176.47	178.99	178.30	176.73	178.70

1,4- DİOKSAN FAZI

Çizelge 6: 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5
r(N ₁ C ₅)	1.469	1.463	1.467	1.449	1.445	1.451	1.459	1.453	1.463
r(N ₁ C ₂)	1.336	1.346	1.346	1.336	1.345	1.345	1.350	1.360	1.360
r(N ₁ H ₈)	1.012	1.010	1.011	1.003	1.002	1.003	1.026	1.025	1.025
r(C ₄ C ₅)	1.552	1.547	1.551	1.536	1.536	1.542	1.545	1.546	1.552
r(C ₃ C ₄)	1.536	1.546	1.541	1.529	1.538	1.533	1.535	1.545	1.538
r(C ₂ C ₃)	1.534	1.528	1.531	1.528	1.520	1.520	1.542	1.533	1.533
r(C ₅ N ₆)	-	-	1.458	-	-	1.445	-	-	1.459
r(C ₄ N ₆)	-	1.457	-	-	1.446	-	-	1.459	-
r(C ₃ N ₆)	1.459	-	-	1.443	-	-	1.459	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.228	1.224	1.223	1.207	1.204	1.203	1.233	1.228	1.228
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.472	1.467	1.478	1.452	1.449	1.458	1.462	1.457	1.473
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.345	1.352	1.350	1.342	1.348	1.346	1.356	1.363	1.361
r(N ₁₆ H ₂₃)	0.997	0.997	0.998	0.994	0.994	1.995	1.010	1.010	1.011
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.548	1.548	1.551	1.534	1.537	1.542	1.541	1.548	1.552
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.541	1.546	1.542	1.533	1.538	1.534	1.543	1.547	1.539
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.538	1.519	1.521	1.531	1.514	1.514	1.547	1.523	1.523
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.449	-	-	1.440	-	-	1.452
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.457	-	-	1.445	-	-	1.457	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.445	-	-	1.436	-	-	1.447	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.225	1.225	1.226	1.206	1.205	1.206	1.231	1.230	1.231
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.827	1.877	1.867	1.971	2.03	2.017	1.844	1.891	1.889
r(H ₃₀ ...O ₇)	1.986	-	-	2.209	-	-	2.054	-	-
r(O ₇ ...H ₂₈)	-	2.172	-	-	2.418	2.492	-	2.259	2.295
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	113.94	114.35	115.15	114.23	114.38	115.44	113.86	114.32	115.32
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	123.26	122.22	121.79	121.91	121.28	120.88	122.68	121.75	121.28
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	127.78	126.72	126.85	127.32	126.62	126.55	127.60	126.66	126.68
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	108.09	107.37	107.59	107.95	107.36	107.64	108.06	107.12	107.48
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.47	103.44	103.74	102.76	103.94	104.19	102.78	104.13	104.52
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	102.78	102.30	104.02	103.41	102.68	104.73	103.68	102.72	105.14
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.30	102.39	101.81	102.68	102.84	102.09	103.05	103.21	102.23
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	107.67	107.52	107.75	107.66	107.41	107.72	107.66	107.25	107.61
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	114.68	114.47	115.17	114.75	114.61	115.69	114.70	114.65	115.64
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	121.80	121.34	121.02	120.70	120.27	119.99	120.88	120.42	120.18
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	125.41	125.01	125.23	125.48	125.23	125.29	124.94	124.72	124.93
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	101.61	101.80	100.94	101.99	102.29	101.46	102.10	102.44	101.27
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	103.77	102.86	104.49	104.12	103.12	105.19	104.66	103.24	105.70
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.30	103.39	103.59	102.49	103.80	103.96	102.45	104.04	104.33
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	132.54	122.04	121.66	135.04	121.23	120.22	129.73	118.30	117.10
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	1.23	3.16	3.86	4.89	7.12	7.53	3.66	6.64	7.81
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-161.60	-164.58	-168.52	-167.03	-170.48	-174.81	-165.88	-170.09	-176.00
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-22.20	-19.10	-15.34	-18.77	-15.56	-11.27	-18.29	-16.05	-10.15
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-29.27	-29.86	-26.47	-28.07	-28.50	-23.69	-27.58	-27.94	-22.61
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	2.99	2.04	2.16	6.48	5.84	3.73	6.28	5.21	3.68
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-163.96	-163.42	-166.24	-169.01	-169.65	-170.80	-169.09	-169.23	-171.67
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-21.16	-19.26	-16.00	-18.03	-15.81	-12.70	-16.66	-15.79	-11.34
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-28.83	-29.43	-26.93	-28.32	-28.34	-23.57	-27.80	-27.65	-22.69
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	73.84	-	-	67.54	-	-	66.75
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-164.86	160.03	159.95	-163.31	157.57	158.29	-168.20	161.64	159.36
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	14.52	-20.55	-20.86	16.22	-23.37	-22.73	11.92	-19.28	-21.64
τ(N ₁ H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	-	-	-	-81.81	170.99	157.38	-47.02	171.31	158.97

ASETONİTRİL FAZI

Çizelge 7: 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5
r(N ₁ C ₅)	1.473	1.466	1.477	1.453	1.449	1.458	1.462	1.456	1.472
r(N ₁ C ₂)	1.351	1.359	1.358	1.346	1.352	1.351	1.362	1.370	1.369
r(N ₁ H ₈)	0.997	0.996	0.998	0.994	0.994	0.995	1.010	1.010	1.011
r(C ₄ C ₅)	1.552	1.548	1.551	1.536	1.536	1.542	1.545	1.547	1.553
r(C ₃ C ₄)	1.536	1.550	1.541	1.530	1.540	1.533	1.535	1.549	1.538
r(C ₂ C ₃)	1.533	1.526	1.529	1.528	1.519	1.519	1.543	1.532	1.532
r(C ₅ N ₆)	-	-	1.445	-	-	1.438	-	-	1.450
r(C ₃ N ₆)	-	1.448	-	-	1.440	-	-	1.452	-
r(C ₄ N ₆)	1.460	-	-	1.443	-	-	1.459	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.218	1.216	1.216	1.202	1.200	1.200	1.224	1.221	1.222
∠ (C ₂ N ₁ C ₅)	114.46	114.87	115.64	114.59	114.75	115.92	114.48	114.98	116.06
∠ (C ₂ N ₁ H ₈)	122.27	121.25	120.94	121.09	120.06	119.91	121.47	120.09	119.95
∠ (N ₁ C ₂ O ₇)	127.45	125.85	126.39	127.09	125.90	126.20	127.40	125.82	126.22
∠ (N ₁ C ₂ C ₃)	107.15	106.56	106.76	107.34	106.83	107.09	107.10	106.32	106.64
∠ (C ₂ C ₃ C ₄)	102.90	103.84	104.05	103.13	104.18	104.33	103.31	104.52	104.80
∠ (C ₃ C ₄ C ₅)	103.05	102.41	104.29	103.60	102.81	105.01	103.90	102.88	105.53
∠ (N ₁ C ₅ C ₄)	101.82	101.93	100.94	102.23	102.36	101.44	102.44	102.55	101.31
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	3.13	2.76	3.10	6.73	7.75	4.93	6.32	7.40	4.96
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-22.52	-19.53	-16.28	-18.30	-15.46	-12.62	-17.78	-15.69	-11.33
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-29.35	-30.02	-27.30	-28.39	-28.93	-24.05	-28.03	-28.33	-23.10
τ(C ₅ C ₄ C ₃ C ₂)	31.63	30.52	27.18	28.53	27.34	22.87	28.00	27.13	21.60

ASETONİTRİL FAZI

Çizelge 8: 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5
r(N ₁ C ₅)	1.470	1.464	1.471	1.451	1.446	1.454	1.461	1.455	1.467
r(N ₁ C ₂)	1.334	1.339	1.339	1.335	1.339	1.338	1.347	1.352	1.352
r(N ₁ H ₈)	1.014	1.013	1.014	1.004	1.004	1.005	1.030	1.030	1.031
r(C ₄ C ₅)	1.551	1.548	1.552	1.536	1.536	1.543	1.544	1.547	1.553
r(C ₃ C ₄)	1.537	1.548	1.542	1.530	1.538	1.534	1.536	1.547	1.539
r(C ₂ C ₃)	1.534	1.525	1.527	1.527	1.517	1.517	1.541	1.528	1.528
r(C ₅ N ₆)	-	-	1.455	-	-	1.443	-	-	1.456
r(C ₄ N ₆)	-	1.456	-	-	1.445	-	-	1.457	-
r(C ₃ N ₆)	1.456	-	-	1.441	-	-	1.456	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.232	1.229	1.230	1.211	1.208	1.210	1.238	1.235	1.236
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.470	1.464	1.471	1.451	1.446	1.454	1.461	1.455	1.467
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.334	1.339	1.339	1.335	1.339	1.338	1.347	1.352	1.352
r(N ₁₆ H ₂₃)	1.014	1.013	1.014	1.004	1.004	1.005	1.030	1.030	1.031
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.551	1.548	1.552	1.536	1.536	1.543	1.544	1.547	1.553
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.537	1.548	1.542	1.530	1.538	1.534	1.536	1.547	1.539
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.534	1.525	1.527	1.527	1.517	1.517	1.541	1.528	1.528
r(C ₂₀ N ₂₁)	-	-	1.455	-	-	1.443	-	-	1.456
r(C ₁₉ N ₂₁)	-	1.456	-	-	1.445	-	-	1.457	-
r(C ₁₈ N ₂₁)	1.456	-	-	1.441	-	-	1.456	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.232	1.229	1.230	1.211	1.208	1.210	1.238	1.235	1.236
r(O ₇ ...H ₂₃)	1.831	1.837	1.839	1.997	2.001	1.996	1.845	1.849	1.847
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.831	1.837	1.839	1.997	2.001	1.996	1.845	1.849	1.847
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	113.90	114.30	115.08	114.11	114.35	115.48	113.64	114.16	115.27
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	122.26	121.59	121.39	121.61	120.95	120.80	121.99	121.26	121.13
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	127.36	126.44	126.56	127.14	126.47	126.39	127.38	126.47	126.48
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	108.35	107.84	108.11	108.17	107.71	108.07	108.43	107.72	108.17
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.34	103.29	103.59	102.67	103.79	104.04	102.63	103.89	104.32
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	102.93	102.36	104.16	103.47	102.72	104.89	103.77	102.75	105.38
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.25	102.39	101.76	102.66	102.85	102.13	103.03	103.24	102.30
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	108.35	107.84	108.11	108.17	107.71	108.07	108.43	107.72	108.17
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	113.90	114.30	115.08	114.11	114.35	115.48	113.64	114.16	115.27
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	122.26	121.58	121.39	121.61	120.95	120.80	121.99	121.26	121.13
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	127.36	126.44	126.56	127.14	126.47	126.39	127.38	126.47	126.48
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	102.25	102.39	101.76	102.66	102.85	102.13	103.03	103.24	102.30
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	102.93	102.36	104.16	103.47	102.72	104.89	103.77	102.75	105.38
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.34	103.29	103.59	102.66	103.79	104.04	102.63	103.89	104.32
∠(C ₂ O ₇ H ₂₃)	120.71	121.67	120.79	120.54	121.23	119.73	118.04	118.55	117.35
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	120.71	121.67	120.79	120.54	121.23	119.73	118.04	118.55	117.35
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	2.74	2.08	2.28	5.90	6.07	4.84	5.29	5.19	4.73
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-163.38	-163.94	-167.38	-168.29	-169.70	-172.42	-167.85	-169.03	-173.61
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-21.84	-18.86	-15.24	-18.50	-15.70	-11.93	-17.82	-16.09	-10.57
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-29.09	-29.34	-25.70	-28.07	-28.07	-22.47	-27.61	-27.41	-20.79
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	2.75	2.08	2.28	5.89	6.07	4.85	5.29	5.19	4.72
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-163.39	-163.94	-167.38	-168.29	-169.71	-172.43	-167.85	-169.03	-173.62
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-21.84	-18.86	-15.24	-18.50	-15.71	-11.93	-17.82	-16.09	-10.57
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-29.09	-29.35	-25.70	-28.07	-28.07	-22.47	-27.61	-27.41	-20.79
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	72.48	-	-	65.63	-	-	64.39
τ(C ₃ C ₂ O ₇ H ₂₃)	179.28	176.18	178.74	178.70	172.28	178.18	179.13	174.06	178.13
τ(N ₁ C ₂ O ₇ H ₂₃)	-0.05	-2.82	-0.09	-0.73	-6.97	-0.90	-0.65	-5.01	-0.85
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-0.05	-2.84	-0.09	-0.68	-6.98	-0.89	-0.62	-4.99	-0.91
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	179.28	176.17	178.73	178.75	172.25	178.19	179.16	174.08	178.06

ASETONİTRİL FAZI

Çizelge 9: 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5
r(N ₁ C ₅)	1.469	1.462	1.466	1.449	1.445	1.451	1.459	1.453	1.463
r(N ₁ C ₂)	1.334	1.346	1.346	1.334	1.344	1.344	1.348	1.360	1.360
r(N ₁ H ₈)	1.014	1.010	1.012	1.004	1.002	1.003	1.029	1.025	1.027
r(C ₄ C ₅)	1.552	1.547	1.551	1.537	1.536	1.542	1.545	1.546	1.553
r(C ₃ C ₄)	1.536	1.546	1.540	1.529	1.537	1.533	1.535	1.545	1.537
r(C ₂ C ₃)	1.535	1.528	1.532	1.528	1.520	1.521	1.543	1.533	1.535
r(C ₅ N ₆)	-	-	1.458	-	-	1.445	-	-	1.460
r(C ₄ N ₆)	-	1.458	-	-	1.446	-	-	1.459	-
r(C ₃ N ₆)	1.463	-	-	1.446	-	-	1.461	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.228	1.223	1.223	1.208	1.203	1.203	1.234	1.228	1.227
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.473	1.467	1.479	1.453	1.449	1.459	1.463	1.457	1.475
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.342	1.352	1.348	1.339	1.347	1.344	1.353	1.362	1.359
r(N ₁₆ H ₂₃)	0.997	0.997	0.998	0.995	0.994	0.996	1.011	1.010	1.011
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.549	1.519	1.551	1.534	1.537	1.542	1.541	1.548	1.553
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.541	1.546	1.541	1.533	1.538	1.534	1.542	1.547	1.539
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.538	1.519	1.521	1.531	1.514	1.514	1.546	1.523	1.523
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.447	-	-	1.439	-	-	1.449
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.457	-	-	1.444	-	-	1.456	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.447	-	-	1.438	-	-	1.450	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.226	1.225	1.227	1.207	1.205	1.207	1.233	1.230	1.232
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.795	1.874	1.848	1.935	2.024	1.996	1.806	1.881	1.863
r(H ₂₉ ...O ₇)	2.020	-	-	2.300	-	-	2.112	-	-
r(O ₇ ...H ₂₈)	-	2.176	2.230	-	2.429	2.587	-	-	-
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	113.95	114.35	115.19	114.26	114.38	115.46	113.86	114.33	115.36
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	123.41	122.22	121.91	122.16	121.30	121.03	122.97	121.77	121.47
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	128.08	126.73	127.00	127.60	126.65	126.70	127.90	126.71	126.83
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	108.13	107.37	107.55	107.95	107.36	107.61	108.08	107.11	107.44
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.45	103.44	103.73	102.78	103.94	104.19	102.77	104.13	104.50
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	102.71	102.31	103.99	103.33	102.68	104.70	103.59	102.72	105.11
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.31	102.40	101.83	102.70	102.85	102.09	103.09	103.22	102.26
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	107.76	107.53	107.79	107.74	107.41	107.75	107.74	107.26	107.65
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	114.69	114.47	115.18	114.76	114.61	115.69	114.72	114.66	115.65
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	121.93	121.35	121.08	120.87	120.28	120.06	121.07	120.45	120.25
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	125.61	125.01	125.36	125.73	125.25	125.44	125.13	124.74	125.05
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	101.59	101.80	100.88	102.00	102.29	101.41	102.11	102.44	101.19
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	103.74	102.84	104.49	104.08	103.11	105.16	104.63	103.23	105.69
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.30	103.39	103.55	102.52	103.80	103.92	102.47	104.02	104.27
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	133.52	122.10	122.07	136.11	121.37	120.87	130.76	118.47	117.80
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	1.22	3.12	3.96	4.99	7.14	8.17	3.58	6.68	7.92
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-161.53	-164.56	-168.57	-167.04	-170.51	-175.38	-165.64	-170.16	-176.00
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-22.29	-19.08	-15.40	-18.84	-15.56	-11.19	-18.54	-16.02	-10.31
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-29.26	-29.84	-26.48	-28.05	-28.50	-23.80	-27.57	-27.91	-22.62
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	3.01	2.08	2.52	6.22	5.89	4.10	5.97	5.25	4.01
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-163.98	-163.46	-166.53	-168.77	-169.67	-170.98	-168.80	-169.20	-171.88
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-21.07	-19.26	-16.15	-18.00	-15.85	-12.95	-16.70	-15.88	-11.68
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-28.80	-29.43	-26.98	-28.17	-28.36	-23.72	-27.58	-27.68	-22.85
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	73.43	-	-	67.29	-	-	66.41
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-164.03	160.22	160.66	-163.74	157.68	160.02	-168.54	161.75	161.66
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	15.40	-20.37	-20.16	15.81	-23.26	-20.96	11.57	-19.16	-19.43
τ(N ₁ H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	-	-	-	-54.47	170.92	152.11	-47.02	171.31	158.97

SU FAZI

Çizelge 10: 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5
r(N ₁ C ₅)	1.473	1.466	1.477	1.453	1.449	1.458	1.462	1.456	1.472
r(N ₁ C ₂)	1.351	1.359	1.357	1.345	1.352	1.351	1.361	1.370	1.369
r(N ₁ H ₈)	0.997	0.996	0.998	0.994	0.994	0.995	1.010	1.010	1.011
r(C ₄ C ₅)	1.552	1.548	1.551	1.536	1.536	1.542	1.545	1.547	1.553
r(C ₃ C ₄)	1.536	1.550	1.541	1.530	1.540	1.533	1.535	1.549	1.538
r(C ₂ C ₃)	1.533	1.526	1.529	1.528	1.519	1.519	1.543	1.532	1.532
r(C ₅ N ₆)	-	-	1.445	-	-	1.438	-	-	1.450
r(C ₄ N ₆)	-	1.448	-	-	1.440	-	-	1.452	-
r(C ₃ N ₆)	1.460	-	-	1.443	-	-	1.459	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.218	1.216	1.216	1.202	1.200	1.200	1.224	1.222	1.222
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	114.46	114.87	115.64	114.60	114.75	115.92	114.48	115.00	116.06
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	122.28	121.26	120.95	121.10	120.06	119.91	121.48	120.09	119.96
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	127.46	125.85	126.40	127.10	125.90	126.20	127.41	125.82	126.23
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	107.16	106.56	106.76	107.34	106.84	107.09	107.11	106.32	106.64
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.90	103.84	104.05	103.14	104.18	104.34	103.31	104.52	104.80
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	103.05	102.40	104.29	103.60	102.80	105.01	103.90	102.88	105.53
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	101.82	101.93	100.93	102.23	102.36	101.44	102.44	102.55	101.31
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	3.11	2.76	3.13	6.71	7.75	4.94	6.29	7.40	4.96
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-22.51	-19.53	-16.29	-18.31	-15.47	-12.63	-17.79	-15.70	-11.35
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-29.34	-30.02	-27.30	-28.38	-28.93	-24.04	-28.02	-28.33	-23.09
τ(C ₅ C ₄ C ₃ C ₂)	31.63	30.53	27.19	28.53	27.35	22.87	28.00	27.14	21.60

SU FAZI

Çizelge 11: 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5
r(N ₁ C ₅)	1.470	1.464	1.471	1.451	1.446	1.454	1.461	1.455	1.467
r(N ₁ C ₂)	1.334	1.339	1.339	1.335	1.339	1.338	1.347	1.352	1.352
r(N ₁ H ₈)	1.014	1.013	1.014	1.004	1.004	1.005	1.030	1.030	1.031
r(C ₄ C ₅)	1.551	1.548	1.552	1.536	1.536	1.543	1.544	1.547	1.553
r(C ₃ C ₄)	1.537	1.548	1.542	1.530	1.538	1.534	1.536	1.547	1.539
r(C ₂ C ₃)	1.534	1.525	1.527	1.527	1.517	1.517	1.541	1.528	1.528
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.455	-	-	1.443	-	-	1.456
r(C ₄ C ₆)	-	1.456	-	-	1.445	-	-	1.457	-
r(C ₃ C ₆)	1.456	-	-	1.441	-	-	1.456	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.232	1.229	1.230	1.211	1.208	1.210	1.238	1.235	1.236
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.470	1.464	1.471	1.451	1.446	1.454	1.461	1.455	1.467
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.334	1.339	1.339	1.335	1.339	1.338	1.347	1.352	1.352
r(N ₁₆ H ₂₃)	1.014	1.013	1.014	1.004	1.004	1.005	1.030	1.030	1.031
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.551	1.548	1.552	1.536	1.536	1.543	1.544	1.547	1.553
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.537	1.548	1.542	1.530	1.538	1.534	1.536	1.547	1.539
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.534	1.525	1.527	1.527	1.517	1.517	1.541	1.528	1.528
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.455	-	-	1.443	-	-	1.456
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.456	-	-	1.445	-	-	1.457	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.456	-	-	1.441	-	-	1.456	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.232	1.229	1.230	1.211	1.208	1.210	1.238	1.235	1.236
r(O ₇ ...H ₂₃)	1.831	1.837	1.839	1.997	2.001	1.996	1.845	1.849	1.847
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.831	1.837	1.839	1.997	2.001	1.996	1.845	1.849	1.847
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	113.90	114.30	115.08	114.11	114.35	115.48	113.64	114.16	115.27
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	122.26	121.59	121.39	121.61	120.95	120.80	121.99	121.26	121.13
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	127.36	126.44	126.56	127.14	126.47	126.39	127.38	126.47	126.48
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	108.35	107.84	108.11	108.17	107.71	108.06	108.43	107.72	108.17
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.34	103.30	103.59	102.67	103.79	104.04	102.63	103.89	104.32
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	102.93	102.36	104.16	103.47	122.72	104.89	103.77	102.74	105.37
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.25	102.39	101.76	102.66	102.85	102.13	103.04	103.24	102.30
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	108.35	107.84	108.11	108.17	107.71	108.07	108.43	107.72	108.17
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	113.90	114.30	115.08	114.11	114.35	115.48	113.64	114.16	115.27
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	122.26	121.58	121.39	121.61	120.95	120.80	121.99	121.26	121.13
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	127.36	126.44	126.56	127.14	126.47	126.39	127.39	126.47	126.48
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	102.25	102.39	101.76	102.66	102.85	102.13	103.04	103.24	102.30
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	102.93	102.36	104.16	103.47	102.72	104.89	103.77	102.74	105.38
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.34	103.29	103.59	102.67	103.79	104.04	102.63	103.89	104.32
∠(C ₂ O ₇ H ₂₃)	120.71	121.67	120.79	120.54	121.22	119.73	118.04	118.54	117.35
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	120.71	121.67	120.79	120.54	121.22	119.74	118.04	118.54	117.35
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	2.74	2.09	2.29	5.90	6.11	4.85	5.29	5.24	4.73
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-163.38	-163.96	-167.38	-168.29	-169.74	-172.42	-167.85	-169.07	-173.61
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-21.84	-18.86	-15.24	-18.50	-15.69	-11.93	-17.83	-16.09	-10.57
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-29.09	-29.34	-25.70	-28.07	-28.08	-22.47	-27.61	-27.42	-20.79
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	2.75	2.10	2.29	5.89	6.11	4.86	5.29	5.24	4.73
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-163.39	-163.96	-167.38	-168.29	-169.75	-172.43	-167.85	-169.07	-173.62
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-21.84	-18.86	-15.24	-18.50	-15.70	-11.94	-17.83	-16.09	-10.57
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-29.09	-29.35	-25.70	-28.07	-28.08	-22.47	-27.61	-27.42	-20.79
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	72.47	-	-	65.63	-	-	64.38
τ(C ₃ C ₂ O ₇ H ₂₃)	179.30	176.10	178.70	178.74	172.05	178.14	179.16	173.94	178.10
τ(N ₁ C ₂ O ₇ H ₂₃)	-0.02	-2.90	-0.12	-0.69	-7.20	-0.94	-0.62	-5.13	-0.88
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-0.02	-2.92	-0.13	-0.63	-7.22	-0.93	-0.59	-5.11	-0.94
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	179.30	176.09	178.70	178.79	172.01	178.15	179.19	173.95	178.03

Çizelge 12: 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5
r(N ₁ C ₅)	1.469	1.462	1.466	1.449	1.445	1.451	1.459	1.453	1.463
r(N ₁ C ₂)	1.334	1.346	1.346	1.334	1.344	1.344	1.347	1.360	1.360
r(N ₁ H ₈)	1.014	1.010	1.012	1.004	1.002	1.003	1.029	1.025	1.027
r(C ₄ C ₅)	1.552	1.547	1.551	1.537	1.536	1.542	1.545	1.546	1.553
r(C ₃ C ₄)	1.536	1.546	1.540	1.529	1.537	1.533	1.534	1.545	1.537
r(C ₂ C ₃)	1.535	1.528	1.532	1.528	1.520	1.521	1.543	1.533	1.535
r(C ₅ N ₆)	-	-	1.458	-	-	1.445	-	-	1.460
r(C ₄ N ₆)	-	1.458	-	-	1.446	-	-	1.459	-
r(C ₃ N ₆)	1.463	-	-	1.446	-	-	1.462	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.228	1.223	1.223	1.208	1.203	1.203	1.234	1.228	1.227
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.473	1.467	1.479	1.453	1.449	1.459	1.463	1.457	1.475
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.342	1.352	1.348	1.339	1.347	1.344	1.353	1.362	1.359
r(N ₁₆ H ₂₃)	0.998	0.997	0.998	0.995	0.994	0.996	0.011	1.010	1.011
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.549	1.548	1.551	1.534	1.537	1.542	1.541	1.548	1.553
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.541	1.546	1.541	1.533	1.538	1.534	1.542	1.547	1.539
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.538	1.519	1.521	1.531	1.514	1.514	1.546	1.523	1.524
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.447	-	-	1.439	-	-	1.449
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.457	-	-	1.444	-	-	1.456	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.447	-	-	1.438	-	-	1.450	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.227	1.225	1.227	1.208	1.205	1.207	1.233	1.230	1.232
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.793	1.874	1.847	1.934	2.023	1.994	1.804	1.881	1.862
r(H ₃₀ ...O ₇)	2.022	-	-	2.300	-	-	2.11	-	-
r(O ₇ ...H ₂₈)	-	2.176	2.232	-	2.430	2.593	-	2.277	2.370
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	113.95	114.35	115.19	114.27	114.38	115.46	113.86	115.33	115.36
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	123.42	122.22	121.92	122.17	121.30	121.05	122.96	121.77	121.48
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	128.10	126.73	127.01	127.62	126.65	126.71	127.91	126.71	126.84
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	108.13	107.37	107.55	107.95	107.36	107.61	108.08	107.11	107.44
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.45	103.44	103.73	102.78	103.94	104.19	102.77	104.13	104.50
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	102.71	102.31	103.99	103.33	102.68	104.70	103.59	102.72	105.11
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.31	102.40	101.84	102.70	102.85	102.09	103.09	103.22	102.26
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	107.76	107.53	107.79	107.74	107.41	107.75	107.74	107.26	107.65
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	114.69	114.47	115.18	114.76	114.61	115.69	114.72	114.66	115.65
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	121.93	121.35	121.09	120.88	120.29	120.06	121.09	120.45	120.25
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	125.62	125.01	125.36	125.74	125.25	125.44	125.14	124.74	125.05
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	101.59	101.80	100.88	102.00	102.29	101.40	102.12	102.44	101.19
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	103.73	102.84	104.49	104.08	103.11	105.16	104.64	103.22	105.69
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.30	103.39	103.55	102.52	103.80	103.92	102.47	104.02	104.26
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	133.56	122.10	122.09	136.16	121.38	120.87	130.84	118.48	117.83
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	1.21	3.12	3.97	4.99	7.14	8.13	3.62	6.68	7.93
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-161.52	-164.56	-168.57	-167.04	-170.51	-175.33	-165.68	-170.17	-176.01
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-22.29	-19.08	-15.40	-18.85	-15.56	-11.20	-18.54	-16.02	-10.32
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-29.26	-29.84	-26.48	-28.05	-28.50	-23.79	-27.55	-27.91	-22.62
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	3.01	2.08	2.54	6.21	5.89	4.08	5.82	5.25	4.03
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-163.98	-163.47	-166.54	-168.75	-169.67	-170.93	-168.66	-169.20	-171.89
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-21.07	-19.26	-16.16	-18.01	-15.86	-13.00	-16.73	-15.89	-11.70
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-28.80	-29.43	-26.98	-28.16	-28.36	-23.72	-27.54	-27.68	-22.86
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	73.41	-	-	67.33	-	-	66.39
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-163.98	160.22	160.69	-163.73	157.68	160.47	-168.33	161.75	161.75
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	15.45	-20.37	-20.13	15.81	-23.25	-20.51	11.77	-19.16	-19.35
τ(N ₁ H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	-	-	-	-53.71	170.91	152.89	-47.02	171.31	158.97

GAZ FAZI

Çizelge 13: 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri (hartree)

	HF/3-21G	HF/6-31G**	B3LYP/6-31G**	MP2/6-31G**
M-3	-338.006586	-339.921314	-341.991376	-340.978644
M-4	-338.006218	-339.920483	-341.990202	-340.977329
M-5	-338.014490	-339.926769	-341.996414	-340.984309
AD-3	-676.042088	-679.858449	-684.003361	-681.983923
AD-4	-676.038273	-679.855469	-683.998070	-681.974325
AD-5	-676.054810	-679.868382	-684.011490	-681.988600
KD-3	-676.048878	-679.864125	-684.010621	-681.986102
KD-4	-676.047454	-679.862069	-684.007916	-681.982840
KD-5	-676.065414	-679.876552	-684.021990	-681.998750

Çizelge 14: 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri

	ZPE(kcal.mol ⁻¹)	S (cal.mol ⁻¹)	H-Ho (kcal.mol ⁻¹)	μ (D)
M-3	86.68	78.89	4.56	3.58
M-4	86.47	78.75	4.53	3.39
M-5	86.51	79.15	4.53	3.17
AD-3	174.54	125.56	9.58	4.53
AD-4	174.02	126.62	9.63	0.55
AD-5	174.11	127.53	9.64	2.98
KD-3	174.85	122.98	9.47	0.42
KD-4	174.41	122.91	9.42	0.86
KD-5	174.59	123.76	9.43	0.42

Çizelge 15: 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri (kcal.mol⁻¹)

	AD-3	AD-4	AD-5	KD-3	KD-4	KD-5
ΔE (HF/3-21G)	-18.15	-16.21	-16.21	-22.41	-21.97	-22.86
ΔE (HF/6-31G**)	-9.93	-9.10	-9.32	-13.49	-13.24	-14.44
ΔE (B3LYP/6-31G**)	-12.93	-11.09	-11.71	-17.49	-17.26	-18.30
ΔE (MP2/6-31G**)	-16.71	-12.34	-12.54	-18.08	-17.68	-18.91
ΔG (HF/3-21G)	-6.91	-5.37	-5.37	-10.20	-9.84	-10.63
ΔG (HF/6-31G**)	1.31	1.74	1.53	-1.28	-1.10	-2.21
ΔG (B3LYP/6-31G**)	-1.69	-0.24	-0.87	-5.28	-5.13	-6.07
ΔG (MP2/6-31G**)	-5.47	-1.50	-1.70	-5.87	-5.55	-6.68

1,4-DİOKSAN FAZI

Çizelge 16: 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri (hartree)

	HF/3-21G	HF/6-31G**	B3LYP/6-31G**	MP2/6-31G**
M-3	-338.007648	-339.922398	-341.992370	-340.979611
M-4	-338.007343	-339.921482	-341.991000	-340.978093
M-5	-338.015392	-339.927616	-341.997137	-340.984972
AD-3	-676.043251	-679.859542	-684.004625	-681.979960
AD-4	-676.038278	-679.855485	-683.998921	-681.974371
AD-5	-676.055203	-679.868812	-684.012028	-681.989093
KD-3	-676.048891	-679.864134	-684.010632	-681.986103
KD-4	-676.047474	-679.862114	-684.007957	-681.982885
KD-5	-676.065432	-679.876561	-684.022003	-681.998763

Çizelge 17: 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri

	ZPE(kcal.mol ⁻¹)	S (cal.mol ⁻¹)	H-Ho (kcal.mol ⁻¹)	μ (D)
M-3	86.70	78.86	4.56	3.90
M-4	86.44	78.75	4.53	3.68
M-5	86.47	79.17	4.53	3.45
AD-3	174.56	125.51	9.57	5.24
AD-4	173.97	126.88	9.64	0.63
AD-5	174.07	127.84	9.65	3.42
KD-3	174.81	123.14	9.48	0.48
KD-4	174.37	123.13	9.43	1.11
KD-5	174.54	123.90	9.44	0.48

Çizelge 18: 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri (kcal.mol⁻¹)

	AD-3	AD-4	AD-5	KD-3	KD-4	KD-5
ΔE (HF/3-21G)	-17.54	-14.80	-15.32	-21.08	-20.57	-21.74
ΔE (HF/6-31G**)	-9.25	-7.86	-8.52	-12.13	-12.02	-13.38
ΔE (B3LYP/6-31G**)	-12.48	-10.62	-11.14	-16.25	-16.29	-17.40
ΔE (MP2/6-31G**)	-13.01	-11.41	-12.02	-16.87	-16.75	-18.08
ΔG (HF/3-21G)	-6.33	-4.01	-4.51	-9.01	-8.47	-9.50
ΔG (HF/6-31G**)	1.96	2.93	2.29	-0.06	0.08	-1.14
ΔG (B3LYP/6-31G**)	-1.27	0.17	-0.33	-4.18	-4.19	-5.16
ΔG (MP2/6-31G**)	-1.80	-0.62	-1.21	-4.80	-4.65	-5.84

ASETONİTRİL FAZI

Çizelge 19: 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri (hartree)

	HF/3-21G	HF/6-31G**	B3LYP/6-31G**	MP2/6-31G**
M-3	-338.009163	-339.923921	-341.993807	-340.981006
M-4	-338.008925	-339.922868	-341.992125	-340.979163
M-5	-338.016675	-339.928803	-341.998170	-340.985911
AD-3	-676.044898	-679.861305	-684.006667	-681.981963
AD-4	-676.038286	-679.855509	-683.999003	-681.974435
AD-5	-676.055798	-679.869502	-684.012888	-681.989864
KD-3	-676.048912	-679.864149	-684.010650	-681.986124
KD-4	-676.047511	-676.862210	-684.008032	-681.982965
KD-5	-676.065458	-679.876576	-684.022023	-681.998786

Çizelge 20: 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri

	ZPE(kcal.mol ⁻¹)	S (cal.mol ⁻¹)	H-Ho (kcal.mol ⁻¹)	μ (D)
M-3	86.70	78.82	4.55	4.36
M-4	86.38	78.77	4.54	4.08
M-5	86.41	79.21	4.54	3.85
AD-3	174.58	125.75	9.57	6.36
AD-4	173.92	127.37	9.65	0.75
AD-5	174.03	128.37	9.65	4.16
KD-3	174.76	123.35	9.49	0.60
KD-4	174.32	123.43	9.44	1.61
KD-5	174.48	124.07	9.45	0.57

Çizelge 21: 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri (kcal.mol⁻¹)

	AD-3	AD-4	AD-5	KD-3	KD-4	KD-5
ΔE (HF/3-21G)	-16.67	-12.82	-14.09	-19.19	-18.61	-20.15
ΔE (HF/6-31G**)	-8.45	-6.13	-7.46	-10.23	-10.34	-11.90
ΔE (B3LYP/6-31G**)	-11.96	-9.26	-10.38	-14.46	-14.92	-16.12
ΔE (MP2/6-31G**)	-12.52	-10.11	-11.32	-15.13	-15.46	-16.92
ΔG (HF/3-21G)	-5.52	-2.10	-3.36	-7.22	-6.53	-7.88
ΔG (HF/6-31G**)	2.70	4.59	3.27	1.74	1.74	0.37
ΔG (B3LYP/6-31G**)	-0.81	1.46	0.35	-2.49	-2.84	-3.85
ΔG (MP2/6-31G**)	-1.37	0.61	-0.59	-3.16	-3.38	-4.65

SU FAZI

Çizelge 22: 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri (hartree)

	HF/3-21G	HF/6-31G**	B3LYP/6-31G**	MP2/6-31G**
M-3	-338.009230	-339.923988	-341.993871	-340.981066
M-4	-338.008994	-339.922928	-341.992174	-340.979208
M-5	-338.016732	-339.928854	-341.998215	-340.985951
AD-3	-676.044974	-679.861389	-684.006764	-681.982055
AD-4	-676.038286	-679.855510	-683.999007	-681.974438
AD-5	-676.055825	-679.869535	-684.012929	-681.989899
KD-3	-676.048913	-679.864149	-684.010651	-681.986125
KD-4	-676.047513	-679.862216	-684.008036	-681.982969
KD-5	-676.065459	-679.876577	-684.022024	-681.998787

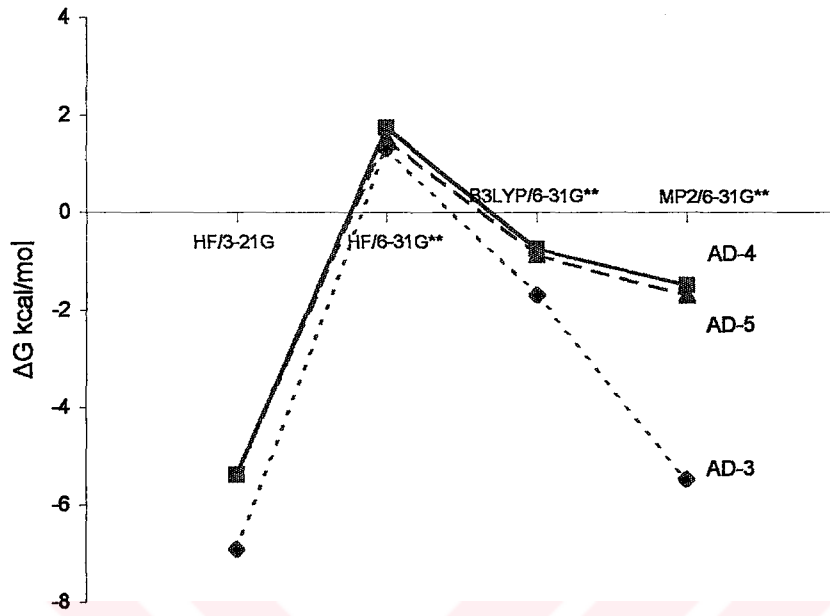
Çizelge 23: 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri

	ZPE(kcal.mol ⁻¹)	S (cal.mol ⁻¹)	H-Ho (kcal.mol ⁻¹)	μ (D)
M-3	86.70	78.82	4.55	4.38
M-4	86.38	78.77	4.54	4.10
M-5	86.41	79.21	4.54	3.87
AD-3	174.58	125.78	9.57	6.41
AD-4	173.91	127.40	9.65	0.76
AD-5	174.02	128.40	9.66	4.20
KD-3	174.76	123.36	9.49	0.60
KD-4	174.32	123.45	9.44	1.64
KD-5	174.48	124.08	9.45	0.58

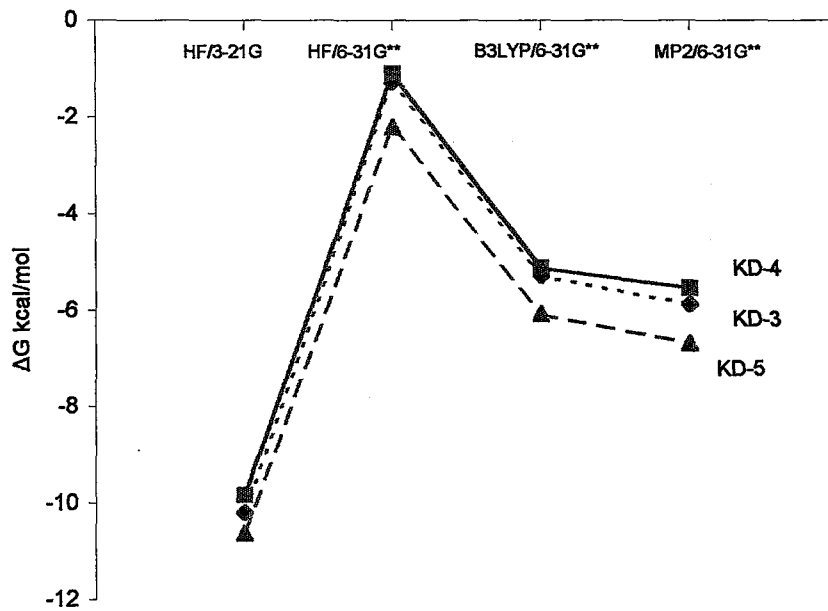
Çizelge 24: 3-, 4-, 5- Amino-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri (kcal.mol⁻¹)

	AD-3	AD-4	AD-5	KD-3	KD-4	KD-5
ΔE (HF/3-21G)	-16.64	-12.74	-14.03	-19.11	-18.53	-20.08
ΔE (HF/6-31G**)	-8.42	-6.06	-7.42	-10.15	-10.27	-11.84
ΔE (B3LYP/6-31G**)	-11.94	-9.20	-10.35	-14.38	-14.86	-16.06
ΔE (MP2/6-31G**)	-12.50	-10.05	-11.29	-15.06	-15.41	-16.87
ΔG (HF/3-21G)	-5.50	-2.04	-3.30	-7.14	-6.45	-7.82
ΔG (HF/6-31G**)	2.72	4.64	3.31	1.82	1.81	0.42
ΔG (B3LYP/6-31G**)	-0.80	1.50	0.38	-2.41	-2.78	-3.80
ΔG (MP2/6-31G**)	-1.36	0.65	-0.56	-3.09	-3.33	-4.61

GAZ FAZI

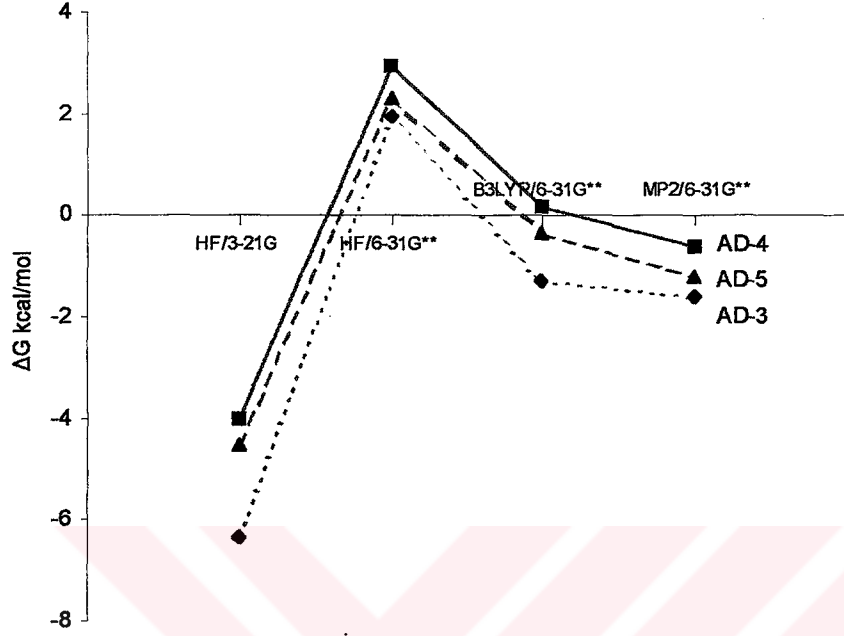


Şekil 6 : Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- amino-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri

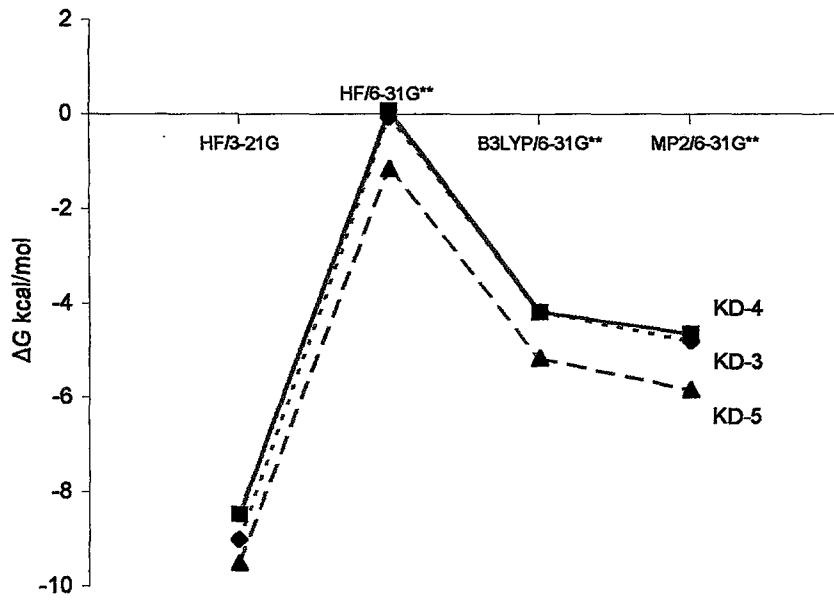


Şekil 7 : Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- amino-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri

1,4-DİOKSAN FAZI

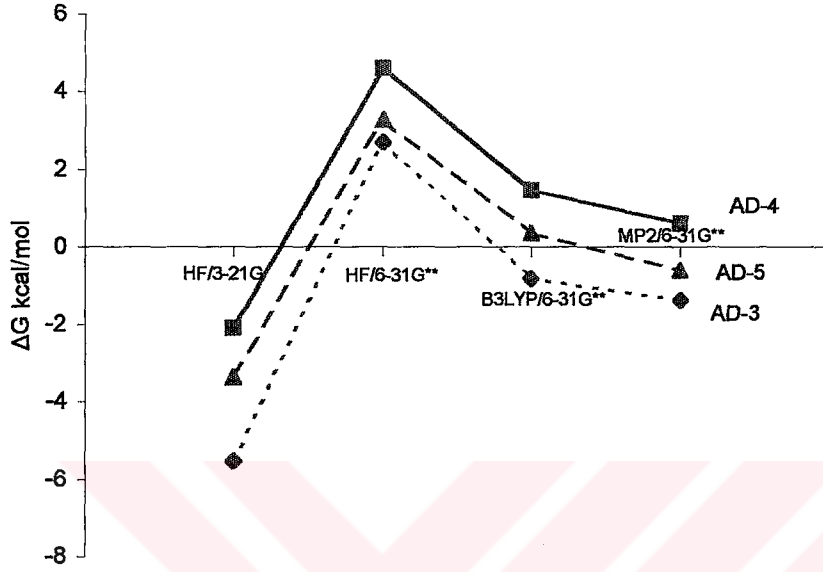


Şekil 8: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- amino-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri

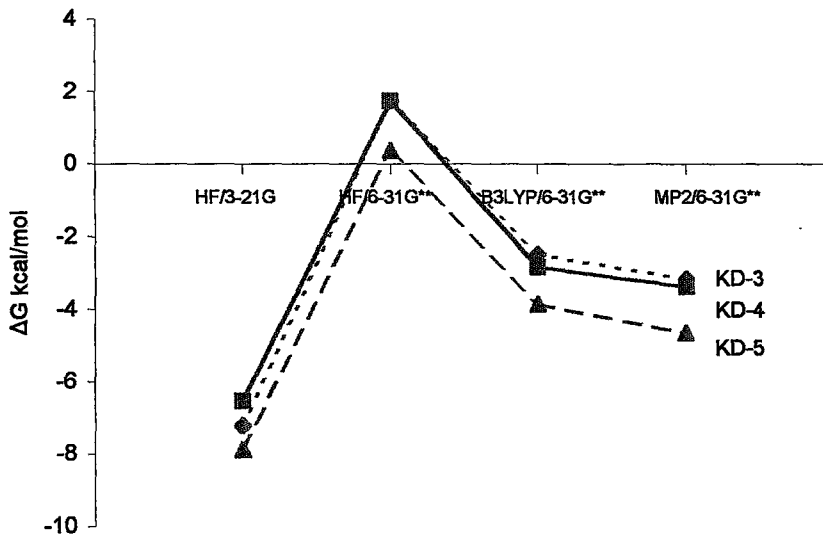


Şekil 9: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- amino-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri

ASETONİTRİL

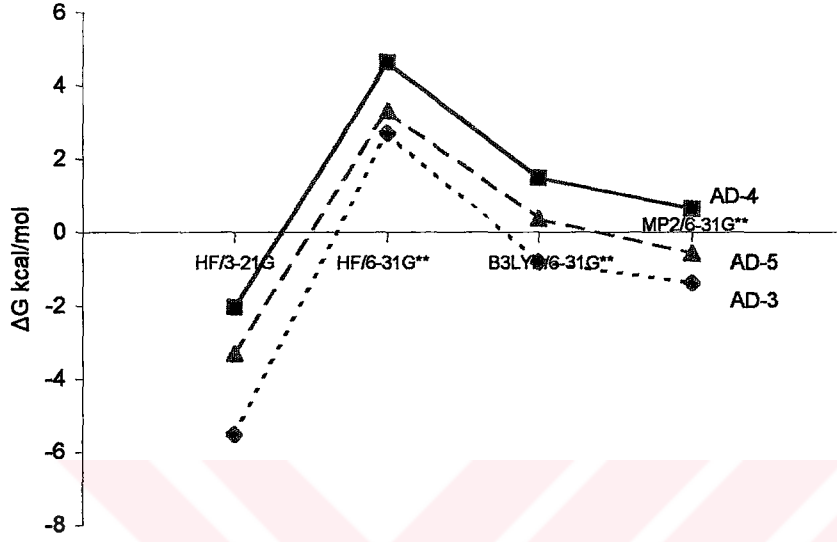


Şekil 10: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- amino-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri

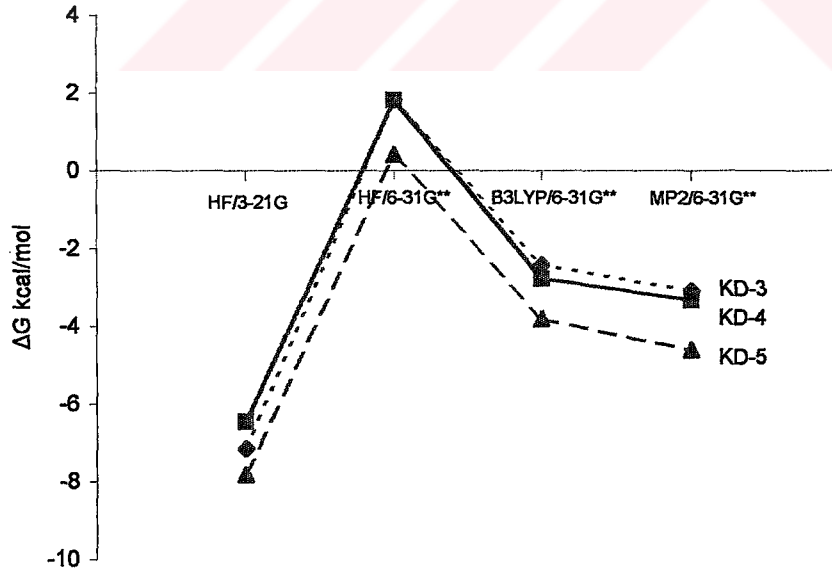


Şekil 11: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- amino-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri

SU FAZI

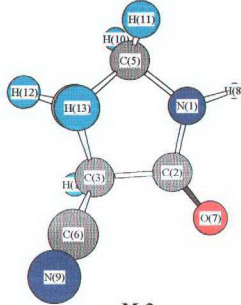


Şekil 12: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- amino-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri

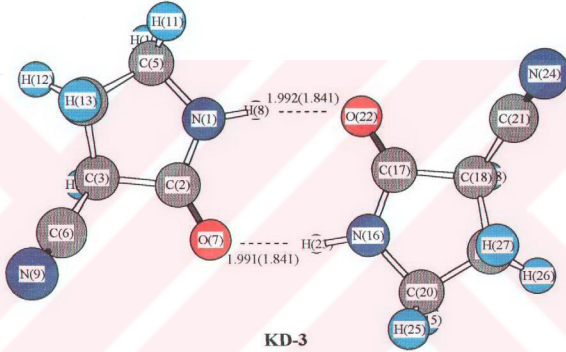


Şekil 13: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- amino-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri

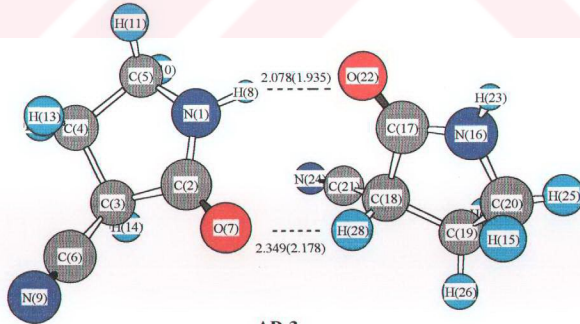
3.2. 3-, 4-, 5-Siyano-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için elde edilen bulgular



M-3

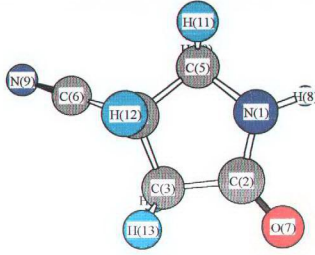


KD-3

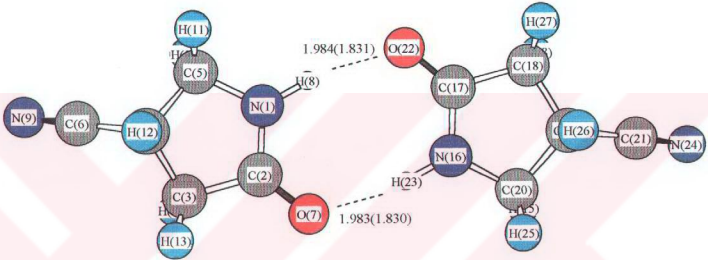


AD-3

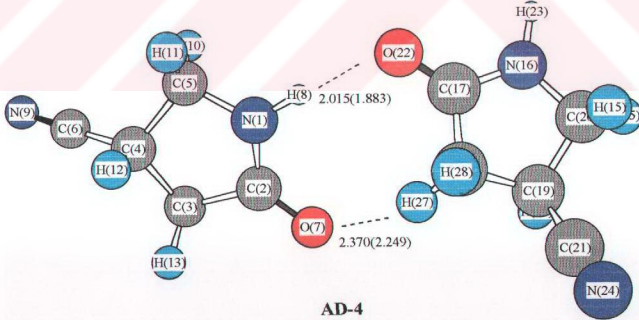
Şekil 14: 3-Siyano-2-pirolidonun gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-3), kapalı dimer (KD-3) ve açık dimer (AD-3) yapıları



M-4

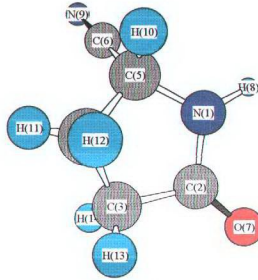
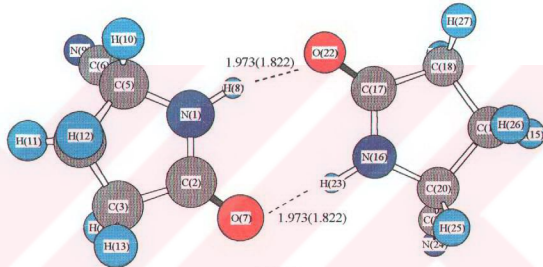
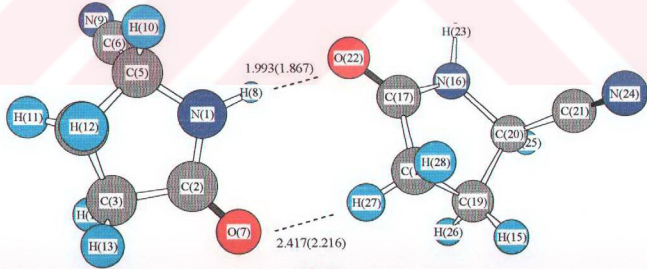


KD-4



AD-4

Şekil 15: 4-Siyano- 2-pirrolidonun gaz fazında HF/6-31 G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-4), kapalı dimer (KD-4) ve açık dimer (AD-4) yapıları

**M-5****KD-5****AD-5**

Şekil 16: 5-Siyano-2-pirolidonun gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-5), kapalı dimer (KD-5) ve açık dimer (AD-5) yapıları

GAZ FAZI

Çizelge 25: 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5
r(N ₁ C ₅)	1.465	1.460	1.455	1.448	1.444	1.439	1.455	1.452	1.453
r(N ₁ C ₂)	1.356	1.363	1.372	1.350	1.358	1.367	1.366	1.374	1.384
r(N ₁ H ₈)	0.997	0.997	0.997	0.994	0.995	0.995	1.010	1.010	1.011
r(C ₄ C ₅)	1.550	1.558	1.558	1.536	1.545	1.547	1.544	1.558	1.560
r(C ₃ C ₄)	1.547	1.545	1.539	1.538	1.538	1.531	1.546	1.547	1.535
r(C ₂ C ₃)	1.541	1.529	1.526	1.536	1.520	1.518	1.559	1.534	1.531
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.469	-	-	1.488	-	-	1.482
r(C ₃ C ₆)	1.447	-	-	1.466	-	-	1.459	-	-
r(C ₄ C ₆)	-	1.451	-	-	1.469	-	-	1.462	-
r(C ₂ O ₇)	1.207	1.209	1.208	1.190	1.193	1.191	1.212	1.215	1.213
r(C ₆ N ₉)	1.139	1.139	1.139	1.134	1.135	1.135	1.160	1.161	1.161
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	115.59	115.11	114.75	115.48	114.84	114.47	115.68	115.06	114.50
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	120.86	121.26	121.72	119.67	119.76	120.01	119.49	119.82	119.83
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	127.45	126.35	125.52	127.38	126.28	125.34	127.38	126.26	125.26
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	105.99	106.72	106.68	106.15	107.17	107.16	105.71	106.73	106.79
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	103.29	103.23	103.96	103.88	103.44	104.26	103.86	103.82	104.68
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	102.76	102.91	102.98	103.04	103.56	103.58	103.54	103.61	103.93
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	101.84	100.97	101.91	102.34	101.34	102.34	102.48	101.53	102.10
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	2.80	2.74	4.59	6.92	9.19	11.14	7.02	8.95	12.19
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-22.04	-18.91	-18.38	-16.85	-13.94	-13.05	-15.88	-14.07	-12.13
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-29.28	-31.38	-29.37	-28.72	-30.20	-27.94	-28.40	-29.54	-27.72
τ(C ₅ C ₄ C ₃ C ₂)	31.49	31.01	29.32	28.02	27.26	25.18	27.24	26.92	24.59

GAZ FAZI

Çizelge 26: 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5
r(N ₁ C ₅)	1.467	1.462	1.457	1.448	1.444	1.439	1.457	1.453	1.454
r(N ₁ C ₂)	1.333	1.339	1.347	1.333	1.339	1.348	1.346	1.352	1.359
r(N ₁ H ₈)	1.014	1.014	1.015	1.004	1.004	1.005	1.030	1.031	1.032
r(C ₄ C ₅)	1.551	1.559	1.558	1.536	1.545	1.547	1.544	1.558	1.560
r(C ₃ C ₄)	1.547	1.546	1.539	1.538	1.538	1.531	1.547	1.547	1.536
r(C ₂ C ₃)	1.539	1.527	1.524	1.533	1.518	1.516	1.552	1.529	1.526
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.468	-	-	1.487	-	-	1.481
r(C ₄ C ₆)	-	1.451	-	-	1.469	-	-	1.462	-
r(C ₃ C ₆)	1.448	-	-	1.466	-	-	1.460	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.225	1.227	1.225	1.203	1.206	1.204	1.230	1.233	1.231
r(C ₆ N ₉)	1.139	1.139	1.139	1.134	1.135	1.135	1.161	1.161	1.161
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.467	1.462	1.457	1.448	1.444	1.439	1.457	1.453	1.454
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.333	1.339	1.347	1.333	1.339	1.348	1.346	1.352	1.359
r(N ₁₆ H ₂₃)	1.014	1.014	1.015	1.004	1.005	1.005	1.030	1.031	1.032
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.551	1.559	1.558	1.536	1.545	1.547	1.544	1.558	1.560
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.547	1.546	1.539	1.538	1.538	1.531	1.547	1.548	1.536
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.539	1.527	1.524	1.533	1.518	1.516	1.552	1.529	1.526
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.468	-	-	1.487	-	-	1.481
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.451	-	-	1.469	-	-	1.462	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.448	-	-	1.466	-	-	1.460	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.225	1.227	1.225	1.203	1.206	1.204	1.230	1.233	1.231
r(O ₇ ...H ₂₃)	1.832	1.824	1.817	1.991	1.983	1.973	1.841	1.830	1.822
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.832	1.824	1.817	1.992	1.984	1.973	1.841	1.831	1.822
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	115.06	114.64	114.16	115.18	114.73	114.34	114.99	114.55	114.05
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	120.98	121.55	122.07	120.42	120.87	121.27	120.57	121.16	121.55
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	127.79	126.69	125.89	127.76	126.69	125.80	127.81	126.76	125.86
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	107.35	108.09	108.07	107.05	108.09	108.05	107.12	108.19	108.20
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.81	102.74	103.37	103.46	103.04	103.79	103.24	103.18	103.96
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	102.59	102.76	102.72	102.87	103.45	103.37	103.30	103.43	103.64
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.20	101.42	102.30	102.75	101.81	102.78	103.09	102.22	102.75
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	107.35	108.09	108.07	107.05	108.09	108.05	107.11	108.19	108.20
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	115.07	114.64	114.16	115.18	114.73	114.34	114.99	114.55	114.05
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	120.98	121.55	122.06	120.43	120.86	121.27	120.57	121.16	121.56
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	127.79	126.69	125.89	127.77	126.69	125.81	127.82	126.76	125.86
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	102.19	101.42	102.30	102.75	101.81	102.78	103.09	102.23	102.76
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	102.60	102.76	102.72	102.87	103.45	103.37	103.30	103.44	103.64
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.81	102.74	103.37	103.47	103.04	103.79	103.24	103.18	103.96
∠(C ₂ O ₇ H ₂₃)	123.31	122.67	-	-	-	123.59	119.67	119.43	120.01
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	2.20	1.44	2.06	4.83	5.83	5.86	4.08	4.84	5.91
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-163.76	-163.32	-164.56	-168.78	-169.50	-170.26	-168.56	-168.88	-170.76
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-21.37	-18.55	-18.13	-17.79	-15.13	-14.38	-17.26	-15.46	-14.26
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-28.67	-30.37	-28.90	-27.68	-28.76	-26.72	-27.18	-27.93	-26.32
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	2.23	1.44	2.06	4.87	5.87	5.82	4.06	4.77	5.86
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-163.79	-163.33	-164.56	-168.87	-169.54	-170.23	-168.54	-168.82	-170.73
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-21.36	-18.54	-18.13	-17.78	-15.12	-14.69	-17.28	-15.46	-14.27
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-28.66	-30.37	-28.90	-27.69	-28.76	-26.71	-27.18	-27.91	-26.31
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	77.18	-	-	69.58	-	-	68.63
τ(C ₃ C ₂ O ₇ H ₂₃)	-178.69	177.35	-	-	-	172.85	-178.21	176.67	173.29
τ(N ₁ C ₂ O ₇ H ₂₃)	2.81	-1.53	-	-	-	-6.77	3.87	-2.45	-6.26
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-	-	-4.15	4.41	-2.84	-	-	-	-
T(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-	-	174.87	-177.54	176.53	-	-	-	-

GAZ FAZI

Çizelge 27: 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5
r(N ₁ C ₅)	1.466	1.460	1.455	1.448	1.443	1.438	1.457	1.452	1.452
r(N ₁ C ₂)	1.338	1.346	1.355	1.339	1.346	1.354	1.354	1.361	1.369
r(N ₁ H ₈)	1.009	1.010	1.011	1.001	1.002	1.003	1.022	1.025	1.026
r(C ₄ C ₅)	1.550	1.558	1.557	1.535	1.545	1.546	1.542	1.558	1.559
r(C ₃ C ₄)	1.546	1.545	1.538	1.537	1.538	1.531	1.546	1.546	1.535
r(C ₂ C ₃)	1.541	1.529	1.527	1.534	1.520	1.518	1.556	1.533	1.531
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.470	-	-	1.488	-	-	1.483
r(C ₄ C ₆)	-	1.451	-	-	1.469	-	-	1.462	-
r(C ₃ C ₆)	1.448	-	-	1.466	-	-	1.459	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.220	1.221	1.219	1.199	1.201	1.198	1.224	1.225	1.223
r(C ₆ N ₉)	1.139	1.140	1.139	1.135	1.135	1.135	1.161	1.161	1.161
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.470	1.464	1.459	1.450	1.446	1.441	1.459	1.454	1.455
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.343	1.351	1.359	1.342	1.348	1.356	1.356	1.362	1.370
r(N ₁₆ H ₂₃)	0.997	0.997	0.998	0.995	0.995	0.995	1.010	1.010	1.011
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.552	1.558	1.559	1.536	1.545	1.547	-	1.559	1.560
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.546	1.547	1.539	1.538	1.539	1.532	1.546	1.549	1.536
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.532	1.521	1.518	1.531	1.516	1.513	1.547	1.525	1.522
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.467	-	-	1.487	-	-	1.480
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.451	-	-	1.469	-	-	1.462	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.449	-	-	1.466	-	-	1.459	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.221	1.222	1.221	1.199	1.202	1.200	1.224	1.228	1.226
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.887	1.859	1.845	2.078	2.015	1.993	1.935	1.883	1.867
r(O ₇ ...H ₂₈)	2.108	-	-	2.349	-	-	2.178	-	-
r(O ₇ ...H ₂₇)	-	2.140	2.172	-	2.370	2.417	-	2.208	2.216
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	115.18	114.68	114.21	114.74	114.63	114.26	114.67	114.60	114.09
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	121.26	121.83	122.55	119.46	120.51	121.26	119.99	121.02	121.62
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	127.96	126.83	126.10	127.61	126.66	125.84	127.77	126.77	125.90
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	106.95	107.65	107.59	106.90	107.78	107.70	106.67	107.62	107.59
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	103.07	102.87	103.56	103.74	103.17	103.95	103.69	103.39	104.23
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	102.54	102.69	102.64	102.66	103.39	103.28	103.05	103.36	103.55
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.16	101.39	102.31	102.51	101.73	102.71	102.80	101.10	102.66
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	107.17	107.86	107.75	106.59	107.87	107.80	106.58	107.79	107.73
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	115.33	114.86	114.44	115.24	114.99	114.57	115.25	115.05	114.48
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	120.98	121.49	122.01	119.80	120.21	120.60	119.64	120.39	120.66
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	126.64	125.28	124.57	126.73	125.42	124.58	126.46	127.23	124.10
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	102.01	101.07	101.84	102.31	101.47	102.34	102.58	101.68	102.07
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	103.19	103.35	103.22	102.90	103.98	103.80	103.54	104.08	104.16
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	103.84	102.99	103.56	103.81	103.22	103.92	104.02	103.54	104.23
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	119.11	-	123.90	122.06	123.27	124.01	115.85	119.94	120.22
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	1.68	3.19	3.45	11.30	8.84	8.13	9.64	8.42	8.83
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-163.48	-164.71	-165.72	-176.34	-172.46	-172.46	-175.40	-172.16	-173.45
τ(C ₄ C ₅ C ₂ N ₁)	-20.91	-18.69	-18.09	-15.26	-14.51	-13.95	-14.33	-15.07	-13.44
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-29.09	-30.96	-29.49	-29.68	-29.58	-27.68	-29.41	-28.91	-27.40
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	3.13	1.92	3.30	7.82	6.50	8.02	8.01	5.91	8.74
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-167.81	-164.02	-165.81	-171.67	-171.23	-173.24	-174.05	-171.08	-174.46
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-17.99	-18.03	-18.19	-16.95	-14.06	-13.90	-14.47	-13.79	-13.02
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-27.06	-29.66	-28.49	-28.73	-28.19	-26.68	-27.37	-27.15	-26.36
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	75.72	-	-	66.32	-	-	64.66
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-141.32	-	156.21	-153.06	148.17	149.68	-154.62	156.98	155.61
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	35.98	-	-24.55	25.28	-32.73	-31.05	23.03	-23.89	-25.03
τ(N ₁ H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	-168.16	171.21	173.08	-176.34	167.51	172.46	-179.00	168.18	157.88

1,4-DİOKSAN FAZI

Çizelge 28: 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri

parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5
r(N ₁ C ₅)	1.450	1.444	1.439	1.450	1.444	1.439	1.458	1.452	1.453
r(N ₁ C ₂)	1.346	1.356	1.366	1.346	1.356	1.366	1.363	1.373	1.383
r(N ₁ H ₈)	0.995	0.995	0.995	0.995	0.995	0.995	1.010	1.010	1.011
r(C ₄ C ₅)	1.536	1.545	1.547	1.536	1.545	1.546	1.544	1.559	1.559
r(C ₃ C ₄)	1.538	1.538	1.532	1.538	1.538	1.532	1.546	1.547	1.536
r(C ₂ C ₃)	1.536	1.520	1.518	1.536	1.520	1.518	1.560	1.534	1.531
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.488	-	-	1.488	-	-	1.482
r(C ₄ C ₆)	-	1.469	-	-	1.469	-	-	1.462	-
r(C ₃ C ₆)	1.467	-	-	1.467	-	-	1.459	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.193	1.193	1.192	1.193	1.193	1.192	1.215	1.215	1.214
r(C ₆ N ₉)	1.135	1.135	1.135	1.135	1.135	1.135	1.161	1.161	1.161
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	115.50	114.99	114.38	115.51	114.99	114.38	115.66	115.22	114.37
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	123.65	119.97	123.03	119.91	119.98	120.09	119.82	120.05	119.87
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	127.71	126.49	125.32	127.73	126.49	125.34	127.72	126.47	125.25
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	106.14	107.17	107.18	106.13	107.17	107.18	105.69	106.73	106.80
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	103.85	103.55	104.33	103.86	103.54	104.33	103.83	103.89	104.74
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	102.86	103.62	103.55	102.86	103.62	103.55	103.32	103.66	103.88
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.29	101.39	102.30	102.27	101.39	102.30	102.46	101.59	102.04
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	7.33	7.92	9.94	7.43	7.87	9.83	7.51	7.54	11.17
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-17.45	-13.79	-12.18	-17.400	-13.83	-12.11	-16.59	-14.10	-11.18
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-28.95	-29.61	-28.14	-28.98	-29.59	-28.15	-28.71	-28.98	-28.06
τ(C ₅ C ₄ C ₃ C ₂)	31.84	30.65	28.96	28.52	26.82	24.77	27.85	26.60	24.25

1,4-DİOKSAN FAZİ

Çizelge 29: 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5
r(N ₁ C ₅)	1.467	1.462	1.457	1.448	1.444	1.439	1.457	1.453	1.454
r(N ₁ C ₂)	1.332	1.339	1.347	1.333	1.339	1.347	1.346	1.352	1.359
r(N ₁ H ₈)	1.014	1.014	1.015	1.004	1.005	1.005	1.030	1.031	1.031
r(C ₄ C ₅)	1.551	1.559	1.558	1.536	1.546	1.547	1.544	1.559	1.559
r(C ₃ C ₄)	1.548	1.546	1.539	1.539	1.538	1.531	1.547	1.548	1.536
r(C ₂ C ₃)	1.540	1.526	1.524	1.533	1.518	1.516	1.552	1.529	1.527
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.469	-	-	1.488	-	-	1.482
r(C ₄ C ₆)	-	1.451	-	-	1.469	-	-	1.462	-
r(C ₃ C ₆)	1.448	-	-	1.467	-	-	1.460	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.225	1.227	1.225	1.203	1.206	1.204	1.230	1.233	1.231
r(C ₆ N ₉)	1.139	1.139	1.139	1.134	1.135	1.135	1.161	1.161	1.161
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.467	1.462	1.457	1.448	1.444	1.439	1.457	1.453	1.454
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.332	1.227	1.347	1.333	1.339	1.347	1.346	1.352	1.359
r(N ₁₆ H ₂₃)	1.014	1.014	1.015	1.004	1.005	1.005	1.030	1.031	1.031
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.551	1.559	1.558	1.536	1.546	1.547	1.544	1.559	1.559
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.548	1.546	1.539	1.539	1.538	1.531	1.547	1.548	1.536
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.540	1.526	1.524	1.533	1.518	1.516	1.552	1.529	1.527
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.469	-	-	1.488	-	-	1.482
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.451	-	-	1.469	-	-	1.462	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.448	-	-	1.467	-	-	1.460	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.225	1.227	1.225	1.203	1.206	1.204	1.230	1.233	1.231
r(O ₇ ...H ₂₃)	1.832	1.824	1.816	1.991	1.984	1.975	1.841	1.831	1.823
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.831	1.824	1.817	1.991	1.984	1.975	1.841	1.831	1.823
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	115.09	114.70	114.14	115.20	114.79	114.37	115.00	114.63	114.07
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	120.96	121.52	122.11	120.44	120.79	121.46	120.58	121.08	121.72
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	127.79	126.69	125.88	127.77	126.69	125.82	127.83	126.76	125.87
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	107.44	108.14	108.07	107.14	108.14	108.02	107.20	108.25	108.18
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.94	102.86	103.35	103.58	103.19	103.76	103.39	103.33	103.93
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	102.70	102.87	102.70	103.01	103.57	103.34	103.43	103.57	103.61
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.22	101.52	102.32	102.79	101.93	102.80	103.13	102.35	102.77
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	107.44	108.14	108.07	107.14	108.14	108.02	107.20	108.25	108.18
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	115.09	114.70	114.14	115.20	114.79	114.37	115.00	114.63	114.07
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	120.96	121.52	122.11	120.44	120.79	121.46	120.58	123.57	121.72
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	127.79	126.69	125.88	127.77	126.69	125.82	127.83	126.76	125.87
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	102.22	101.52	102.32	102.79	101.93	102.80	103.13	102.35	102.77
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	102.70	102.87	102.70	103.01	103.57	103.34	103.43	103.57	103.61
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.93	102.86	103.35	103.58	103.19	103.76	103.39	103.33	103.93
∠(C ₂ O ₇ H ₂₃)	123.40	122.67	123.06	123.48	122.68	123.51	119.93	119.47	120.01
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	123.40	122.67	123.06	123.48	122.68	123.51	119.93	119.47	120.01
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	1.39	1.47	0.58	3.48	6.10	3.58	3.20	5.19	3.97
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-163.45	-163.88	-163.01	-168.00	-170.50	-167.84	-168.31	-169.98	-168.66
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-20.32	-18.15	-18.20	-16.67	-14.45	-15.02	-15.99	-14.74	-14.51
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-28.45	-29.74	-28.97	-27.28	-27.99	-26.74	-26.79	-27.06	-26.34
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	1.39	1.47	0.58	3.49	6.11	3.59	3.20	5.18	3.96
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-163.46	-163.88	-163.01	-168.00	-170.51	-167.84	-168.31	-169.98	-168.66
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-20.33	-18.15	-18.19	-16.67	-14.45	-15.01	-15.99	-14.75	-14.52
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-28.45	-29.74	-28.97	-27.28	-27.99	-26.73	-26.79	-27.06	-26.35
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	78.87	-	-	72.16	-	-	70.91
τ(C ₃ C ₂ O ₇ H ₂₃)	176.66	177.33	-179.80	174.83	176.31	-178.82	175.83	176.25	179.35
τ(N ₁ C ₂ O ₇ H ₂₃)	-1.84	-1.39	1.19	-3.23	-2.89	1.66	-2.12	-2.72	-0.20
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-1.83	-1.37	1.19	-3.24	-2.89	1.68	-2.17	-2.69	-0.20
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	176.65	177.36	-179.79	174.83	176.31	-178.78	175.78	176.23	179.33

1,4-DİOKSAN FAZI

Çizelge 30: 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5
r(N ₁ C ₅)	1.465	1.461	1.455	1.449	1.443	1.439	1.458	1.452	1.452
r(N ₁ C ₂)	1.338	1.346	1.355	1.342	1.345	1.354	1.356	1.360	1.369
r(N ₁ H ₈)	1.010	1.012	1.011	1.001	1.003	1.001	1.023	1.027	1.026
r(C ₄ C ₅)	1.550	1.558	1.558	1.534	1.544	1.547	1.541	1.558	1.559
r(C ₃ C ₄)	1.546	1.545	1.538	1.537	1.537	1.531	1.545	1.546	1.535
r(C ₂ C ₃)	1.543	1.530	1.527	1.535	1.521	1.517	1.558	1.534	1.531
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.470	-	-	1.488	-	-	1.483
r(C ₄ C ₆)	-	1.451	-	-	1.469	-	-	1.462	-
r(C ₃ C ₆)	1.447	-	-	1.467	-	-	1.459	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.219	1.221	1.219	1.198	1.200	1.200	1.222	1.225	1.223
r(C ₆ N ₉)	1.139	1.140	1.139	1.135	1.135	1.135	1.161	1.161	1.161
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.470	1.466	1.459	1.451	1.447	1.439	1.459	1.456	1.455
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.341	1.349	1.359	1.339	1.346	1.353	1.353	1.361	1.370
r(N ₁₆ H ₂₃)	0.998	0.997	0.998	0.995	0.995	0.994	1.011	1.010	1.011
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.552	1.558	1.559	1.536	1.545	1.550	1.544	1.558	1.560
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.546	1.546	1.539	1.539	1.539	1.531	1.548	1.548	1.536
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.534	1.521	1.518	1.533	1.516	1.512	1.552	1.525	1.522
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.467	-	-	1.488	-	-	1.480
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.451	-	-	1.469	-	-	1.462	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.449	-	-	1.467	-	-	1.460	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.221	1.223	1.221	1.199	1.203	1.201	1.224	1.228	1.226
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.860	1.843	1.850	2.070	1.991	2.077	1.917	1.861	1.872
r(O ₇ ...H ₂₈)	-	-	-	-	2.401	-	-	2.234	-
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	115.25	114.65	114.24	114.36	114.69	114.21	114.31	114.61	114.10
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	121.26	121.98	122.44	118.68	120.99	120.33	118.94	121.38	121.42
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	128.07	127.06	126.03	127.62	126.93	125.49	127.73	127.01	125.81
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	106.76	107.58	107.61	106.90	107.68	107.81	106.59	107.55	107.62
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	103.05	102.76	103.58	103.83	103.06	104.06	103.73	103.25	104.25
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	102.41	102.56	102.70	102.51	103.27	103.43	102.84	103.24	103.62
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.10	101.27	102.34	102.48	101.64	102.66	102.77	102.02	102.69
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	107.19	107.78	107.78	106.62	107.81	107.61	106.53	107.72	107.76
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	115.44	114.81	114.48	115.54	114.94	115.18	115.63	115.00	114.52
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	121.03	121.60	121.97	119.97	120.35	121.04	119.85	120.58	120.61
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	126.67	125.47	124.52	126.97	125.59	124.83	126.55	125.16	124.05
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	102.01	100.93	101.88	102.41	101.33	102.90	102.65	101.53	102.12
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	103.30	103.16	103.32	103.14	103.79	104.00	103.79	103.87	104.26
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	103.73	102.85	103.65	103.83	103.10	103.99	103.96	103.39	104.32
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	120.95	124.67	123.76	124.61	124.67	112.27	118.79	120.37	120.05
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	4.56	2.47	3.91	15.94	6.94	8.85	15.42	6.88	9.41
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-166.45	-163.44	-166.32	178.51	-169.77	-174.36	178.32	-169.90	-174.26
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-21.18	-19.05	-18.06	-14.00	-15.34	-12.73	-13.51	-15.84	-13.29
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-29.55	-31.57	-29.24	-30.65	-30.03	-27.36	-30.57	-29.46	-27.10
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	2.25	2.17	3.18	5.62	6.68	0.53	5.76	5.98	8.67
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-166.72	-163.68	-166.03	-170.04	-170.67	-166.03	-171.99	-170.31	-174.82
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-18.16	-18.77	-17.71	-16.64	-14.88	-17.44	-14.40	-14.95	-12.42
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-26.75	-30.44	-28.08	-27.57	-29.03	-22.83	-26.29	-28.06	-25.85
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	75.37	-	-	72.99	-	-	64.13
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-149.91	160.58	155.49	-157.81	159.56	96.05	-160.39	161.03	154.86
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	27.66	-20.23	-25.26	20.38	-21.29	-85.49	17.39	-19.88	-25.75
τ(N ₁ H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	-	-	-	159.20	176.28	175.79	165.05	173.68	169.53

ASETONİTRİL FAZİ

Çizelge 31: 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5
$r(N_1C_5)$	1.472	1.462	1.457	1.454	1.445	1.440	1.461	1.452	1.455
$r(N_1C_2)$	1.346	1.359	1.369	1.340	1.353	1.364	1.358	1.371	1.381
$r(N_1H_8)$	0.997	1.997	0.997	0.995	0.995	0.995	1.011	1.010	1.011
$r(C_4C_5)$	1.550	1.558	1.557	1.536	1.546	1.546	1.544	1.559	1.558
$r(C_3C_4)$	1.548	1.545	1.539	1.539	1.538	1.532	1.547	1.547	1.536
$r(C_2C_3)$	1.544	1.529	1.527	1.537	1.520	1.518	1.561	1.534	1.531
$r(C_5C_6)$	-	-	1.470	-	-	1.490	-	-	1.483
$r(C_4C_6)$	-	1.451	-	-	1.469	-	-	1.462	-
$r(C_3C_6)$	1.449	-	-	1.468	-	-	1.459	-	-
$r(C_2O_7)$	1.213	1.211	1.210	1.196	1.194	1.193	1.218	1.216	1.215
$r(C_6N_9)$	1.140	1.140	1.139	1.135	1.135	1.135	1.161	1.161	1.161
$\angle(C_2N_1C_3)$	115.62	115.26	114.60	115.53	115.20	114.26	115.75	115.39	114.22
$\angle(C_2N_1H_8)$	121.47	121.47	122.02	120.30	120.25	120.19	120.23	120.32	120.01
$\angle(N_1C_2O_7)$	128.33	126.82	125.52	128.20	126.77	125.30	128.24	126.77	125.26
$\angle(N_1C_2C_3)$	105.98	106.76	106.78	106.13	107.17	107.20	105.59	106.73	106.82
$\angle(C_2C_3C_4)$	103.25	103.48	104.15	103.82	103.71	104.43	103.78	104.02	104.80
$\angle(C_3C_4C_5)$	102.36	102.99	102.91	102.60	103.72	103.50	103.07	103.74	103.82
$\angle(N_1C_5C_4)$	101.65	101.05	101.85	102.21	101.48	102.25	102.40	101.67	102.00
$\tau(H_8N_1C_2O_7)$	4.60	1.03	0.79	8.00	6.04	8.29	7.62	5.77	9.95
$\tau(C_4C_3C_2N_1)$	-22.61	-18.21	-16.64	-18.21	-13.57	-11.00	-17.59	-13.87	-10.24
$\tau(N_1C_5C_4C_3)$	-30.06	-30.56	-29.80	-29.32	-28.66	-28.35	-29.08	-28.19	-28.37
$\tau(C_5C_4C_3C_2)$	32.32	30.10	28.58	29.21	26.10	24.24	28.69	25.97	23.90

ASETONİTRİL FAZİ

Çizelge 32: 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5
r(N ₁ C ₃)	1.466	1.461	1.457	1.449	1.444	1.439	1.457	1.452	1.454
r(N ₁ C ₂)	1.332	1.338	1.347	1.332	1.339	1.347	1.345	1.352	1.359
r(N ₁ H ₈)	1.013	1.014	1.015	1.004	1.005	1.005	1.029	1.031	1.031
r(C ₄ C ₃)	1.551	1.560	1.558	1.537	1.547	1.547	1.545	1.560	1.559
r(C ₃ C ₄)	1.548	1.547	1.540	1.540	1.539	1.532	1.549	1.548	1.536
r(C ₂ C ₃)	1.541	1.526	1.525	1.534	1.518	1.516	1.553	1.529	1.527
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.471	-	-	1.490	-	-	1.483
r(C ₄ C ₆)	-	1.451	-	-	1.469	-	-	1.462	-
r(C ₃ C ₆)	1.449	-	-	1.468	-	-	1.461	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.225	1.227	1.225	1.204	1.206	1.204	1.230	1.233	1.231
r(C ₆ N ₉)	1.139	1.139	1.140	1.135	1.135	1.135	1.161	1.161	1.161
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.466	1.461	1.457	1.449	1.444	1.439	1.457	1.452	1.454
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.332	1.338	1.347	1.332	1.339	1.347	1.345	1.352	1.359
r(N ₁₆ H ₂₃)	1.013	1.014	1.015	1.004	1.005	1.005	1.029	1.031	1.031
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.551	1.560	1.558	1.537	1.547	1.547	1.545	1.560	1.559
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.548	1.547	1.540	1.540	1.539	1.532	1.549	1.548	1.536
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.541	1.526	1.525	1.534	1.518	1.516	1.553	1.529	1.537
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.471	-	-	1.490	-	-	1.483
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.451	-	-	1.469	-	-	1.462	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.449	-	-	1.468	-	-	1.461	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.225	1.227	1.225	1.204	1.206	1.204	1.230	1.233	1.231
r(O ₇ ...H ₂₃)	1.835	1.824	1.819	2.014	1.985	1.980	1.848	1.831	1.825
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.835	1.824	1.819	2.014	1.985	1.980	1.848	1.831	1.825
∠(C ₂ N ₁ C ₃)	115.12	114.81	114.11	115.23	114.91	114.36	115.07	114.76	114.07
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	120.88	121.48	122.16	120.28	120.68	121.61	120.44	120.96	121.88
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	127.76	126.69	125.84	127.74	126.69	125.77	127.83	126.75	125.82
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	107.61	108.20	108.08	107.34	108.23	108.02	107.35	108.35	108.18
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	103.18	103.04	103.36	103.87	103.43	103.78	103.64	103.59	103.93
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	102.92	103.02	102.69	103.34	103.77	103.31	103.72	103.80	103.59
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.26	101.68	102.35	102.85	102.14	102.83	103.21	102.56	102.80
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	107.61	108.20	108.08	107.34	108.23	108.02	107.35	108.35	108.18
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	115.12	114.81	114.11	115.23	114.91	114.36	115.07	114.76	114.07
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	120.88	121.48	122.16	120.28	120.68	121.61	120.44	120.96	121.88
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	127.76	126.69	125.84	127.74	126.69	125.77	127.83	126.75	125.82
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	102.26	101.68	102.35	102.85	102.14	102.83	103.21	102.56	102.80
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	102.92	103.02	102.69	103.34	103.77	103.31	103.72	103.80	103.59
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	103.18	103.04	103.36	103.87	103.43	103.78	103.64	103.59	103.93
∠(C ₂ O ₇ H ₂₃)	122.60	122.69	122.76	120.62	122.73	122.73	119.09	119.52	119.62
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	122.60	122.69	122.76	120.62	122.73	122.73	119.09	119.52	119.62
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	-0.308	1.41	-1.33	0.46	6.33	1.06	0.14	5.71	1.41
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-162.73	-164.63	-161.17	-166.35	-171.94	-165.47	-166.39	-171.82	-166.07
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-18.21	-17.51	-18.08	-13.74	-13.34	-14.93	-13.52	-13.50	-14.48
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-27.97	-28.75	-29.00	-26.24	-26.61	-26.73	-25.70	-25.51	-26.36
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	-0.31	1.41	-1.33	0.46	6.33	1.07	0.14	5.71	1.39
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-162.73	-164.63	-161.16	-166.35	-171.95	-165.47	-166.39	-171.82	-166.07
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-18.21	-17.52	-18.08	-13.74	-13.34	-14.92	-13.52	-13.50	-14.49
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-27.97	-28.75	-29.00	-26.24	-26.61	-26.73	-25.70	-25.51	-26.37
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	80.87	-	-	74.74	-	-	73.72
τ(C ₃ C ₂ O ₇ H ₂₃)	167.82	177.58	-173.65	158.93	176.15	-170.35	166.56	175.64	-173.86
τ(N ₁ C ₂ O ₇ H ₂₃)	-10.75	-0.94	7.42	-19.36	-2.79	10.34	-11.66	-3.11	6.64
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-10.75	-0.97	7.42	-19.35	-2.79	10.35	-11.66	-3.09	6.65
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	167.82	177.55	-173.65	158.93	176.15	-170.33	166.57	175.66	-173.88

ASETONİTRİL FAZI

Çizelge 33: 3-Siyano-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5
r(N ₁ C ₅)	1.465	1.461	1.455	1.451	1.443	1.441	1.459	1.451	1.453
r(N ₁ C ₂)	1.342	1.344	1.356	1.335	1.343	1.354	1.352	1.358	1.371
r(N ₁ H ₈)	1.010	1.014	1.010	0.999	1.005	1.000	1.021	1.030	1.023
r(C ₄ C ₅)	1.548	1.558	1.558	1.534	1.545	1.547	1.541	1.558	1.560
r(C ₃ C ₄)	1.545	1.545	1.538	1.537	1.537	1.532	1.544	1.545	1.535
r(C ₂ C ₃)	1.545	1.531	1.526	1.540	1.522	1.516	1.570	1.537	1.529
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.470	-	-	1.489	-	-	1.482
r(C ₄ C ₆)	-	1.451	-	-	1.470	-	-	1.462	-
r(C ₃ C ₆)	1.448	-	-	1.469	-	-	1.459	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.217	1.220	1.219	1.199	1.200	1.202	1.220	1.224	1.223
r(C ₆ N ₉)	1.140	1.140	1.139	1.137	1.136	1.135	1.163	1.162	1.161
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.471	1.468	1.459	1.459	1.449	1.439	1.467	1.458	1.454
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.336	1.347	1.360	1.330	1.343	1.355	1.346	1.357	1.372
r(N ₁₆ H ₂₃)	0.999	0.998	0.998	0.996	0.995	0.994	1.011	1.011	1.010
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.551	1.557	1.560	1.536	1.544	1.554	1.544	1.557	1.562
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.549	1.546	1.539	1.540	1.538	1.532	1.549	1.547	1.537
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.541	1.521	1.518	1.535	1.516	1.512	1.557	1.525	1.521
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.468	-	-	1.489	-	-	1.481
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.451	-	-	1.469	-	-	1.462	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.450	-	-	1.468	-	-	1.459	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.221	1.224	1.221	1.205	1.204	1.200	1.229	1.230	1.225
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.851	1.816	1.862	2.231	1.959	2.153	2.004	1.823	1.914
r(O ₇ ...H ₂₈)	-	2.199	-	-	2.505	-	-	2.318	-
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	114.91	114.65	114.28	115.18	114.82	114.15	115.18	114.70	113.96
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	120.31	122.16	122.27	122.29	121.47	120.34	123.16	121.98	120.57
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	128.02	127.41	125.90	129.27	127.35	125.21	129.55	127.47	125.55
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	106.60	107.50	107.65	106.12	107.56	107.93	105.57	107.41	107.75
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	103.43	102.65	103.63	103.69	102.99	104.21	103.53	103.11	104.41
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	102.13	102.41	102.82	102.00	103.17	103.55	102.29	103.08	103.78
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	101.91	101.14	102.39	102.47	101.58	102.67	102.88	101.98	102.70
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	107.01	107.70	107.86	106.43	107.74	107.76	106.02	107.65	107.81
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	115.86	114.79	114.56	115.62	114.98	115.14	115.78	115.04	114.82
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	121.09	121.78	121.90	120.74	120.62	120.09	120.77	120.90	120.68
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	127.02	125.78	124.43	128.04	125.94	124.68	127.63	125.50	124.04
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	102.02	100.74	101.98	102.24	101.20	103.80	102.41	101.41	102.34
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	103.44	102.94	103.53	102.58	103.60	104.48	102.99	103.65	104.64
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	103.61	102.70	103.82	103.68	103.04	104.40	103.59	103.29	104.59
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	124.93	125.33	123.42	146.38	125.65	109.64	139.74	121.05	118.34
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	14.21	1.48	4.86	14.98	4.03	8.18	14.89	2.81	12.53
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-178.20	-161.86	-167.61	-175.89	-166.21	-174.82	-176.04	-164.91	-178.45
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-18.33	-19.41	-17.91	-18.71	-16.15	-11.41	-18.53	-16.84	-11.98
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-31.48	-32.24	-28.73	-30.63	-30.25	-26.84	-30.86	-29.89	-26.73
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	0.70	2.39	2.77	5.96	6.17	-8.98	5.32	5.41	6.64
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-165.21	-163.28	-166.26	-167.99	-169.56	-158.73	-167.97	-169.15	-173.82
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-18.21	-19.57	-16.83	-19.17	-15.68	-18.38	-18.91	-15.81	-11.33
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-26.17	-31.26	-27.19	-28.48	-29.55	-16.30	-28.24	-28.76	-23.54
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	74.87	-	-	79.87	-	-	64.63
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-164.21	164.57	152.92	157.73	171.24	91.97	155.52	171.47	139.63
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	13.44	-16.29	-27.75	-23.13	-9.61	-90.22	-25.84	-9.59	-40.69
τ(N ₁ H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	-	-	-	122.34	-171.78	172.75	129.50	-172.87	158.16

SU FAZI

Çizelge 34: 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5
$r(N_1C_5)$	1.473	1.462	1.457	1.454	1.445	1.440	1.462	1.452	1.455
$r(N_1C_2)$	1.345	1.359	1.369	1.340	1.353	1.364	1.357	1.370	1.381
$r(N_1H_8)$	0.997	0.997	0.997	0.995	0.995	0.995	1.011	1.010	1.011
$r(C_4C_3)$	1.550	1.558	1.557	1.536	1.546	1.546	1.544	1.559	1.558
$r(C_3C_4)$	1.548	1.545	1.539	1.539	1.538	1.532	1.547	1.547	1.536
$r(C_2C_3)$	1.544	1.529	1.527	1.537	1.520	1.518	1.561	1.534	1.531
$r(C_5C_6)$	-	-	1.470	-	-	1.490	-	-	1.483
$r(C_3C_6)$	-	1.451	-	-	1.469	-	-	1.462	-
$r(C_4C_6)$	1.449	-	-	1.468	-	-	1.460	-	-
$r(C_2O_7)$	1.213	1.211	1.210	1.197	1.194	1.193	1.218	1.216	1.216
$r(C_6N_9)$	1.140	1.140	1.139	1.136	1.135	1.135	1.161	1.161	1.161
$\angle(C_2N_1C_3)$	115.62	115.27	114.60	115.53	115.21	114.26	115.75	115.40	114.21
$\angle(C_2N_1H_8)$	121.49	121.47	122.02	120.32	120.26	120.20	120.25	120.33	120.02
$\angle(N_1C_2O_7)$	128.35	126.83	125.52	128.23	126.79	125.30	128.26	126.79	125.26
$\angle(N_1C_2C_3)$	105.97	106.76	106.78	106.13	107.17	107.20	105.59	106.73	106.82
$\angle(C_2C_3C_4)$	103.25	103.49	104.15	103.82	103.71	104.43	103.78	104.03	104.80
$\angle(C_3C_4C_5)$	102.35	102.99	102.91	102.58	103.72	103.50	103.06	103.74	103.81
$\angle(N_1C_5C_4)$	101.64	101.05	101.85	102.21	101.49	102.25	102.39	101.67	101.99
$\tau(H_8N_1C_2O_7)$	4.64	0.991	0.69	8.03	5.96	8.23	7.64	5.73	9.88
$\tau(C_4C_3C_2N_1)$	-22.62	-18.19	-16.59	-18.25	-13.56	-10.95	-17.64	-13.84	-10.20
$\tau(N_1C_5C_4C_3)$	-30.08	-30.54	-29.81	-29.34	-28.62	-28.36	-29.10	-28.16	-28.39
$\tau(C_5C_4C_3C_2)$	32.34	30.08	28.56	29.24	26.06	24.22	28.72	25.94	23.89

SU FAZI

Çizelge 35: 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5
r(N ₁ C ₅)	1.466	1.461	1.457	1.449	1.444	1.439	1.457	1.452	1.454
r(N ₁ C ₂)	1.331	1.338	1.347	1.332	1.339	1.347	1.345	1.351	1.359
r(N ₁ H ₈)	1.013	1.014	1.015	1.003	1.005	1.005	1.029	1.031	1.031
r(C ₄ C ₅)	1.551	1.560	1.558	1.537	1.547	1.547	1.545	1.560	1.559
r(C ₃ C ₄)	1.548	1.547	1.540	1.540	1.539	1.532	1.549	1.548	1.536
r(C ₂ C ₃)	1.541	1.526	1.525	1.534	1.518	1.516	1.554	1.529	1.527
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.471	-	-	1.490	-	-	1.483
r(C ₄ C ₆)	-	1.451	-	-	1.469	-	-	1.462	-
r(C ₃ C ₆)	1.449	-	-	1.468	-	-	1.461	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.225	1.227	1.225	1.204	1.206	1.204	1.230	1.233	1.231
r(C ₆ N ₉)	1.139	1.139	1.140	1.135	1.135	1.135	1.161	1.161	1.161
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.466	1.461	1.457	1.449	1.444	1.439	1.457	1.452	1.454
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.332	1.338	1.347	1.332	1.339	1.347	1.345	1.351	1.359
r(N ₁₆ H ₂₃)	1.013	1.014	1.015	1.003	1.005	1.005	1.029	1.031	1.031
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.551	1.560	1.558	1.537	1.547	1.547	1.545	1.560	1.559
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.548	1.547	1.540	1.540	1.539	1.532	1.549	1.548	1.536
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.541	1.526	1.525	1.534	1.518	1.516	1.554	1.529	1.527
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.471	-	-	1.490	-	-	1.483
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.451	-	-	1.469	-	-	1.462	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.449	-	-	1.468	-	-	1.461	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.225	1.227	1.225	1.204	1.206	1.204	1.230	1.233	1.231
r(O ₇ ...H ₂₃)	1.836	1.824	1.819	2.016	1.985	1.980	1.849	1.831	1.825
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.836	1.824	1.819	2.016	1.985	1.980	1.849	1.381	1.825
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	115.12	114.81	114.11	115.24	114.92	114.36	115.07	114.77	114.07
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	120.87	121.47	122.16	120.26	120.67	121.61	120.43	120.95	121.89
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	127.76	126.69	125.83	127.74	126.69	125.76	127.82	126.75	125.82
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	107.61	108.20	108.08	107.34	108.24	108.02	107.36	108.35	108.18
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	103.19	103.05	103.36	103.89	103.44	103.78	103.66	103.60	103.93
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	102.93	103.03	102.69	103.35	103.78	103.31	103.73	103.81	103.59
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.26	101.69	102.35	102.86	102.15	102.83	103.21	102.57	102.80
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	107.61	108.20	108.08	107.34	108.24	108.02	107.36	108.35	108.18
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	115.12-	114.81	114.11	115.24	114.92	114.36	115.07	114.77	114.07
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	120.87	121.48	122.16	120.26	120.67	121.61	120.43	120.95	121.89
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	127.76	126.69	125.83	127.74	126.69	125.76	127.82	126.75	125.82
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	102.26	101.69	102.35	102.86	102.15	102.83	103.21	102.57	102.80
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	102.93	103.03	102.69	103.35	103.78	103.31	103.73	103.81	103.59
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	103.19	103.05	103.36	103.89	103.44	103.78	103.66	103.60	103.93
∠(C ₂ O ₇ H ₂₃)	122.52	122.69	122.74	120.38	122.74	122.69	118.95	119.53	119.60
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	122.52	122.69	122.74	120.38	122.74	122.68	118.94	119.53	119.60
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	-0.39	1.41	-1.41	0.34	6.34	0.96	0.006	5.73	1.31
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-162.69	-164.67	-161.09	-166.30	-172.01	-165.39	-166.33	-171.90	-165.98
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-18.09	-17.48	-18.07	-13.58	-13.28	-14.92	-13.35	-13.44	-14.48
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-27.94	-28.71	-29.00	-26.18	-26.54	-26.73	-25.64	-25.43	-26.36
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	-0.40	1.40	-1.41	0.35	6.34	0.97	0.003	5.72	1.30
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-162.70	-164.67	-161.09	-166.30	-172.01	-165.38	-166.33	-171.90	-165.98
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-18.09	-17.49	-18.07	-13.58	-13.29	-14.91	-13.35	-13.44	-14.49
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-27.94	-28.71	-29.00	-26.18	-26.54	-26.73	-25.63	-25.43	-26.36
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	80.95	-	-	74.83	-	-	73.81
τ(C ₃ C ₂ O ₇ H ₂₃)	167.38	177.60	-173.42	158.21	176.16	-170.05	165.92	175.61	-173.67
τ(N ₁ C ₂ O ₇ H ₂₃)	-11.20..	-0.92	7.66	-20.09	-2.78	10.65	-12.32	-3.12	6.84
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-11.20	-0.95	7.66	-20.09	-2.78	10.66	-12.36	-3.10	6.84
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	167.38	177.55	-173.41	158.22	176.15	-170.02	165.88	175.64	-173.69

SU FAZI

Çizelge 36: 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5
r(N ₁ C ₅)	1.465	1.461	1.455	1.452	1.443	1.441	1.459	1.451	1.453
r(N ₁ C ₂)	1.342	1.344	1.356	1.335	1.343	1.354	1.352	1.358	1.371
r(N ₁ H ₈)	1.010	1.014	1.010	2.000	1.005	1.000	1.021	1.031	1.023
r(C ₄ C ₅)	1.546	1.558	1.558	1.534	1.545	1.547	1.541	1.558	1.560
r(C ₃ C ₄)	1.545	1.545	1.538	1.537	1.537	1.532	1.544	1.545	1.535
r(C ₂ C ₃)	1.546	1.531	1.526	1.540	1.522	1.516	1.570	1.537	1.529
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.470	-	-	1.489	-	-	1.482
r(C ₄ C ₆)	-	1.451	-	-	1.470	-	-	1.462	-
r(C ₃ C ₆)	1.448	-	-	1.469	-	-	1.459	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.216	1.220	1.219	1.199	1.200	1.202	1.220	1.224	1.223
r(C ₆ N ₉)	1.140	1.140	1.139	1.137	1.136	1.135	1.163	1.162	1.161
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.471	1.468	1.459	1.459	1.449	1.439	1.467	1.458	1.453
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.336	1.347	1.360	1.330	1.343	1.355	1.345	1.357	1.372
r(N ₁₆ H ₂₃)	0.999	0.998	0.998	0.996	0.996	0.994	1.012	1.011	1.010
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.551	1.557	1.560	1.536	1.544	1.554	1.544	1.557	1.562
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.549	1.546	1.539	1.540	1.538	1.532	1.549	1.547	1.537
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.542	1.521	1.518	1.535	1.516	1.512	1.557	1.525	1.521
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.468	-	-	1.489	-	-	1.481
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.451	-	-	1.469	-	-	1.462	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.450	-	-	1.468	-	-	1.460	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.221	1.224	1.221	1.206	1.204	1.200	1.229	1.230	1.225
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.849	1.815	1.862	2.231	1.958	2.157	1.984	1.821	1.917
r(O ₇ ...H ₂₈)	-	2.201	-	-	2.512	-	-	2.322	-
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	114.90	114.65	114.28	115.19	114.83	114.16	115.13	114.70	113.95
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	120.31	122.17	122.25	122.36	121.49	120.34	122.85	122.00	120.54
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	128.05	127.43	125.89	129.31	127.36	125.20	129.46	127.49	125.53
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	106.60	107.49	107.65	106.11	107.56	107.94	105.66	107.41	107.75
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	103.44	102.65	103.64	103.69	102.99	104.22	103.58	103.11	104.42
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	102.13	102.40	102.83	101.98	103.16	103.56	102.35	103.08	103.79
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	101.92	101.13	102.39	102.46	101.58	102.67	102.93	101.97	102.70
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	107.01	107.70	107.86	106.43	107.73	107.76	106.08	107.65	107.80
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	115.88	114.79	114.57	115.62	114.98	115.12	115.82	115.01	114.83
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	121.10	121.79	121.89	120.76	120.63	120.02	120.79	120.92	120.69
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	127.06	125.79	124.42	128.06	125.96	124.68	127.63	125.52	124.04
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	102.02	100.73	101.98	102.23	101.19	103.83	102.45	101.40	102.35
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	103.45	102.93	103.54	102.56	103.60	104.49	103.08	103.65	104.65
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	103.60	102.70	103.83	103.68	103.04	104.41	103.62	103.29	104.59
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	125.37	125.36	123.40	146.40	125.69	109.45	138.38	121.07	118.17
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	14.48	1.41	4.90	14.97	3.90	8.09	16.53	2.70	12.62
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-178.43	-161.77	-167.69	-175.81	-166.06	-174.79	-177.81	-164.78	-178.60
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-18.24	-19.42	-17.90	-18.79	-16.17	-11.35	-18.02	-16.87	-11.88
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-31.50	-32.26	-28.69	-30.64	-30.25	-26.79	-30.69	-29.92	-26.71
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	0.65	2.39	2.75	5.99	6.13	-9.34	4.94	5.35	6.50
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-165.14	-163.26	-166.28	-167.96	-169.50	-158.45	-167.94	-169.08	-173.68
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-18.22	-19.60	-16.78	-19.21	-15.70	-18.44	-18.56	-15.84	-11.32
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-26.15	-31.29	-27.84	-28.50	-29.55	-16.01	-27.85	-28.76	-23.48
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	74.84	-	-	80.13	-	-	64.75
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-164.98	164.74	152.75	157.63	171.74	91.90	157.61	171.69	138.81
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	12.70	-16.13	-27.93	-23.21	-9.12	-90.32	-23.82	-9.37	-41.50
τ(N ₁ H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	-	-	-	122.20	-171.30	172.65	128.71	-172.53	157.74

GAZ FAZI

Çizelge 37: 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri (hartree)

	HF/3-21G	HF/6-31G**	B3LYP/6-31G**	MP2/6-31G**
M-3	-374.505296	-376.618261	-378.874015	-377.774046
M-4	-374.507424	-376.621437	-378.875999	-377.775556
M-5	-374.506119	-376.619784	-378.874082	-377.774208
AD-3	-749.038838	-753.254835	-757.769112	-755.571386
AD-4	-749.041817	-753.258450	-757.771291	-755.571386
AD-5	-749.039136	-753.254952	-757.767127	-755.568427
KD-3	-749.047503	-753.259656	-757.776937	-755.577871
KD-4	-749.051414	-753.265389	-757.780691	-755.580310
KD-5	-749.048482	-753.261442	-757.775941	-755.576960

Çizelge 38: 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri

	ZPE(kcal.mol ⁻¹)	S (cal.mol ⁻¹)	H-Ho (kcal.mol ⁻¹)	μ (D)
M-3	74.24	81.91	4.78	7.19
M-4	74.19	81.87	4.77	2.97
M-5	74.07	81.93	4.75	4.14
AD-3	149.57	131.50	10.11	6.57
AD-4	149.40	133.37	10.16	4.38
AD-5	149.11	133.23	10.11	2.30
KD-3	149.88	129.08	9.96	3.31
KD-4	149.80	129.04	9.95	2.73
KD-5	149.52	129.06	9.90	6.43

Çizelge 39: 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri (kcal.mol⁻¹)

	AD-3	AD-4	AD-5	KD-3	KD-4	KD-5
ΔE (HF/3-21G)	-17.73	-16.92	-16.88	-23.16	-22.95	-22.74
ΔE (HF/6-31G**)	-11.49	-9.77	-9.65	-14.52	-14.13	-13.73
ΔE (B3LYP/6-31G**)	-13.23	-12.11	-11.90	-18.14	-18.01	-17.43
ΔE (MP2/6-31G**)	-15.29	-12.72	-12.56	-18.69	-18.32	-17.91
ΔG (HF/3-21G)	-6.46	-6.23	-6.17	-11.01	-10.78	-10.59
ΔG (HF/6-31G**)	-0.22	0.92	1.06	-2.37	-1.96	-1.58
ΔG (B3LYP/6-31G**)	-1.96	-1.42	-1.19	-5.99	-5.84	-5.28
ΔG (MP2/6-31G**)	-4.02	-2.03	-1.85	-6.54	-6.15	-5.76

1,4-DİOKSAN FAZI

Çizelge 40: 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri (hartree)

	HF/3-21G	HF/6-31G**	B3LYP/6-31G**	MP2/6-31G**
M-3	-374.509716	-376.622812	-378.878096	-377.778110
M-4	-374.508139	-376.622187	-378.876736	-377.776247
M-5	-374.507581	-376.621242	-378.875277	-377.775413
AD-3	-749.040130	-753.257492	-757.771868	-755.575791
AD-4	-749.043088	-753.259604	-757.772667	-755.572770
AD-5	-749.039268	-753.256703	-757.767291	-755.569619
KD-3	-749.048071	-753.260348	-757.777584	-755.578441
KD-4	-749.051665	-753.265770	-757.781030	-755.580564
KD-5	-749.050492	-753.263495	-757.777660	-755.578627

Çizelge 41: 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri

	ZPE(kcal.mol ⁻¹)	S (cal.mol ⁻¹)	H-Ho (kcal.mol ⁻¹)	μ (D)
M-3	74.29	81.67	4.75	7.85
M-4	74.18	81.97	4.78	3.23
M-5	74.06	81.92	4.75	4.48
AD-3	149.62	128.99	10.06	9.22
AD-4	149.39	132.66	10.14	5.61
AD-5	149.01	132.71	10.13	6.84
KD-3	149.85	129.49	9.98	4.77
KD-4	149.77	129.26	9.96	3.12
KD-5	149.48	128.86	9.90	7.49

Çizelge 42: 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının herbir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri (kcal.mol⁻¹)

	AD-3	AD-4	AD-5	KD-3	KD-4	KD-5
ΔE (HF/3-21G)	-12.99	-16.82	-15.13	-17.97	-22.21	-22.17
ΔE (HF/6-31G**)	-7.45	-9.56	-8.92	-9.24	-13.43	-13.18
ΔE (B3LYP/6-31G**)	-9.84	-12.05	-10.50	-13.42	-17.29	-17.01
ΔE (MP2/6-31G**)	-12.28	-12.72	-11.79	-13.94	-17.61	-17.45
ΔG (HF/3-21G)	-1.15	-5.89	-4.33	-6.13	-10.07	-9.99
ΔG (HF/6-31G**)	4.39	1.37	1.88	2.6	-1.29	-1.00
ΔG (B3LYP/6-31G**)	2.00	-1.12	0.30	-1.58	-5.15	-4.83
ΔG (MP2/6-31G**)	-0.44	-1.79	-0.99	-2.10	-5.47	-5.27

ASETONİTRİL FAZI

Çizelge 43: 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri (hartree)

	HF/3-21G	HF/6-31G**	B3LYP/6-31G**	MP2/6-31G**
M-3	-374.515866	-376.629238	-378.883948	-377.783886
M-4	-374.509107	-376.623236	-378.877769	-377.777216
M-5	-374.509575	-376.623265	-378.876947	-377.777097
AD-3	-749.044101	-753.272137	-757.784615	-755.586283
AD-4	-749.045062	-753.261774	-757.775194	-755.575096
AD-5	-749.039515	-753.259897	-757.767727	-755.571925
KD-3	-749.049317	-753.262372	-757.779084	-755.579840
KD-4	-749.052036	-753.266373	-757.781573	-755.580936
KD-5	-749.053445	-753.266685	-757.780291	-755.581185

Çizelge 44: 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri

	ZPE(kcal.mol ⁻¹)	S (cal.mol ⁻¹)	H-Ho (kcal.mol ⁻¹)	μ (D)
M-3	74.34	81.36	4.72	8.81
M-4	74.16	82.12	4.79	3.60
M-5	74.04	81.91	4.75	4.97
AD-3	149.41	131.95	10.12	19.33
AD-4	149.33	132.79	10.14	7.21
AD-5	148.96	132.95	10.17	8.60
KD-3	149.80	130.03	10.01	8.10
KD-4	149.73	129.66	9.99	3.75
KD-5	149.43	128.58	9.90	8.69

Çizelge 45: 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri (kcal.mol⁻¹)

	AD-3	AD-4	AD-5	KD-3	KD-4	KD-5
ΔE (HF/3-21G)	-7.76	-16.85	-12.78	-11.03	-21.22	-21.52
ΔE (HF/6-31G**)	-8.57	-9.60	-8.39	-2.44	-12.49	-12.65
ΔE (B3LYP/6-31G**)	-10.49	-12.33	-8.68	-7.02	-16.34	-16.56
ΔE (MP2/6-31G**)	-11.62	-12.97	-11.13	-7.57	-16.63	-16.94
ΔG (HF/3-21G)	2.82	-5.91	-2.03	0.40	-9.10	-9.27
ΔG (HF/6-31G**)	2.01	1.34	2.36	8.99	-0.37	-0.40
ΔG (B3LYP/6-31G**)	0.09	-1.39	2.07	4.41	-4.22	-4.31
ΔG (MP2/6-31G**)	-1.04	-2.03	-0.38	3.86	-4.51	-4.69

SU FAZI

Çizelge 46: 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri (hartree)

	HF/3-21G	HF/6-31G**	B3LYP/6-31G**	MP2/6-31G**
M-3	-374.516133	-376.629519	-378.884206	-377.784139
M-4	-374.509148	-376.623281	-378.877814	-377.777257
M-5	-374.509660	-376.623352	-378.877019	-377.777169
AD-3	-749.044343	-753.272843	-757.785282	-755.586961
AD-4	-749.045153	-753.261882	-757.775320	-755.575202
AD-5	-749.039529	-753.260053	-757.767761	-755.572042
KD-3	-749.049388	-753.262502	-757.779172	-755.579922
KD-4	-749.052053	-753.266401	-757.781599	-755.580952
KD-5	-749.053576	-753.266828	-757.780409	-755.581298

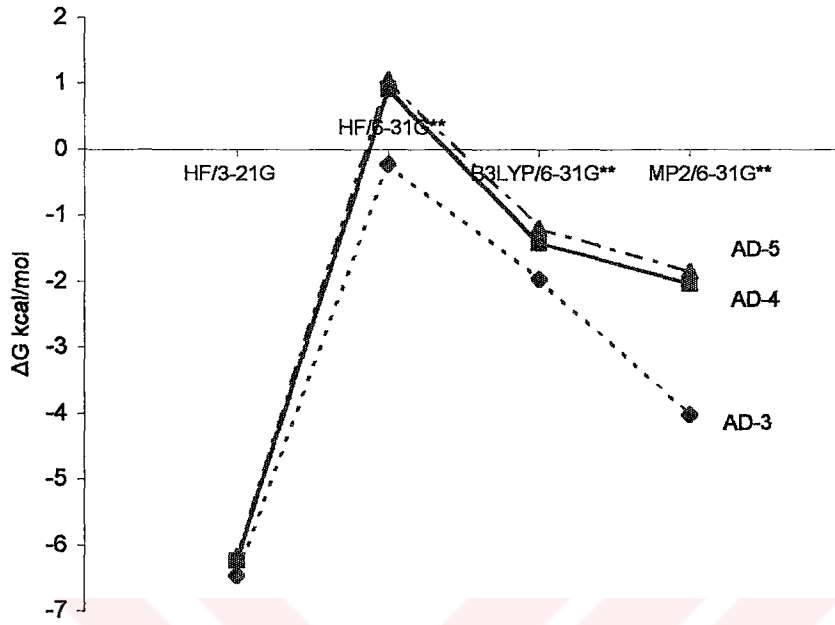
Çizelge 47: 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri

	ZPE(kcal.mol ⁻¹)	S (cal.mol ⁻¹)	H-Ho (kcal.mol ⁻¹)	μ (D)
M-3	74.34	81.35	4.72	8.85
M-4	74.16	82.13	4.79	3.61
M-5	74.04	81.91	4.75	4.99
AD-3	149.42	131.81	10.11	19.45
AD-4	149.33	132.82	10.14	7.28
AD-5	149.95	132.95	10.17	8.67
KD-3	149.79	130.05	10.02	8.26
KD-4	149.73	129.68	9.99	3.78
KD-5	149.43	128.57	9.90	8.74

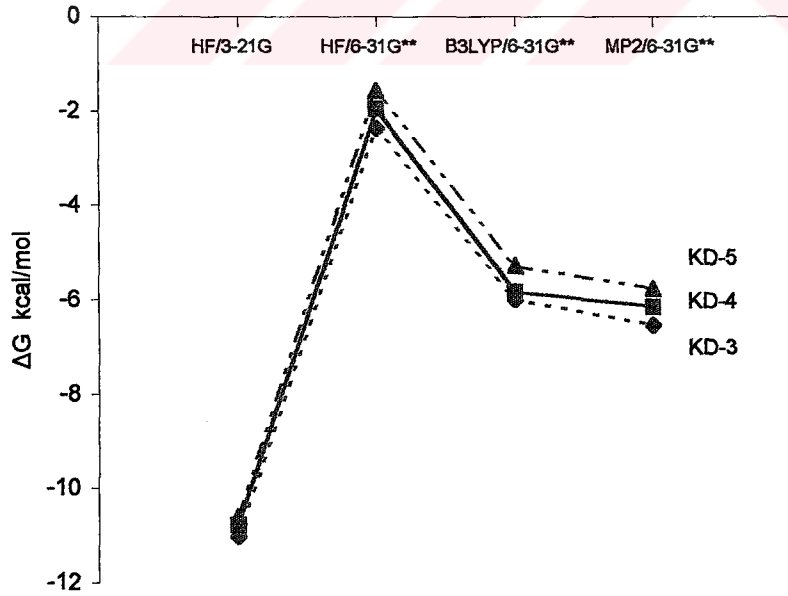
Çizelge 48: 3-, 4-, 5- Siyano-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri (kcal.mol⁻¹)

	AD-3	AD-4	AD-5	KD-3	KD-4	KD-5
ΔE (HF/3-21G)	-7.58	-16.85	-12.68	-10.74	-21.18	-21.50
ΔE (HF/6-31G**)	-8.66	-9.61	-8.38	-2.17	-12.45	-12.63
ΔE (B3LYP/6-31G**)	-10.59	-12.36	-8.61	-6.75	-16.30	-16.55
ΔE (MP2/6-31G**)	-11.72	-12.98	-11.11	-7.31	-16.59	-16.92
ΔG (HF/3-21G)	3.04	-5.91	-0.94	0.68	-9.06	-9.25
ΔG (HF/6-31G**)	1.96	1.33	3.36	9.25	-0.33	-0.38
ΔG (B3LYP/6-31G**)	0.03	-1.42	3.13	4.67	-4.18	-4.30
ΔG (MP2/6-31G**)	-1.10	-2.04	0.63	4.11	-4.47	-4.67

GAZ FAZI

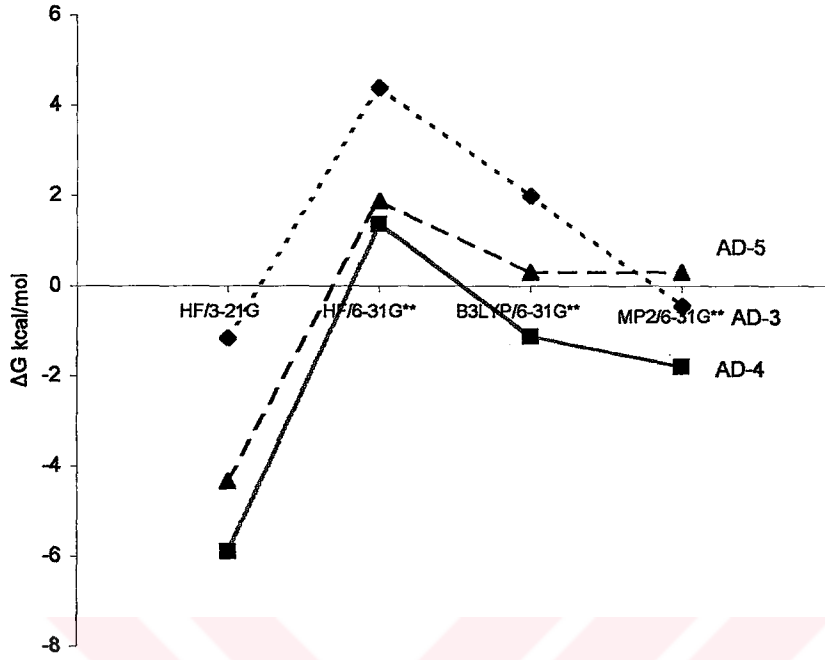


Şekil 17: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- siyano-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri

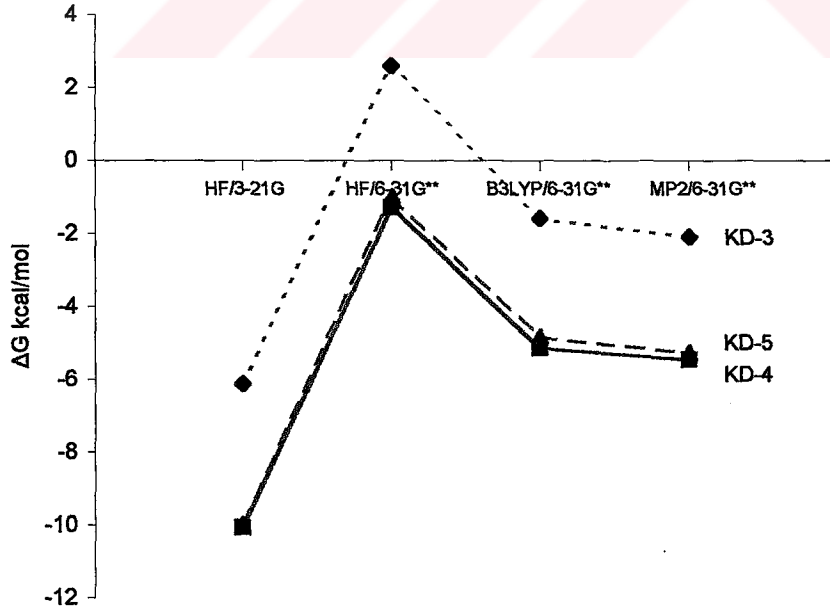


Şekil 18: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- siyano-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri

1,4-DİOKSAN FAZI

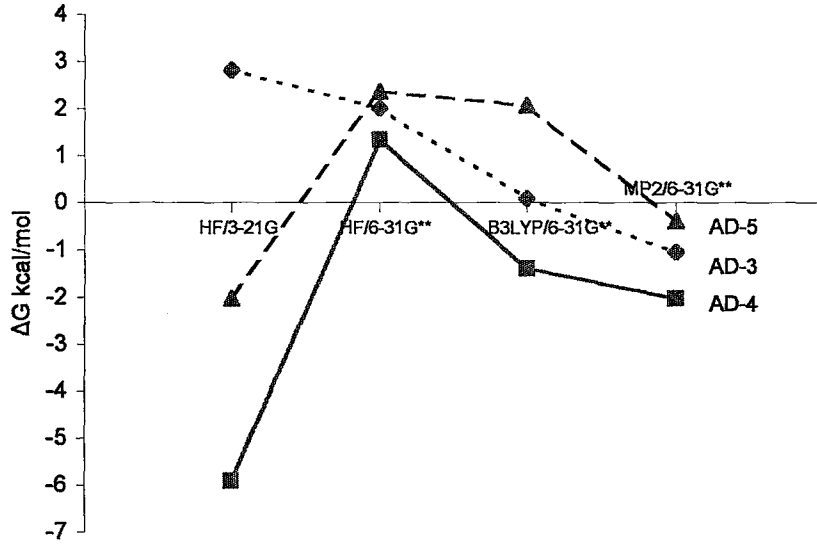


Şekil 19: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- siyano-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri

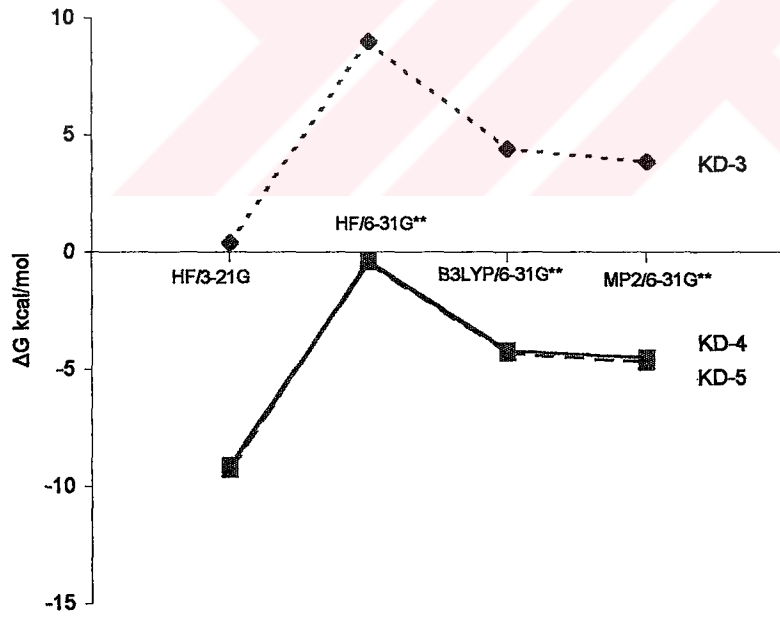


Şekil 20: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- siyano-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri

ASETONİTRİL FAZI

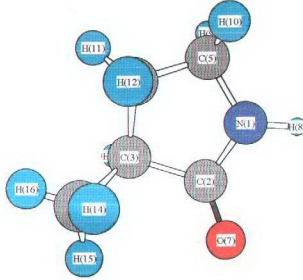


Şekil 21: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- siyano-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri

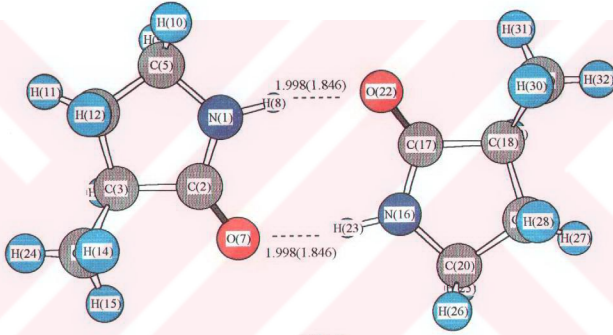


Şekil 22: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- siyano-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri

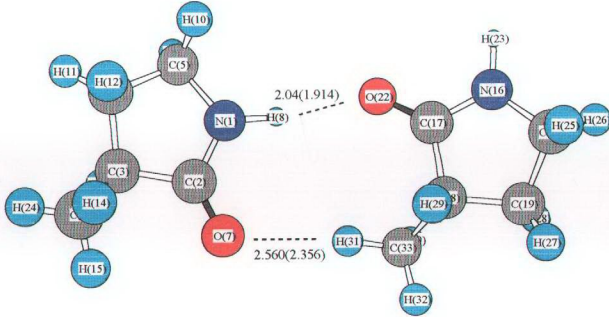
3.3. 3-, 4-, 5-Metil-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için elde edilen bulgular



M-3

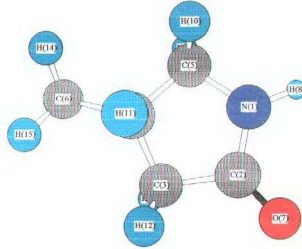


KD-3

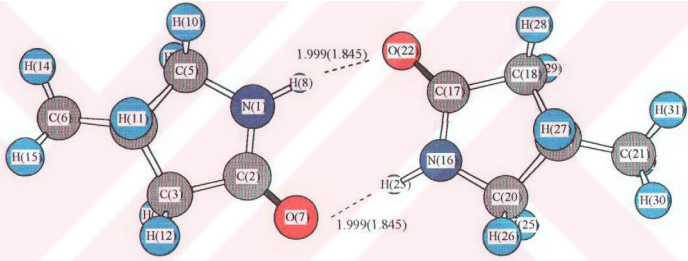


AD-3

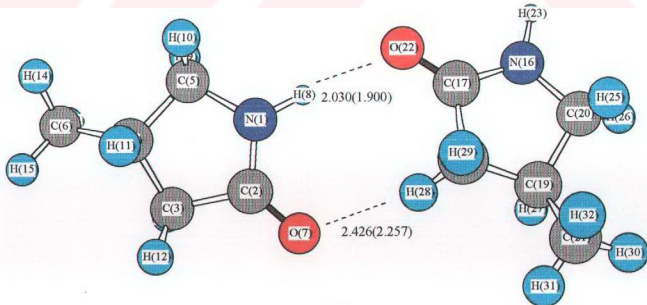
Şekil 25: 3-Metil- 2-pirolidonun gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-3), kapalı dimer (KD-3) ve açık dimer (AD-3) yapıları



M-4

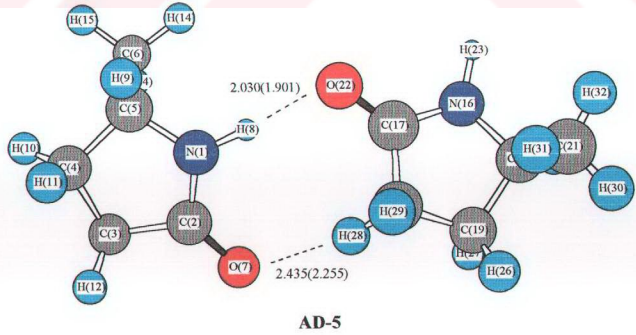
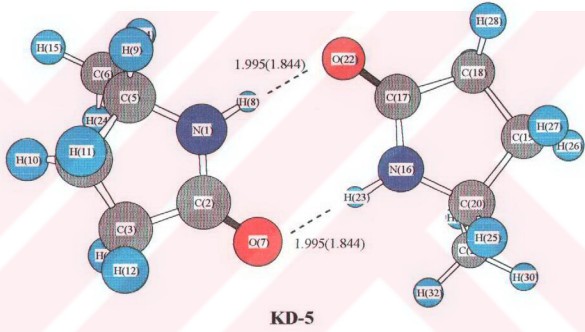
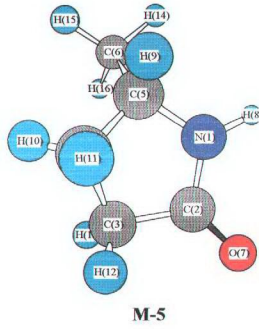


KD-4



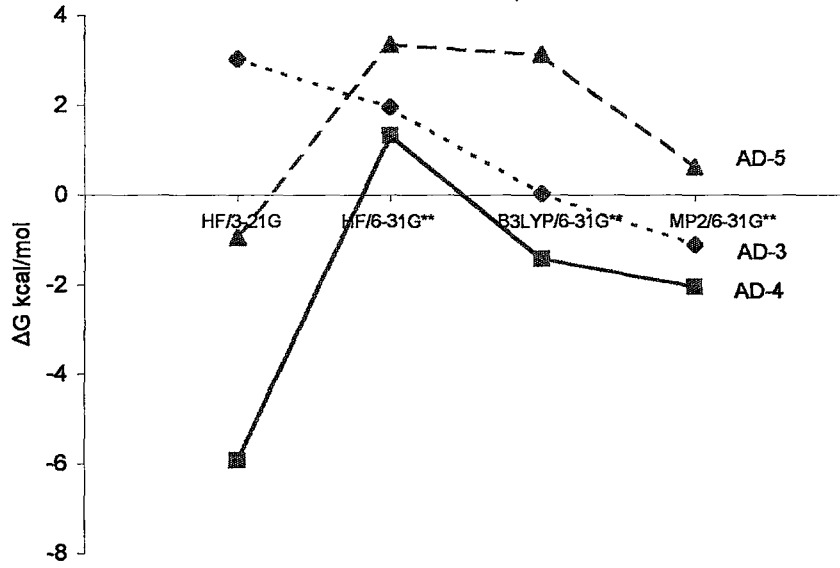
AD-4

Şekil 26: 4-Metil- 2-pirolidonun gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-4), kapalı dimer (KD-4) ve açık dimer (AD-4) yapıları

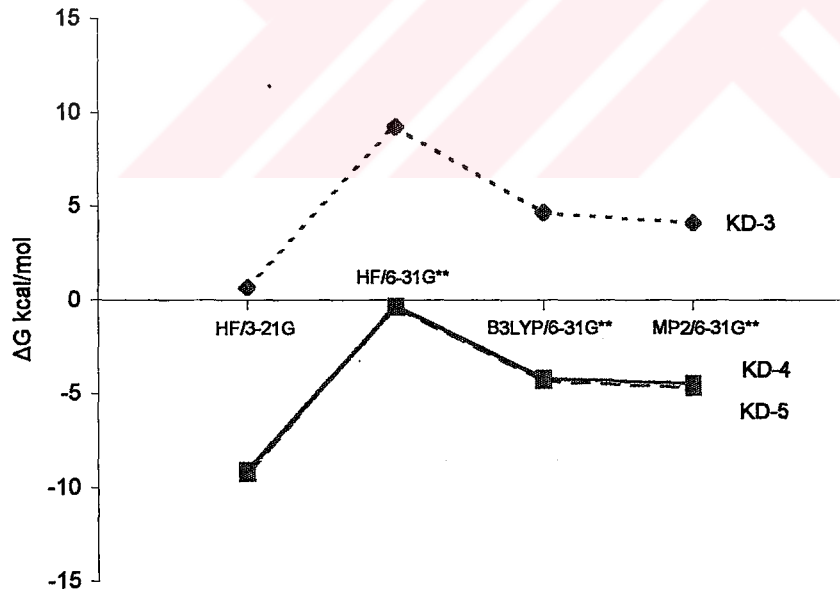


Şekil 27: 5-Metil- 2-pirolidonun gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-5), kapalı dimer (KD-5) ve açık dimer (AD-5) yapıları

SU FAZI



Şekil 23: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- siyano-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri



Şekil 24: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5- siyano-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri

GAZ FAZI

Çizelge 49: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5
r(N ₁ C ₃)	1.466	1.464	1.467	1.447	1.446	1.451	1.456	1.454	1.461
r(N ₁ C ₂)	1.359	1.362	1.360	1.354	1.356	1.354	1.371	1.373	1.372
r(N ₁ H ₈)	0.996	0.996	0.997	0.994	0.994	0.995	1.010	1.010	1.010
r(C ₄ C ₅)	1.553	1.553	1.555	1.536	1.541	1.545	1.545	1.550	1.555
r(C ₃ C ₄)	1.541	1.541	1.541	1.535	1.535	1.533	1.540	1.540	1.538
r(C ₂ C ₃)	1.529	1.528	1.528	1.524	1.519	1.519	1.538	1.532	1.532
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.534	-	-	1.528	-	-	1.534
r(C ₃ C ₆)	1.529	-	-	1.523	-	-	1.526	-	-
r(C ₄ C ₆)	-	1.530	-	-	1.523	-	-	1.527	-
r(C ₂ O ₇)	1.214	1.213	1.213	1.197	1.196	1.196	1.220	1.218	1.219
∠(C ₂ N ₁ C ₃)	114.85	114.78	115.58	114.62	114.49	115.63	114.65	114.63	115.71
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	121.39	121.22	121.03	119.98	119.80	119.67	120.11	119.84	119.60
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	126.44	126.06	126.13	125.99	125.98	126.02	126.07	125.92	125.96
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	107.26	106.52	106.78	107.42	106.90	107.09	107.05	106.38	106.60
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	103.10	104.17	104.09	103.21	104.46	104.29	103.38	104.81	104.61
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	103.62	102.56	103.95	103.92	102.84	104.57	104.23	103.02	104.86
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	101.65	102.03	101.39	101.98	102.47	101.59	102.06	102.60	101.53
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	3.49	2.63	2.43	8.86	8.76	6.86	8.70	8.54	7.63
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-19.84	-18.95	-16.59	-15.34	-14.24	-12.44	-15.22	-14.18	-11.86
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-28.50	-29.50	-27.05	-28.76	-28.80	-25.35	-28.45	-28.36	-25.20

GAZ FAZI

Çizelge 50: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5
r(N ₁ C ₃)	1.467	1.465	1.468	1.448	1.446	1.452	1.457	1.455	1.462
r(N ₁ C ₂)	1.336	1.338	1.337	1.337	1.338	1.337	1.350	1.352	1.351
r(N ₁ H ₈)	1.014	1.014	1.014	1.004	1.004	1.005	1.030	1.030	1.030
r(C ₄ C ₃)	1.553	1.553	1.555	1.536	1.540	1.545	1.544	1.550	1.555
r(C ₃ C ₄)	1.542	1.541	1.542	1.535	1.535	1.533	1.540	1.541	1.538
r(C ₂ C ₃)	1.528	1.527	1.527	1.523	1.517	1.517	1.535	1.529	1.528
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.534	-	-	1.527	-	-	1.533
r(C ₄ C ₆)	-	1.530	-	-	1.523	-	-	1.527	-
r(C ₃ C ₆)	1.529	-	-	1.523	-	-	1.527	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.231	1.230	1.231	1.210	1.209	1.210	1.237	1.235	1.236
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.467	1.465	1.468	1.448	1.446	1.452	1.457	1.455	1.462
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.336	1.338	1.337	1.337	1.338	1.337	1.350	1.352	1.351
r(N ₁₆ H ₂₃)	1.014	1.014	1.014	1.004	1.004	1.005	1.030	1.030	1.030
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.553	1.553	1.555	1.536	1.540	1.545	1.544	1.550	1.555
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.542	1.541	1.542	1.535	1.535	1.533	1.540	1.541	1.538
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.528	1.527	1.527	1.523	1.517	1.517	1.535	1.529	1.528
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.534	-	-	1.527	-	-	1.533
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.530	-	-	1.523	-	-	1.527	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.529	-	-	1.523	-	-	1.527	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.231	1.230	1.231	1.210	1.209	1.210	1.237	1.235	1.236
r(O ₇ ...H ₂₃)	1.833	1.836	1.833	1.998	1.999	1.995	1.846	1.845	1.844
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.834	1.836	1.833	1.998	1.999	1.995	1.846	1.845	1.844
∠(C ₂ N ₁ C ₃)	114.27	114.21	115.00	114.34	114.27	115.30	113.96	113.99	115.03
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	121.81	121.75	121.65	121.14	121.09	120.87	121.48	121.38	121.14
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	126.82	126.50	126.56	126.44	126.47	126.46	126.58	126.52	126.52
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	108.63	107.88	108.16	108.31	107.80	108.06	108.45	107.82	108.07
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.62	103.62	103.59	102.83	104.03	103.93	102.76	104.13	104.01
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	103.44	102.36	103.74	103.77	102.68	104.38	104.02	102.78	104.62
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.11	102.52	101.92	102.47	102.98	102.12	102.76	103.33	102.29
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	108.63	107.88	108.16	108.31	107.80	108.06	108.45	107.82	108.07
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	114.27	114.21	115.00	114.34	114.27	115.30	113.96	113.99	115.03
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	121.81	121.75	121.65	121.14	121.09	120.87	121.48	121.38	121.14
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	126.81	126.50	126.56	126.44	126.47	126.46	126.58	126.52	126.52
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	102.11	102.52	101.92	102.47	102.98	102.12	102.76	103.33	102.29
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	103.44	102.36	103.74	103.77	102.68	104.38	104.02	102.78	104.62
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.63	103.62	103.59	102.83	104.03	103.93	102.76	104.13	104.01
∠(C ₂ O ₇ H ₂₃)	121.39	121.45	121.09	120.89	120.94	120.22	118.40	118.27	117.93
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	121.38	121.44	121.10	120.89	120.94	120.22	118.40	118.27	117.93
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	2.51	1.54	1.72	6.26	5.65	4.97	5.77	4.97	4.97
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-164.79	-164.17	-166.47	-170.21	-169.79	-171.50	-169.89	-169.38	-171.82
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-19.03	-18.60	-16.07	-16.11	-15.46	-13.07	-16.16	-15.63	-12.86
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-27.80	-28.73	-26.08	-27.58	-27.52	-24.02	-27.21	-27.02	-23.64
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	2.50	1.52	1.73	6.26	5.65	4.97	5.77	4.97	4.97
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-164.79	-164.15	-166.48	-170.21	-169.79	-171.50	-169.89	-169.38	-171.85
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-19.02	-18.61	-16.06	-16.11	-15.46	-13.07	-16.16	-15.63	-12.86
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-27.78	-28.74	-26.08	-27.58	-27.52	-24.02	-27.21	-27.02	-23.64
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	73.34	-	-	66.26	-	-	64.80
τ(C ₃ C ₂ O ₇ H ₂₃)	178.74	178.06	178.49	177.80	177.99	177.69	177.67	177.67	177.90
τ(N ₁ C ₂ O ₇ H ₂₃)	-0.58	-0.54	-0.13	-1.24	-1.06	-1.39	-1.33	-1.22	-1.08
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-0.55	-0.53	-0.13	-1.23	-1.06	-1.39	-1.33	-1.22	-1.08
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	178.76	178.07	178.50	177.80	177.99	177.69	177.67	177.67	177.90

GAZ FAZI

Çizelge 51: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5
r(N ₁ C ₅)	1.464	1.463	1.446	1.446	1.445	1.451	1.455	1.454	1.460
r(N ₁ C ₂)	1.344	1.344	1.350	1.344	1.345	1.343	1.358	1.360	1.359
r(N ₁ H ₈)	1.008	1.010	1.010	1.001	1.002	1.002	1.021	1.024	1.024
r(C ₄ C ₅)	1.552	1.552	1.555	1.536	1.540	1.545	1.545	1.549	1.554
r(C ₃ C ₄)	1.541	1.540	1.541	1.534	1.534	1.533	1.540	1.540	1.538
r(C ₂ C ₃)	1.531	1.529	1.529	1.525	1.519	1.519	1.540	1.533	1.533
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.534	-	-	1.528	-	-	1.534
r(C ₄ C ₆)	-	1.530	-	-	1.532	-	-	1.527	-
r(C ₃ C ₆)	1.528	-	-	1.523	-	-	1.526	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.223	1.224	1.224	1.203	1.204	1.203	1.228	1.228	1.228
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.468	1.468	1.471	1.449	1.448	1.454	1.458	1.457	1.464
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.351	1.351	1.350	1.348	1.348	1.346	1.363	1.363	1.362
r(N ₁₆ H ₂₃)	0.997	0.997	0.997	0.994	0.994	0.995	1.010	1.010	1.010
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.551	1.553	1.555	1.535	1.541	1.545	-	1.550	1.555
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.544	1.541	1.542	1.536	1.535	1.534	1.543	1.542	1.539
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.526	1.520	1.520	1.522	1.514	1.514	1.534	1.523	1.523
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.533	-	-	1.527	-	-	1.533
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.529	-	-	1.523	-	-	1.526	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.531	-	-	1.525	-	-	1.529	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.222	1.225	1.226	1.204	1.205	1.206	1.229	1.230	1.231
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.861	1.877	1.874	2.040	2.03	2.030	1.914	1.900	1.901
r(O ₇ ...H ₂₈)	-	-	-	-	2.426	2.435	-	2.257	2.255
r(O ₇ ...H ₃₁)	2.262			2.560			2.356		
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	114.39	114.26	115.07	114.43	114.22	115.28	114.26	114.08	115.08
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	122.37	122.28	122.10	121.46	121.17	120.90	121.89	121.59	121.20
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	126.97	126.75	126.78	126.50	126.56	126.53	126.61	126.61	126.61
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	108.07	107.40	107.67	107.87	107.46	107.69	107.75	107.22	107.48
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.79	103.78	103.77	102.99	104.19	104.09	103.03	104.38	104.29
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	103.32	102.26	103.66	103.69	102.60	104.31	103.98	102.69	104.53
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.12	102.51	101.91	102.43	102.93	102.07	102.68	103.25	102.21
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	107.81	107.54	107.81	107.81	107.52	107.74	107.61	107.34	107.58
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	114.93	114.41	115.20	114.72	114.49	115.57	114.73	114.43	115.50
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	121.23	121.46	121.29	120.03	120.20	120.00	120.08	120.32	120.10
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	124.81	125.01	125.06	124.98	125.16	125.17	124.44	124.68	124.76
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	101.45	101.94	101.30	101.87	102.42	101.57	101.89	102.53	101.49
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	104.05	102.83	104.21	104.23	103.11	104.82	104.65	103.30	105.17
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.86	103.74	103.68	102.96	104.09	103.96	103.04	104.36	104.21
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	-	-	-	138.46	121.08	120.57	135.43	118.05	117.35
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	2.42	3.09	3.43	6.91	8.01	7.25	5.99	7.64	8.54
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-164.26	-165.31	-167.80	-170.52	-171.94	-173.58	-169.75	-171.68	-175.23
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-19.45	-18.77	-16.19	-16.04	-14.99	-12.58	-16.06	-15.29	-12.01
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-28.35	-29.36	-26.67	-28.16	-28.29	-24.82	-27.72	-27.91	-24.69
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	2.91	1.93	1.82	7.77	6.65	4.98	7.65	6.22	5.53
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-165.54	-164.23	-166.11	-172.33	-171.34	-171.84	-172.59	-171.28	-172.91
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-18.68	-18.83	-16.41	-15.08	-14.91	-12.92	-14.53	-14.56	-12.00
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-27.78	-28.84	-26.32	-28.02	-27.87	-24.31	-27.59	-27.34	-23.86
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	73.90	-	-	66.12	-	-	65.02
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-	-	-	-162.05	157.13	155.87	-165.08	161.09	157.28
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-	-	-	16.90	-24.06	-25.29	13.30	-20.12	-23.75
τ(N ₁ H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	-168.14	172.23	100.53	-156.93	170.50	85.62	-152.66	170.85	64.60

1,4-DİOKSAN FAZI

Çizelge 52: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5
$r(N_1C_5)$	1.467	1.465	1.469	1.449	1.448	1.454	1.457	1.456	1.463
$r(N_1C_2)$	1.357	1.360	1.358	1.352	1.354	1.352	1.369	1.371	1.370
$r(N_1H_8)$	0.996	0.996	0.997	0.994	0.994	0.995	1.010	1.010	1.010
$r(C_4C_5)$	1.552	1.552	1.555	1.536	1.540	1.545	1.545	1.550	1.555
$r(C_3C_4)$	1.541	1.541	1.541	1.535	1.535	1.533	1.540	1.541	1.538
$r(C_2C_3)$	1.529	1.528	1.528	1.524	1.519	1.519	1.538	1.532	1.532
$r(C_5C_6)$	-	-	1.534	-	-	1.527	-	-	1.533
$r(C_4C_6)$	-	1.529	-	-	1.523	-	-	1.527	-
$r(C_3C_6)$	1.528	-	-	1.523	-	-	1.526	-	-
$r(C_2O_7)$	1.215	1.215	1.215	1.199	1.198	1.199	1.221	1.220	1.221
$\angle (C_2N_1C_5)$	114.88	114.81	115.61	114.67	114.58	115.67	114.70	114.68	115.75
$\angle (C_2N_1H_8)$	121.44	121.33	121.16	120.09	119.97	119.79	120.23	119.96	119.74
$\angle (N_1C_2O_7)$	126.46	126.06	126.16	126.02	126.01	126.06	126.11	125.95	126.01
$\angle (N_1C_2C_3)$	107.22	106.54	106.80	107.43	106.91	107.13	107.04	106.41	106.62
$\angle (C_2C_3C_4)$	103.16	104.19	104.11	103.24	104.49	104.30	103.40	104.85	104.62
$\angle (C_3C_4C_5)$	103.59	102.54	103.94	103.92	102.83	104.56	104.22	103.00	104.86
$\angle (N_1C_5C_4)$	101.63	102.01	101.33	101.95	102.46	101.53	102.05	102.59	101.48
$\tau(H_8N_1C_2O_7)$	3.44	2.56	2.52	8.82	8.31	7.00	8.56	8.45	7.79
$\tau(C_4C_3C_2N_1)$	-19.85	-18.99	-16.65	-15.39	-14.48	-12.53	-15.36	-14.26	-11.94
$\tau(N_1C_5C_4C_3)$	-28.49	-29.41	-27.00	-28.62	-28.55	-25.27	-28.33	-28.16	-25.13

1,4-DİOKSAN FAZİ

Çizelge 53: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5
r(N ₁ C ₅)	1.467	1.465	1.468	1.448	1.446	1.452	1.457	1.455	1.462
r(N ₁ C ₂)	1.336	1.338	1.337	1.337	1.338	1.337	1.350	1.352	1.351
r(N ₁ H ₈)	1.014	1.014	1.014	1.004	1.004	1.005	1.030	1.030	1.030
r(C ₄ C ₅)	1.553	1.553	1.555	1.536	1.540	1.545	1.544	1.550	1.554
r(C ₃ C ₄)	1.542	1.541	1.542	1.535	1.535	1.533	1.540	1.541	1.538
r(C ₂ C ₃)	1.528	1.527	1.527	1.523	1.517	1.517	1.535	1.529	1.528
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.534	-	-	1.527	-	-	1.533
r(C ₄ C ₆)	-	1.530	-	-	1.523	-	-	1.527	-
r(C ₃ C ₆)	1.529	-	-	1.523	-	-	1.527	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.231	1.230	1.231	1.210	1.209	1.210	1.237	1.235	1.236
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.467	1.465	1.468	1.448	1.446	1.452	1.457	1.455	1.462
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.336	1.338	1.337	1.337	1.338	1.337	1.350	1.352	1.351
r(N ₁₆ H ₂₃)	1.014	1.014	1.014	1.004	1.004	1.005	1.030	1.030	1.030
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.553	1.553	1.555	1.536	1.540	1.545	1.544	1.550	1.554
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.542	1.541	1.542	1.535	1.535	1.533	1.540	1.541	1.538
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.528	1.527	1.527	1.523	1.517	1.517	1.535	1.529	1.528
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.534	-	-	1.527	-	-	1.533
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.530	-	-	1.523	-	-	1.527	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.529	-	-	1.523	-	-	1.527	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.231	1.230	1.231	1.210	1.209	1.210	1.237	1.235	1.236
r(O ₇ ...H ₂₃)	1.833	1.836	1.833	1.998	1.999	1.996	1.846	1.845	1.844
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.834	1.836	1.833	1.998	1.999	1.996	1.846	1.845	1.844
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	114.27	114.21	115.00	114.34	114.27	115.29	113.96	113.99	115.01
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	121.81	121.75	121.64	121.14	121.09	120.86	121.48	121.38	121.15
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	126.82	126.50	126.56	126.44	126.47	126.47	126.58	126.52	126.52
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	108.63	107.88	108.16	108.31	107.80	108.05	108.45	107.82	108.07
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.62	103.62	103.59	102.83	104.03	103.93	102.76	104.13	104.01
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	103.44	102.36	103.73	103.77	102.68	104.37	104.02	102.78	104.62
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.11	102.52	101.91	102.47	102.98	102.11	102.76	103.33	102.28
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	108.63	107.88	108.16	108.31	107.80	108.05	108.45	107.82	108.07
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	114.27	114.21	115.00	114.34	114.27	115.29	113.96	113.99	115.01
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	121.81	121.75	121.64	121.14	121.09	120.86	121.48	121.38	121.15
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	126.81	126.50	126.56	126.44	126.47	126.47	126.58	126.52	126.52
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	102.11	102.52	101.91	102.47	102.98	102.11	102.76	103.33	102.28
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	103.44	102.36	103.73	103.77	102.68	104.38	104.02	102.78	104.62
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.63	103.62	103.59	102.83	104.03	103.93	102.76	104.13	104.01
∠(C ₂ O ₇ H ₂₃)	121.39	121.45	121.10	120.89	120.94	120.41	118.40	118.27	117.91
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	121.38	121.44	121.10	120.89	120.94	120.41	118.40	118.27	117.91
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	2.51	1.54	1.75	6.26	5.65	5.10	5.77	4.97	5.09
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-164.79	-164.17	-166.51	-170.21	-169.79	-171.62	-169.89	-169.38	-171.97
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-19.03	-18.60	-16.05	-16.11	-15.46	-13.05	-16.16	-15.63	-12.82
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-27.80	-28.73	-26.11	-27.58	-27.52	-24.10	-27.21	-27.02	-23.70
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	2.50	1.52	1.74	6.26	5.65	5.10	5.77	4.97	5.09
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-164.79	-164.15	-166.50	-170.21	-169.79	-171.62	-169.89	-169.38	-171.97
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-19.02	-18.61	-16.05	-16.11	-15.46	-13.05	-16.16	-15.63	-12.82
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-27.78	-28.74	-26.11	-27.58	-27.52	-24.09	-27.21	-27.02	-23.70
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	73.32	-	-	66.14	-	-	65.67
τ(C ₃ C ₂ O ₇ H ₂₃)	178.74	178.06	178.19	177.80	177.99	176.81	177.67	177.67	177.53
τ(N ₁ C ₂ O ₇ H ₂₃)	-0.58	-0.54	-0.43	-1.24	-1.06	-2.26	-1.33	-1.22	-1.45
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-0.55	-0.53	-0.41	-1.23	-1.06	-2.26	-1.33	-1.22	-1.45
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	178.76	178.07	178.20	177.80	177.99	176.81	177.67	177.67	177.53

1,4-DİOKSAN FAZİ

Çizelge 54: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5
r(N ₁ C ₅)	1.464	1.463	1.466	1.446	1.445	1.450	1.455	1.454	1.460
r(N ₁ C ₂)	1.342	1.345	1.344	1.343	1.345	1.343	1.357	1.360	1.359
r(N ₁ H ₈)	1.009	1.010	1.011	1.010	1.002	1.003	1.022	1.025	1.025
r(C ₄ C ₅)	1.552	1.552	1.555	1.536	1.540	1.5458	1.545	1.549	1.554
r(C ₃ C ₄)	1.541	1.540	1.541	1.534	1.534	1.533	1.539	1.540	1.537
r(C ₂ C ₃)	1.532	1.530	1.530	1.526	1.520	1.520	1.541	1.533	1.534
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.534	-	-	1.528	-	-	1.534
r(C ₄ C ₆)	-	1.530	-	-	1.523	-	-	1.527	-
r(C ₃ C ₆)	1.528	-	-	1.523	-	-	1.526	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.223	1.224	1.224	1.204	1.204	1.204	1.228	1.228	1.228
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.468	1.468	1.472	1.449	1.449	1.454	1.458	1.458	1.464
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.349	1.351	1.349	1.346	1.347	1.346	1.3691	1.362	1.361
r(N ₁₆ H ₂₃)	0.997	0.997	0.997	0.994	0.994	0.995	1.010	1.010	1.011
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.551	1.553	1.555	1.535	1.541	1.545	1.543	1.550	1.555
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.544	1.541	1.542	1.536	1.535	1.534	1.543	1.542	1.539
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.526	1.520	1.520	1.522	1.514	1.514	1.534	1.523	1.523
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.533	-	-	1.527	-	-	1.533
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.529	-	-	1.523	-	-	1.527	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.531	-	-	1.525	-	-	1.529	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.223	1.225	1.226	1.205	1.205	1.206	1.229	1.230	1.231
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.845	1.868	1.862	2.022	2.019	2.018	1.894	1.884	1.886
r(O ₇ ...H ₂₈)	-	2.191	2.191	-	2.459	2.478	-	2.283	2.289
r(O ₇ ...H ₃₁)	2.290	-	-	2.642	-	-	2.405	-	-
∠ (C ₂ N ₁ C ₅)	114.44	114.28	115.10	114.47	114.23	115.28	114.29	114.08	115.09
∠ (C ₂ N ₁ H ₈)	122.54	122.34	122.17	121.78	121.26	120.98	122.17	121.72	121.28
∠ (N ₁ C ₂ O ₇)	127.11	126.82	126.87	126.69	126.63	126.62	126.78	126.70	126.69
∠ (N ₁ C ₂ C ₃)	108.03	107.37	107.65	107.82	107.44	107.66	107.71	107.20	107.45
∠ (C ₂ C ₃ C ₄)	102.77	103.77	103.77	103.00	104.18	104.10	103.03	104.37	104.30
∠ (C ₃ C ₄ C ₅)	103.29	102.24	103.65	103.64	102.58	104.28	103.94	102.67	104.51
∠ (N ₁ C ₅ C ₄)	102.12	102.51	101.92	102.44	102.93	102.06	102.70	103.27	102.22
∠ (N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	107.86	107.55	107.82	107.85	107.52	107.74	107.66	107.35	107.59
∠ (C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	114.94	114.41	115.20	114.76	114.48	115.55	114.77	114.42	115.49
∠ (C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	121.30	121.49	121.33	120.16	120.23	120.02	120.24	120.38	120.13
∠ (-N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	124.94	125.06	125.13	125.14	125.21	125.24	124.59	124.74	124.82
∠ (N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-101.44	101.92	101.28	101.89	102.41	101.54	101.91	102.52	101.46
∠ (C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	104.04	102.80	104.18	104.23	103.07	104.77	104.65	103.26	105.12
∠ (C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.86	103.72	103.65	102.97	104.08	103.92	103.03	104.33	104.16
∠ (H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	141.37	122.31	121.94	139.60	121.49	120.82	135.53	118.37	117.62
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	2.36	3.09	3.50	7.01	7.98	7.70	5.97	7.58	8.78
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-164.09	-165.27	-167.86	-170.42	-171.83	-173.99	-169.60	-171.54	-175.46
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-19.58	-18.81	-16.19	-16.20	-15.05	-12.48	-16.22	-15.36	-11.93
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-28.38	-29.41	-26.70	-28.20	-28.34	-24.98	-27.70	-27.95	-24.74
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	2.90	2.07	2.00	7.34	6.72	5.21	7.18	6.32	5.68
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-165.59	-164.31	-166.18	-171.94	-171.28	-171.90	-172.09	-171.21	-172.90
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-18.59	-18.89	-16.52	-15.13	-15.04	-13.09	-14.66	-14.75	-12.21
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-27.72	-28.91	-26.44	-27.81	-27.96	-24.53	-27.34	-27.46	-24.11
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	73.82	-	-	66.04	-	-	65.01
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-164.52	160.17	158.90	-165.38	157.28	155.64	-166.11	161.47	157.96
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	14.60	-20.92	-22.13	13.53	-23.88	-25.49	12.90	-19.71	-23.10
τ(N ₁ H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	-	-	-	-139.57	170.50	86.22	-147.87	170.64	76.81

ASETONİTRİL FAZI

Çizelge 55: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5
$r(N_1C_5)$	1.470	1.468	1.472	1.451	1.450	1.456	1.459	1.458	1.465
$r(N_1C_2)$	1.354	1.357	1.355	1.349	1.350	1.349	1.366	1.368	1.367
$r(N_1H_8)$	0.996	0.996	0.997	0.994	0.994	0.995	1.010	1.010	1.010
$r(C_4C_5)$	1.551	1.552	1.554	1.536	1.540	1.544	1.544	1.550	1.554
$r(C_3C_4)$	1.542	1.542	1.542	1.535	1.536	1.534	1.540	1.541	1.538
$r(C_2C_3)$	1.529	1.527	1.528	1.524	1.518	1.518	1.538	1.532	1.532
$r(C_5C_6)$	-	-	1.533	-	-	1.526	-	-	1.532
$r(C_4C_6)$	-	1.530	-	-	1.523	-	-	1.527	-
$r(C_3C_6)$	1.528	-	-	1.523	-	-	1.526	-	-
$r(C_2O_7)$	1.218	1.217	1.218	1.201	1.201	1.202	1.223	1.223	1.223
$\angle (C_2N_1C_5)$	114.92	114.85	115.67	114.78	114.69	115.74	114.78	114.80	115.83
$\angle (C_2N_1H_8)$	121.62	121.48	121.30	120.27	120.18	119.93	120.40	120.21	119.88
$\angle (N_1C_2O_7)$	126.54	126.10	126.25	126.07	126.04	126.12	126.18	126.00	126.09
$\angle (N_1C_2C_3)$	107.26	106.55	106.80	107.41	106.91	107.13	107.03	106.39	106.62
$\angle (C_2C_3C_4)$	103.20	104.25	104.16	103.28	104.53	104.34	103.46	104.88	104.65
$\angle (C_3C_4C_5)$	103.58	102.49	103.91	103.91	102.80	104.54	104.21	102.96	104.84
$\angle (N_1C_5C_4)$	101.58	102.00	101.27	101.94	102.45	101.48	102.03	102.59	101.43
$\tau(H_8N_1C_2O_7)$	3.36	2.49	2.65	8.16	7.76	6.89	8.28	7.62	7.67
$\tau(C_4C_3C_2N_1)$	-19.80	-19.05	-16.69	-15.70	-14.80	-12.74	-15.46	-14.72	-12.19
$\tau(N_1C_5C_4C_3)$	-28.37	-29.28	-26.94	-28.33	-28.26	-25.12	-28.10	-27.90	-24.99
$\tau(C_5C_4C_3C_2)$	29.59	29.76	27.08	27.09	26.51	23.57	26.83	26.28	23.21

ASETONİTRİL FAZI

Çizelge 56: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5
r(N ₁ C ₅)	1.467	1.465	1.468	1.448	1.446	1.452	1.457	1.455	1.462
r(N ₁ C ₂)	1.336	1.338	1.337	1.337	1.339	1.337	1.350	1.352	1.351
r(N ₁ H ₈)	1.014	1.014	1.014	1.004	1.004	1.005	1.030	1.030	1.030
r(C ₄ C ₅)	1.553	1.553	1.555	1.536	1.540	1.545	1.544	1.550	1.554
r(C ₃ C ₄)	1.542	1.541	1.542	1.535	1.535	1.533	1.540	1.541	1.538
r(C ₂ C ₃)	1.528	1.527	1.527	1.523	1.517	1.517	1.534	1.529	1.528
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.534	-	-	1.527	-	-	1.533
r(C ₄ C ₆)	-	1.530	-	-	1.523	-	-	1.527	-
r(C ₃ C ₆)	1.529	-	-	1.523	-	-	1.527	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.231	1.230	1.231	1.210	1.209	1.210	1.237	1.235	1.236
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.467	1.465	1.468	1.448	1.446	1.452	1.457	1.455	1.462
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.336	1.338	1.337	1.337	1.339	1.337	1.350	1.352	1.351
r(N ₁₆ H ₂₃)	1.014	1.014	1.014	1.004	1.004	1.005	1.030	1.030	1.030
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.553	1.553	1.555	1.536	1.540	1.545	1.544	1.550	1.554
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.542	1.541	1.542	1.535	1.535	1.533	1.540	1.541	1.538
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.528	1.527	1.527	1.523	1.517	1.517	1.535	1.529	1.528
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.534	-	-	1.527	-	-	1.533
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.530	-	-	1.523	-	-	1.527	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.529	-	-	1.523	-	-	1.527	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.231	1.230	1.231	1.210	1.209	1.210	1.237	1.235	1.236
r(O ₇ ...H ₂₃)	1.833	1.836	1.833	1.999	1.998	1.997	1.846	1.845	1.844
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.834	1.836	1.833	1.999	1.998	1.997	1.846	1.845	1.844
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	114.27	114.21	114.99	114.33	114.26	115.26	113.96	113.99	115.01
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	121.81	121.75	121.64	121.12	121.10	120.84	121.46	121.38	121.14
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	126.82	126.50	126.56	126.43	126.48	126.46	126.58	126.52	126.52
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	108.63	107.88	108.16	108.31	107.80	108.05	108.45	107.82	108.07
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.62	103.62	103.59	102.83	104.03	103.94	102.77	104.13	104.01
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	103.44	102.36	103.73	103.76	102.67	104.37	104.02	102.78	104.61
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.11	102.52	101.91	102.47	102.98	102.09	102.76	103.33	102.27
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	108.63	107.88	108.16	108.21	107.80	108.05	108.45	107.82	108.07
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	114.27	114.21	114.99	114.33	114.26	115.26	113.96	113.99	115.01
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	121.81	121.75	121.64	121.12	121.10	120.84	121.46	121.38	121.14
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	126.81	126.50	126.56	126.43	126.48	126.46	126.58	126.52	126.52
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	102.11	102.52	101.91	102.47	102.98	102.09	102.76	103.33	102.27
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	103.44	102.36	103.73	103.76	102.67	104.37	104.02	102.78	104.61
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.63	103.62	103.59	102.83	104.03	103.94	102.77	104.13	104.01
∠(C ₂ O ₇ H ₂₃)	121.39	121.45	121.11	120.96	120.90	120.28	118.42	118.27	117.94
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	121.38	121.44	121.10	120.96	120.90	120.28	118.42	118.27	117.94
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	2.51	1.54	1.80	6.33	5.80	5.38	5.93	4.97	5.14
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-164.79	-164.17	-166.57	-170.32	-169.95	-171.94	-170.07	-169.38	-172.03
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-19.03	-18.60	-16.02	-16.04	-15.40	-12.90	-16.09	-15.63	-12.77
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-27.80	-28.73	-26.11	-27.62	-27.58	-24.20	-27.24	-27.02	-23.73
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	2.50	1.52	1.79	6.33	5.80	5.37	5.93	4.97	5.14
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-164.79	-164.15	-166.56	-170.32	-169.95	-171.94	-170.07	-169.38	-172.03
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-19.02	-18.61	-16.02	-16.04	-15.40	-12.90	-16.09	-15.63	-12.78
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-27.78	-28.74	-26.11	-27.62	-27.58	-24.20	-27.24	-27.02	-23.73
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	73.26	-	-	65.82	-	-	65.61
τ(C ₃ C ₂ O ₇ H ₂₃)	178.74	178.06	177.59	176.08	176.64	174.37	176.89	177.67	176.83
τ(N ₁ C ₂ O ₇ H ₂₃)	-0.58	-0.54	-1.02	-2.94	-2.41	-4.69	-2.12	-1.22	-2.14
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-0.55	-0.53	-1.00	-2.94	-2.40	-4.68	-2.12	-1.22	-2.14
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	178.76	178.07	177.60	176.07	176.64	174.37	176.89	177.67	176.83
τ(C ₅ C ₄ C ₃ C ₂)	28.40	28.78	25.82	26.58	26.19	22.85	26.31	25.91	22.45

ASETONİTRİL FAZİ

Çizelge 57: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5
r(N ₁ C ₅)	1.464	1.463	1.465	1.446	1.445	1.450	1.455	1.453	1.459
r(N ₁ C ₂)	1.341	1.345	1.343	1.341	1.344	1.343	1.356	1.359	1.358
r(N ₁ H ₈)	1.010	1.011	1.011	1.001	1.003	1.003	1.024	1.026	1.027
r(C ₄ C ₃)	1.552	1.552	1.555	1.536	1.540	1.545	1.544	1.549	1.554
r(C ₃ C ₄)	1.541	1.540	1.541	1.534	1.534	1.533	1.539	1.539	1.537
r(C ₂ C ₃)	1.533	1.531	1.531	1.527	1.521	1.521	1.542	1.535	1.535
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.534	-	-	1.528	-	-	1.534
r(C ₄ C ₆)	-	1.530	-	-	1.523	-	-	1.527	-
r(C ₃ C ₆)	1.528	-	-	1.523	-	-	1.526	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.224	1.224	1.224	1.204	1.203	1.204	1.228	1.228	1.228
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.470	1.468	1.472	1.451	1.449	1.455	1.460	1.458	1.465
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.346	1.350	1.348	1.342	1.346	1.344	1.358	1.361	1.359
r(N ₁₆ H ₂₃)	0.997	0.997	0.997	0.995	0.994	0.995	1.010	1.010	1.011
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.551	1.553	1.555	1.536	1.541	1.545	1.543	1.550	1.554
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.544	1.542	1.542	1.536	1.535	1.534	1.543	1.542	1.539
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.526	1.520	1.520	1.522	1.515	1.515	1.534	1.524	1.524
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.533	-	-	1.527	-	-	1.532
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.529	-	-	1.523	-	-	1.527	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.531	-	-	1.525	-	-	1.529	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.224	1.226	1.226	1.206	1.206	1.207	1.230	1.231	1.232
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.819	1.855	1.847	1.996	2.000	1.995	1.863	1.866	1.860
r(O ₇ ...H ₂₈)	-	2.212	2.219	-	2.528	2.575	-	2.332	2.363
r(O ₇ ...H ₃₁)	2.333			2.910			2.524		
∠ (C ₂ N ₁ C ₅)	114.49	114.31	115.13	114.61	114.27	115.27	114.32	114.11	115.11
∠ (C ₂ N ₁ H ₈)	122.81	122.39	122.23	122.40	121.40	121.07	122.66	121.82	121.42
∠ (N ₁ C ₂ O ₇)	127.34	126.90	126.96	126.95	126.75	126.73	127.05	126.81	126.80
∠ (N ₁ C ₂ C ₃)	107.98	107.35	107.61	107.71	107.40	107.63	107.64	107.16	107.40
∠ (C ₂ C ₃ C ₄)	102.75	103.76	103.76	103.00	104.18	104.12	103.03	104.36	104.30
∠ (C ₃ C ₄ C ₅)	103.23	102.23	103.63	103.58	102.56	104.24	103.83	102.65	104.46
∠ (N ₁ C ₅ C ₄)	102.13	102.51	101.92	102.46	102.93	102.04	102.72	103.27	102.23
∠ (N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	107.94	107.56	107.83	107.92	107.53	107.76	107.75	107.37	107.60
∠ (C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	114.94	114.42	115.20	114.77	114.48	115.56	114.81	114.42	115.48
∠ (C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	121.42	121.52	121.36	120.33	120.26	120.09	120.43	120.42	120.21
∠ (-N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	125.14	125.11	125.20	125.46	125.28	125.37	124.79	124.81	124.91
∠ (N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	101.43	101.91	101.25	101.89	102.39	101.51	101.94	102.52	101.41
∠ (C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	104.01	102.78	104.15	104.17	103.03	104.73	104.95	103.23	105.05
∠ (C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.86	103.70	103.62	103.00	104.06	103.89	103.05	104.31	104.08
∠ (H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	141.01	122.59	122.21	136.02	122.21	121.69	135.94	118.85	118.28
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	2.32	3.03	3.54	6.40	7.95	8.46	6.72	7.73	9.23
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-163.88	-165.17	-167.87	-169.43	-171.72	-174.76	-170.05	-171.61	-175.83
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-19.77	-18.82	-16.17	-16.72	-15.06	-12.17	-16.47	-15.40	-11.84
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-28.43	-29.45	-26.73	-28.08	-28.36	-25.17	-27.91	-28.02	-24.90
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	3.01	2.26	2.23	7.32	6.96	5.32	6.86	6.57	5.87
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-165.71	-164.49	-166.38	-171.85	-171.44	-171.82	-171.80	-171.43	-172.85
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-18.46	-18.90	-16.56	-15.10	-15.08	-13.28	-14.70	-14.81	-12.60
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-27.67	-28.98	-26.56	-27.67	-28.06	-24.66	-27.01	-27.50	-24.44
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	73.60	-	-	66.10	-	-	61.80
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-162.19	161.07	159.77	-156.59	161.03	156.13	-167.69	163.20	161.01
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	16.98	-20.05	-21.30	22.42	-20.10	-24.95	11.32	-18.00	-21.15
τ(C ₅ C ₄ C ₃ C ₂)	29.26	29.40	26.33	27.30	26.51	23.05	27.00	26.45	22.67
τ(C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇)	28.32	29.36	26.65	26.28	26.48	23.51	25.66	26.00	23.03
τ(N ₁ H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	-	-	-	-117.95	169.93	70.58	-131.21	170.70	63.08

SU FAZI

Çizelge 58: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5
$r(N_1C_5)$	1.470	1.468	1.472	1.451	1.451	1.457	1.460	1.458	1.465
$r(N_1C_2)$	1.354	1.356	1.355	1.349	1.350	1.349	1.366	1.368	1.367
$r(N_1H_8)$	0.996	0.996	0.997	0.994	0.994	0.995	1.010	1.010	1.010
$r(C_4C_5)$	1.551	1.552	1.554	1.536	1.540	1.544	1.544	1.549	1.554
$r(C_3C_4)$	1.542	1.542	1.542	1.535	1.536	1.534	1.540	1.542	1.538
$r(C_2C_3)$	1.529	1.527	1.528	1.524	1.518	1.518	1.538	1.532	1.532
$r(C_5C_6)$	-	-	1.533	-	-	1.526	-	-	1.532
$r(C_4C_6)$	-	1.530	-	-	1.523	-	-	1.527	-
$r(C_3C_6)$	1.528	-	-	1.523	-	-	1.526	-	-
$r(C_2O_7)$	1.218	1.217	1.218	1.201	1.201	1.202	1.224	1.223	1.223
$\angle (C_2N_1C_5)$	114.92	114.85	115.67	114.79	114.69	115.74	114.78	114.80	115.83
$\angle (C_2N_1H_8)$	121.62	121.49	121.30	120.28	120.19	119.93	120.40	120.22	119.89
$\angle (N_1C_2O_7)$	126.54	126.10	126.25	126.08	126.05	126.13	126.18	126.01	126.09
$\angle (N_1C_2C_3)$	107.26	106.55	106.80	107.41	106.91	107.13	107.03	106.39	106.62
$\angle (C_2C_3C_4)$	103.20	104.26	104.16	103.28	104.53	104.34	103.46	104.88	104.65
$\angle (C_3C_4C_5)$	103.58	102.48	103.91	103.91	102.80	104.54	104.21	102.95	104.84
$\angle (N_1C_5C_4)$	101.58	101.99	101.27	101.93	102.45	101.48	102.03	102.59	101.43
$\tau(H_8N_1C_2O_7)$	3.36	2.49	2.65	8.14	7.74	6.89	8.27	7.60	7.66
$\tau(C_4C_3C_2N_1)$	-19.80	-19.05	-16.70	-15.71	-14.81	-12.75	-15.46	-14.73	-12.20
$\tau(N_1C_5C_4C_3)$	-28.37	-29.28	-26.93	-28.32	-28.25	-25.12	-28.09	-27.89	-24.98

SU FAZI

Çizelge 59: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5
r(N ₁ C ₅)	1.467	1.465	1.468	1.448	1.447	1.452	1.457	1.455	1.462
r(N ₁ C ₂)	1.336	1.338	1.337	1.337	1.339	1.337	1.350	1.352	1.351
r(N ₁ H ₈)	1.014	1.014	1.014	1.004	1.004	1.005	1.030	1.030	1.030
r(C ₄ C ₅)	1.553	1.553	1.555	1.536	1.540	1.545	1.544	1.550	1.554
r(C ₃ C ₄)	1.542	1.541	1.542	1.535	1.535	1.533	1.540	1.541	1.538
r(C ₂ C ₃)	1.528	1.527	1.527	1.523	1.517	1.517	1.535	1.529	1.528
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.534	-	-	1.527	-	-	1.533
r(C ₄ C ₆)	-	1.530	-	-	1.523	-	-	1.527	-
r(C ₃ C ₆)	1.529	-	-	1.523	-	-	1.527	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.231	1.230	1.231	1.210	1.209	1.210	1.237	1.235	1.236
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.467	1.465	1.468	1.448	1.447	1.452	1.457	1.455	1.462
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.336	1.338	1.337	1.337	1.339	1.337	1.350	1.352	1.351
r(N ₁₆ H ₂₃)	1.014	1.014	1.014	1.004	1.004	1.005	1.030	1.030	1.030
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.553	1.553	1.555	1.536	1.540	1.545	1.544	1.550	1.554
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.542	1.541	1.542	1.535	1.535	1.533	1.540	1.541	1.538
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.528	1.527	1.527	1.523	1.517	1.517	1.535	1.529	1.528
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.534	-	-	1.527	-	-	1.533
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.530	-	-	1.523	-	-	1.527	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.529	-	-	1.523	-	-	1.527	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.231	1.230	1.231	1.210	1.209	1.210	1.237	1.235	1.236
r(O ₇ ...H ₂₃)	1.833	1.836	1.833	1.998	1.998	1.997	1.846	1.845	1.844
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.834	1.836	1.833	1.998	1.998	1.997	1.846	1.845	1.844
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	114.27	114.21	115.00	114.33	114.26	115.26	113.96	113.99	115.01
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	121.81	121.75	121.65	121.11	121.08	120.84	121.47	121.38	121.14
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	126.82	126.50	126.56	126.43	126.48	126.46	126.58	126.52	126.52
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	108.63	107.88	108.16	108.31	107.80	108.05	108.45	107.82	108.07
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.62	103.62	103.59	102.83	104.03	103.94	102.77	104.13	104.01
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	103.44	102.36	103.73	103.76	102.68	104.37	104.02	102.78	104.61
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.11	102.52	101.91	102.47	102.97	102.09	102.76	103.33	102.27
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	108.63	107.88	108.16	108.31	107.80	108.05	108.45	107.82	108.07
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	114.27	114.21	115.00	114.33	114.26	115.26	113.96	113.99	115.01
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	121.84	121.75	121.64	121.11	121.08	120.84	121.47	121.38	121.14
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	126.81	126.50	126.56	126.43	126.48	126.46	126.58	126.52	126.52
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	102.11	102.52	101.91	102.47	102.97	102.09	102.76	103.33	102.27
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	103.44	102.36	103.74	103.76	102.68	104.37	104.02	102.78	104.61
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.63	103.62	103.59	102.83	104.03	103.94	102.77	104.13	104.01
∠(C ₂ O ₇ H ₂₃)	121.39	121.45	121.10	120.96	120.92	120.27	118.41	118.27	117.94
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	121.38	121.44	121.10	120.96	120.92	120.27	118.41	118.27	117.94
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	2.51	1.54	1.79	6.41	5.84	5.39	5.87	4.97	5.14
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-164.79	-164.17	-166.56	-170.41	-170.00	-171.96	-170.02	-169.38	-172.03
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-19.03	-18.60	-16.03	-16.01	-15.39	-12.89	-16.10	-15.63	-12.77
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-27.80	-28.73	-26.10	-27.63	-27.58	-24.21	-27.23	-27.02	-23.74
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	2.50	1.52	1.79	6.42	5.84	5.39	5.87	4.97	5.14
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-164.79	-164.15	-166.55	-170.41	-170.00	-171.96	-170.02	-169.38	-172.03
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-19.02	-18.61	-16.03	-16.00	-15.39	-12.89	-16.10	-15.63	-12.77
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-27.78	-28.74	-26.10	-27.63	-27.58	-24.21	-27.23	-27.02	-23.74
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	73.27	-	-	65.80	-	-	65.61
τ(C ₃ C ₂ O ₇ H ₂₃)	178.74	178.06	177.57	176.00	176.67	174.22	176.78	177.67	176.80
τ(N ₁ C ₂ O ₇ H ₂₃)	-0.58	-0.54	-1.05	-3.02	-2.38	-4.84	-2.22	-1.22	-2.18
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-0.55	-0.53	-1.05	-3.03	-2.38	-4.83	-2.22	-1.22	-2.18
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	178.76	178.07	177.58	176.00	176.67	174.22	176.78	177.67	176.80

SU FAZI

Çizelge 60: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5
r(N ₁ C ₅)	1.464	1.463	1.465	1.446	1.445	1.450	1.455	1.453	1.459
r(N ₁ C ₂)	1.341	1.345	1.343	1.341	1.344	1.343	1.355	1.359	1.358
r(N ₁ H ₈)	1.010	1.011	1.011	1.001	1.003	1.003	1.024	1.026	1.027
r(C ₄ C ₅)	1.552	1.552	1.555	1.536	1.540	1.545	1.544	1.549	1.554
r(C ₃ C ₄)	1.541	1.540	1.541	1.534	1.534	1.533	1.539	1.539	1.537
r(C ₂ C ₃)	1.533	1.531	1.531	1.527	1.521	1.521	1.542	1.535	1.535
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.534	-	-	1.528	-	-	1.534
r(C ₄ C ₆)	-	1.530	-	-	1.523	-	-	1.527	-
r(C ₃ C ₆)	1.528	-	-	1.523	-	-	1.526	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.224	1.224	1.224	1.204	1.204	1.204	1.228	1.228	1.228
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.470	1.468	1.472	1.451	1.449	1.455	1.460	1.458	1.465
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.346	1.350	1.347	1.342	1.346	1.344	1.357	1.361	1.359
r(N ₁₆ H ₂₃)	0.997	0.997	0.997	0.995	0.994	0.995	1.010	1.010	1.011
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.551	1.553	1.555	1.536	1.541	1.545	1.543	1.550	1.554
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.544	1.542	1.542	1.536	1.535	1.534	1.543	1.542	1.539
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.526	1.520	1.520	1.522	1.514	1.515	1.534	1.524	1.524
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.533	-	-	1.527	-	-	1.532
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.529	-	-	1.523	-	-	1.527	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.531	-	-	1.525	-	-	1.529	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.224	1.226	1.226	1.206	1.206	1.207	1.231	1.231	1.232
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.818	1.854	1.847	1.998	1.993	1.994	1.861	1.865	1.860
r(O ₇ ...H ₂₈)	-	2.213	2.200	-	2.498	2.581	-	2.334	2.368
r(O ₇ ...H ₃₁)	2.336			2.940			2.533		
∠ (C ₂ N ₁ C ₅)	114.50	114.31	115.13	114.62	114.25	115.27	114.33	114.12	115.10
∠ (C ₂ N ₁ H ₈)	122.82	122.39	122.23	122.45	121.56	121.07	122.69	121.82	121.40
∠ (N ₁ C ₂ O ₇)	127.35	126.90	126.96	126.95	126.84	126.74	127.07	126.82	126.81
∠ (N ₁ C ₂ C ₃)	107.97	107.34	107.61	107.70	107.39	107.63	107.64	107.15	107.40
∠ (C ₂ C ₃ C ₄)	102.75	103.76	103.76	103.00	104.17	104.12	103.03	104.35	104.30
∠ (C ₃ C ₄ C ₅)	103.23	102.23	103.62	103.58	102.53	104.24	103.82	102.65	104.45
∠ (N ₁ C ₅ C ₄)	102.13	102.51	101.92	102.46	102.95	102.04	102.72	103.28	102.22
∠ (N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	107.94	107.56	107.83	107.93	107.55	107.76	107.75	107.37	107.61
∠ (C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	114.94	114.42	115.20	114.76	114.44	115.56	114.82	114.43	115.47
∠ (C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	121.43	121.52	121.36	120.34	120.32	120.10	120.47	120.43	120.21
∠ (-N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	125.15	125.11	125.20	125.49	125.34	125.38	124.82	124.81	124.92
∠ (N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	101.43	101.91	101.25	101.89	102.39	101.50	101.94	102.52	101.41
∠ (C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	104.01	102.78	104.14	104.16	102.99	104.72	104.65	103.23	105.04
∠ (C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.86	103.70	103.62	103.01	104.03	103.89	103.04	104.31	104.07
∠ (H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	140.98	122.61	122.22	135.09	122.22	121.74	136.03	118.86	118.38
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	2.31	3.03	3.54	6.26	7.96	8.53	6.75	7.65	9.50
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-163.87	-165.16	-167.88	-169.26	-171.65	-174.83	-170.07	-171.52	-176.11
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-19.78	-18.82	-16.17	-16.78	-15.19	-12.14	-16.48	-15.42	-11.76
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-28.43	-29.45	-26.73	-28.06	-28.44	-25.19	-27.90	-28.01	-24.93
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	3.02	2.27	2.24	7.36	7.08	5.31	6.72	6.50	5.88
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-165.72	-164.50	-166.39	-171.89	-171.32	-171.80	-171.66	-171.35	-172.85
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-18.46	-18.90	-16.57	-15.08	-15.29	-13.29	-14.75	-14.84	-12.57
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-27.67	-28.99	-26.57	-27.68	-28.18	-24.66	-26.96	-27.48	-24.50
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	73.59	-	-	66.11	-	-	65.02
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-162.06	161.10	159.79	-155.17	157.37	156.02	-167.78	163.27	159.50
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	17.12	-20.02	-21.28	23.84	-23.65	-25.06	11.22	-17.93	-21.63
τ(N ₁ H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	-	-	-	-120.00	170.63	70.29	-129.42	170.42	63.09

GAZ FAZI

Çizelge 61: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri (hartree)

	HF/3-21G	HF/6-31G**	B3LYP/6-31G**	MP2/6-31G**
M-3	-322.115364	-323.933034	-325.960977	-324.967782
M-4	-322.113395	-323.932275	-325.960113	-324.966623
M-5	-322.115583	-323.933882	-325.961778	-324.968682
AD-3	-644.253006	-647.877845	-651.937275	-649.952069
AD-4	-644.252196	-647.878627	-651.938304	-649.952465
AD-5	-644.256736	-647.882009	-651.941733	-649.956887
KD-3	-644.266232	-647.887403	-651.949729	-649.964253
KD-4	-644.262181	-647.885962	-651.948122	-649.961772
KD-5	-644.267040	-647.889620	-651.951749	-649.966700

Çizelge 62: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri

	ZPE(kcal.mol ⁻¹)	S (cal.mol ⁻¹)	H-Ho (kcal.mol ⁻¹)	μ (D)
M-3	93.51	79.54	4.65	4.13
M-4	93.36	79.47	4.63	4.34
M-5	93.35	79.54	4.61	4.35
AD-3	187.92	130.21	9.93	4.03
AD-4	187.75	128.23	9.85	1.98
AD-5	187.72	128.43	9.82	2.09
KD-3	188.46	124.49	9.66	0.17
KD-4	188.19	124.41	9.63	0.08
KD-5	188.18	124.54	9.60	0.32

Çizelge 63: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri (kcal.mol⁻¹)

	AD-3	AD-4	AD-5	KD-3	KD-4	KD-5
ΔE (HF/3-21G)	-13.98	-15.94	-16.05	-22.28	-22.21	-22.51
ΔE (HF/6-31G**)	-7.39	-8.83	-8.94	-13.39	-13.44	-13.72
ΔE (B3LYP/6-31G**)	-9.61	-11.34	-11.41	-17.43	-17.51	-17.69
ΔE (MP2/6-31G**)	-10.36	-12.06	-12.25	-18.00	-17.90	-18.41
ΔG (HF/3-21G)	-3.84	-5.17	-5.29	-10.16	-10.08	-10.36
ΔG (HF/6-31G**)	2.75	1.94	1.82	-1.27	-1.31	-1.56
ΔG (B3LYP/6-31G**)	0.53	-0.57	-0.65	-5.31	-5.38	-5.54
ΔG (MP2/6-31G**)	0.21	-1.29	-1.50	-5.89	-5.77	-6.26

1,4-DİOKSAN FAZI

Çizelge 64: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri (hartree)

	HF/3-21G	HF/6-31G**	B3LYP/6-31G**	MP2/6-31G**
M-3	-322.116761	-323.934426	-325.962133	-324.968955
M-4	-322.115035	-323.9333891	-325.961462	-324.967965
M-5	-322.117207	-323.935531	-325.963165	-324.970068
AD-3	-644.253825	-647.878713	-651.938239	-649.952959
AD-4	-644.252340	-647.878815	-651.938573	-649.952713
AD-5	-644.256945	-647.882285	-651.942093	-649.957251
KD-3	-644.266232	-647.887404	-651.949730	-649.966643
KD-4	-644.262181	-647.885962	-651.948122	-649.964349
KD-5	-644.267043	-647.889627	-651.951754	-649.966696

Çizelge 65: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri

	ZPE(kcal.mol ⁻¹)	S (cal.mol ⁻¹)	H-Ho (kcal.mol ⁻¹)	μ (D)
M-3	93.52	79.51	4.64	4.44
M-4	93.37	79.44	4.63	4.69
M-5	93.36	79.48	4.61	4.71
AD-3	187.92	130.28	9.93	4.88
AD-4	187.73	128.60	9.86	2.27
AD-5	187.70	128.88	9.82	2.72
KD-3	188.43	124.76	9.67	0.02
KD-4	188.16	124.69	9.64	0.06
KD-5	188.14	124.82	9.61	0.43

Çizelge 66: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri (kcal.mol⁻¹)

	AD-3	AD-4	AD-5	KD-3	KD-4	KD-5
ΔE (HF/3-21G)	-12.74	-13.97	-14.14	-20.53	-20.15	-20.48
ΔE (HF/6-31G**)	-6.19	-6.92	-7.04	-11.64	-11.41	-11.65
ΔE (B3LYP/6-31G**)	-8.77	-9.82	-9.89	-15.98	-15.81	-15.95
ΔE (MP2/6-31G**)	-9.44	-10.53	-10.74	-18.03	-17.83	-16.67
ΔG (HF/3-21G)	-2.65	-3.36	-3.60	-8.54	-8.16	-8.50
ΔG (HF/6-31G**)	3.90	3.69	3.50	0.35	0.58	0.33
ΔG (B3LYP/6-31G**)	1.32	0.79	0.65	-3.99	-3.82	-3.97
ΔG (MP2/6-31G**)	0.65	0.08	-0.20	-6.04	-5.84	-4.69

ASETONİTRİL

Çizelge 67: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri (hartree)

	HF/3-21G	HF/6-31G**	B3LYP/6-31G**	MP2/6-31G**
M-3	-322.118631	-323.936307	-325.963712	-324.970535
M-4	-322.117261	-323.936112	-325.963339	-324.969849
M-5	-322.119417	-323.937803	-325.965099	-324.971993
AD-3	-644.255081	-647.880300	-651.939833	-649.954374
AD-4	-644.252558	-647.879130	-651.939001	-649.953069
AD-5	-644.257263	-647.882758	-651.942693	-649.957814
KD-3	-644.266232	-647.887410	-651.949733	-649.964250
KD-4	-644.262181	-647.885965	-651.948122	-649.961786
KD-5	-644.267047	-647.889644	-651.951763	-649.966743

Çizelge 68: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri

	ZPE(kcal.mol ⁻¹)	S (cal.mol ⁻¹)	H-Ho (kcal.mol ⁻¹)	μ (D)
M-3	74.34	81.36	4.72	8.81
M-4	74.16	82.12	4.79	3.60
M-5	74.04	81.91	4.75	4.97
AD-3	149.41	131.95	10.12	19.33
AD-4	149.33	132.79	10.14	7.21
AD-5	148.96	132.95	10.17	8.60
KD-3	149.80	130.03	10.01	8.10
KD-4	149.73	129.66	9.99	3.75
KD-5	149.43	128.58	9.90	8.69

Çizelge 69: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri (kcal.mol⁻¹)

	AD-3	AD-4	AD-5	KD-3	KD-4	KD-5
ΔE (HF/3-21G)	-11.18	-11.32	-11.56	-18.18	-17.36	-17.70
ΔE (HF/6-31G**)	-4.82	-4.33	-4.49	-9.28	-8.62	-8.81
ΔE (B3LYP/6-31G**)	-7.79	-7.73	-7.84	-14.00	-13.46	-13.53
ΔE (MP2/6-31G**)	-8.35	-8.39	-8.68	-14.55	-13.86	-14.28
ΔG (HF/3-21G)	-1.67	-1.08	-1.47	-6.41	-5.59	-5.93
ΔG (HF/6-31G**)	4.69	5.91	5.60	2.49	3.15	2.96
ΔG (B3LYP/6-31G**)	1.72	2.51	2.25	-2.23	-1.69	-1.76
ΔG (MP2/6-31G**)	1.16	1.85	1.41	-2.78	-2.09	-2.51

SU FAZI

Çizelge 70: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri (hartree)

	HF/3-21G	HF/6-31G**	B3LYP/6-31G**	MP2/6-31G**
M-3	-322.118710	-323.936387	-325.963779	-324.970602
M-4	-322.117356	-323.936208	-325.963420	-324.969930
M-5	-322.119512	-323.937900	-325.965183	-324.972076
AD-3	-644.255139	-647.880389	-651.939911	-649.954429
AD-4	-644.252567	-647.879117	-651.939021	-649.953163
AD-5	-644.257277	-647.882782	-651.942722	-649.957838
KD-3	-644.266232	-647.887410	-651.949733	-649.964255
KD-4	-644.262181	-647.885965	-651.948122	-649.961789
KD-5	-644.267048	-647.889645	-651.951763	-649.966745

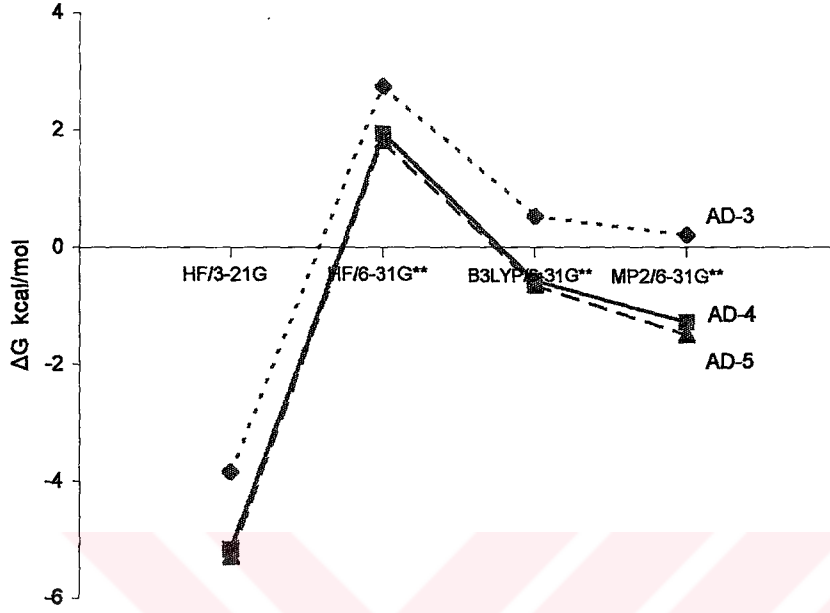
Çizelge 71: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri

	ZPE(kcal.mol ⁻¹)	S (cal.mol ⁻¹)	H-Ho (kcal.mol ⁻¹)	μ (D)
M-3	93.53	79.47	4.64	4.86
M-4	93.38	79.40	4.62	5.19
M-5	93.37	79.41	4.60	5.21
AD-3	187.89	132.14	9.94	6.83
AD-4	187.70	129.50	9.86	2.72
AD-5	187.66	130.27	9.83	3.58
KD-3	188.38	125.24	9.68	0.39
KD-4	188.11	125.20	9.65	0.24
KD-5	188.10	125.33	9.62	0.75

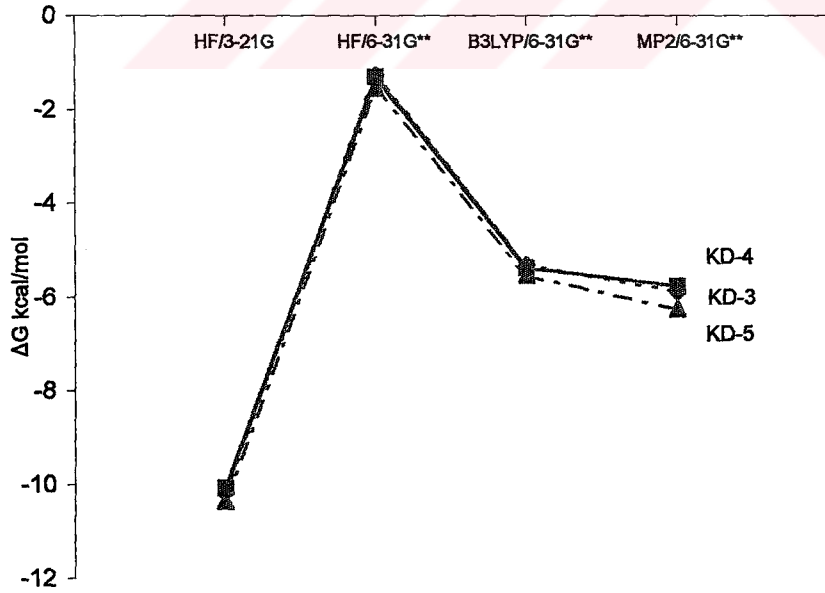
Çizelge 72: 3-, 4-, 5- Metil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri (kcal.mol⁻¹)

	AD-3	AD-4	AD-5	KD-3	KD-4	KD-5
ΔE (HF/3-21G)	-11.12	-11.20	-11.45	-18.08	-17.24	-17.59
ΔE (HF/6-31G**)	-4.78	-4.20	-4.38	-9.18	-8.50	-8.69
ΔE (B3LYP/6-31G**)	-7.75	-7.64	-7.75	-13.92	-13.35	-13.43
ΔE (MP2/6-31G**)	-8.30	-8.35	-8.59	-14.46	-13.76	-14.18
ΔG (HF/3-21G)	-1.64	-0.91	-1.40	-6.32	-5.47	-5.83
ΔG (HF/6-31G**)	4.70	6.09	5.67	2.58	3.27	3.07
ΔG (B3LYP/6-31G**)	1.73	2.65	2.30	-2.16	-1.58	-1.67
ΔG (MP2/6-31G**)	1.18	1.94	1.46	-2.70	-1.99	-2.42

GAZ FAZI

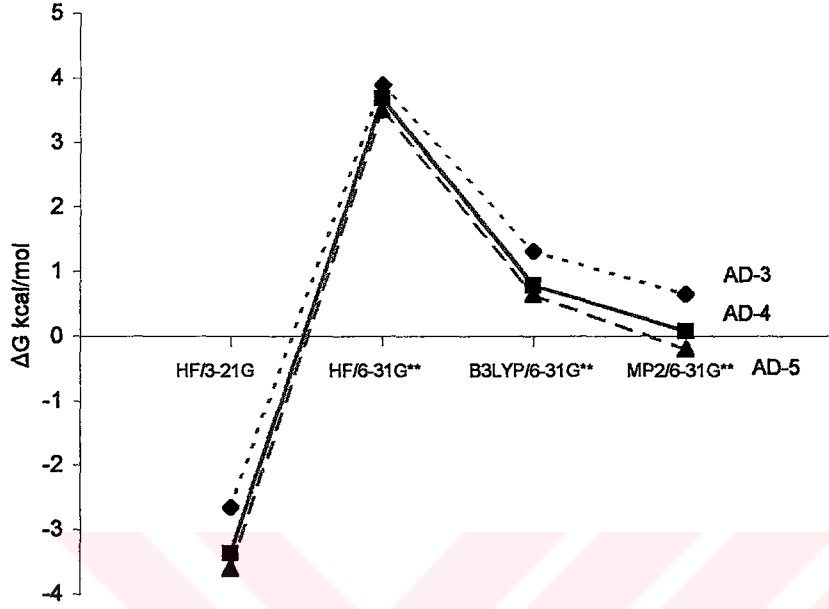


Şekil 28: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-metil-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri

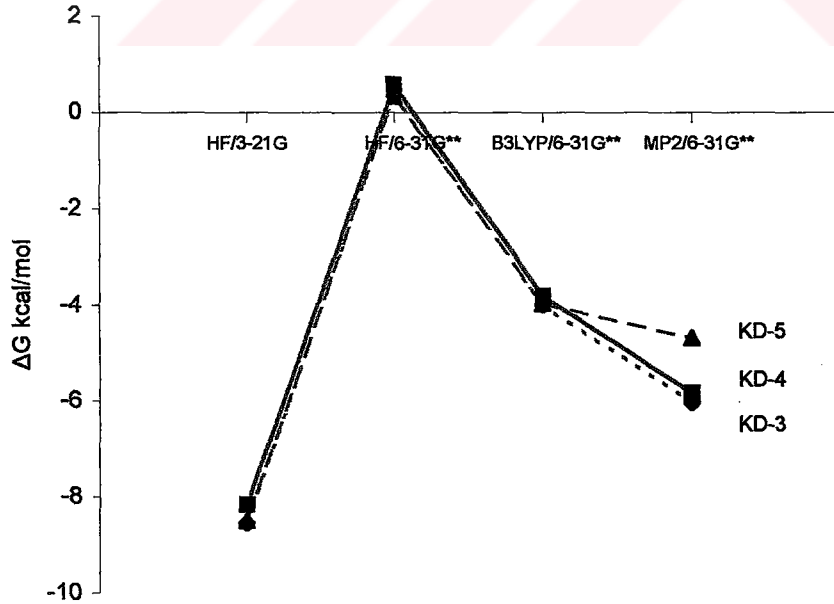


Şekil 29: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-metil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri

1,4-DİOKSAN

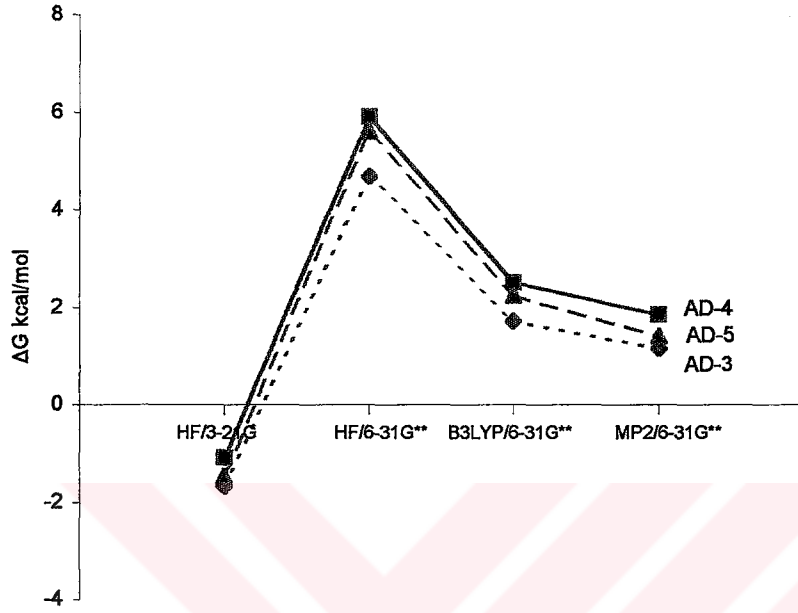


Şekil 30: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-metil-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri

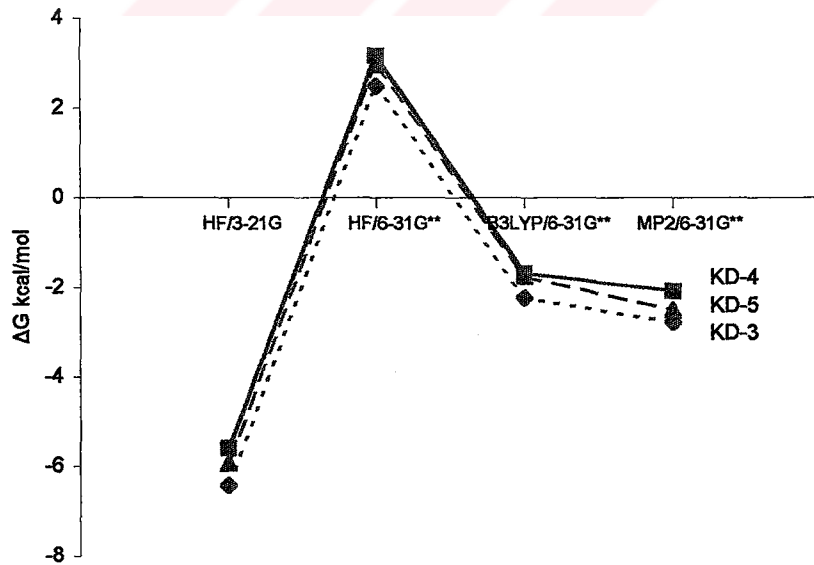


Şekil 31: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-metil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri

ASETONİTRİL FAZI

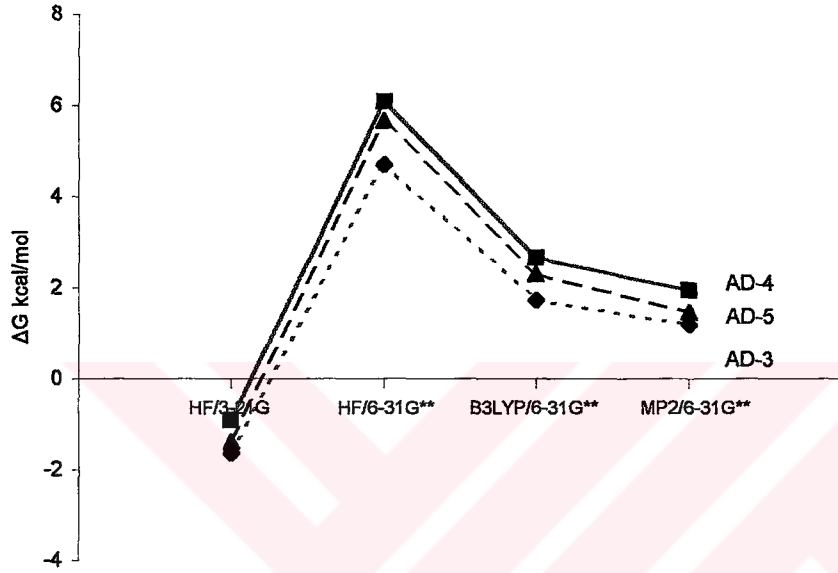


Şekil 32: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-metil-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri

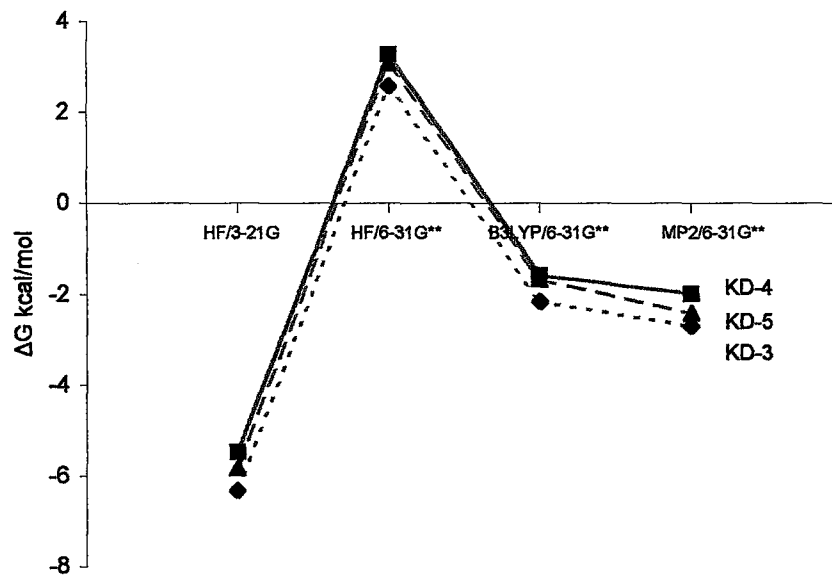


Şekil 33: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-metil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri

SU FAZI

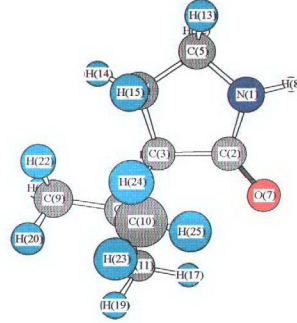


Şekil 34: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-metil-2-pirolidon açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri

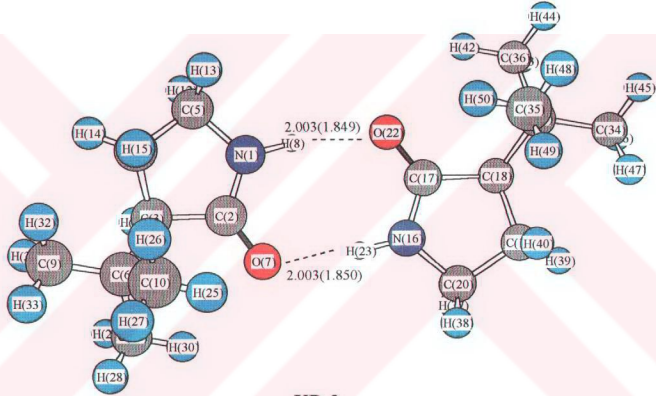


Şekil 35: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-metil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri

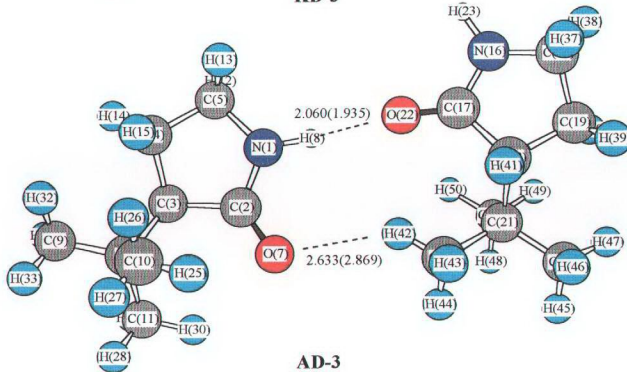
3.4. 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için elde edilen bulgular



M-3

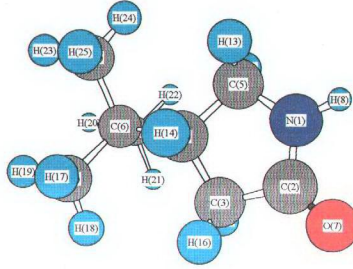
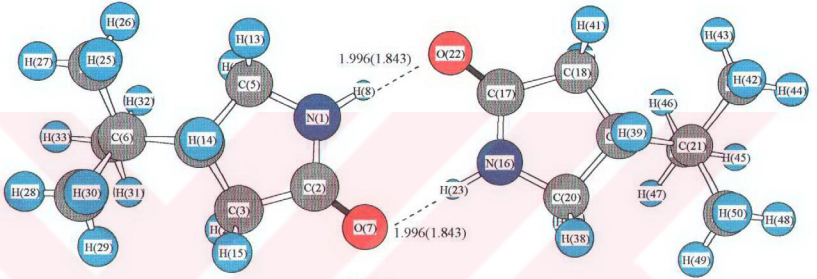
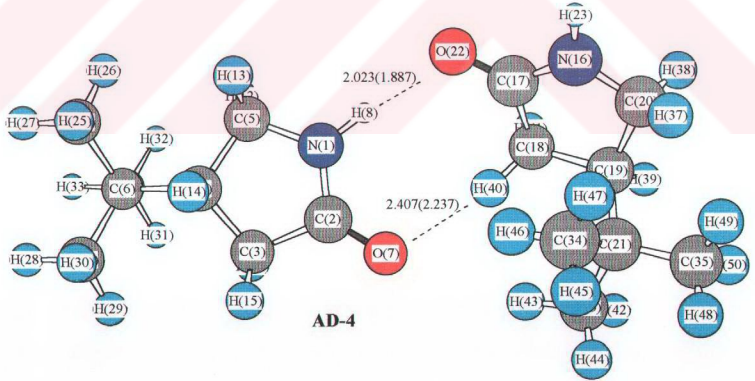


KD-3

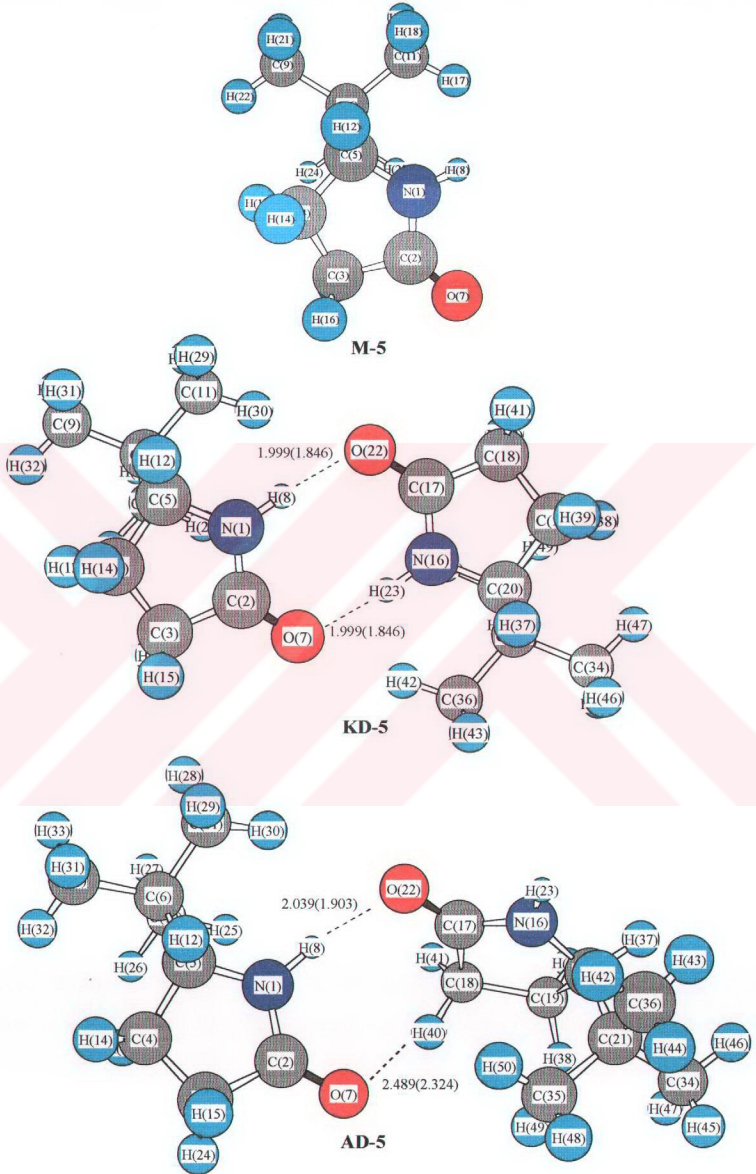


AD-3

Şekil 36: 3-t-Butil- 2-pirolidonun gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-3), kapalı dimer (KD-3) ve açık dimer (AD-3) yapıları

**M-4****KD-4****AD-4**

Şekil 37: 4-t-Butil- 2-pirolidonun gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-4), kapalı dimer (KD-4) ve açık dimer (AD-4) yapıları



Şekil 38: 5-t-Butil- 2-pirolidonun gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde optimize edilmiş monomer (M-5), kapalı dimer (KD-5) ve açık dimer (AD-5) yapıları

GAZ FAZI

Çizelge 73: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri

parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5
$r(N_1C_5)$	1.464	1.464	1.465	1.445	1.446	1.451	1.454	1.454	1.459
$r(N_1C_2)$	1.357	1.360	1.360	1.354	1.354	1.352	1.360	1.371	1.370
$r(N_1H_8)$	0.996	0.996	0.996	0.994	0.994	0.994	1.010	1.010	1.010
$r(C_4C_5)$	1.550	1.526	1.524	1.531	1.546	1.553	1.524	1.531	1.530
$r(C_3C_4)$	1.546	1.544	1.542	1.540	1.539	1.534	1.545	1.543	1.539
$r(C_2C_3)$	1.534	1.526	1.524	1.531	1.518	1.516	1.543	1.531	1.530
$r(C_5C_6)$	-	-	1.549	-	-	1.553	-	-	1.562
$r(C_3C_6)$	1.546	-	-	1.552	-	-	1.557	-	-
$r(C_4C_6)$	-	1.545	-	-	1.549	-	-	1.555	-
$r(C_2O_7)$	1.218	1.213	1.213	1.199	1.197	1.197	1.222	1.219	1.219
$r(C_6C_9)$	1.544	1.543	1.543	1.538	1.538	1.538	1.543	1.542	1.543
$r(C_6C_{10})$	1.542	1.542	1.542	1.538	1.538	1.538	1.542	1.542	1.541
$r(C_6C_{11})$	1.542	1.544	1.537	1.537	1.538	1.535	1.542	1.543	1.539
$\angle(C_2N_1C_5)$	115.00	115.06	116.61	114.70	114.86	116.82	114.79	115.00	116.89
$\angle(C_2N_1H_8)$	121.05	121.18	120.41	119.38	119.90	119.44	119.55	119.87	119.59
$\angle(N_1C_2O_7)$	125.13	126.05	125.86	124.78	126.01	125.84	124.76	125.95	125.82
$\angle(N_1C_2C_3)$	107.23	106.73	107.09	107.42	107.07	107.23	107.07	106.56	106.69
$\angle(C_2C_3C_4)$	102.60	104.15	104.64	102.72	104.50	104.53	102.99	104.93	104.87
$\angle(C_3C_4C_5)$	103.64	102.77	105.31	104.04	102.98	105.72	104.44	103.28	105.94
$\angle(N_1C_5C_4)$	101.57	101.96	101.58	101.85	102.44	101.68	101.93	102.64	101.66
$\tau(H_8N_1C_2O_7)$	3.43	2.28	-1.83	9.50	7.89	-1.23	9.11	7.80	0.58
$\tau(C_4C_3C_2N_1)$	-20.26	-18.79	-14.51	-14.89	-14.07	-13.08	-14.23	-13.59	-11.96
$\tau(N_1C_5C_4C_3)$	-29.15	-28.42	-19.99	-29.61	-27.56	-18.51	-28.87	-26.64	-18.79
$\tau(C_5C_4C_3C_2)$	30.28	29.02	21.38	27.34	25.61	19.56	26.72	24.79	19.13

GAZ FAZI

Çizelge 74: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5
r(N ₁ C ₅)	1.465	1.465	1.467	1.445	1.446	1.453	1.455	1.455	1.462
r(N ₁ C ₂)	1.334	1.337	1.334	1.337	1.337	1.336	1.350	1.350	1.349
r(N ₁ H ₈)	1.014	1.014	1.013	1.004	1.004	1.004	1.029	1.030	1.029
r(C ₄ C ₅)	1.550	1.557	1.564	1.533	1.546	1.553	1.542	1.554	1.561
r(C ₃ C ₄)	1.547	1.544	1.542	1.540	1.538	1.533	1.544	1.544	1.538
r(C ₂ C ₃)	1.236	1.557	1.522	1.530	1.516	1.514	1.541	1.527	1.525
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.550	-	-	1.553	-	-	1.562
r(C ₄ C ₆)	-	1.545	-	-	1.548	-	-	1.554	-
r(C ₃ C ₆)	1.547	-	-	1.552	-	-	1.558	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.236	1.231	1.234	1.212	1.210	1.211	1.239	1.236	1.237
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.465	1.465	1.467	1.445	1.446	1.453	1.455	1.455	1.462
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.334	1.337	1.334	1.337	1.337	1.336	1.350	1.350	1.349
r(N ₁₆ H ₂₃)	1.014	1.014	1.013	1.004	1.004	1.004	1.029	1.030	1.029
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.550	1.557	1.564	1.533	1.546	1.553	1.542	1.554	1.561
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.547	1.544	1.542	1.540	1.538	1.533	1.544	1.544	1.538
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.534	1.525	1.521	1.530	1.516	1.514	1.541	1.527	1.525
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.550	-	-	1.553	-	-	1.562
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.545	-	-	1.548	-	-	1.554	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.547	-	-	1.552	-	-	1.558	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.236	1.231	1.234	1.212	1.210	1.211	1.239	1.236	1.237
r(O ₇ ...H ₂₃)	1.836	1.835	1.830	2.003	1.996	1.999	1.850	1.843	1.846
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.831	1.835	1.832	2.003	1.996	1.999	1.849	1.843	1.846
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	114.44	114.47	116.06	114.49	114.57	116.22	114.16	114.34	115.89
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	121.60	121.73	120.80	120.69	121.13	120.09	121.16	121.38	120.32
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	125.48	126.49	126.14	125.22	126.49	126.30	125.28	126.53	126.31
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	108.52	108.11	108.64	108.25	107.99	108.31	108.40	108.04	108.35
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.10	103.61	104.36	102.32	104.07	104.24	102.34	104.32	104.35
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	103.46	102.57	105.24	103.89	102.81	105.50	104.22	103.11	105.70
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.01	102.45	102.06	102.35	102.95	102.07	102.63	103.40	102.28
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	108.52	108.10	108.67	108.25	107.99	108.31	108.40	108.04	108.35
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	114.43	114.47	116.06	114.50	114.57	116.22	114.16	114.34	115.89
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	121.61	121.72	120.79	120.69	121.13	120.09	121.16	121.38	120.32
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	125.48	126.49	126.15	125.22	126.49	126.30	125.28	126.53	126.31
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	102.01	102.45	102.06	102.35	102.95	102.07	111.11	103.40	102.28
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	103.45	102.58	105.24	103.89	102.81	105.50	104.22	103.11	105.70
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.10	103.62	104.37	102.32	104.07	104.24	102.34	104.32	104.35
∠(C ₂ O ₇ H ₂₃)	-	-	-	121.59	120.73	122.61	118.99	118.31	119.59
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	122.04	-	-	121.59	120.73	122.61	118.99	118.31	119.59
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	2.70	1.23	1.69	6.85	5.21	-0.24	6.06	4.35	1.55
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-164.74	-164.50	-171.27	-171.33	-169.89	-168.70	-170.49	-170.02	-171.06
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-19.62	-18.30	-11.29	-15.91	-15.15	-11.94	-15.90	-14.51	-11.06
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-28.61	-27.66	-18.00	-28.43	-26.28	-17.95	-20.67	-24.97	-17.59
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	2.67	1.45	1.65	6.85	5.20	-0.24	6.06	4.35	1.55
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-164.70	-164.68	-171.25	-171.33	-169.89	-168.70	-170.50	-170.02	-171.06
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-19.63	-18.28	-11.28	-15.92	-15.15	-11.94	-15.90	-14.50	-11.06
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-28.62	-27.65	-17.96	-28.43	-26.38	-17.95	-27.67	-24.97	-17.59
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	63.87	-	-	65.00	-	-	62.90
τ(C ₃ C ₂ O ₇ H ₂₃)	177.87	-	-	176.34	177.94	178.01	179.11	176.50	176.45
τ(N ₁ C ₂ O ₇ H ₂₃)	-1.03	-	-	-1.85	-1.09	-1.32	0.54	-2.33	-2.94
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-0.99	-	-	-1.84	-1.12	-1.33	0.54	-2.34	-2.94
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	177.90	-	-	176.34	177.91	178.00	179.11	176.49	176.45

GAZ FAZI

Çizelge 75: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5
r(N ₁ C ₅)	1.461	1.464	1.466	1.443	1.446	1.453	1.452	1.454	1.462
r(N ₁ C ₂)	1.345	1.339	1.343	1.346	1.340	1.344	1.361	1.355	1.359
r(N ₁ H ₈)	1.006	1.011	1.010	0.999	1.002	1.001	1.017	1.025	1.023
r(C ₄ C ₅)	1.550	1.557	1.557	1.533	1.546	1.544	1.542	1.554	1.553
r(C ₃ C ₄)	1.546	1.544	1.542	1.539	1.538	1.532	1.544	1.543	1.537
r(C ₂ C ₃)	1.637	1.526	1.526	1.533	1.518	1.517	1.545	1.530	1.530
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.546	-	-	1.548	-	-	1.557
r(C ₄ C ₆)	-	1.545	-	-	1.548	-	-	1.554	-
r(C ₃ C ₆)	1.546	-	-	1.551	-	-	1.557	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.224	1.228	1.226	1.203	1.206	1.205	1.228	1.231	1.229
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.466	1.466	1.471	1.446	1.447	1.454	1.455	1.456	1.463
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.351	1.345	1.344	1.349	1.342	1.343	1.364	1.357	1.358
r(N ₁₆ H ₂₃)	0.997	0.997	0.997	0.994	0.994	0.994	1.010	1.010	1.010
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.549	1.564	1.562	1.533	1.555	1.553	1.542	1.563	1.560
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.548	1.548	1.543	1.541	1.546	1.535	1.546	1.550	1.540
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.531	1.516	1.515	1.529	1.512	1.510	1.540	1.519	1.520
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.549	-	-	1.552	-	-	1.562
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.554	-	-	1.556	-	-	1.563	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.548	-	-	1.553	-	-	1.559	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.222	1.227	1.229	1.203	1.207	1.207	1.226	1.232	1.232
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.845	1.857	1.861	2.060	2.023	2.039	1.935	1.887	1.903
r(O ₇ ...H ₄₀)	-	2.180	-	-	2.407	2.489	-	2.237	2.324
r(O ₇ ...H ₄₂)	2.463	-	-	2.633	-	-	2.869	-	-
∠ (C ₂ N ₁ C ₅)	114.61	114.59	115.57	114.51	114.71	114.94	114.41	114.55	115.12
∠ (C ₂ N ₁ H ₈)	121.24	121.82	120.94	120.78	121.45	119.36	120.70	121.87	119.91
∠ (N ₁ C ₂ O ₇)	125.59	126.48	126.38	125.30	126.57	126.35	125.20	126.58	126.35
∠ (N ₁ C ₂ C ₃)	107.83	107.83	107.54	107.72	107.69	107.68	107.58	107.50	107.41
∠ (C ₂ C ₃ C ₄)	102.31	103.70	103.71	102.55	104.16	103.99	102.74	104.36	104.16
∠ (C ₃ C ₄ C ₅)	103.34	102.55	103.86	103.77	102.80	104.00	104.16	103.01	104.48
∠ (N ₁ C ₅ C ₄)	102.01	102.45	101.72	102.27	102.96	101.81	102.47	103.34	102.07
∠ (N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	107.60	107.82	107.99	107.67	107.86	107.85	107.49	107.59	107.60
∠ (C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	114.95	114.97	116.18	114.80	115.45	116.55	114.80	115.41	116.34
∠ (C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	121.17	121.38	120.72	119.57	120.37	119.58	119.74	120.54	119.73
∠ (N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	124.48	125.11	124.97	124.21	125.32	125.11	124.01	124.89	124.72
∠ (N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	101.41	103.26	101.30	101.77	104.12	101.47	101.84	104.04	101.44
∠ (C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	103.77	102.70	105.06	104.20	103.19	105.65	104.66	103.46	105.73
∠ (C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.33	105.22	104.35	102.50	105.91	104.32	102.72	105.97	104.56
∠ (H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	168.42	-	115.70	-	120.35	117.28	-	117.11	113.21
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	3.43	-0.45	-4.97	8.89	4.05	-10.47	9.15	3.10	-10.29
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-164.98	-162.73	169.36	-172.97	-168.55	176.46	-173.54	-167.95	176.73
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-20.06	-18.61	17.49	-15.50	-15.50	13.43	-15.18	-15.86	13.69
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-29.22	-27.71	25.54	-29.38	-26.43	26.68	-28.60	-25.51	25.07
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	3.39	-1.04	-0.31	8.49	-3.20	1.57	8.06	-1.92	3.60
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	17.91	166.68	-168.09	-173.37	172.92	-170.06	-173.16	171.08	-173.01
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-20.30	163.9	-13.55	-15.22	10.63	-11.96	-14.58	11.52	-10.94
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-29.11	22.45	-21.22	-29.18	17.73	-19.29	-28.36	17.67	-20.08
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	67.75	-	-	63.88	-	-	61.42
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-95.93	-	-128.14	-	-145.61	-131.37	-	-149.18	-137.79
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	83.06	-	49.60	-5.28	35.30	48.03	-	31.52	40.88
τ(N ₁ H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	62.49	-170.46	-176.11	-85.06	-171.63	-170.02	-65.92	-168.46	-169.58

1,4-DİOKSAN FAZI

Çizelge 76: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri

parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5
$r(N_1C_5)$	1.465	1.465	1.467	1.446	1.448	1.453	1.455	1.455	1.460
$r(N_1C_2)$	1.356	1.358	1.358	1.352	1.352	1.350	1.369	1.370	1.369
$r(N_1H_8)$	0.996	0.996	0.996	0.994	0.994	0.994	1.010	1.010	1.009
$r(C_4C_5)$	1.550	1.526	1.563	1.534	1.546	1.553	1.542	1.554	1.561
$r(C_3C_4)$	1.546	1.544	1.542	1.540	1.539	1.534	1.545	1.544	1.539
$r(C_2C_3)$	1.534	1.526	1.524	1.531	1.517	1.516	1.543	1.531	1.529
$r(C_5C_6)$	-	-	1.549	-	-	1.552	-	-	1.562
$r(C_4C_6)$	-	1.545	-	-	1.549	-	-	1.555	-
$r(C_3C_6)$	1.546	-	-	1.551	-	-	1.557	-	-
$r(C_2O_7)$	1.219	1.215	1.215	1.200	1.198	1.199	1.223	1.220	1.221
$r(C_6C_9)$	1.544	1.543	1.543	1.538	1.538	1.538	1.543	1.542	1.543
$r(C_6C_{10})$	1.542	1.542	1.542	1.538	1.538	1.538	1.542	1.542	1.541
$r(C_6C_{11})$	1.542	1.544	1.537	1.537	1.538	1.535	1.542	1.543	1.539
$\angle(C_2N_1C_5)$	115.02	115.08	116.64	114.74	114.89	116.84	114.84	115.03	116.91
$\angle(C_2N_1H_8)$	121.11	121.26	120.51	119.45	119.99	119.53	119.66	119.96	119.68
$\angle(N_1C_2O_7)$	125.16	126.05	125.91	124.81	126.00	125.90	124.80	125.95	125.87
$\angle(N_1C_2C_3)$	107.23	106.74	107.10	107.42	107.09	107.25	107.06	106.57	106.70
$\angle(C_2C_3C_4)$	102.62	104.19	104.66	102.74	104.52	104.55	103.00	104.96	104.89
$\angle(C_3C_4C_5)$	103.64	102.74	105.30	104.03	102.96	105.70	104.44	103.26	105.93
$\angle(N_1C_5C_4)$	101.55	101.96	101.54	101.83	102.43	101.62	101.92	102.64	101.62
$\tau(H_8N_1C_2O_7)$	3.55	2.25	-1.53	9.45	7.91	-0.69	8.81	7.72	0.96
$\tau(C_4C_3C_2N_1)$	-20.21	-18.79	-14.49	-14.94	-14.14	-12.95	-14.72	-13.66	-11.93
$\tau(N_1C_5C_4C_3)$	-29.13	-28.35	-20.00	-29.54	-27.46	-18.64	-28.75	-26.52	-18.78
$\tau(C_5C_4C_3C_2)$	30.24	28.99	21.38	27.34	25.60	19.57	26.77	24.77	19.12

1,4-DİOKSAN

Çizelge 77: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5
r(N ₁ C ₅)	1.465	1.465	1.467	1.445	1.446	1.453	1.455	1.455	1.462
r(N ₁ C ₂)	1.334	1.337	1.334	1.337	1.337	1.336	1.350	1.350	1.349
r(N ₁ H ₈)	1.014	1.014	1.014	1.004	1.004	1.004	1.029	1.030	1.029
r(C ₄ C ₅)	1.550	1.557	1.564	1.533	1.545	1.553	1.542	1.554	1.561
r(C ₃ C ₄)	1.547	1.544	1.542	1.540	1.538	1.533	1.544	1.544	1.538
r(C ₂ C ₃)	1.534	1.525	1.521	1.530	1.516	1.513	1.541	1.527	1.525
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.550	-	-	1.553	-	-	1.562
r(C ₄ C ₆)	-	1.545	-	-	1.548	-	-	1.554	-
r(C ₃ C ₆)	1.547	-	-	1.552	-	-	1.558	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.236	1.231	1.234	1.212	1.210	1.211	1.239	1.236	1.237
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.465	1.465	1.467	1.445	1.446	1.453	1.455	1.455	1.462
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.334	1.337	1.334	1.337	1.337	1.336	1.350	1.350	1.349
r(N ₁₆ H ₂₃)	1.014	1.014	1.013	1.004	1.004	1.004	1.029	1.030	1.029
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.550	1.557	1.564	1.533	1.545	1.553	1.542	1.554	1.561
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.547	1.544	1.542	1.540	1.538	1.533	1.544	1.544	1.538
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.534	1.525	1.521	1.530	1.516	1.513	1.541	1.527	1.525
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.550	-	-	1.553	-	-	1.562
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.545	-	-	1.548	-	-	1.554	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.547	-	-	1.552	-	-	1.558	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.236	1.231	1.234	1.212	1.210	1.211	1.239	1.236	1.237
r(O ₇ ...H ₂₃)	1.835	1.835	1.832	2.003	1.996	1.999	1.850	1.843	1.846
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.835	1.835	1.831	2.003	1.996	1.999	1.849	1.843	1.846
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	114.44	114.47	116.06	114.49	114.57	116.22	114.16	114.33	115.89
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	121.60	121.74	120.78	120.70	121.13	120.07	121.16	121.37	120.33
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	125.48	126.50	126.14	125.22	126.49	126.29	125.28	126.53	126.31
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	108.53	108.10	108.68	108.24	107.99	108.32	108.40	108.03	108.35
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.10	103.62	104.37	102.33	104.07	104.24	102.34	104.33	104.36
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	103.46	102.57	105.24	103.89	102.81	105.50	104.22	103.10	105.70
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.01	102.45	102.05	102.35	102.95	102.06	102.63	103.40	102.29
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	108.52	108.10	108.67	108.24	107.99	108.32	108.40	108.03	108.35
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	114.44	114.47	116.06	114.49	114.57	116.22	114.16	114.33	115.89
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	121.60	121.74	120.78	120.70	121.13	120.07	121.16	121.37	120.33
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	125.48	126.50	126.14	125.22	126.49	126.29	125.28	126.53	126.31
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	102.01	102.45	102.05	102.34	102.95	102.06	102.63	103.40	102.29
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	103.46	102.57	105.24	103.89	102.81	105.50	104.22	103.10	105.70
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.10	103.62	104.37	102.32	104.07	104.24	102.34	104.33	104.36
∠(C ₂ O ₇ H ₂₃)	122.05	121.35	121.46	121.60	120.73	122.65	118.99	118.32	119.65
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	122.05	121.35	121.46	121.60	120.73	122.65	118.99	118.32	119.65
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	2.70	1.40	1.75	6.86	5.27	-0.21	6.06	4.39	1.50
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-164.74	-164.63	-171.36	-171.34	-169.96	-168.72	-170.49	-170.05	-171.02
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-19.62	-18.29	-11.22	-15.90	-15.13	-11.93	-15.90	-14.49	-11.06
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-28.60	-27.66	-17.99	-28.45	-26.39	-17.96	-27.67	-25.01	-17.57
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	2.69	1.39	1.77	6.86	5.27	-0.21	6.06	4.39	1.50
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-164.73	-164.63	-171.39	-171.35	-169.96	-168.72	-170.50	-170.05	-171.02
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-19.62	-18.28	-11.23	-15.90	-15.13	-11.93	-15.90	-14.49	-11.06
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-28.60	-27.66	-18.00	-28.45	-26.39	-17.96	-27.67	-25.01	-17.57
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₂₁)	-	-	63.73	-	-	64.97	-	-	62.94
τ(C ₃ C ₂ O ₇ H ₂₃)	177.87	178.13	169.02	176.02	177.54	177.48	179.11	176.27	176.23
τ(N ₁ C ₂ O ₇ H ₂₃)	-1.02	-0.39	-9.91	-2.16	-1.49	-1.86	0.54	-2.56	-3.15
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-1.02	-0.45	-9.88	-2.16	-1.49	-1.86	0.54	-2.57	-3.15
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	177.88	178.07	169.05	176.01	177.53	177.48	179.11	176.27	176.23

1,4-DİOKSAN FAZİ

Çizelge 78: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5
r(N ₁ C ₃)	1.461	1.464	1.466	1.443	1.446	1.453	1.452	1.454	1.461
r(N ₁ C ₂)	1.344	1.339	1.343	1.345	1.340	1.344	1.360	1.355	1.360
r(N ₁ H ₈)	1.006	1.011	1.008	0.999	1.002	1.001	1.017	1.025	1.023
r(C ₄ C ₃)	1.550	1.557	1.557	1.533	1.545	1.544	1.542	1.554	1.553
r(C ₃ C ₄)	1.546	1.544	1.542	1.539	1.538	1.532	1.543	1.542	1.537
r(C ₂ C ₃)	1.538	1.527	1.527	1.533	1.518	1.517	1.547	1.531	1.530
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.546	-	-	1.548	-	-	1.557
r(C ₄ C ₆)	-	1.545	-	-	1.548	-	-	1.554	-
r(C ₃ C ₆)	1.546	-	-	1.551	-	-	1.557	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.225	1.228	1.226	1.204	1.206	1.204	1.228	1.231	1.229
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.467	1.466	1.471	1.447	1.447	1.455	1.456	1.456	1.463
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.349	1.345	1.344	1.347	1.341	1.343	1.362	1.357	1.358
r(N ₁₆ H ₂₃)	0.997	0.997	0.997	0.994	0.994	0.994	1.010	1.010	1.010
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.549	1.564	1.562	1.533	1.555	1.552	1.542	1.563	1.560
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.548	1.548	1.543	1.541	1.546	1.535	1.546	1.550	1.540
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.531	1.516	1.515	1.529	1.511	1.510	1.540	1.520	1.520
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.549	-	-	1.552	-	-	1.562
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.554	-	-	1.556	-	-	1.563	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.548	-	-	1.533	-	-	1.559	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.222	1.227	1.229	1.204	1.207	1.208	1.227	1.232	1.232
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.829	1.856	1.858	2.042	2.017	2.036	1.917	1.883	1.898
r(O ₇ ...H ₄₀)	-	2.181	2.262	-	2.416	2.490	-	2.242	2.332
r(O ₇ ...H ₄₂)	2.495			2.797			2.706		
∠(C ₂ N ₁ C ₃)	114.61	114.60	115.57	114.59	114.71	114.93	114.47	114.56	115.11
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	121.43	121.84	120.94	121.09	121.50	119.37	121.04	121.95	119.90
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	125.74	126.50	126.39	125.45	126.61	126.38	125.35	126.63	126.38
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	107.80	107.83	107.53	107.68	107.68	107.67	107.52	107.49	107.40
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.31	103.70	103.71	102.55	104.16	103.99	102.71	104.34	104.16
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	103.29	102.54	103.85	103.73	102.78	103.99	104.12	103.00	104.48
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.01	102.45	101.72	102.28	102.96	101.81	102.48	103.34	102.08
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	107.66	107.83	108.01	107.71	107.85	107.87	107.52	107.59	107.62
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	114.97	114.96	116.18	114.86	115.42	116.54	114.86	115.40	116.34
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	121.25	121.38	120.73	119.71	120.38	119.59	119.39	120.54	119.76
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	124.59	125.12	124.99	124.34	125.35	125.13	124.11	124.90	124.73
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	101.41	103.26	101.30	101.79	104.11	101.47	101.86	104.03	101.44
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	103.78	102.69	105.07	104.21	103.16	105.65	104.66	103.44	105.73
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.35	105.21	104.36	102.53	105.89	104.32	102.73	105.95	104.56
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	-	122.60	115.77	-	120.52	117.46	-	117.20	113.29
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	3.41	-0.43	-4.96	8.72	4.06	-10.50	8.75	2.70	-10.42
τ(H ₈ N ₁ C ₃ C ₄)	-164.82	-162.74	169.33	-172.58	-168.53	176.47	-172.83	-167.46	176.84
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-20.20	-18.62	17.51	-15.73	-15.53	13.44	-15.50	-16.02	13.71
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-29.27	-27.72	25.59	-29.32	-26.46	26.71	-28.60	-25.54	25.10
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	3.18	-1.17	-0.39	8.01	-3.43	1.55	7.61	-2.07	3.40
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-164.81	166.77	-168.04	-172.96	173.02	-170.10	-172.68	171.15	-172.82
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-20.15	16.39	-13.50	-15.23	10.77	-11.87	-14.68	11.62	-10.93
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-28.96	22.51	-21.21	-28.91	17.99	-19.33	-28.11	17.83	-19.99
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	67.80	-	-	63.85	-	-	61.61
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-	-149.30	-128.12	-	-145.74	-131.57	-	-149.34	-138.55
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-	31.83	49.62	-	35.17	47.79	-	31.37	40.13
τ(N ₁ H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	-	-	-	-60.89	-171.65	-172.48	-53.83	-167.26	-169.71

ASETONİTRİL FAZI

Çizelge 79: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon monomerlerinin yapısal parametreleri

parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5
r(N ₁ C ₅)	1.446	1.467	1.469	1.447	1.449	1.455	1.456	1.457	1.463
r(N ₁ C ₂)	1.354	1.356	1.355	1.351	1.350	1.348	1.367	1.368	1.367
r(N ₁ H ₈)	0.996	0.996	0.996	0.994	0.994	0.993	1.010	1.010	1.009
r(C ₄ C ₅)	1.549	1.556	1.563	1.533	1.545	1.553	1.542	1.554	1.561
r(C ₃ C ₄)	1.547	1.544	1.542	1.540	1.539	1.534	1.545	1.544	1.539
r(C ₂ C ₃)	1.534	1.526	1.524	1.531	1.517	1.516	1.543	1.530	1.529
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.549	-	-	1.552	-	-	1.561
r(C ₄ C ₆)	-	1.545	-	-	1.549	-	-	1.555	-
r(C ₃ C ₆)	1.546	-	-	1.551	-	-	1.557	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.220	1.217	1.217	1.202	1.200	1.201	1.225	1.222	1.223
r(C ₆ C ₉)	1.544	1.543	1.543	1.538	1.538	1.539	1.543	1.542	1.543
r(C ₆ C ₁₀)	1.542	1.542	1.542	1.538	1.538	1.538	1.542	1.542	1.541
r(C ₆ C ₁₁)	1.542	1.544	1.537	1.537	1.538	1.535	1.542	1.543	1.539
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	115.02	115.10	116.67	114.81	114.98	116.87	114.91	115.10	116.93
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	121.19	121.37	120.64	119.56	120.15	119.64	119.80	120.12	119.80
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	125.22	126.04	125.98	124.86	126.01	125.96	124.87	125.96	125.96
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	107.23	106.75	107.11	107.40	107.08	107.27	107.05	106.57	106.72
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.64	104.23	104.69	102.76	104.55	104.58	103.02	104.98	104.92
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	103.62	102.71	105.29	104.03	102.94	105.69	104.43	103.23	105.91
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	101.53	101.95	101.49	101.82	102.44	101.56	101.92	102.64	101.56
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	3.46	2.23	-1.05	9.18	7.29	-0.019	8.49	7.31	1.62
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-20.25	-18.81	-14.43	-15.10	-14.49	-12.79	-14.89	-13.98	-11.81
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-29.10	-28.24	-20.00	-29.38	-27.20	-18.67	-28.60	-26.35	-18.81
τ(C ₅ C ₄ C ₃ C ₂)	30.26	28.95	21.35	27.35	25.66	19.51	26.79	24.87	19.08

ASETONİTRİL FAZI

Çizelge 80: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5
r(N ₁ C ₅)	1.465	1.465	1.467	1.445	1.446	1.453	1.455	1.455	1.462
r(N ₁ C ₂)	1.334	1.337	1.334	1.337	1.337	1.336	1.350	1.350	1.349
r(N ₁ H ₈)	1.014	1.014	1.013	1.004	1.004	1.004	1.029	1.030	1.029
r(C ₄ C ₅)	1.550	1.557	1.564	1.533	1.545	1.553	1.542	1.554	1.561
r(C ₃ C ₄)	1.547	1.544	1.542	1.540	1.538	1.533	1.544	1.544	1.538
r(C ₂ C ₃)	1.534	1.525	1.521	1.530	1.516	1.513	1.541	1.527	1.525
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.550	-	-	1.553	-	-	1.562
r(C ₄ C ₆)	-	1.545	-	-	1.548	-	-	1.554	-
r(C ₃ C ₆)	1.547	-	-	1.552	-	-	1.558	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.236	1.231	1.234	1.212	1.210	1.211	1.239	1.236	1.237
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.465	1.465	1.467	1.445	1.446	1.453	1.455	1.455	1.462
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.334	1.337	1.334	1.337	1.337	1.336	1.350	1.350	1.349
r(N ₁₆ H ₂₃)	1.014	1.014	1.013	1.004	1.004	1.004	1.029	1.030	1.029
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.550	1.557	1.564	1.533	1.545	1.553	1.542	1.554	1.561
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.547	1.544	1.542	1.540	1.538	1.533	1.544	1.544	1.538
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.534	1.525	1.521	1.530	1.516	1.514	1.541	1.527	1.525
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.550	-	-	1.553	-	-	1.562
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.545	-	-	1.548	-	-	1.554	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.547	-	-	1.552	-	-	1.558	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.236	1.231	1.234	1.212	1.210	1.211	1.239	1.236	1.237
r(O ₇ ...H ₂₃)	1.835	1.835	1.832	2.003	1.996	1.999	1.850	1.843	1.846
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.835	1.835	1.833	2.003	1.996	1.999	1.849	1.843	1.846
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	114.44	114.47	116.05	114.49	114.56	116.22	114.16	114.32	115.89
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	121.60	121.74	120.77	120.69	121.12	120.09	121.16	121.37	120.32
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	125.48	126.50	126.14	125.22	126.48	126.30	125.28	126.53	126.31
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	108.53	108.10	108.68	108.25	107.99	108.32	108.40	108.03	108.35
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.10	103.62	104.37	102.35	104.07	104.24	102.34	104.32	104.36
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	103.46	102.57	105.24	103.89	102.81	105.50	104.22	103.10	105.70
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.01	102.45	102.05	102.34	102.95	102.06	102.63	103.39	102.28
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	108.53	108.10	108.68	108.25	107.99	108.32	108.40	108.03	108.35
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	114.44	114.47	116.06	114.49	114.56	116.22	114.16	114.32	115.89
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	121.60	121.74	120.77	120.69	121.12	120.09	121.16	121.37	120.32
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	125.48	126.50	126.14	125.22	126.48	126.30	125.28	126.53	126.31
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	102.01	102.45	102.05	102.34	102.95	102.06	102.63	103.39	102.28
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	103.46	102.57	105.24	103.89	102.81	105.50	104.22	103.10	105.70
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.10	103.62	104.37	102.33	104.07	104.24	102.34	104.32	104.36
∠(C ₂ O ₇ H ₂₃)	122.05	121.35	121.39	121.63	120.75	122.67	118.99	118.32	119.67
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	122.05	121.35	121.37	121.63	120.75	122.67	118.99	118.32	119.67
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	2.70	1.42	1.86	6.92	5.32	-0.17	6.06	4.40	1.53
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-164.74	-164.65	-171.51	-171.41	-170.02	-168.78	-170.49	-170.04	-171.05
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-19.62	-18.28	-11.20	-15.86	-15.09	-11.89	-15.90	-14.49	-11.05
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-28.60	-27.67	-18.04	-28.46	-26.40	-17.97	-27.67	-25.07	-17.59
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	2.70	1.39	1.82	6.93	5.32	-0.17	6.06	4.40	1.53
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-164.75	-164.63	-171.48	-171.42	-170.02	-168.78	-170.50	-170.04	-171.06
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-19.62	-18.27	-11.20	-15.86	-15.09	-11.89	-15.90	-14.49	-11.05
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-28.60	-27.66	-18.01	-28.46	-26.40	-17.97	-27.67	-25.07	-17.59
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	63.64	-	-	64.92	-	-	62.91
τ(C ₃ C ₂ O ₇ H ₂₃)	177.85	178.07	167.53	175.44	177.03	176.73	179.11	175.82	175.99
τ(N ₁ C ₂ O ₇ H ₂₃)	-1.05	-0.45	-11.37	-2.75	-1.99	-2.61	0.54	-3.01	-3.40
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-1.05	-0.49	-11.35	-2.75	-2.00	-2.61	0.54	-3.02	-3.40
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	177.84	178.03	167.55	175.44	177.03	176.73	179.11	175.82	175.98
τ(C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇)	29.22	27.92	17.97	26.98	25.28	18.36	26.46	24.05	17.61
τ(C ₅ C ₄ C ₃ C ₂)	29.22	27.92	17.99	26.98	25.28	18.36	26.46	24.05	17.61

ASETONİTRİL FAZI

Çizelge 81: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5
r(N ₁ C ₅)	1.462	1.464	1.466	1.444	1.445	1.453	1.453	1.454	1.461
r(N ₁ C ₂)	1.342	1.339	1.343	1.342	1.340	1.345	1.357	1.355	1.360
r(N ₁ H ₈)	1.008	1.011	1.008	0.997	1.003	1.001	1.019	1.026	1.024
r(C ₄ C ₅)	1.550	1.557	1.557	1.533	1.545	1.544	1.542	1.554	1.553
r(C ₃ C ₄)	1.545	1.544	1.542	1.539	1.538	1.532	1.543	1.542	1.537
r(C ₂ C ₃)	1.539	1.527	1.527	1.534	1.518	1.517	1.548	1.531	1.531
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.546	-	-	1.548	-	-	1.557
r(C ₄ C ₆)	-	1.545	-	-	1.548	-	-	1.554	-
r(C ₃ C ₆)	1.545	-	-	1.551	-	-	1.556	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.226	1.228	1.226	1.205	1.206	1.204	1.229	1.231	1.229
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.468	1.466	1.471	1.450	1.447	1.455	1.458	1.456	1.464
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.347	1.345	1.344	1.344	1.341	1.342	1.359	1.357	1.357
r(N ₁₆ H ₂₃)	0.997	0.997	0.997	0.994	0.994	0.994	1.010	1.010	1.010
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.549	1.564	1.562	1.533	1.555	1.552	1.541	1.563	1.560
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.548	1.548	1.543	1.541	1.546	1.535	1.546	1.550	1.540
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.531	1.516	1.515	1.529	1.511	1.510	1.540	1.520	1.520
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.549	-	-	1.552	-	-	1.562
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.554	-	-	1.556	-	-	1.563	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.548	-	-	1.552	-	-	1.559	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.224	1.227	1.230	1.207	1.207	1.208	1.229	1.232	1.233
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.807	1.853	1.855	2.159	2.009	2.030	1.893	1.875	1.889
r(O ₇ ...H ₄₀)	-	2.185	2.265	-	2.429	2.498	-	2.252	2.338
r(O ₇ ...H ₄₂)	2.549			-			2.862		
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	114.68	114.61	115.57	114.83	114.73	114.91	114.55	114.57	115.08
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	121.72	121.88	120.95	122.42	121.53	119.35	121.71	122.02	119.91
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	125.97	126.53	126.42	125.84	126.64	126.41	125.62	126.69	126.44
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	107.76	107.82	107.52	107.49	107.67	107.66	107.43	107.47	107.39
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.28	103.70	103.70	102.60	104.16	103.99	102.67	104.33	104.15
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	103.21	102.54	103.84	103.68	102.78	103.98	103.99	102.99	104.44
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.01	102.45	101.72	102.23	102.96	101.81	102.49	103.35	102.08
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	107.74	107.83	108.02	107.71	107.85	107.88	107.55	107.59	107.65
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	114.99	114.95	116.18	114.88	115.39	116.55	114.93	115.36	116.35
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	121.38	121.39	120.75	119.84	120.39	119.62	120.14	120.57	119.80
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	124.77	125.15	125.00	124.64	125.38	125.14	124.25	124.94	124.74
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	101.41	103.25	101.29	101.82	104.09	101.48	101.86	104.02	101.44
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	103.78	102.68	105.06	104.15	103.12	105.66	104.64	103.40	105.74
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.38	105.19	104.35	102.65	105.87	104.32	102.71	105.92	104.56
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	-	122.67	115.80	-	120.53	117.68	-	117.30	113.62
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	3.42	-0.46	-4.96	7.86	4.01	-10.70	8.12	2.54	-10.58
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-164.64	-162.70	169.31	-171.09	-168.45	176.67	-171.65	-167.25	176.92
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-20.40	-18.64	17.52	-16.31	-15.55	13.39	-16.05	-16.07	13.72
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-29.35	-27.73	25.66	-29.14	-26.47	26.79	-28.80	-25.56	25.29
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	2.98	-1.35	-0.49	7.77	-3.69	1.28	6.96	-2.46	3.09
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-164.73	166.88	-167.94	-172.79	173.10	-169.90	-171.77	171.38	-172.57
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-19.99	16.44	-13.48	-15.19	10.91	-11.80	-15.11	11.71	-10.85
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-28.78	22.59	-21.23	-28.68	18.28	-19.22	-27.87	18.13	-19.89
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	67.91	-	-	64.06	-	-	61.87
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-	-149.31	-128.00	-	-146.42	-131.24	-	-149.66	-139.34
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-	31.79	49.73	-	34.46	48.11	-	31.03	39.34
τ(C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇)	29.87	-23.78	21.53	26.96	-17.81	19.25	26.44	-18.22	19.16
τ(C ₅ C ₄ C ₃ C ₂)	30.20	28.20	-26.50	27.75	25.60	-24.82	27.34	25.30	-24.06
τ(N ₁ H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	-	-	-	163.69	-171.66	-171.98	-65.88	-167.15	-169.59

Çizelge 82: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon monomerlerin yapısal parametreleri

parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5	M-3	M-4	M-5
$r(N_1C_5)$	1.466	1.467	1.469	1.448	1.449	1.455	1.456	1.457	1.463
$r(N_1C_2)$	1.354	1.356	1.355	1.350	1.350	1.348	1.367	1.368	1.366
$r(N_1H_8)$	0.996	0.996	0.996	0.994	0.994	0.993	1.010	1.010	1.009
$r(C_4C_5)$	1.549	1.545	1.563	1.533	1.545	1.553	1.542	1.554	1.561
$r(C_3C_4)$	1.547	1.544	1.542	1.540	1.539	1.534	1.545	1.544	1.539
$r(C_2C_3)$	1.534	1.526	1.524	1.531	1.517	1.516	1.543	1.530	1.529
$r(C_5C_6)$	-	-	1.549	-	-	1.552	-	-	1.561
$r(C_3C_6)$	-	1.545	-	-	1.549	-	-	1.555	-
$r(C_4C_6)$	1.546	-	-	1.551	-	-	1.557	-	-
$r(C_2O_7)$	1.220	1.217	1.217	1.202	1.201	1.201	1.225	1.222	1.223
$r(C_6C_9)$	1.544	1.543	1.543	1.538	1.538	1.539	1.543	1.542	1.543
$r(C_6C_{10})$	1.542	1.542	1.542	1.537	1.538	1.538	1.542	1.542	1.541
$r(C_6C_{11})$	1.542	1.544	1.537	1.537	1.538	1.535	1.542	1.543	1.539
$\angle(C_2N_1C_5)$	115.05	115.10	116.67	114.81	114.98	116.87	114.91	115.10	116.93
$\angle(C_2N_1H_8)$	121.20	121.37	120.65	119.57	120.15	119.64	119.80	120.12	119.81
$\angle(N_1C_2O_7)$	125.22	126.04	125.98	124.86	126.01	125.96	124.87	125.96	125.96
$\angle(N_1C_2C_3)$	107.23	106.76	107.11	107.40	107.08	107.28	107.05	106.57	106.72
$\angle(C_2C_3C_4)$	102.65	104.23	104.69	102.76	104.55	104.58	103.02	104.98	104.92
$\angle(N_1C_5C_4)$	101.52	101.95	101.48	101.82	102.44	101.55	101.92	102.65	101.56
$\tau(H_8N_1C_2O_7)$	3.46	2.23	-1.03	9.17	7.28	0.01	8.49	7.33	1.64
$\tau(C_4C_3C_2N_1)$	-20.25	-18.81	-14.43	-15.11	-14.50	-12.78	-14.89	-13.96	-11.81
$\tau(N_1C_5C_4C_3)$	-29.10	-28.23	-20.00	-29.38	-27.19	-18.67	-28.60	-26.34	-18.81
$\tau(C_5C_4C_3C_2)$	30.26	28.94	21.35	27.35	25.66	19.51	26.79	24.85	19.08

SU FAZI

Çizelge 83: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon kapalı dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5	KD-3	KD-4	KD-5
r(N ₁ C ₃)	1.465	1.465	1.467	1.445	1.446	1.453	1.455	1.455	1.462
r(N ₁ C ₂)	1.334	1.337	1.334	1.337	1.337	1.336	1.350	1.350	1.349
r(N ₁ H ₈)	1.014	1.014	1.013	1.004	1.004	1.004	1.029	1.030	1.029
r(C ₄ C ₃)	1.550	1.557	1.564	1.533	1.545	1.553	1.542	1.554	1.561
r(C ₃ C ₄)	1.547	1.544	1.542	1.540	1.538	1.533	1.544	1.544	1.538
r(C ₂ C ₃)	1.534	1.525	1.521	1.530	1.516	1.514	1.541	1.527	1.525
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.550	-	-	1.553	-	-	1.562
r(C ₄ C ₆)	-	1.545	-	-	1.548	-	-	1.554	-
r(C ₃ C ₆)	1.547	-	-	1.552	-	-	1.558	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.236	1.231	1.234	1.212	1.210	1.211	1.239	1.236	1.237
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.465	1.465	1.467	1.445	1.446	1.453	1.455	1.455	1.462
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.334	1.337	1.334	1.337	1.337	1.336	1.350	1.350	1.349
r(N ₁₆ H ₂₃)	1.014	1.014	1.013	1.004	1.004	1.004	1.029	1.030	1.029
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.550	1.557	1.564	1.533	1.545	1.553	1.542	1.554	1.561
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.547	1.544	1.542	1.540	1.538	1.533	1.544	1.544	1.538
r(C ₁₇ C ₁₈)	1534	1.525	1.521	1.530	1.516	1.514	1.541	1.527	1.525
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.550	-	-	1.553	-	-	1.562
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.545	-	-	1.548	-	-	1.554	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.547	-	-	1.552	-	-	1.558	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.236	1.231	1.234	1.212	1.210	1.211	1.239	1.236	1.237
r(O ₇ ...H ₂₃)	1.835	1.835	1.832	2.003	1.996	1.999	1.850	1.843	1.846
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.835	1.835	1.833	2.003	1.996	1.999	1.849	1.843	1.846
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	114.44	114.47	116.05	114.48	114.56	116.22	114.16	114.32	115.89
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	121.60	121.74	120.77	120.69	121.12	120.08	121.16	121.37	120.32
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	125.48	126.50	126.14	125.22	126.48	126.30	125.28	126.53	126.31
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	108.53	108.10	108.68	108.25	107.99	108.32	108.40	108.03	108.35
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.10	103.62	104.37	102.33	104.07	104.24	102.34	104.32	104.36
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	103.46	102.57	105.24	103.89	102.81	105.50	104.22	103.10	105.70
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.01	102.45	102.04	102.34	102.95	102.06	102.63	103.39	102.28
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	108.53	108.10	108.68	108.25	107.99	108.32	108.40	108.03	108.35
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	114.44	114.47	116.06	114.48	114.56	116.22	114.16	114.32	115.89
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	121.60	121.74	120.77	120.69	121.12	120.08	121.16	121.37	120.32
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	125.48	126.50	126.14	125.22	126.48	126.30	125.28	126.53	126.31
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	102.01	102.45	102.05	102.34	102.95	102.06	102.63	103.39	102.28
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	103.46	102.57	105.24	103.89	102.81	105.50	104.22	103.10	105.70
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.10	103.62	104.37	102.33	104.07	104.24	102.34	104.32	104.36
∠(C ₂ O ₇ H ₂₃)	122.05	121.35	121.38	121.63	120.75	122.66	118.99	118.32	119.67
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	122.05	121.35	121.37	121.63	120.75	122.66	118.99	118.32	119.67
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	2.70	1.42	1.87	6.93	5.32	-0.15	6.06	4.40	1.53
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-164.74	-164.66	-171.52	-171.42	-170.02	-168.80	-170.49	-170.04	-171.06
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-19.62	-18.28	-11.20	-15.86	-15.09	-11.88	-15.90	-14.49	-11.05
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-28.60	-27.67	-18.04	-28.47	-26.41	-17.98	-27.67	-25.07	-17.59
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	2.70	1.39	1.82	6.93	5.32	-0.15	6.06	4.40	1.53
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-164.75	-164.63	-171.48	-171.42	-170.02	-168.80	-170.50	-170.04	-171.06
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-19.62	-18.27	-11.19	-15.86	-15.09	-11.88	-15.90	-14.49	-11.05
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-28.60	-27.66	-18.01	-28.47	-26.41	-17.98	-27.67	-25.07	-17.58
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₂₁)	-	-	-112.62	-	-	64.90	-	-	62.91
τ(C ₃ C ₂ O ₇ H ₂₃)	177.85	178.07	167.47	175.44	177.01	176.70	179.11	175.80	175.97
τ(N ₁ C ₂ O ₇ H ₂₃)	-1.05	-0.45	-11.44	-2.74	-2.02	-2.64	0.24	-3.03	-3.41
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-1.05	-0.49	-11.41	-2.74	-2.02	-2.64	0.24	-3.04	-3.41
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	177.84	178.03	167.48	175.44	177.00	176.70	179.11	175.80	175.97
τ(C ₅ C ₄ C ₃ C ₂)	29.22	27.92	17.97	26.99	25.27	18.36	26.46	24.05	17.61
τ(C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇)	29.22	27.92	17.99	26.99	25.27	18.36	26.46	24.05	17.61

Çizelge 84: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon açık dimerlerinin yapısal parametreleri

Parametreler	HF/3-21G			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5	AD-3	AD-4	AD-5
r(N ₁ C ₅)	1.462	1.464	1.466	1.444	1.445	1.453	1.453	1.454	1.461
r(N ₁ C ₂)	1.342	1.339	1.343	1.342	1.340	1.345	1.357	1.355	1.360
r(N ₁ H ₈)	1.008	1.011	1.008	0.997	1.003	1.001	1.019	1.026	1.024
r(C ₄ C ₅)	1.550	1.557	1.557	1.533	1.545	1.544	1.542	1.554	1.553
r(C ₃ C ₄)	1.545	1.544	1.542	1.539	1.538	1.532	1.543	1.542	1.537
r(C ₂ C ₃)	1.539	1.527	1.527	1.534	1.518	1.517	1.548	1.531	1.531
r(C ₅ C ₆)	-	-	1.546	-	-	1.548	-	-	1.557
r(C ₄ C ₆)	-	1.545	-	-	1.548	-	-	1.554	-
r(C ₃ C ₆)	1.545	-	-	1.551	-	-	1.556	-	-
r(C ₂ O ₇)	1.226	1.228	1.226	1.205	1.206	1.204	1.229	1.231	1.229
r(N ₁₆ C ₂₀)	1.468	1.466	1.471	1.450	1.447	1.455	1.458	1.456	1.464
r(N ₁₆ C ₁₇)	1.346	1.345	1.344	1.344	1.341	1.342	1.359	1.357	1.357
r(N ₁₆ H ₂₃)	0.997	0.997	0.997	0.994	0.994	0.994	1.010	1.010	1.010
r(C ₁₉ C ₂₀)	1.549	1.564	1.562	1.533	1.555	1.552	1.541	1.563	1.560
r(C ₁₈ C ₁₉)	1.548	1.548	1.543	1.541	1.546	1.535	1.546	1.550	1.540
r(C ₁₇ C ₁₈)	1.531	1.516	1.515	1.529	1.511	1.510	1.540	1.520	1.520
r(C ₂₀ C ₂₁)	-	-	1.549	-	-	1.552	-	-	1.562
r(C ₁₉ C ₂₁)	-	1.554	-	-	1.556	-	-	1.563	-
r(C ₁₈ C ₂₁)	1.548	-	-	1.552	-	-	1.559	-	-
r(C ₁₇ O ₂₂)	1.224	1.227	1.230	1.207	1.207	1.208	1.229	1.232	1.233
r(O ₂₂ ...H ₈)	1.806	1.853	1.854	2.161	2.009	2.030	1.892	1.875	1.889
r(O ₇ ...H ₄₀)	-	2.185	2.266	-	2.431	2.499	-	2.252	2.339
r(O ₇ ...H ₄₂)	2.552	-	-	-	-	-	2.869	-	-
∠(C ₂ N ₁ C ₅)	114.68	114.61	115.57	114.83	114.73	114.91	114.55	114.57	115.08
∠(C ₂ N ₁ H ₈)	121.73	121.88	120.95	122.44	121.54	119.36	121.74	122.02	119.91
∠(N ₁ C ₂ O ₇)	125.98	126.53	126.42	125.85	126.64	126.41	125.63	126.69	126.44
∠(N ₁ C ₂ C ₃)	107.76	107.82	107.52	107.49	107.67	107.66	107.43	107.47	107.39
∠(C ₂ C ₃ C ₄)	102.28	103.70	103.70	102.61	104.16	103.99	102.67	104.33	104.15
∠(C ₃ C ₄ C ₅)	103.21	102.54	103.84	103.67	102.78	103.98	103.98	102.99	104.44
∠(N ₁ C ₅ C ₄)	102.01	102.45	101.72	102.23	102.96	101.81	102.49	103.35	102.08
∠(N ₁₆ C ₁₇ C ₁₈)	107.74	107.83	108.02	107.71	107.85	107.89	107.55	107.59	107.65
∠(C ₁₇ N ₁₆ C ₂₀)	114.99	114.95	116.18	114.88	115.41	116.55	114.94	115.36	116.35
∠(C ₁₇ N ₁₆ H ₂₃)	121.39	121.39	120.75	119.84	120.39	119.62	120.15	120.57	119.80
∠(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	124.78	125.15	125.00	124.64	125.38	125.15	124.26	124.95	124.74
∠(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	101.41	103.25	101.29	101.82	104.10	101.48	101.86	104.02	101.44
∠(C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀)	103.78	102.68	105.06	104.15	103.13	105.66	104.63	103.40	105.74
∠(C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉)	102.38	105.19	104.35	102.65	105.87	104.33	102.71	105.92	104.56
∠(H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	-	122.67	115.80	-	120.53	117.70	-	117.30	113.62
τ(H ₈ N ₁ C ₂ O ₇)	3.42	-0.46	-4.96	7.85	4.00	-10.69	8.09	2.51	-10.59
τ(H ₈ N ₁ C ₅ C ₄)	-164.63	-162.70	169.31	-171.07	-168.43	176.66	-171.61	-167.21	176.94
τ(C ₄ C ₃ C ₂ N ₁)	-20.41	-18.64	17.52	-16.82	-15.56	13.39	-16.07	-16.08	13.72
τ(N ₁ C ₅ C ₄ C ₃)	-29.35	-27.73	25.66	-29.13	-26.45	26.80	-28.80	-25.56	25.28
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂)	2.98	-1.36	-0.49	7.77	-3.67	1.30	6.93	-2.46	3.08
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉)	-164.73	166.89	-167.94	-172.79	173.13	-169.93	-171.73	171.38	-172.56
τ(C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇ N ₁₆)	-19.98	16.45	-13.48	-15.19	10.88	-11.78	-15.13	11.71	-10.87
τ(N ₁₆ C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈)	-28.78	22.60	-21.23	-28.68	18.17	-19.22	-27.87	18.13	-19.89
τ(H ₂₃ N ₁₆ C ₂₀ N ₂₁)	-	-	67.92	-	-	64.03	-	-	61.88
τ(N ₁₆ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-	-149.32	-127.99	-	-146.34	-131.23	-	-149.64	-139.34
τ(C ₁₈ C ₁₇ O ₂₂ H ₈)	-	31.79	49.74	-8.51	34.55	48.11	-	31.05	39.34
τ(C ₅ C ₄ C ₃ C ₂)	30.21	28.20	-26.51	27.76	25.60	-24.82	27.36	25.31	-24.05
τ(C ₂₀ C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇)	29.87	-23.78	21.53	26.96	-17.73	19.23	26.45	-18.22	19.16
τ(N ₁ H ₈ O ₂₂ C ₁₇)	-	-	-	165.50	-171.63	-170.45	-65.77	-166.98	-169.59

GAZ FAZI

Çizelge 85: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri (hartree)

	HF/3-21G	HF/6-31G**	B3LYP/6-31G**	MP2/6-31G**
M-3	-438.575924	-441.041244	-443.908043	-442.520238
M-4	-438.570648	-441.039603	-443.905757	-442.517210
M-5	-438.575467	-441.042754	-443.909009	-442.521068
AD-3	-877.168011	-882.090758	-887.826779	-885.052841
AD-4	-877.170080	-882.092578	-887.830120	-885.055769
AD-5	-877.177710	-882.100932	-887.837534	-885.064222
KD-3	-877.187016	-882.103141	-887.843249	-885.068901
KD-4	-877.176788	-882.100728	-887.839587	-885.067582
KD-5	-877.190029	-882.107992	-887.847698	-885.078865

Çizelge 86: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri

	ZPE(kcal.mol ⁻¹)	S (cal.mol ⁻¹)	H-Ho (kcal.mol ⁻¹)	μ (D)
M-3	150.16	95.86	6.86	3.90
M-4	149.96	97.23	6.95	4.47
M-5	149.95	96.71	6.91	4.39
AD-3	300.87	167.01	14.58	5.88
AD-4	301.07	161.76	14.49	1.24
AD-5	300.78	161.68	14.47	0.95
KD-3	301.63	157.31	14.21	0.22
KD-4	301.31	159.76	14.34	0.18
KD-5	301.33	157.97	14.26	0.32

Çizelge 87: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri (kcal.mol⁻¹)

	AD-3	AD-4	AD-5	KD-3	KD-4	KD-5
ΔE (HF/3-21G)	-10.14	-18.06	-16.80	-22.07	-22.27	-24.53
ΔE (HF/6-31G**)	-5.19	-8.39	-9.68	-12.96	-13.51	-14.11
ΔE (B3LYP/6-31G**)	-6.71	-11.68	-12.25	-17.05	-17.62	-18.62
ΔE (MP2/6-31G**)	-7.76	-13.40	-13.86	-17.84	-20.81	-23.05
ΔG (HF/3-21G)	-1.37	-6.58	-5.81	-10.02	-10.10	-12.10
ΔG (HF/6-31G**)	3.58	3.09	1.31	-0.91	-1.34	-1.68
ΔG (B3LYP/6-31G**)	2.06	-0.20	-1.26	-4.99	-5.47	-6.19
ΔG (MP2/6-31G**)	1.01	-1.92	-2.87	-5.79	-8.64	-10.62

1,4-DİOKSAN FAZI

Çizelge 88: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri (hartree)

	HF/3-21G	HF/6-31G**	B3LYP/6-31G**	MP2/6-31G**
M-3	-438.576782	-441.042056	-443.908740	-442.520942
M-4	-438.571902	-441.040837	-443.906788	-442.518240
M-5	-438.576644	-441.043973	-443.910042	-442.522079
AD-3	-877.169178	-882.091962	-887.827964	-885.054056
AD-4	-877.170115	-882.092631	-887.830199	-885.055855
AD-5	-877.177739	-882.100964	-887.837598	-885.064260
KD-3	-877.187016	-882.103143	-887.843249	-885.068905
KD-4	-877.176788	-882.100729	-887.839590	-885.063237
KD-5	-877.190062	-882.107995	-887.847705	-885.074127

Çizelge 89: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri

	ZPE(kcal.mol ⁻¹)	S (cal.mol ⁻¹)	H-Ho (kcal.mol ⁻¹)	μ (D)
M-3	150.16	95.83	6.86	4.17
M-4	149.97	97.18	6.95	4.85
M-5	149.96	96.65	6.90	4.77
AD-3	300.88	167.09	14.58	6.75
AD-4	301.05	161.97	14.49	1.38
AD-5	300.76	162.00	14.48	1.11
KD-3	301.60	157.48	14.22	0.26
KD-4	301.29	159.97	14.35	0.23
KD-5	301.31	158.12	14.26	0.39

Çizelge 90: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri (kcal.mol⁻¹)

	AD-3	AD-4	AD-5	KD-3	KD-4	KD-5
ΔE (HF/3-21G)	-9.80	-16.51	-15.34	-20.99	-20.70	-23.08
ΔE (HF/6-31G**)	-4.93	-6.88	-8.17	-11.94	-11.96	-12.58
ΔE (B3LYP/6-31G**)	-6.58	-10.43	-10.99	-16.17	-16.32	-17.33
ΔE (MP2/6-31G**)	-7.64	-12.16	-12.61	-16.96	-16.79	-18.81
ΔG (HF/3-21G)	-1.06	-5.16	-4.49	-9.02	-8.65	-10.75
ΔG (HF/6-31G**)	3.81	4.47	2.68	0.03	0.09	-0.25
ΔG (B3LYP/6-31G**)	2.16	0.92	-0.14	-4.20	-4.27	-5.00
ΔG (MP2/6-31G**)	1.10	-0.81	-1.76	-4.99	-4.74	-6.48

ASETONİTRİL FAZI

Çizelge 91: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri (hartree)

	HF/3-21G	HF/6-31G**	B3LYP/6-31G**	MP2/6-31G**
M-3	-438.577916	-441.043138	-443.909680	-442.521887
M-4	-438.573615	-441.042544	-443.908229	-442.519650
M-5	-438.578260	-441.045666	-443.911498	-442.523513
AD-3	-877.170898	-882.094272	-887.829821	-885.055505
AD-4	-877.170164	-882.092710	-887.830314	-885.055968
AD-5	-877.177782	-882.101018	-887.837699	-885.064312
KD-3	-877.187016	-882.103146	-887.843249	-885.068905
KD-4	-877.176788	-882.100732	-887.839595	-885.063238
KD-5	-877.190114	-882.108002	-887.847714	-885.074155

Çizelge 92: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri

	ZPE(kcal.mol ⁻¹)	S (cal.mol ⁻¹)	H-Ho (kcal.mol ⁻¹)	μ (D)
M-3	150.17	95.81	6.86	4.52
M-4	149.97	97.15	6.94	5.36
M-5	149.97	96.59	6.90	5.30
AD-3	300.85	169.33	14.60	9.69
AD-4	301.02	162.42	14.50	1.60
AD-5	300.72	162.50	14.48	1.36
KD-3	301.57	157.74	14.23	0.34
KD-4	301.26	160.31	14.35	0.31
KD-5	301.28	158.31	14.26	0.50

Çizelge 93: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri (kcal.mol⁻¹)

	AD-3	AD-4	AD-5	KD-3	KD-4	KD-5
ΔE (HF/3-21G)	-9.45	-14.39	-13.34	-19.57	-18.55	-21.08
ΔE (HF/6-31G**)	-5.02	-4.78	-6.08	-10.59	-9.82	-10.46
ΔE (B3LYP/6-31G**)	-6.56	-8.69	-9.23	-14.99	-14.52	-15.51
ΔE (MP2/6-31G**)	-7.36	-10.46	-10.85	-15.77	-15.02	-17.02
ΔG (HF/3-21G)	-1.42	-3.19	-2.74	-7.73	-6.63	-8.89
ΔG (HF/6-31G**)	3.01	6.42	4.52	1.25	2.10	1.73
ΔG (B3LYP/6-31G**)	1.47	2.51	1.37	-3.15	-2.60	-3.32
ΔG (MP2/6-31G**)	0.67	0.74	-0.25	-3.93	-3.10	-4.83

SU FAZI

Çizelge 94: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidon monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan enerji değerleri (hartree)

	HF/3-21G	HF/6-31G**	B3LYP/6-31G**	MP2/6-31G**
M-3	-438.577964	-441.043184	-443.909721	-442.521926
M-4	-438.573688	-441.042618	-443.908292	-442.519726
M-5	-438.578329	-441.045739	-443.911562	-442.523575
AD-3	-877.170975	-882.094400	-887.829908	-885.055638
AD-4	-877.170166	-882.092713	-887.830319	-885.055959
AD-5	-877.177784	-882.101020	-887.837704	-885.064374
KD-3	-877.187016	-882.103147	-887.843249	-885.068905
KD-4	-877.176788	-882.1008732	-887.839595	-885.063238
KD-5	-877.190116	-882.108003	-887.847714	-885.074156

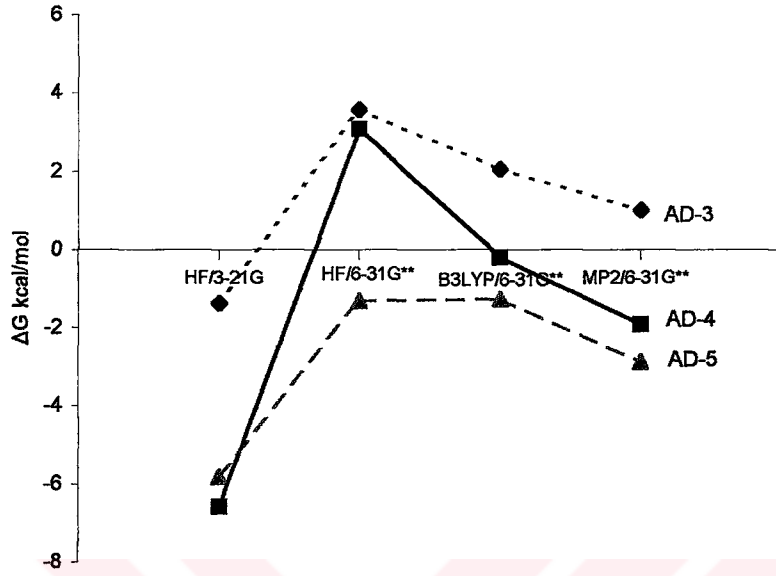
Çizelge 95: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapıları için hesaplanan ZPE, S, H-Ho ve μ değerleri

	ZPE(kcal.mol ⁻¹)	S (cal.mol ⁻¹)	H-Ho (kcal.mol ⁻¹)	μ (D)
M-3	150.17	95.81	6.86	4.53
M-4	149.97	97.15	6.94	5.39
M-5	149.97	96.59	6.90	5.32
AD-3	300.85	169.33	14.60	9.75
AD-4	301.02	162.46	14.50	1.61
AD-5	300.72	162.55	14.48	1.37
KD-3	301.57	157.74	14.23	0.34
KD-4	301.25	160.32	14.35	0.31
KD-5	301.28	158.32	14.26	0.51

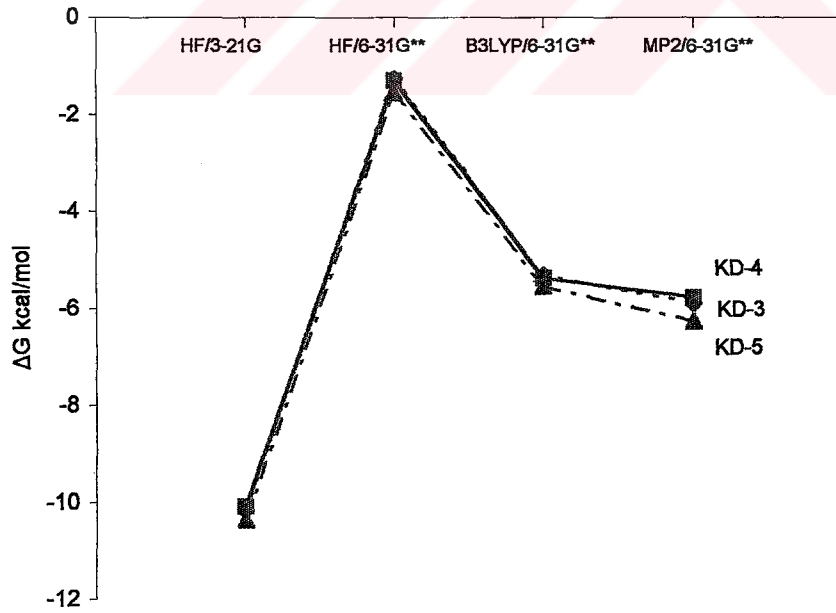
Çizelge 96: 3-, 4-, 5-t-Butil-2-pirolidonun monomer, açık dimer ve kapalı dimer yapılarının her bir hesaplama düzeyi için belirlenen ΔE ve ΔG değerleri (kcal.mol⁻¹)

	AD-3	AD-4	AD-5	KD-3	KD-4	KD-5
ΔE (HF/3-21G)	-9.44	-14.30	-13.26	-19.51	-18.46	-21.00
ΔE (HF/6-31G**)	-5.04	-4.69	-5.99	-10.53	-9.72	-10.37
ΔE (B3LYP/6-31G**)	-6.57	-8.62	-9.15	-14.94	-14.44	-15.43
ΔE (MP2/6-31G**)	-7.40	-10.36	-10.81	-15.72	-14.93	-16.95
ΔG (HF/3-21G)	-1.41	-3.11	-2.67	-7.67	-6.55	-8.81
ΔG (HF/6-31G**)	2.99	6.50	4.60	1.31	2.19	1.82
ΔG (B3LYP/6-31G**)	1.46	2.57	1.44	-3.10	-2.53	-3.24
ΔG (MP2/6-31G**)	0.63	0.83	-0.22	-3.88	-3.02	-4.76

GAZ FAZI

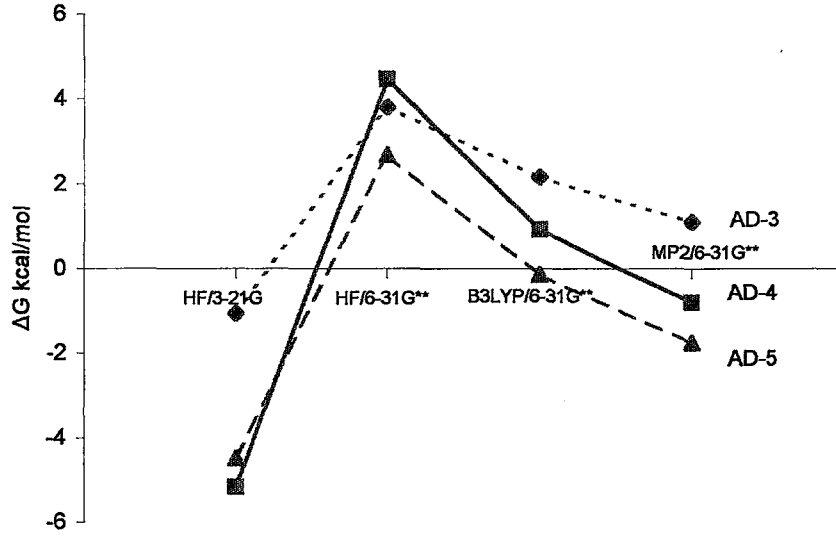


Şekil 39: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-t-butil-2-pirolidonun açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri

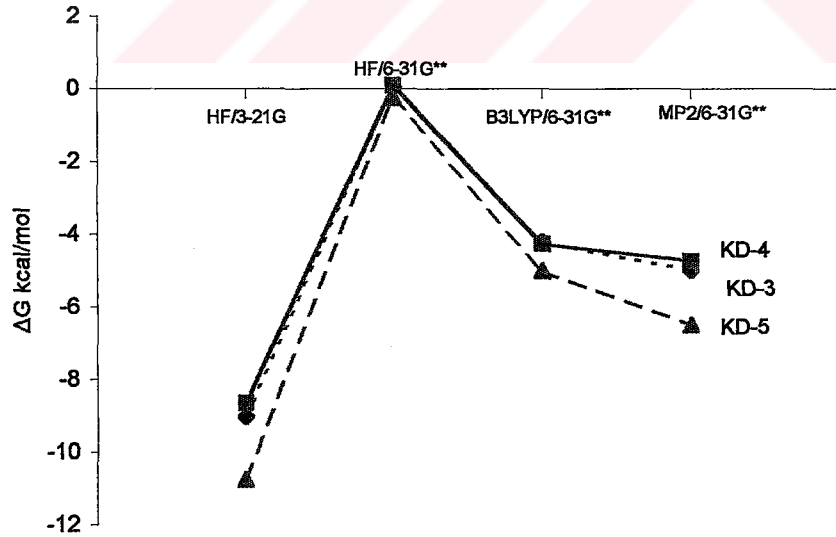


Şekil 40: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-t-butil-2-pirolidonun kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri

1,4-DİOKSAN FAZI

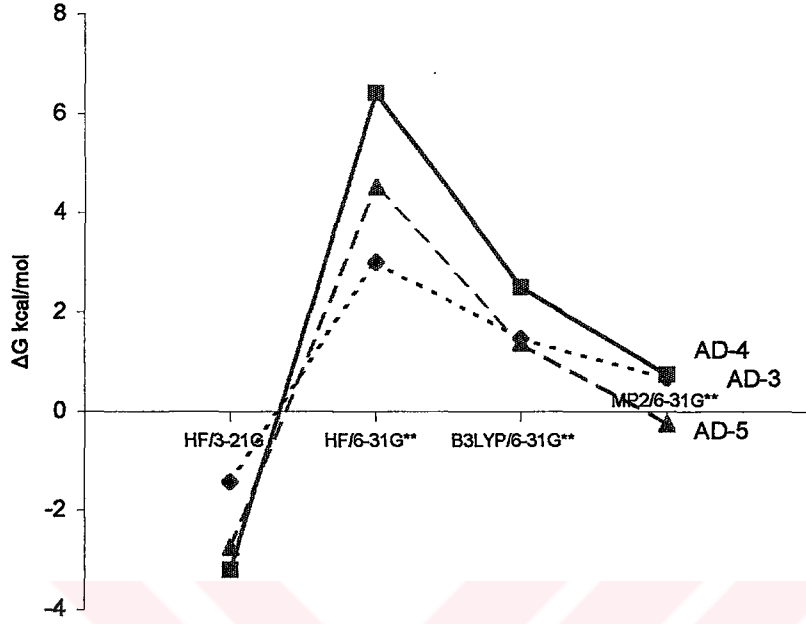


Şekil 41: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-t-butil-2-pirolidonun açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri

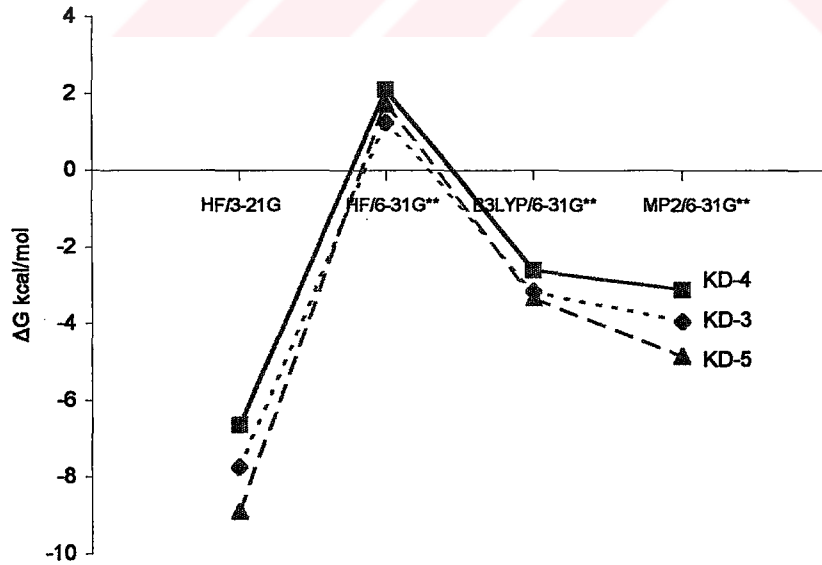


Şekil 42: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-t-butil-2-pirolidonun kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri

ASETONİTRİL FAZI

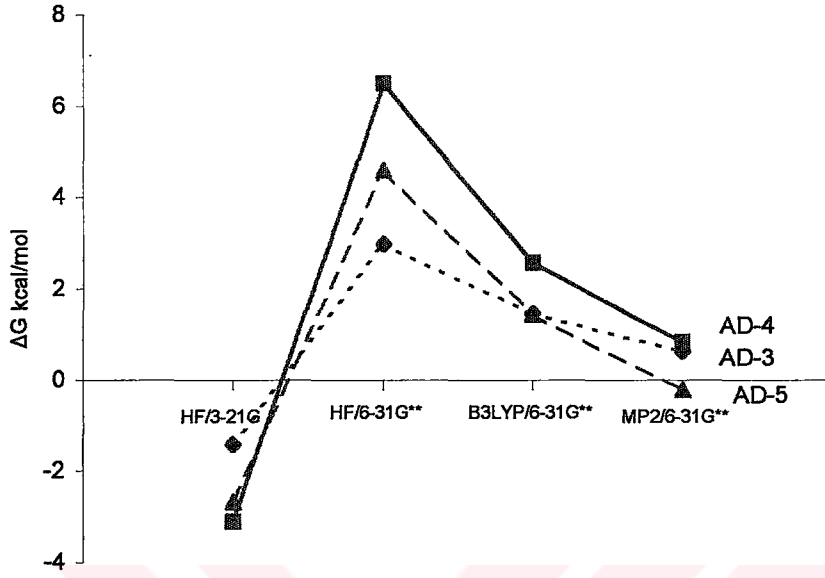


Şekil 43: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-t-butil-2-pirolidonun açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri

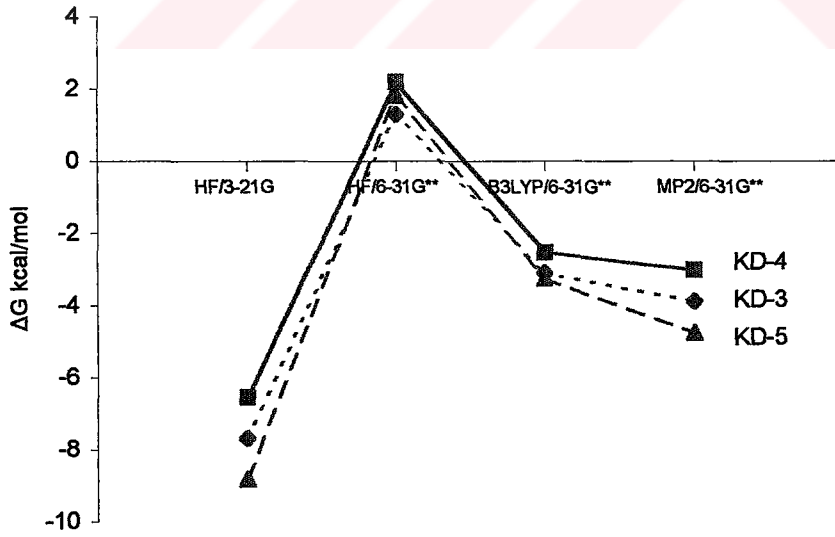


Şekil 44: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-t-butil-2-pirolidonun kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri

SU FAZI



Şekil 45: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-t-butil-2-pirolidonun açık dimerlerinin serbest enerji değişimleri



Şekil 46: Hesaplama düzeylerine karşı 3-, 4-, 5-t-butil-2-pirolidonun kapalı dimerlerinin serbest enerji değişimleri

Çizelge 97: HF/6-31G** düzeyinde hesaplanan a_0 (boşluk yarıçapı, Å) değerleri

	-NH ₂	-CN	-CH ₃	-C(CH ₃) ₃
M-3	4.04	3.99	4.07	4.68
M-4	4.00	4.03	4.01	4.48
M-5	4.04	4.02	3.99	4.45
KD-3	4.91	4.96	4.82	5.43
KD-4	4.79	4.81	4.88	5.52
KD-5	4.75	4.78	4.85	5.51
AD-3	4.81	4.90	4.89	5.53
AD-4	4.82	4.86	4.96	5.49
AD-5	4.95	4.95	4.92	5.49

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

4.1. Yapısal Parametrelerin Değerlendirilmesi

4.1.1. Monomerler

Bu bölümde öncelikle 2-pirolidonun (2-py) molekülünün fonksiyonel gruplarının bağ uzunlukları ve bağ açılarıdaki değişimler ele alınacaktır. 2-py' nin 3, 4 veya 5 konumlarına -NH₂, -CN, -CH₃ ve -C(CH₃)₃ gruplarının bağlanmasıyla oluşan M-3, M-4 ve M-5 monomer yapılarındaki N₁H₈ bağ uzunluğu hem gaz hem de çözücü fazında önemli bir değişime uğramamaktadır. (2-py : r(N₁H₈) ; 0.994 Å (HF/6-31G**) (ε=1) (ε=2.21) (ε=78.54) ; 1.010 Å (B3LYP/6-31G**) (ε=1) (ε=2.21) (ε=78.54)) [25]. Ancak B3LYP düzeyindeki elektron korelasyon etkisi ile bu bağa ait değerler az da olsa artmaktadır.

2-py molekülüne -NH₂, -CH₃ ve -C(CH₃)₃ gruplarının bağlanmasıyla oluşan M-3 yapılarının, C₂O₇ bağ uzunlukları tüm hesaplama düzeylerinde ve tüm fazlarda M-4 ve M-5 yapılarınıninkine ve 2-py molekülündekine göre (2-py : r(C₂O₇) ; 1.196 Å (HF/6-31G**) (ε=1); 1.128 Å (B3LYP/6-31G**) (ε=1); 1.202 Å (HF/6-31G**) (ε=78.54); 1.224 Å (B3LYP/6-31G**) (ε=78.54)) [25] daha uzundur. -CN gruplu M-3 yapılarının aynı bağ uzunlukları ise M-4 ve M-5 yapılarınınkinden gaz fazında daha kısa sıvı fazda (özellikle çözücü polarlığının artmasıyla) daha uzun hale gelmektedir. 2-py molekülünün C₂O₇ bağına göre ise hem gaz hem de sıvı fazda daha kısadır. Diğer taraftan tüm C₂O₇ bağ uzunlukları, gaz fazından çözücü fazına geçildiğinde çözücü polarlığının artışıyla bir miktar artmaktadır.

N₁C₂ bağ uzunluğu, halkaya -NH₂ grubunun bağlanmasıyla oluşan M-4 ve M-5 yapılarında hem gaz hem de sıvı fazda bir değişikliğe uğramazken, bu bağ M-3 yapısında daha kısadır. Halkaya -CN grubunun bağlanmasıyla, M-3 yapısından M-5 yapısına doğru gidildiğinde bu bağ uzamaktadır. Halkaya -CH₃ ve -C(CH₃)₃ gruplarının bağlanmasıyla önemli bir değişim gözlenmemiştir. (2-py: r(N₁C₂); 1.356 Å (HF/6-31G**) (ε=1); 1.373 Å (B3LYP/6-31G**) (ε=1); 1.349 Å (HF) (ε=78.54); 1.367 Å (B3LYP) (ε=78.54)) [25].

Genel olarak halka iskeletini oluşturan C-C ve N₁C₅ bağ uzunluklarını, monomer yapılarına ait çizelgelerden incelediğimizde şu sonuçları çıkarabiliriz. -NH₂, -CH₃ ve -C(CH₃)₃ grupları, tüm hesaplama düzeylerinde hem gaz hem de çözücülü ortamda, bu grupların bağlı olduğu konumlara yakın olan C-C ve N₁C₅ bağ uzunlukları diğer C-C bağ uzunluklarına göre daha uzundur. -CN gruplu monomer yapılarında ise -CN' ün elektron çekme özelliğinden dolayı bunun tersi bir durum söz konusudur.

2-py'deki $C_2N_1H_8$ açısı, halkaya $-NH_2$ grubunun bağlanmasıyla hem gaz hem çözücü fazında HF/6-31G** ve B3LYP/6-31G** hesaplama düzeylerinde M-3 yapısında 1° civarında artış gösterirken M-4 ve M-5 yapılarında $-NH_2$ grubunun $C_2N_1H_8$ açısına bir etkisi olmamıştır. $C_2N_1H_8$ açısı, halkaya $-CN$, $-CH_3$ ve $-C(CH_3)_3$ gruplarının bağlanmasıyla bir değişikliğe uğramamıştır. (2-py: $\angle(C_2N_1H_8)$; 119.59° (HF/6-31G**) ($\epsilon=1$); 119.67° (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=1$); 120.14° (HF/6-31G**) ($\epsilon=78.54$); 120.16° (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=78.54$)) [25].

Gaz ve çözücü fazında, HF/6-31G** ve B3LYP/6-31G** düzeylerinde 2-py' deki $N_1C_2O_7$ açısı, halkaya $-NH_2$, $-CN$ ve $-C(CH_3)_3$ gruplarının bağlanmasıyla oluşan M-4 ve M-5 yapılarında bir değişim göstermezken, M-3 yapısında $N_1C_2O_7$ açısı 1° civarında artmaktadır. Halkaya $-CH_3$ grubunun bağlanmasıyla oluşan her üç monomer yapısında da $N_1C_2O_7$ açısında hiçbir değişim olmamıştır. (2-py: $\angle(N_1C_2O_7)$; 125.98° (HF/6-31G**) ($\epsilon=1$); 125.93° (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=1$); 126.11° (HF/6-31G**) ($\epsilon=78.54$); 126.09° (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=78.54$)) [25].

$H_8N_1C_2O_7$ dihedral açısı, bağlı grup içermeyen 2-py' nin $H_8N_1C_2O_7$ açısıyla karşılaştırıldığında (2-py: $\tau(H_8N_1C_2O_7)$; -9.05° (HF/6-31G**) ($\epsilon=1$); -8.80° (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=1$); -7.62° (HF/6-31G**) ($\epsilon=78.54$); -7.63° (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=78.54$)) [25] yapıya $-NH_2$ grubunun bağlanmasıyla, gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde M-3 yapısında 16.84° , M-4 yapısında 16.68° ve M-5 yapısında 13.78° değişmiştir. (Bu şekilde en fazla daralan açı M-5 yapısına aittir.) B3LYP/6-31G** hesaplama düzeyinde de değişimler yaklaşık olarak aynıdır. Su fazına gelindiğinde her iki hesaplama düzeyinde de $H_8N_1C_2O_7$ açısındaki değişimin M-3'de 2° , M-4 ve M-5 yapılarında 1° kadar azalmıştır. $-CN$ gruplu monomer yapılarında gaz fazında HF/6-31G** hesaplama düzeyinde $H_8N_1C_2O_7$ dihedral açısının, M-3 yapısında 15.97° , M-4'de 18.24° ve M-5'de 20.19° değiştiği görülmüştür. (B3LYP/6-31G** düzeyinde bu değişimler hemen hemen aynıdır.) Yine su fazında bu değişimin özellikle M-4 ve M-5 yapılarında 4° kadar azalmıştır. Yapıya $-CH_3$ grubunun bağlanmasıyla $H_8N_1C_2O_7$ dihedral açısı gaz fazında, HF/6-31G** düzeyinde M-3 yapısında 17.91° , M-4 yapısında 17.81° ve M-5 yapısında 15.91° değişmiştir. (B3LYP/6-31G** hesaplama düzeyinde değişimler hemen hemen aynıdır.) Su fazında ve her iki hesaplama düzeyinde bu açı M-3 ve M-4 yapısında 2° , M-5 yapısında 1° kadar azalmıştır. 2-py' a $-C(CH_3)_3$ grubunun bağlanmasıyla aynı açı gaz fazında HF/6-31G** hesaplama düzeyinde, M-3 yapısında 18.55° , M-4 yapısında 16.94° kadar değişirken, M-5 yapısında açı 7.82° kadar daralmıştır. B3LYP/6-31G** düzeyinde ise M-3 yapısında 17.91° , M-4 yapısında 16.60° ve M-5 yapısında 9.38° değişmiştir. ($-C(CH_3)_3$ gruplu M-5 yapısında $H_8N_1C_2O_7$

açısının sıfıra yakın bir değerle neredeyse düzlemsel oluşu dikkat çekicidir.) Su fazında HF/6-31G** düzeyinde, aynı açı M-3 yapısında 16.79°, M-4 yapısında 14.90° ve yapısında 7.63° farklıdır.

2-py'deki $N_1C_5C_4C_3$ dihedral açısı, halkaya $-NH_2$ grubunun bağlanmasıyla gaz fazında, HF/6-31G** düzeyinde, M-3 yapısında 56.49°, M-4 yapısında 56.52° ve M-5 yapısında 51.93° değişmiştir. (B3LYP/6-31G** hesaplama düzeyinde bu değişimler 1° farklıdır.) Gaz fazı ve 1,4-dioksan fazındaki değişimler hemen hemen aynıken, su fazında, bu açı 1° azalmıştır. Halkaya $-CN$ grubunun bağlanmasıyla $N_1C_5C_4C_3$ dihedral açısı, gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde M-3 yapısında 56.34°, M-4 yapısında 57.82°, M-5 yapısında 55.56° değişmiştir. (B3LYP/6-31G** hesaplama düzeyinde değişimler hemen hemen aynıdır.) Gaz fazı ve 1,4-dioksan fazında $N_1C_5C_4C_3$ açısındaki değişim neredeyse aynıken su fazında M-4 yapısındaki değişim hem HF/6-31G** hem de B3LYP/6-31G** düzeyinde 2° azalmıştır. Halkaya $-CH_3$ grubunun bağlanmasıyla $N_1C_5C_4C_3$ dihedral açısı gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde M-3 yapısında 56.38°, M-4 yapısında 56.42° ve M-5 yapısında 52.97° değişmiştir. (B3LYP düzeyindeki değişimler de hemen hemen aynıdır.) Gaz fazından su fazına geçildiğinde $N_1C_5C_4C_3$ açısındaki değişimlerin 1° azaldığı görülür. Halkaya $-C(CH_3)_3$ grubunun bağlanmasıyla $N_1C_5C_4C_3$ dihedral açısı gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde M-3 yapısında 57.23°, M-4 yapısında 55.18° ve M-5 yapısında 46.13° değişmiştir. (B3LYP düzeyinde bu değişimler 1° farklıdır.) Her iki hesaplama düzeyinde de gaz fazından su fazına geçildiğinde $N_1C_5C_4C_3$ açısındaki değişimler 1° civarında azalır.

((2-py: $\tau(N_1C_5C_4C_3)$; 27.62° (HF/6-31G**) ($\epsilon=1$); 27.40° (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=1$); 26.84° (HF/6-31G**) ($\epsilon=78.54$); 26.69° (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=78.54$)). Gaz fazında $-NH_2$ gruplu monomer yapılarında $N_1C_5C_4C_3$ dihedral açısı M-3 ve M-4 yapılarında sırasıyla -28.87° ve -28.90° iken M-5 yapısında -24.31°'ye düşmüştür. Bu etki $-CH_3$ ve $-C(CH_3)_3$ gruplu monomer yapılarında da gözlenir. $-CH_3$ gruplu monomer yapılarında M-3 ve M-4 yapılarında aynı açı sırasıyla -28.76° ve -28.80° iken M-5 yapısında -25.35°'dir. $-C(CH_3)_3$ gruplu monomerlerde ise M-3 ve M-4 sırasıyla -29.61° ve -27.56° iken M-5 yapısında -18.51°'dir. $-CN$ gruplu M-5 yapısında ise aynı dihedral açıdaki daralma diğerlerine oranla daha azdır. M-3 ve M-4 yapılarında sırasıyla -28.72° ve -30.20° iken M-5 yapısında -27.94°'dir. 2-py de 4 nolu atom düzlemin altında zarf yapısı oluştururken bağlı grup içeren 2-py de 4 nolu atom düzlemin üstünde zarf yapısı oluşturur. Halkanın 5 konumuna bir grubun bağlanmasıyla bu etkinin azaldığı sonucunu çıkarabiliriz.

4.1.2. Kapalı Dimerler

Burada 2-py' nin oluşturduğu kapalı dimer (2-py-KD) yapısındaki bağ uzunlukları ve bağ açılarının ayrıca dimerleşmeyi sağlayan hidrojen bağ uzunluklarının, bu yapıya bağlanan gruplarla ve bağlı oldukları konumlarla nasıl değiştiği incelenecektir. Kapalı dimer yapılarında her iki halkadaki yapısal parametreler aynıdır. Bu nedenle her iki halka parametreleri birlikte değerlendirilecektir.

2-py-KD' nin 3,4 veya 5 konumlarına -NH₂, -CN, -CH₃ ve -C(CH₃)₃ gruplarının bağlanmasıyla oluşan KD-3, KD-4 ve KD-5 yapılarındaki N₁H₈ ve N₁₆H₂₃ bağ uzunlukları tüm hesaplama düzeylerinde ve tüm fazlarda 2-py-KD molekülündeki N₁H₈ ve N₁₆H₂₃ bağlarıyla karşılaştırıldığında önemli bir değişimin olmadığı görülmüştür. (2-py-KD: r(N₁H₈) ve r(N₁₆H₂₃); 1.004Å (HF/6-31**) (ε=1) (ε=2.21) (ε=78.54); 1.030Å (B3LYP/6-31G**) (ε=1) (ε=2.21) (ε=78.54)) [25]. Tüm N₁H₈ ve N₁₆H₂₃ bağ uzunlukları, B3LYP düzeyindeki elektron korelasyon etkisiyle artmıştır.

2-py-KD yapısına -NH₂ ve -C(CH₃)₃ gruplarının bağlanmasıyla oluşan KD-3 yapılarının C₂O₇ ve C₁₇O₂₂ bağ uzunlukları, tüm hesaplama düzeylerinde ve tüm fazlarda, KD-4 ve KD-5 yapılarınınkine ve 2-py-KD dimerine göre (2-py-KD: r(C₂O₇) ve r(C₁₇O₂₂); 1.209Å (HF/6-31G**) (ε=1) (ε=2.21) (ε=78.54); 1.236Å (B3LYP/6-31G**) (ε=1) (ε=2.21) (ε=78.54)) [25] daha uzundur. -CN gruplu KD-3 yapısının aynı bağ uzunlukları, hem gaz hem de çözücü fazında ve tüm hesaplama düzeylerinde KD-4 ve KD-5 yapılarınınkinden daha kısadır. -CN gruplu her üç KD yapısındaki C₂O₇ ve C₁₇O₂₂ bağ uzunlukları, 2-py-KD dimerine göre daha uzundur. -CH₃ gruplu her bir KD yapısında aynı bağ uzunlukları 2-py-KD yapısındakilere göre önemli bir değişime uğramamıştır.

N₁C₂ ve N₁₆C₁₇ bağ uzunlukları, 2-py-KD yapısına -NH₂ gruplarının bağlanmasıyla oluşan KD-4 ve KD-5 yapılarında hem gaz hem çözücü fazında, HF/6-31G** ve B3LYP/6-31G** düzeylerinde, önemli bir değişikliğe uğramazken, bu bağlar KD-3 yapısında daha kısadır. -CN gruplu KD yapılarında, aynı bağlar KD-3 yapısından KD-5 yapısına doğru gidildiğinde artmaktadır. -CH₃ ve -C(CH₃)₃ gruplu KD yapılarında N₁C₂ ve N₁₆C₁₇ bağları 2-py-KD yapısındakilere göre, tüm faz ve tüm hesaplama düzeylerinde önemli bir değişime uğramamıştır. (2-py-KD: r(N₁C₂) ve r(N₁₆C₁₇); 1.338Å (HF/6-31G**); 1.351Å (B3LYP/6-31G**) (ε=1) (ε=2.21) (ε=78.54)) [25].

2-py-KD yapısına $-NH_2$, $-CH_3$ ve $-C(CH_3)_3$ gruplarının bağlanmasıyla oluşan KD-3 yapısında N_1C_5 ve $N_{16}C_{20}$ bağları, hem gaz hem çözücü fazında ve tüm hesaplama düzeylerinde KD-4 ve KD-5 yapılarınınkinden ve 2-py-KD yapısındakinden daha uzundur. $-CN$ gruplu KD-3 yapısındaki aynı bağlar $-CN$ grubunu elektron çekme özelliğinden dolayı, hem 2-py-KD yapısındaki hem de KD-4 ve KD-5 yapılarındakilere göre daha kısadır. (2-py-KD: $r(N_1C_5)$ ve $(N_{16}C_{20})$; 1.447 Å (HF/6-31G**) ($\epsilon=1$) ($\epsilon=78.54$); 1.456 Å (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=1$) ($\epsilon=78.54$)) [25].

$H_8...O_{22}$ ve $O_7...H_{23}$ hidrojen bağı uzunlukları, $-NH_2$ gruplu KD yapılarında hem gaz hem de çözücü fazında ve tüm hesaplama düzeylerinde 2-py-KD yapısındaki hidrojen bağlarına göre, az da olsa daha uzundur. $-CN$ gruplu KD yapılarında tüm faz ve tüm hesaplama düzeylerinde hidrojen bağları KD-3 yapısından KD-5 yapısına doğru gidildikçe kısalmıştır. Gaz fazında, HF/6-31G** ve B3LYP/6-31G** düzeylerinde KD-4 ve KD-5 yapılarındaki hidrojen bağları 2-py-KD yapısındakilere göre sırasıyla 0.012 Å ve 0.022 Å kısalmış, KD-3 yapısında değişmemiştir. Gaz fazından su fazına gidildiğinde KD-3 yapısındaki hidrojen bağı uzunlukları KD-4 ve KD-5 yapılarındaki hidrojen bağlarına göre (özellikle yüksek dielektrik sabitli asetonitril ve su fazında) oldukça artmıştır (su fazında HF/6-31G** düzeyinde 0.025 Å daha uzundur). Su fazında HF/6-31G** düzeyinde $-CN$ gruplu KD-3 yapısındaki hidrojen bağları, 2-py-KD yapısındakine göre 0.021 Å daha uzunken, KD-4 yapısında 0.01 Å ve KD-5 yapısında 0.015 Å daha kısadır. Hidrojen bağları tüm faz ve tüm hesaplama düzeylerinde $-CH_3$ gruplu KD-3 ve KD-4 yapılarında KD-5 yapılarınınkinden daha uzundur. $-CH_3$ gruplu KD-5 yapısındaki hidrojen bağları 2-py-KD yapısındakilere göre önemli bir değişime uğramazken, aynı bağlar KD-3 yapısında 0.003 Å, KD-4 yapısında 0.004 Å daha uzundur. $-C(CH_3)_3$ gruplu KD yapılarının hidrojen bağları ile 2-py-KD yapısındakiler karşılaştırıldığında ise; KD-3 yapısındaki hidrojen bağlarının 0.008 Å, KD-5 yapısındakilerin 0.004 Å uzadığı, KD-4 yapısında ise bir değişikliğin olmadığı görülmüştür. Ayrıca hem $-CH_3$ hem de $-C(CH_3)_3$ gruplu KD yapılarındaki hidrojen bağları, gaz fazından su fazına gelindiğinde ortamın polarlığının artmasıyla herhangi bir değişime uğramaz. (2-py-KD: $r(H_8...O_{22})$ ve $(O_7...H_{23})$; 1.995 Å (HF/6-31G**) ($\epsilon=1$) ($\epsilon=2.21$) ($\epsilon=78.54$); 1.842 Å (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=1$) ($\epsilon=2.21$) ($\epsilon=78.54$)) [25].

2-py-KD yapısındaki $N_1C_2O_7$ ve $N_{16}C_{17}O_{22}$ açıları $-NH_2$ gruplu KD-3 yapısında hem gaz hem de çözücü fazında, HF/6-31G** düzeyinde 0.65° , B3LYP/6-31G** düzeyinde 0.85° artmıştır. $-NH_2$ gruplu KD-4 ve KD-5 yapılarında ise bu açılarda önemli bir değişim olmaz. Yapıya $-CN$ grubunun bağlanmasıyla, aynı açılar, hem gaz hem çözücü fazında, HF/6-

31G** düzeyinde, 2-py-KD yapısındakine göre; KD-3 yapısında 1.27° artarken, KD-5 yapısında 0.69° daralmıştır (B3LYP/6-31G** düzeyinde KD-3 yapısında 1.28° artış, KD-5 yapısında 0.67° daralma görülür). KD-4 yapısında bu açılar hemen hemen hiç değişmemiştir. $-\text{CH}_3$ gruplu KD yapılarında ise hem gaz hem çözücü fazında, HF/6-31G** ve B3LYP/6-31G** hesaplama düzeylerinde, bu açılarda bir değişme olmamıştır. $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ gruplu KD yapılarında $\text{N}_1\text{C}_2\text{O}_7$ ve $\text{N}_{16}\text{C}_{17}\text{O}_{22}$ açıları, hem gaz hem de sıvı fazda, HF/6-31G** ve B3LYP/6-31G** hesaplama düzeylerinde 2-py-KD yapısındakilerle karşılaştırıldığında, KD-4 ve KD-5 yapılarında değişmezken, KD-3 yapısında HF/6-31G** düzeyinde 1.27° , B3LYP/6-31G** düzeyinde 1.25° daraldığı görülmüştür. (2-py-KD: $\angle(\text{N}_1\text{C}_2\text{O}_7)$ ve $\angle(\text{N}_{16}\text{C}_{17}\text{O}_{22})$; 126.49° (HF/6-31G**)($\epsilon=1$)($\epsilon=2.21$)($\epsilon=78.54$); 126.53° (B3LYP/6-31G**)($\epsilon=1$)($\epsilon=2.21$)($\epsilon=78.54$)) [25].

$-\text{NH}_2$ gruplu KD-3 yapılarındaki $\text{C}_2\text{N}_1\text{H}_8$ ve $\text{C}_{17}\text{N}_{16}\text{H}_{23}$ açıları 2-py-KD yapısındakilere göre, hem gaz hem çözücü fazında, HF/6-31G** ve B3LYP/6-31G** hesaplama düzeylerinde 0.7° civarında artarken, $-\text{CN}$ gruplu KD-3 yapısında aynı açılar 0.7° civarında daralmıştır. Ayrıca $-\text{CN}$ gruplu KD-5 yapısında aynı açı değerleri, gaz fazından su fazına gidildiğinde, HF/6-31G** ve B3LYP/6-31G** hesaplama düzeylerinde 2-py-KD yapısındakine göre 0.3° civarında artmıştır. $-\text{CH}_3$ gruplu KD yapılarında $\text{C}_2\text{N}_1\text{H}_8$ ve $\text{C}_{17}\text{N}_{16}\text{H}_{23}$ açıları tüm faz ve tüm hesaplama düzeylerinde önemli bir değişime uğramamıştır. $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ gruplu KD-3 ve KD-4 yapılarında aynı açı değerleri, hem gaz hem çözücü fazında, HF/6-31G** ve B3LYP/6-31G** hesaplama düzeylerinde 2-py-KD yapısındakilere göre değişmezken, KD-5 yapısında ise tüm fazlarda HF/6-31G** düzeyinde 0.8° , B3LYP/6-31G** düzeyinde ise 0.9° civarında azalmıştır. (2-py-KD: $\angle(\text{C}_2\text{N}_1\text{H}_8)$ ve $\angle(\text{C}_{17}\text{N}_{16}\text{H}_{23})$; 120.96° (HF/6-31G**)($\epsilon=1$); 121.26° (B3LYP/6-31G**)($\epsilon=1$); 120.91° (HF/6-31G**)($\epsilon=78.54$); 121.27° (B3LYP/6-31G**)($\epsilon=78.54$)) [25].

2-py-KD yapısına $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$ ve $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ gruplarının bağlanmasıyla oluşan KD yapılarındaki $\text{H}_8\text{N}_1\text{C}_2\text{O}_7$ ve $\text{H}_{23}\text{N}_{16}\text{C}_{17}\text{O}_{22}$ dihedral açıları tüm faz ve tüm hesaplama düzeylerinde KD-3 yapısından KD-5 yapısına doğru daraldığı görülür. $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ gruplu KD-5 yapısındaki bu açılar KD-3 ve KD-4 yapılarındakine göre daha fazla daralmıştır. $-\text{CN}$ gruplu KD-3 yapısında aynı dihedral açı gaz fazında, HF/6-31G** ve B3LYP/6-31G** hesaplama düzeylerinde KD-4 ve KD-5 yapılarındakine göre daha dardır. Ancak sıvı fazda ortamın polarlığı arttıkça KD-3 ve KD-5 yapılarındaki aynı dihedral açı değeri, KD-4 yapısındakine göre azalmıştır. Hiç bağlı grubu olmayan 2-py-KD yapısındaki $\text{H}_8\text{N}_1\text{C}_2\text{O}_7$ ve $\text{H}_{23}\text{N}_{16}\text{C}_{17}\text{O}_{22}$ dihedral açıları $-\text{CN}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$ ve $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ gruplarının bağlı olduğu KD yapılarıyla karşılaştırıldığında şu sonuçlar elde edilmiştir. $-\text{NH}_2$ gruplu KD-3, KD-4 ve KD-

5 yapılarında $H_8N_1C_2O_7$ ve $H_{23}N_{16}C_{17}O_{22}$ dihedral açıları gaz fazında ve HF/6-31G** düzeyinde sırasıyla 11.73° , 10.87° ve 10.53° değiştiği görülmüştür. (B3LYP/6-31G** hesaplama düzeyindeki bu değişimler $1-2^\circ$ farklıdır. Gaz fazındaki değişimlerle 1,4-dioksan fazındaki değişimler hemen hemen aynı iken su fazında HF/6-31G** düzeyinde KD-5 yapısındaki değişim 6.85° 'ye düşmüştür. (B3LYP düzeyinde aynı etki görülmez). -CN gruplu KD yapılarında aynı dihedral açılar, gaz fazında HF düzeyinde sırasıyla 10.63° , 11.63° ve 11.66° değişmiştir. B3LYP düzeyinde ise KD-3'de 9.36° , KD-4'de 10.15° ve KD-5'de 11.22° değişmiştir. 1,4-dioksan fazındaki değişimler gaz fazı ile hemen hemen aynı iken su fazında her iki hesaplama düzeyinde de KD-3 ve KD-5 yapılarındaki $H_8N_1C_2O_7$ dihedral açı değişiminin azaldığı görülür. Örneğin; HF düzeyinde KD-3'de 6.45° , KD-5'de 7.07° değişmiştir. Yapıya $-CH_3$ grubunun bağlanmasıyla $H_8N_1C_2O_7$ ve $H_{23}N_{16}C_{17}O_{22}$ dihedral açıları, gaz fazında HF/6-31G** hesaplama düzeyinde KD-3'de 12.06° , KD-4'de 11.45° ve KD-5'de 10.77° değişmiştir. Sıvı fazda da bu değerlerin fazla değişmediği görülür. $-C(CH_3)_3$ gruplu KD yapılarında aynı dihedral açıların gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde KD-3'de 12.65° , KD-4'de 11.01° değişirken KD-5'de 5.56° daraldığı görülmüştür. B3LYP düzeyinde ise aynı dihedral açılar KD-3'de 11.37° , KD-4'de 9.66° , KD-5'de 6.86° değişmiştir. Sıvı fazda da yaklaşık aynı değişimler görülmüştür. (2-py-KD: $\tau(H_8N_1C_2O_7)$ ve $\tau(H_{23}N_{16}C_{17}O_{22})$; -5.80° (HF/6-31G**) ($\epsilon=1$); -5.31° (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=1$); -5.82° (HF/6-31G**) ($\epsilon=2.21$); -5.21° (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=2.21$); -6.11° (HF/6-31G**) ($\epsilon=78.54$); -5.29° (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=78.54$)) [25].

Genel olarak bakıldığında; her bir grubun KD-5 yapısında $N_1C_5C_4C_3$ ve $N_{16}C_{20}C_{19}C_{18}$ dihedral açılarının KD-3 ve KD-5 yapılarındakine göre daraldığı görülür. Bu daralma $-C(CH_3)_3$ gruplu KD-5 yapısında daha fazladır. Şimdi de 2-py-KD yapısındaki $N_1C_5C_4C_3$ ve $N_{16}C_{20}C_{19}C_{18}$ dihedral açılarının bağlı grup ve bağlandıkları konumlarla nasıl değiştiğini inceleyelim. 2-py-KD yapısındaki $N_1C_5C_4C_3$ ve $N_{16}C_{20}C_{19}C_{18}$ dihedral açıları, yapıya $-NH_2$ grubu bağlanmasıyla gaz fazında ve HF/6-31G** düzeyinde KD-3'de 54.21° , KD-4'de 53.95° ve KD-5'de 48.49° değişmiştir. (B3LYP/6-31G** hesaplama düzeyinde değişimler $1-2^\circ$ farklıdır). 1,4-Dioksan ve su fazında değişimler hemen hemen aynıdır. 2-py-KD yapısına -CN grubunun bağlanmasıyla, aynı dihedral açılar, gaz fazında HF/6-31G** hesaplama düzeyinde KD-3'de 53.77° , KD-4'de 54.85° ve KD-5 yapısında 52.81° değişmiştir. B3LYP/6-31G** hesaplama düzeyinde bu dihedral açılarda değişimler sırasıyla, 52.90° , 53.65° ve 52.04° değişmiştir. Bu değişimler 1,4-dioksan fazında da yaklaşık aynıken su fazında KD-3 ve KD-4 yapılarında yaklaşık 2° farklıdır. 2-py-KD yapısına $-CH_3$ grubunun bağlanmasıyla aynı dihedral açılar, gaz fazında ve HF/6-31G** hesaplama

düzeyinde KD-3'de 53.67°, KD-4'de 53.61° ve KD-5'de 50.11° değişmiştir. B3LYP/6-31G** düzeyinde KD-3'de 52.93°, KD-4'de 52.74° ve KD-5'de 49.36° kadar değişmiştir. Bu değişimler 1,4-dioksan ve su fazında da yaklaşık olarak aynıdır. 2-py-KD yapısına –C(CH₃)₃ grubunun bağlanmasıyla, aynı dihedral açılar, gaz fazında ve HF/6-31G** düzeyinde KD-3'de 54.52°, KD-4'de 52.47° ve KD-5'de 44.04° değişmiştir. (B3LYP düzeyinde değişimler 1° kadar farklıdır (azdır).) 1,4-dioksan ve su fazında da değişimler yaklaşık olarak aynı kalmıştır. (2-py-KD: $\tau(N_1C_5C_4C_3)$ ve $\tau(N_{16}C_{20}C_{19}C_{18})$; 26.09° (HF/6-31G**) ($\epsilon=1$); 26.17° (HF/6-31G**) ($\epsilon=2.21$); 26.23° (HF/6-31G**) ($\epsilon=78.54$); 25.72° (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=1$); 25.71° (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=2.21$); 25.73° (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=78.54$))[25].

4.1.3. Açık Dimerler

Açık dimer yapılarında, dimeri oluşturan her bir halkadaki yapısal parametrelerde farklılıklar vardır. Bu nedenle her bir halkadaki bağ uzunlukları ve bağ açıları ayrı ayrı değerlendirilecektir.

Gaz fazında ve 1,4-dioksan fazında ve tüm hesaplama düzeylerinde NH₂ gruplu AD yapılarındaki N₁H₈ bağları hem birbirine hem de 2-py-AD yapısındaki N₁H₈ bağına göre bir değişikliğe uğramamıştır. Ancak asetonitril ve su fazında tüm hesaplama düzeylerinde –NH₂ gruplu AD-3 yapısındaki N₁H₈ bağı hem AD-4 ve AD-5 yapılarındakilere hem de 2-py-AD yapısındakine göre daha uzundur. Gaz fazında ve tüm hesaplama düzeylerinde aynı bağ –CN gruplu AD-3 yapısından AD-5 yapısında gidildikçe uzamıştır. Sıvı fazda ise –CN gruplu AD-4 yapısındaki N₁H₈ bağı, hem AD-3 ve AD-5 yapılarındakilere göre hem de 2-py-AD yapısındakine göre daha uzundur. –CH₃ ve –C(CH₃)₃ gruplu AD-3 yapısındaki N₁H₈ bağı tüm fazlarda ve tüm hesaplama düzeylerinde AD-4 ve AD-5 yapılarındakine hem de 2-py-AD yapısındakine göre daha kısadır. (–C(CH₃)₃ gruplu AD-3 yapısındaki N₁H₈ bağı, –CH₃ gruplu AD-3 yapısındakinden daha kısadır.) (2-py-AD: $r(N_1H_8)$: 1.002Å (HF/6-31G**) ($\epsilon=1$) ($\epsilon=2.21$); 1.003Å (HF/6-31F**) ($\epsilon=78.54$); 1.024Å (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=1$); 1.025Å (B3LYP) ($\epsilon=78.54$)) [25].

N₁₆H₂₃ bağ uzunluklarında –NH₂, –CN, –CH₃ ve –C(CH₃)₃ gruplu AD yapılarının hiç birinde hem gaz hem sıvı fazda HF/6-31G** ve B3LYP/6-31G** düzeylerinde 2-py-AD yapısındaki N₁₆H₂₃ bağ uzunluklarına göre bir değişim olmamıştır. (2-py-AD: $r(N_{16}H_{23})$: 0.994Å (HF/6-31G**) ($\epsilon=1$) ($\epsilon=2.21$) ($\epsilon=78.54$); 1.010Å (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=1$) ($\epsilon=2.21$) ($\epsilon=78.54$)) [25].

C_2O_7 çift bağları gaz fazında tüm hesaplama düzeylerinde $-CN$ gruplu AD-4 yapısında AD-3 ve AD-5 yapılarına göre daha uzundur. Sıvı fazda ise $-CN$ gruplu AD-3 yapısındaki aynı bağ AD-4 ve AD-5 yapılarındakilere göre daha kısadır. Tüm faz ve tüm hesaplama düzeylerinde C_2O_7 bağı $-NH_2$ gruplu AD-3 yapısında AD-4 ve AD-5 yapılarındakilere göre daha uzundur. $-NH_2$ ve $-CN$ gruplu AD yapılarındaki C_2O_7 bağ uzunlukları 2-py-AD molekülündeki C_2O_7 bağları ile karşılaştırıldığında, tüm fazlarda, HF/6-31G** ve B3LYP/6-31G** düzeylerinde $-NH_2$ gruplu AD-3 yapısındaki C_2O_7 bağının uzadığı AD-4 ve AD-5 yapılarında ise değişmediği görülmüştür. $-CN$ gruplu her bir AD yapısındaki C_2O_7 bağları gaz fazında HF/6-31G** ve B3LYP/6-31G** düzeylerinde, 2-py-AD yapısındakine göre kısalmıştır. Sıvı fazda özellikle asetonitril ve su fazında HF/6-31G** ve B3LYP/6-31G** düzeylerinde $-CN$ gruplu AD-3 yapısında bu bağ AD-4 ve AD-5 yapılarına göre daha fazla kısalmıştır. Tüm faz ve tüm hesaplama düzeylerinde $-CH_3$ gruplu açık dimer yapılarında aynı bağ hem birbirlerine göre hem de 2-py-AD yapısındakine göre önemli bir değişim göstermez. Gaz fazında ve 1,4-dioksan fazında HF/6-31G** ve B3LYP/6-31G** düzeylerinde $-C(CH_3)_3$ gruplu AD-3 yapısındaki C_2O_7 bağları AD-4 ve AD-5 yapılarındakine ve 2-py-AD yapısındakine göre daha kısadır. Asetonitril ve su fazında ise HF/6-31G** ve B3LYP/6-31G** düzeylerinde $C(CH_3)_3$ gruplu AD-4 yapısındaki C_2O_7 bağı, AD-3 ve AD-5 yapılarındakine ve 2-py-AD yapısındakine göre daha uzundur. (2-py-AD: $r(C_2O_7)=1.204\text{\AA}$ (HF/6-31G**) ($\epsilon=1$) ($\epsilon=2.24$) ($\epsilon=78.54$) : $1.228\text{\AA}$ (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=1$) ($\epsilon=2.21$) ($\epsilon=78.54$)) [25].

Gaz fazında ve 1,4-dioksan fazında tüm hesaplama düzeylerinde $-NH_2$ gruplu AD yapılarındaki $C_{17}O_{22}$ bağ uzunlukları 2-py-AD yapısındakine göre bir değişime uğramamıştır. Asetonitril ve su fazında ise $-NH_2$ gruplu AD-3 ve AD-5 yapılarındaki aynı bağlar AD-3 yapısındakine ve 2-py-AD yapısındakine göre uzamıştır. Gaz fazında ve 1,4-dioksan fazında tüm hesaplama düzeylerinde $C_{17}O_{22}$ bağı uzunluğu $-CN$ gruplu AD-4 yapısında AD-3 ve AD-5 yapılarındakine göre daha uzundur. Asetonitril ve su fazında ise AD-5 yapısındaki aynı bağ AD-3 ve AD-4 yapısındakine ve 2-py-AD yapısındakine göre daha kısadır. Gaz fazında ve 1,4-dioksan fazında ve tüm hesaplama düzeylerinde $C_{17}O_{22}$ bağı $-CH_3$ gruplu AD-3 yapısından AD-5 yapısında doğru uzamıştır. Asetonitril ve su fazında ise $-CH_3$ gruplu AD yapılarında aynı bağ 2-py-AD yapısındakine göre azda olsa daha uzundur. Gaz fazında 1,4-dioksan fazında tüm hesaplama düzeylerinde $-C(CH_3)_3$ gruplu AD-3 yapısındaki $C_{17}O_{22}$ bağı AD-4 ve AD-5 yapılarındakilere ve 2-py-AD yapısındakine göre daha kısadır. Ancak gaz fazından sıvı faza geçildiğinde $-C(CH_3)_3$ gruplu AD yapılarının her birinde $C_{17}O_{22}$ bağı uzunluğu hemen hemen aynıyken 2-py-AD yapısındakine göre daha

uzundur. (2py-AD: $r(C_{17}O_{22})$: 1.205Å(HF/6-31G**) ($\epsilon=1$) ($\epsilon=2.21$) ($\epsilon=78.54$); 1.230Å (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=1$) ($\epsilon=2.21$) ($\epsilon=78.54$)) [25].

Şimdi de açık dimer yapılarında oluşan $H_8...O_{22}$ hidrojen bağlarını inceleyelim. Hem gaz hem çözücü fazında ve tüm hesaplama düzeylerinde $-NH_2$ gruplu AD-3 yapısındaki $H_8...O_{22}$ hidrojen bağı, AD-4 ve AD-5 yapılarındakilere ve 2-py-AD yapısındakine göre daha kısadır. $-CN$ gruplu AD yapısında ise gaz fazında aynı bağ AD-4 ve AD-5 yapısındakilere ve 2-pyAD yapısındakine göre daha uzundur. Gaz fazından su fazına gidildiğinde $-CN$ gruplu AD-3 ve AD-5 yapılarında $H_8...O_{22}$ bağının 2-py-AD yapısındakine göre sırasıyla 0.24Å ve 0.17Å uzadığı, AD-4 yapısında ise 0.033Å kısaldığı görülür. Gaz fazında ve 1,4-dioksan fazında $-CH_3$ gruplu AD-3 yapısının hidrojen bağı AD-4 ve AD-5 yapılarındakine ve 2-py-AD yapısındakine göre daha uzundur. Asetonitril ve su fazında HF/6-31G** ve B3LYP/6-31G** düzeylerinde $-CH_3$ gruplu AD-4 yapısının hidrojen bağı uzunluğu AD-3 ve AD-5 yapısındakine ve 2-py-AD yapısındakine göre daha uzundur. $-C(CH_3)_3$ gruplu AD-3 yapısındaki aynı bağ hem gaz hem de sıvı fazda, HF/6-31G** ve B3LYP/6-31G** düzeylerinde AD-4 ve AD-5 yapılarındakine ve 2-py-AD yapısındakine göre daha uzundur. $-C(CH_3)_3$ gruplu AD-4 yapısında hidrojen bağı gaz fazında 2-py-AD yapısına göre kısılırken su fazında ise uzamıştır.(2-py-AD: $r(H_8...O_{22})$; 2.033Å (HF/6-31G**) ($\epsilon=1$); 2.017Å (HF/6-31G**) ($\epsilon=2.21$); 1.991Å (HF/6-31G**) ($\epsilon=78.54$); 1.901Å (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=1$); 1.886Å (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=2.21$); 1.860Å (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=78.54$)) [25].

$C_2N_1H_8$ açısı, $-NH_2$ gruplu AD-3 yapısında hem gaz hem sıvı fazda her iki hesaplama düzeyinde 2-py-AD yapısındakine göre 1^0 civarında artarken AD-4 ve AD-5 yapısında değişmediği görülmüştür. $-CN$ gruplu AD-3 yapısında ise aynı açı gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde AD-3 yapısında 1.52^0 , B3LYP /6-31G** düzeyinde ise 1.39^0 daralmıştır. 1,4-Dioksan fazında HF/6-31G** düzeyinde aynı açı AD-3 de 2.39^0 B3LYP düzeyinde 2.56^0 kadar daralmıştır. Gaz fazında ve 1,4-dioksan fazında AD-4 ve AD-5 yapılarında bu açıda bir değişim olmamıştır. Su fazında ise $C_2N_1H_8$ açısı $-CN$ gruplu AD-4 yapısında 2-py-AD yapısındakine göre değişmezken, HF/6-31G** düzeyinde AD-3 yapısında 1.11^0 artmış, AD-5 de ise 0.91^0 daralmıştır. $-CH_3$ gruplu açık dimerlerde, $C_2N_1H_8$ açı değeri gaz fazında, HF/6-31G** ve B3LYP /6-31G** düzeylerinde önemli bir değişime uğramazken, su fazında HF/6-31G** düzeyinde AD-3 yapısında 1.2^0 , B3LYP/6-31G** düzeyinde 0.98^0 artmıştır. Bu açı, $-C(CH_3)_3$ gruplu AD-3 ve AD-4 yapılarında, gaz fazında ve 1,4-dioksan fazında değişmezken, AD-5 yapısında gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde

1.62°, B3LYP/6-31G** düzeyinde 1.47° daralmıştır. 1,4-dioksan fazında, HF/6-31G** düzeyinde AD-5 yapısında bu açı 1.7°, B3LYP/6-31G** düzeyinde ise 1.6° daralmıştır. Aynı açı değeri su fazında, HF/6-31G** düzeyinde AD-3 de 1.19° kadar artarken, AD-5 de 1.89° daralır. (2-py-AD: $\angle(C_2N_1H_8)$: 120.98° (HF/6-31G**) ($\epsilon=1$); 121.07° (HF/6-31G**) ($\epsilon=2.21$); 121.25° (HF/6-31G**) ($\epsilon=78.54$); 121.38° (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=1$); 121.50° (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=2.21$); 121.71° (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=78.54$)) [25].

$C_{17}N_{16}H_{23}$ açısı, $-NH_2$ gruplu AD-3 yapısında 2-py-AD yapısındakine göre gaz fazında HF/6-31G** ve B3LYP /6-31G** düzeylerinde 0.54°, sıvı fazda ise 0.74° artmıştır. Hem gaz hem sıvı fazda AD-4 ve AD-5 yapılarında bu açıda bir değişme olmamıştır. $C_{17}N_{16}H_{23}$ açısı, $-CN$, $-CH_3$ ve $-C(CH_3)_3$ gruplu AD yapılarında hem gaz hem sıvı fazda HF/6-31G** ve B3LYP /6-31G** düzeylerinde 2-py-AD yapısındakine göre önemli bir değişme olmamıştır. (2-py-AD: $\angle(C_{17}N_{16}H_{23})$: 120.07° (HF/6-31G**) ($\epsilon=1$); 120.23° (BLYP/6-31G**) ($\epsilon=1$); 120.14° (HF/6-31G**) ($\epsilon=78.54$); 120.35° (BLYP/6-31G**) ($\epsilon=78.54$)) [25].

$N_1C_5C_4C_3$ dihedral açı, $-NH_2$, $-CN$ ve $-CH_3$ gruplu AD-5 yapılarında hem gaz hem sıvı fazda ve tüm hesaplama düzeylerinde AD-3 ve AD-4 yapılarındakine göre daralmıştır. $-C(CH_3)_3$ gruplu AD-4 ve AD-5 yapılarında aynı açı değeri AD-3 yapısındakine göre daha küçüktür. $N_1C_5C_4C_3$ dihedral açısı, gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde 2-py-AD yapısındakine göre $-NH_2$ gruplu AD-3 de 55.14°, AD-4 de 55.53° ve AD-5 de 50.71° değişmiştir. (B3LYP/6-31G** düzeyindeki değişimler gaz fazındaki değişimlerden yaklaşık 1° farklıdır). Hem 1,4-dioksan hem su fazında, $N_1C_5C_4C_3$ dihedral açıdaki değişimler gaz fazındaki değişimlerle hemen hemen aynıdır. $N_1C_5C_4C_3$ dihedral açı, gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde 2-py-AD yapısındakine göre $-CN$ gruplu AD-3 yapısında 56.71°, AD-4 de 56.61°, AD-5 de ise 54.71° değişmiştir. B3LYP/6-31G** düzeyinde ise AD-3 de 56.22°, AD-4 de 55.72° ve AD-5 de 54.21° değişmiştir. Sıvı fazda HF/6-31G** ve B3LYP /6-31G** düzeylerinde $N_1C_5C_4C_3$ dihedral açılarındaki değişimler gaz fazındaki değişimlerden çok farklı değildir. Aynı dihedral açı, gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde $-CH_3$ gruplu AD yapılarında 2-py-AD yapısındakine göre AD-3 yapısında 55.19°, AD-4 de 55.32°, AD-5 de ise 51.85° değişmiştir. (B3LYP/6-31G** düzeyindeki değişimler, HF/6-31G** düzeyindeki değişimlerden 1° kadar farklıdır (azdır)). Sıvı fazda da bu dihedral açıdaki değişimler yaklaşık olarak aynıdır. $N_1C_5C_4C_3$ dihedral açı gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde $-C(CH_3)_3$ gruplu AD yapılarında 2-py-AD yapısındakine göre; AD-3 yapısında 56.41°, AD-4 de 53.46° değişirken, AD-5 yapısında 0.35° daraldığı görülmüştür. B3LYP/6-31G** düzeyinde AD-3 de 55.41°, AD-4 de 53.32° kadar değişirken AD-5 de 1.74° daraldığı görülmüştür. Sıvı fazda

da değişimler, yaklaşık olarak gaz fazındaki değişimlerle aynıdır. (2-py-AD: $\tau(N_1C_5C_4C_3)$; 27.03° (HF/6-31G**) ($\epsilon=1$); 27.08° (HF/6-31G**) ($\epsilon=2.21$); 27.15° (HF/6-31G**) ($\epsilon=78.54$); 26.81° (B3LYP/6-31G**); 26.89° (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=2.21$); 26.99° (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=78.54$)) [25].

$-NH_2$ ve $-CH_3$ gruplu AD yapılarında $N_{16}C_{20}C_{19}C_{18}$ dihedral açıları tüm faz ve tüm hesaplama düzeylerinde $N_1C_5C_4C_3$ açıları ile hemen hemen aynıdır. $-CN$ gruplu AD yapılarında gaz fazında ve 1,4-dioksan fazında tüm hesaplama düzeylerinde $N_{16}C_{20}C_{19}C_{18}$ dihedral açı değerleri $N_1C_5C_4C_3$ açılarına göre 1° civarında daha küçüktür. Ancak asetonitril ve su fazında $-CN$ gruplu AD-5 yapısında aynı açıdaki daralma $N_1C_5C_4C_3$ açısına göre oldukça fazladır (yaklaşık 10° civarında). $-C(CH_3)_3$ gruplu AD-4 ve AD-5 yapılarında hem gaz hem sıvı fazda ve tüm hesaplama düzeylerinde $N_{16}C_{20}C_{19}C_{18}$ dihedral açıları, $N_1C_5C_4C_3$ dihedral açılarına göre oldukça daralmıştır. $N_{16}C_{20}C_{19}C_{18}$ dihedral açı, gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde $-NH_2$ gruplu AD-3 yapısında 2-py-AD yapısındakine göre 54.90° , AD-4 de 54.72° , AD-5 de 49.88° değişmiştir. (1,4- dioksan fazında değişimler, yaklaşık olarak gaz fazındaki değişimlerle aynıdır.) Su fazında ise aynı dihedral açı, gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde $-NH_2$ gruplu AD-3 yapısında 2-py-AD yapısındakine göre 54.87° , AD-4 yapısında 55.07° ve AD-5 yapısında 50.43° değişmiştir. $N_{16}C_{20}C_{19}C_{18}$ dihedral açı gaz fazında, HF/6-31G** düzeyinde $-CN$ gruplu AD-3 yapısında 2-py-AD yapısındakine göre 55.13° , AD-4 yapısında 54.59° , AD-5 yapısında 53.08° değiştiği görülmüştür. (B3LYP/6-31G** düzeyinde değişimler HF/6-31G** düzeyindeki değişimlerden 1° - 2° farklıdır.) Su fazında ise HF/6-31G** düzeyinde AD-3 yapısında 55.21° , AD-4 de 56.26° ve AD-5 de 42.72° değişir. Görüldüğü gibi su fazında $-CN$ gruplu AD yapılarında $N_{16}C_{20}C_{19}C_{18}$ dihedral açı daha az değişmiştir. Aynı dihedral açı, gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde $-CH_3$ gruplu AD-3 yapısında 2-py-AD yapısındakine göre 54.42° , AD-4 de 54.27° ve AD-5 de 50.71° değişmiştir. (B3LYP/6-31G** düzeyinde değişimler HF/6-31G** düzeyindeki değişimlerden yaklaşık 1° farklıdır). Sıvı fazda da açıdaki bu değişmelerin çok fazla değişmediği görülür. $N_{16}C_{20}C_{19}C_{18}$ dihedral açı gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde $-C(CH_3)_3$ gruplu AD-3 yapısında 2-py-AD yapısındakine göre 55.58° , AD-5 yapısında 45.69° değişirken AD-4 yapısında açı 8.67° daralmıştır. Sıvı fazda da değişmeler gaz fazındakinden çok farklı değildir. (2-py-AD: $\tau(N_{16}C_{20}C_{19}C_{18})$: 26.40° (HF/6-31G**) ($\epsilon=1$); 26.55° (HF/6-31G**) ($\epsilon=2.21$); 26.71° (HF/6-31G**) ($\epsilon=78.54$); 26.01° (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=1$); 26.19° (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=2.21$); 26.43° (B3LYP/6-31G**) ($\epsilon=78.54$)) [25].

Şimdi de açık dimer yapılarında iki halkanın birbirine göre konumunu görebilmemizi sağlayan $N_1H_8O_{22}C_{17}$ dihedral açıları inceleyelim. Gaz fazında $-CN$ gupşu AD yapılarında $N_1H_8O_{22}C_{17}$ dihedral açısı, HF/6-31G** düzeyinde sırasıyla AD-3 yapısında -176.34° , AD-4 de 167.51° ve AD-5 de 172.46° iken ($C_{18}C_{17}O_{22}H_8$ açısı sırasıyla 25.28° , -32.73° , -31.05° dir) B3LYP/6-31G** düzeyinde AD-5 yapısında aynı açı 157.88° dir. AD-3 yapısında birinci halka, ikinci halkanın 3 konumuna bağlı $-CN$ grubunun bağlı olduğu yönü tersi yöne yönelmiş ve $C=O$ grubu ile halka hidrojeni (H_{28}) arasında ikinci bir hidrojen bağı oluşmuştur. AD-4 ve AD-5 yapılarında, AD-3 yapısındaki tersi bir yönelimle $O_7....H_{27}$ bağlarını oluşturmuştur. 1,4-Dioksan fazında HF/6-31G** düzeyinde aynı açı sırasıyla 159.70° , 176.28° ve 175.79° dir. ($C_{18}C_{17}O_{22}H_8$ açısı sırasıyla 20.38° , -21.29° ve -85.49° dir) burada iki halka aynı düzlemde değildir ve $O_7....H_{27}$ bağları oluşmamıştır. Asetonitril ve su fazında, AD-4 yapısında iki halkanın birbirine göre konumu değişmiş ve $O_7....H_{27}$ bağı oluşturmuştur. $-NH_2$ gruplu AD yapılarında $N_1H_8O_{22}C_{17}$ dihedral açıları HF/6-31G** düzeyinde sırasıyla -55.89° , 171.50° ve 159.77° dir ($C_{18}C_{17}O_{22}H_8$ açısı sırasıyla 17.06° , -23.45° ve -24.05° dir). Gaz fazından su fazına doğru bu açılar azalmıştır. AD-3 yapısında iki halka hemen hemen aynı düzlemde iken, AD-4 ve AD-5 yapılarında düzlemsellikten sapma daha fazladır. $-CH_3$ gruplu AD yapılarında ise aynı açı, HF/6-31G** düzeyinde sırasıyla -156.93° , 170.50° ve 85.62° dir ($C_{18}C_{17}O_{22}H_8$ açısı sırasıyla 16.90° , -24.06° ve -25.29° dir). Gaz fazından su fazına doğru AD-3 ve AD-5 yapılarında bu açı azalmış AD-4 yapısında pek değişmemiştir. Bu sonuçlara göre iki halka en fazla AD-5 yapısında düzlemsellikten sapma gösterir. $-C(CH_3)_3$ gruplu AD yapılarında $N_1H_8O_{22}C_{17}$ dihedral açısı gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde sırasıyla -85.06° , -171.63° ve -170.02° dir ($C_{18}C_{17}O_{22}H_8$ açısı ise sırasıyla -5.28° , 35.30° ve 48.03° dir). 1,4-Dioksan fazında AD-3 yapısındaki aynı açı -60.89° dir. Bu durumda $-C(CH_3)_3$ gruplu AD-3 yapısında iki halka birbiri ile hemen hemen aynı düzlemde dir. Asetonitril be su fazında AD-4 ve AD-5 yapılarındaki $N_1H_8O_{22}C_{17}$ ve $C_{18}C_{17}O_{22}H_8$ açıları hemen hemen aynı kalırken AD-3 yapısında HF/6-31G** düzeyinde bu açı 165.50° ($C_{18}C_{17}O_{22}H_8$ ise -8.51° dir). Asetonitril be su fazında HF/6-31G** düzeyinde AD-3 yapısındaki iki halka düzlemsellikten oldukça sapmıştır ve bu yapıda halkalar birbirinden uzaklaştığı için $O_7....H_{42}$ bağı da oluşmamıştır. B3LYP/6-31G** düzeyinde ise açılar hem gaz hem de sıvı fazda hemen hemen aynıdır.

4.2. Enerjilerin Değerlendirilmesi

4.2.1. Kapalı Dimerler

Gaz ve 1,4-dioksan fazlarında $-NH_2$ gruplu KD yapılarının kararlılık sıralaması, tüm hesaplama düzeylerinde (B3LYP/6-31G** ($\epsilon=2.21$) hariç) KD-5>KD-3>KD-4 şeklindedir (Çizelge 15). B3LYP/6-31G** düzeyinde ise sıralama KD-5>KD-4>KD-3 şeklindedir ve KD-4 yapısı, KD-3 den sadece $0.01 \text{ kcal.mol}^{-1}$ kadar daha düşük enerjilidir (Çizelge 18). Asetonitril fazında HF/6-31G** düzeyi hariç diğer düzeylerdeki kararlılık sırası KD-5>KD-4>KD-3, HF/6-31G** düzeyinde ise KD-5>KD-4=KD-3 şeklindedir (Çizelge 21). Su fazında, HF/3-21G düzeyi hariç diğer hesaplama düzeylerinde kararlılık sırası KD-5>KD-4>KD-3, (Çizelge 24) HF/3-21G düzeyinde ise kararlılık sırası KD-5>KD-3>KD-4 dır. Basis set etkisi ile HF/6-31G** düzeyinde KD-4, KD-3 den daha kararlı hale gelmiştir. Bu durumda hem gaz hem de sıvı fazda $-NH_2$ gruplu kapalı dimerler içinde en kararlısı KD-5 yapısıdır. 5-Amino- 2- pirolidon yapısında $-NH_2$ grubunun hidrojenleri ile halkadaki azot arasındaki bu yapının daha kararlı olmasına neden olabilir. 2-py halkasının oluşturduğu KD yapısıyla, (2-py-KD: $\Delta G = -1.40 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (HF/6-31G** ($\epsilon=1$); $0.81 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (HF/6-31G** ($\epsilon=2.21$); $3.92 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (HF/6-31G** ($\epsilon=78.54$)) [25] $-NH_2$ gruplu 2-py nin KD yapıları karşılaştırıldığında, gaz fazında KD-3 ve KD-4 yapılarının ΔG değerlerinin, 2-py-KD yapısının ΔG değerinden daha büyük KD-5 yapısının ΔG değerinin ise daha küçük olduğu görülür. Yani 2-py halkasının 3 ve 4 konumuna bağlanan $-NH_2$ gruplarının kapalı dimer oluşumunu zorlaştırdığı 5 konumuna bağlanmasıyla kapalı dimer oluşumunun kolaylaştığı görülür. HF/6-31G** düzeyinde KD-3, 2-py-KD yapısına göre $0.12 \text{ kcal.mol}^{-1}$, KD-4 yapısı $0.30 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha yüksek enerjili, KD5 ise $0,81 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha düşük enerjilidir. 1,4-Dioksan fazında bağlanan NH_2 gruplarıyla KD-3 yapısının oluşumu 2-py-KD yapısının oluşumuna göre zorlaşırken KD-4 ve KD-5 yapılarının oluşumunu kolaylaştırdığı görülür. HF/6-31G** düzeyinde KD-3 yapısının ΔG değeri, 2-py-KD yapısına göre $0.87 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha yüksek enerjiliyken KD-4 yapısının $0.73 \text{ kcal.mol}^{-1}$, KD-5 yapısının $1.95 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha düşük enerjili olduğu görülür. Su fazında ise NH_2 gruplu her 3 kapalı dimer yapısı da 2-py-KD yapısından daha düşük enerjilidir.

Gaz fazında $-CN$ gruplu KD yapılarının kararlılık sıralaması, tüm hesaplama düzeylerinde KD-3>KD-4>KD-5 şeklindedir (Çizelge 42). Burada basis set ve korelasyon etkilerinin kararlılık sıralamasını değiştirmediği görülür. 1,4-Dioksan fazında kararlılık sıralaması, herbir hesaplama düzeyinde KD-4>KD-5>KD-3 şeklindedir. Yani gaz fazında en

kararlı durumda olan $-CN$ gruplu KD-3 yapısı, 1,4-dioksan fazında en kararsız duruma gelmiştir. Asetonitril ve su fazında ise tüm hesaplama düzeylerinde kararlılık $KD-5 > KD-4 > KD-3$ sırasını izler (Çizelge 45, 48). Burada hidrojen bağları en kısa olan dimer (KD-5) en kararlı, hidrojen bağları en uzun olan dimer (KD-3) en kararsız durumdadır. ($-CN$ gruplu KD-3 yapısında hidrojen bağları gaz fazı ve dioksan fazında aynı iken, asetonitril fazında $0.023 \text{ \AA}$, su fazında $0.025 \text{ \AA}$ uzamıştır). Ayrıca, yüksek dielektrik sabitli ortamda, dipol momenti en büyük olan KD-5 en kararlı duruma gelmiştir. Görüldüğü gibi $-CN$ ve $-NH_2$ gruplu kapalı dimerlerde, özellikle su ve asetonitril gibi polar çözücüler içinde $-CN$ ve $-NH_2$ grupları, yapıdaki $C=O$ gruplarından uzaklaştıkça kararlılık artmıştır. $-CN$ gruplu KD-3 yapısının diğerlerine nazaran oldukça yüksek enerjili olduğu görülür. 2-py halkasının oluşturduğu KD yapısıyla $-CN$ gruplu 2-py-KD yapıları karşılaştırıldığında, gaz fazında her üç kapalı dimer yapısının da ΔG değerleri 2-py-KD yapısının ΔG değerinden daha düşük olduğu görülür. Yani 2-pirolidon halkasının her üç konumuna bağlanan $-CN$ grupları kapalı dimer oluşumunu kolaylaştırmıştır. Hem 1,4-dioksan hem de su fazında $-CN$ gruplu KD-3 yapısı, 2-py-KD yapısına göre daha yüksek enerjilidir. Yani sıvı fazda 2-py' nin 3 nolu konumuna bağlanan $-CN$ grubu kapalı dimer oluşumunu zorlaştırmıştır. $-CN$ gruplu KD-4 ve KD-5 yapılarının oluşumunun ise hem 1,4-dioksan hem de su fazında 2-py-KD yapısına göre daha kolay olduğu görülmüştür. 1,4-dioksan fazında HF/6-31G** düzeyinde $-CN$ gruplu KD-3 yapısının, 2-py-KD yapısına göre, $1.79 \text{ kcal.mol}^{-1}$, su fazında $5.33 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha yüksek enerjiliyken, KD-4 ve KD-5 yapısının 1,4-dioksan fazında sırasıyla 2.10 ve $1.81 \text{ kcal.mol}^{-1}$, su fazında ise sırasıyla 4.25 ve $4.30 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha düşük enerjili olduğu görülmüştür. Sonuç olarak $-CN$ gruplu KD-4 ve KD-5 yapılarının oluşumu su fazında daha kolaydır.

Gaz fazında $-CH_3$ gruplu KD yapılarının kararlılık sıralaması HF/3-21G ve MP2/6-31G** düzeylerinde $KD-5 > KD-3 > KD-4$ şeklinde iken; HF/6-31G** düzeyinde $KD-5 > KD-4 > KD-3$ tür (Çizelge 63). KD-4 basis set etkisi ile (aynı yöntem ile daha büyük basis setin kullanılmasıyla) KD-3 den daha kararlı hale gelmiştir. Bu sıralama B3LYP düzeyinde de aynıdır. Gaz fazında elektron korelasyon etkileri KD yapılarının kararlılık sırasını değiştirmemiştir. 1,4-Dioksan fazında, kararlılık sıralamaları HF/3-21G düzeyinde $KD-3 > KD-5 > KD-4$ (KD-5, KD-4 yapısından sadece $0.04 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha karardır), HF/6-31G** düzeyinde $KD-5 > KD-3 > KD-4$, B3LYP/6-31G** düzeyinde ise $KD-3 > KD-5 > KD-4$ şeklindedir (Çizelge 66). Görüldüğü gibi B3LYP düzeyindeki elektron korelasyon etkisi ile KD-3, KD-5 den daha kararlı hale gelmiştir. MP2/6-31G** düzeyinde ise kararlılık sırası

KD-3>KD-4>KD5 şeklindedir. Asetonitril ve su fazında tüm hesaplama düzeylerinde $-\text{CH}_3$ gruplu KD yapılarının kararlılık sıraları KD-3>KD-5>KD-4 şeklindedir (Çizelge 69,72). Gaz fazında $-\text{CH}_3$ gruplu kapalı dimerlerin en kararlısı KD-5 iken, sıvı fazda KD-3' ün daha kararlı olduğu görülür. 2-py halkasını oluşturduğu KD yapısıyla $-\text{CH}_3$ gruplu 2-py' nin KD yapıları karşılaştırıldığında, 2-py halkasına bağlanan $-\text{CH}_3$ gruplarının gaz fazında, KD-3 ve KD-4 yapılarının ΔG değerleri, 2-py-KD yapısının ΔG değerlerinden daha büyük, KD-5 in ise daha düşük olduğu görülür. Yani gaz fazında $-\text{CH}_3$ gruplu KD-3 ve KD-4 ün oluşumunun 2-py-KD yapısının oluşumuna göre zorlaştığı, KD-5 yapısının oluşumunun kolaylaştığı söylenebilir. Gaz fazında HF-6-31G** düzeyinde $-\text{CH}_3$ gruplu KD-3 yapısı, 2-py-KD yapısına göre $0.13 \text{ kcal.mol}^{-1}$, KD-4 yapısı $0.09 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha yüksek enerjili KD-5 yapısı ise $0.16 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha düşük enerjilidir. 1,4-Dioksan ve su fazında $-\text{CH}_3$ gruplu her üç kapalı dimerinde ΔG değerleri, 2-py-KD yapısının ΔG değerlerinden daha düşüktür. 1,4-Dioksan fazında $-\text{CH}_3$ gruplu KD-3 yapısı 2-py-KD yapısına göre $0.46 \text{ kcal.mol}^{-1}$, KD-4 yapısı $0.23 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ve KD-5 yapısı $0.48 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha düşük enerjili, su fazında ise KD-3 $1.34 \text{ kcal.mol}^{-1}$, KD-4 $0.65 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ve KD-5 $0.85 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha düşük enerjilidir. Görüldüğü gibi $-\text{CH}_3$ gruplu kapalı dimerlerin (özellikle KD-3 yapısının) su fazında oluşumu 2-py-KD yapısına göre daha kolaydır.

Gaz fazında $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ gruplu KD yapılarının kararlılık sıralaması tüm hesaplama düzeylerinde KD-5>KD-4>KD-3 (Çizelge87), 1,4-dioksan fazında B3LYP/6-31G** düzeyi hariç diğer hesaplama düzeylerinde KD-5>KD-3>KD-4 şeklindedir. B3LYP düzeyinde ise KD-5>KD-4>KD-3 şeklindedir. HF/6-31G** düzeyinde ΔE değerlerine göre kararlılık sıralaması KD-5>KD-4>KD-3 şeklindeyken ΔE ye eklenen $\Delta(\text{ZPE})$ ve $\Delta(\text{H-H}_0)$ değerleri KD-4 ü KD-3 e göre daha kararlı hale getirmiştir. 1,4-Dioksan fazında dipol momenti, KD-4 den daha büyük olan KD-3 ün daha kararlı duruma geçtiği görülür. Asetonitril fazında, HF/6-31G** düzeyi hariç diğer hesaplama düzeylerinde kararlılık sıralaması KD-5>KD-3>KD-4 şeklindedir. HF/6-31G** düzeyinde ise KD-3>KD-5>KD-4 şeklindedir. Eklenen elektron korelasyonu KD-5 i KD-3 den daha kararlı duruma getirmiştir. Burada dipol momenti daha büyük olan KD-5 (0.50 D) yapısı asetonitril fazında daha kararlıdır (Çizelge 93). Su fazında, HF/3-21G, B3LYP/6-31G** ve MP2/6-31G** düzeylerinde kararlılık sırası KD-5>KD-3>KD-4, HF/6-31G** düzeyinde kararlılık sıralaması ise KD-3>KD-5>KD-4 şeklindedir (Çizelge 96). Görüldüğü üzere $-\text{CH}_3$ ve $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ gruplu kapalı dimerlerde gaz fazında $-\text{CH}_3$ ve $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ grupları $\text{C}=\text{O}$ grubundan uzaklaştıkça dimerleşmenin daha kolay olduğu ancak polar çözücü içinde $-\text{CH}_3$ ve $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ gruplarının, halkanın $\text{C}=\text{O}$ ve N-H

gruplarının komşu karbonlarına bağlanmasıyla oluşan KD-3 ve KD-5 yapılarının kararlılıklarının arttığı görülmüştür. 2-Pirolidon halkasına bağlanan $-C(CH_3)_3$ gruplarının gaz fazında, KD-3 ve KD-4 yapılarının ΔG değerleri, 2-py-KD yapısının ΔG değerinden daha büyük, KD-5 in ise daha düşük olduğu görülür. Yani gaz fazında $-C(CH_3)_3$ gruplu KD-3 ve KD-4 ün oluşumunu 2-py-KD yapısının oluşumuna göre zorlaştığı, KD-5 yapısının oluşumunun kolaylaştığı söylenebilir. 1,4- Dioksan ve su fazında $-C(CH_3)_3$ gruplu her üç kapalı dimerin de ΔG değeri, 2-py-KD yapısının ΔG değerinden daha düşüktür. 1,4-Dioksan fazında $-C(CH_3)_3$ gruplu KD-3 yapısı, 2-py-KD yapısına göre $0.78 \text{ kcal.mol}^{-1}$, KD-4 $0.72 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ve KD-5 $0.56 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha düşük enerjili, su fazında ise KD-3 yapısı $2.61 \text{ kcal.mol}^{-1}$, KD-4 yapısı $1.73 \text{ kcal.mol}^{-1}$, KD-5 ise $2.10 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha düşük enerjilidir. Görüldüğü gibi $-C(CH_3)_3$ gruplu kapalı dimerlerin su fazında oluşumu 2-py-KD yapısına göre daha kolaydır.

Sonuç olarak B3LYP/6-31G** düzeyinde hesaplanan ΔG değerlerine göre; gaz fazında $-CN$ gruplu KD-3, sıvı fazda ise $-C(CH_3)_3$ gruplu KD-3 yapıları, diğer grupların bağlı olduğu KD-3 yapılarından daha kararlıdır. Hem gaz hem de sıvı fazda $-CN$ gruplu KD-4 yapıları, diğer grupların bağlı olduğu KD-4 yapıları içinde en kararlı olanıdır. Gaz fazında $-C(CH_3)_3$ gruplu KD-5, 1,4-dioksan fazında $-NH_2$ gruplu KD-5, diğer grupların bağlı olduğu KD-5 yapılarından daha kararlıyken asetonyitril ve su fazında $-CN$ gruplu KD-5 yapısı diğer grupların bağlı olduğu KD-5 yapıları arasında en kararlı olanıdır. Dimerlerin kararlılıkları, genel olarak oluşturdıkları hidrojen bağlarının uzunluklarıyla açıklanabilir. Daha kuvvetli hidrojen bağları oluşturan (daha kısa) dimerler genel olarak daha kararlı oldukları söylenebilir.

4.2.2. Açık Dimerler

Gaz fazında $-NH_2$ gruplu açık dimer yapılarının kararlılık sıralaması HF/3-21G düzeyi hariç diğer hesaplama düzeylerinde $AD-3 > AD-5 > AD-4$ şeklindeyken, HF/3-21G düzeyinde $AD-3 > AD-4 = AD-5$ şeklindedir (Çizelge 15). 1,4-Dioksan, asetonyitril ve su fazlarında, tüm hesaplama düzeylerinde kararlılık sırası $AD-3 > AD-5 > AD-4$ şeklindedir (Çizelge 18,21,24). Görüldüğü gibi hem gaz hem de sıvı fazda, $-NH_2$ gruplu açık dimer yapıları içinde en kararlı olanı AD-3 yapısıdır. Burada $-NH_2$ gruplu AD-3 yapısında O_7 ile diğer halkadaki $-NH_2$ gurubunun hidrojeni (H_{30}) arasında oluşan ikinci bir hidrojen bağı, bu yapının daha kararlı olmasını sağlamıştır (Şekil 3). Ayrıca sıvı fazda AD-5 yapısında oluşan

hidrojen bağının ($O_8...H_{22}$) AD-4 yapısındakine oranla daha kısa oluşu sıvı fazda AD-5 yapısının daha kararlı olmasını sağlamıştır (Çizelge 6,9,12). Sıvı fazda, dimerlerin kararlılık sıralamasının bu şekilde olmasının diğer bir nedeni de, AD-3 ün dipol momentinin en büyük, AD-4 ün dipol momentinin en küçük oluşudur. Dipol momenti büyük olan yapıların yüksek dielektrik sabitli (polar) çözücüler içinde daha kararlı olması beklenir. 2-py halkasının AD yapısıyla (2-py-AD: $\Delta G = 1.91 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (HF/6-31G**) ($\epsilon=1$); $3.94 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (HF/6-31G**) ($\epsilon=2.21$); $6.56 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (HF/6-31G**) ($\epsilon=78.54$)) [25], 2-py' ye $-NH_2$ grubunun bağlanmasıyla oluşan AD yapılarıyla karşılaştırıldığında; her üç açık dimer yapısının ΔG değerleri hem gaz hem sıvı fazda, 2-py-AD yapısının ΔG değerinden daha düşüktür. Gaz fazında HF/6-31G** düzeyinde $-NH_2$ gruplu AD-3 yapısı, 2-py-AD yapısına göre $0.60 \text{ kcal.mol}^{-1}$, AD-4 $0.17 \text{ kcal.mol}^{-1}$, AD-5 ise $0.38 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha düşük enerjilidir. Bu enerji farkları 1,4-dioksan ve su fazında biraz daha artmıştır. Örneğin su fazında HF/6-31G** düzeyinde $-NH_2$ gruplu AD-3 yapısı, 2-py-AD yapısına göre $3.84 \text{ kcal.mol}^{-1}$, AD-4 yapısı $1.92 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ve AD-5 yapısı $3.25 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha kararlı olduğu görülür.

-CN gruplu yapılarının gaz fazında kararlılık sıralaması tüm hesaplama düzeylerinde AD-3>AD-4>AD-5 şeklindedir (Çizelge 39). Gaz fazında, AD-3 yapısının oluşturduğu $H_8...O_{22}$ hidrojen bağı, AD-4 ve AD-5 yapılarındaki hidrojen bağlarından daha uzundur. Fakat açık dimerlerde, (O_7 ile diğer halkanın 18 numaralı karbonuna bağlı halka hidrojeni (H_{28}) ile yaptığı hidrojen bağı) $O_7...H_{28}$ arasında zayıf da olsa ikinci bir hidrojen bağı oluşmuştur. Oluşan bu hidrojen bağı, AD-3 yapısında, diğerlerine oranla daha kısadır (Çizelge 27). 1,4-Dioksan fazında tüm hesaplama düzeylerinde kararlılık sıralaması AD-4>AD-5>AD-3 şeklindedir (Çizelge 42). 1,4-Dioksan fazında, AD-4 yapısında oluşan $H_8...O_{22}$ hidrojen bağı diğerlerine oranla daha kısadır (Çizelge 30). Ayrıca AD-4 yapısında zayıfda olsa ikinci bir hidrojen bağı ($O_7...H_{28}$) oluşumu yapıyı daha kararlı kılmıştır. Asetonitril ve su fazlarında HF/3-21G düzeyi hariç diğer hesaplama düzeylerinde kararlılık sıralaması AD-4>AD-3>AD-5 şeklindedir. HF/3-21G düzeyinde ise sıralama AD-4>AD-5>AD-3 şeklindedir (Çizelge 45,48). Her iki fazda da basis set etkisi ile AD-3, AD-4' e göre kararlılık kazanmıştır. Burada korelasyon etkisinin dimerlerin kararlılık sıralamasına etki etmediği görülmüştür. Asetonitril ve su fazında en kararlı durumda olan AD-4 yapısında $H_8...O_{22}$ hidrojen bağının daha kısa olması ayrıca O_7 ve H_{28} arasında oluşan hidrojen bağlarının da yapıya ekstra kararlılık getirdiği açıktır (Çizelge 33,36). 2-py halkasının AD yapısıyla (2-py-AD: $\Delta G = 1.91 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (HF/6-31G**) ($\epsilon=1$); $3.94 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (HF/6-31G**) ($\epsilon=2.21$); $6.56 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (HF/6-31G**) ($\epsilon=78.54$)) [25], 2-py' ye $-CN$ grubunun

bağlanmasıyla oluşan AD yapılarıyla karşılaştırıldığında; oluşan her üç açık dimer yapısının ΔG değerleri gaz fazında 2-py-AD yapısının ΔG değerlerinden daha düşüktür. HF/6-31G** düzeyinde $-\text{CN}$ gruplu AD-3 yapısı, 2-py-AD yapısına göre $2.13 \text{ kcal.mol}^{-1}$, AD-4 $0.99 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ve AD-5 $0.85 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha düşük enerjilidir. 1,4-Dioksan fazında AD-3 yapısının enerjisinin (ΔG) $0.45 \text{ kcal.mol}^{-1}$ arttığı, AD-4 yapısının $2.57 \text{ kcal.mol}^{-1}$, AD-5 yapısının $2.06 \text{ kcal.mol}^{-1}$ düştüğü görülür. Su fazında ise $-\text{CN}$ gruplu her üç açık dimerin oluşumunun 2-py-AD yapısının oluşumuna göre kolaylaştığı görülür. $-\text{CN}$ gruplu açık dimerlerin 2-py-AD yapısına göre sırasıyla 3.84 , 1.92 ve $3.25 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha düşük enerjili olduğu görülür.

$-\text{CH}_3$ gruplu AD yapılarının gaz fazında ve 1,4-dioksan fazında kararlılık sıralaması tüm hesaplama düzeylerinde $\text{AD-5} > \text{AD-4} > \text{AD-3}$ tür. (Çizelge 63,66). Burada en kararsız durumda olan AD-3 yapısında oluşan hidrojen bağlarının ($\text{O}_{22} \dots \text{H}_8$ ve $\text{O}_7 \dots \text{H}_{31}$) diğerlerine göre oldukça uzundur (Şekil 9). Asetonitril ve su fazında ise kararlılık sıralaması $\text{AD-3} > \text{AD-5} > \text{AD-4}$ şeklindedir (Çizelge 69,72). Basis set ve elektron korelasyon etkileri dimerlerin kararlılık sıralamasını değiştirmemiştir. Su fazında $-\text{CH}_3$ gruplu açık dimer yapılarının ΔE değerlerine göre kararlılık sıralaması, HF/3-21G ve MP2/6-31G** düzeylerinde $\text{AD-5} > \text{AD-4} > \text{AD-3}$ şeklindeyken, ΔE değerlerine eklenen $\Delta(\text{ZPE})$ (zero point energy) ve $\Delta(\text{H-H}_0)$ (thermal correction) değerleri AD-3 yapısını en kararsız halden en kararlı duruma getirmiştir. Su fazında B3LYP/6-31G** düzeyinde ΔE değerine göre kararlılık sıralaması ise $\text{AD-4} > \text{AD-5} > \text{AD-3}$ şeklindedir. ΔE değerine eklenen $\Delta(\text{ZPE})$ ve $\Delta(\text{H-H}_0)$ değerlerinin etkisiyle sıralama tamamen değişmiştir (Çizelge 72). Su ve asetonitril fazında daha büyük dipol momentli (AD-3) daha kararlı olduğu görülmüştür (çizelge:68,71). Su fazında AD-3 ün dipol momentleri 6.83D , AD-4 ün 2.72D ve AD-5 in 3.58D dir. 2-py halkasının AD yapısıyla 2-py' ye $-\text{NH}_2$ grubunun bağlanmasıyla oluşan AD yapılarıyla karşılaştırıldığında; $-\text{CH}_3$ gruplu AD-3 ve AD-4 yapılarının ΔG değerleri gaz fazında 2-py-AD yapısına göre sırasıyla 0.84 ve $0.03 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha yüksek olduğu, AD-5 yapısının ise $0.09 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha düşük olduğu görülür. 1,4-Dioksan ve su fazında $-\text{CH}_3$ gruplu her üç açık dimerin de oluşumu, 2-py-AD oluşumuna göre kolaylaştığı görülmüştür. Ancak su fazında dimerleşmenin, 1,4-dioksan fazına göre daha kolay olduğu görülmüştür. Örneğin 1,4-dioksan fazında $-\text{CH}_3$ gruplu AD-3 yapısı, 2-py-AD yapısına göre yalnızca $0.04 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha kararlıyken, su fazında $1.86 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha düşük enerjili olduğu görülür.

$-C(CH_3)_3$ gruplu AD yapılarının gaz fazında kararlılık sıralaması HF/3-21G düzeyi hariç diğer düzeylerde $AD-5 > AD-4 > AD-3$ şeklindedir (Çizelge 75). HF/3-21G düzeyinde ise $AD-4 > AD-5 > AD-3$ şeklindedir. Daha büyük basis setin kullanılmasıyla AD-5 yapısı, AD-4 den daha kararlı hale gelmiştir. Bu durumda gaz fazında $-C(CH_3)_3$ gruplu AD-5 açık dimeri en kararlı olan dimerdir. AD-3 yapısında O_7 ile $-C(CH_3)_3$ grubunun hidrojeni (H_{42}) ile ikinci bir hidrojen bağı oluşur. Fakat bu yapıda oluşan her iki hidrojen bağı da diğerlerine nazaran daha uzundur. 1,4-Dioksan fazında, HF/3-21G düzeyinde dimerlerin kararlılık sıralaması $AD-4 > AD-5 > AD-3$, HF/6-31G** düzeyinde $AD-5 > AD-3 > AD-4$ şeklindedir. Basis set etkisi ile sıralamanın tamamen değiştiği görülmektedir. B3LYP/6-31G** ve MP2/6-31G** düzeylerinde $AD-5 > AD-4 > AD-3$ şeklindedir (Çizelge 90). 1,4-Dioksan fazında HF/6-31G** düzeyinde ΔE değerlerine göre kararlılık sıralaması $AD-5 > AD-4 > AD-3$ iken ΔE değerine $\Delta(ZPE)$ ve $\Delta(H-H_0)$ değerlerinin eklenmesi AD-3 yapısını, AD-4 yapısından daha kararlı hale getirmiştir. Asetonitril ve su fazında HF/3-21G** düzeyinde kararlılık sıralaması $AD-4 > AD-5 > AD-3$ şeklindeyken, HF/6-31G** düzeyinde her iki fazda da kararlılık sıralaması $AD-5 > AD-3 > AD-4$ şeklindedir (Çizelge 93, 96). Her iki fazda da HF/6-31G** düzeyinde ΔE değerlerine göre kararlılık sırası $AD-5 > AD-4 > AD-3$ iken ΔE ye eklenen $\Delta(ZPE)$ ve $\Delta(H-H_0)$ değerleri AD-3 yapısının AD-4 den daha kararlı hale gelmesini sağlamıştır. Asetonitril ve su fazında B3LYP/6-31G** ve MP2/6-31G** düzeylerinde kararlılık sıralaması da aynıdır ve her iki fazda da ΔE değerlerine göre yazılan kararlılık sıralaması $AD-5 > AD-4 > AD-3$ şeklindedir. Eklenen $\Delta(ZPE)$ ve $\Delta(H-H_0)$ değerleri AD-3 yapısını AD-4 e göre daha kararlı kılmıştır. Su fazında B3LYP/6-31G** düzeyinde AD-5, AD-3 den sadece $0.02 \text{ kcal.mol}^{-1}$ kadar daha karardır. Gaz fazından su fazına doğru $-C(CH_3)_3$ gruplu AD-3 yapısı kararlılık kazanırken, AD-4 ve AD-5 yapılarının tersine enerjilerinin arttığı gözlenmiştir. AD-3 yapısının su fazında en yüksek dipol momente sahip olduğu dikkat çekicidir. Ayrıca gaz fazından su fazına doğru $-C(CH_3)_3$ gruplu AD-3 yapısında oluşan hidrojen bağlarının ($O_{22} \dots H_8$ ve $O_7 \dots H_{42}$) kısaldığı gözlenmiştir (Çizelge 75,81,84). 2-py halkasının AD yapısıyla 2-py' ye $-C(CH_3)_3$ grubunun bağlanmasıyla oluşan AD yapılarıyla karşılaştırıldığında; $-C(CH_3)_3$ gruplu AD-3 ve AD-4 yapılarının ΔG değerleri, gaz fazında 2-py-AD yapısına göre sırasıyla 1.67 ve $1.18 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha yüksek, AD-5 yapısı $0.60 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha düşüktür. 1,4-Dioksan fazında $-C(CH_3)_3$ gruplu AD-3 ve AD-4 yapıları, 2-py-AD yapısına göre AD-3 yapısında 0.13 , AD-5 yapısında $1.26 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha düşük enerjiliyken, AD-4 yapısında ise $0.53 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha yüksek enerjili olduğu görülmüştür. Su fazında $-C(CH_3)_3$ gruplu her üç açık dimer yapısı da 2-py-AD yapısından daha düşük enerjilidir. Özellikle AD-3 ve AD-5 yapılarının enerjilerinin 2-py-AD yapısına

göre daha düşük olduğu görülmüştür. (AD-3 3.57 kcal.mol⁻¹, AD-5 1.96 kcal.mol⁻¹, AD-4 ise sadece 0.06 kcal.mol⁻¹ daha düşük enerjilidir).

Gaz fazında –CN gruplu AD-3 ve AD-4 yapısı diğer grupların bağlı olduğu AD-3 ve AD-4 arasında en kararlı olanlarıdır. HF/6-31G** düzeyinde –CN gruplu AD-5 yapısı, B3LYP/6-31G** düzeyinde ise –C(CH₃)₃ gruplu AD-5 yapısı diğer grupların bağlı olduğu AD-5 yapılarından daha kararlıdır.

1.4-Dioksan fazında, –NH₂ gruplu AD-3 yapısı diğer grupların bağlı olduğu AD-3 yapıları arasında en kararlı olanıdır. (Diğerleriyle karşılaştırıldığında –NH₂ gruplu AD-3 yapısındaki hidrojen hidrojen bağlarının daha kısa olduğu görülür.) –CN gruplu AD-4 yapısı, diğer grupların bağlı olduğu AD-4 yapıları arasında en kararlı olanıdır. HF/6-31G** düzeyinde –CN gruplu AD-5 yapısı B3LYP/6-31G** düzeyinde –NH₂ gruplu AD-5 yapısı, diğer grupların bağlı olduğu AD-5 yapıları arasında en düşük enerjili olanıdır.

Asetonitril fazında, HF/6-31G** düzeyinde –CN gruplu AD-3 yapısı B3LYP/6-31G** düzeyinde ise –NH₂ gruplu AD-3 (hidrojen bağları en kısadır) yapısı , diğer grupların bağlı olduğu AD-3 yapıları arasında en düşük enerjili olanıdır. Her iki hesaplama düzeyinde, –CN gruplu AD-4 yapısı, diğer grupların bağlı olduğu AD-4 yapıları arasında en kararlı olanıdır. (–CN gruplu AD-4 yapısındaki hidrojen bağlarının diğerlerine oranla en kısa olduğu görülür). HF/6-31G** düzeyinde –CN gruplu AD-5 yapısı, B3LYP/6-31G** düzeyinde ise –NH₂ gruplu AD-5 yapısı diğerlerine oranla daha kısadır.

Su fazında, HF/6-31G** düzeyinde –CN gruplu AD-3 yapısı, B3LYP/6-31G** düzeyinde ise –NH₂ gruplu AD-3 yapısının diğerlerine oranla daha düşük enerjili olduğu görülür. (–NH₂ gruplu AD-3 yapısında hidrojen bağları daha kısadır). Her iki hesaplama düzeyinde de –CN gruplu AD-4 yapısının, daha düşük enerjili olduğu görülür. (Hidrojen bağları daha kısadır). –NH₂ gruplu AD-5 yapısının her iki hesaplama düzeyinde de diğer grupların bağlı olduğu AD-5 yapılarına göre daha kararlı olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak; B3LYP/6-31G** düzeyinde hesaplanan ΔG değerlerine göre hem gaz hem sıvı fazda –CN gruplu AD-4 yapısı daha kararlı ve oluşma olasılığı daha büyüktür. (HF/6-31G** düzeyinde de –CN gruplu AD-4 yapısı daha olasılıklı oluşur). Gaz fazında –CN gruplu AD-3 yapısı, sıvı fazda ise –NH₂ gruplu AD-3 yapısının diğer grupların bağlı olduğu AD-3 yapılarından daha kararlı olduğu görülmüştür. Gaz fazında –C(CH₃)₃ gruplu AD-5 yapısı sıvı fazda ise –NH₂ gruplu AD-5 yapısı daha kararlıdır.

Dimerlerin kararlılıkları genel olarak oluşturdıkları hidrojen bağı uzunluklarıyla orantılı olduğu görülmüştür. Daha kuvvetli hidrojen bağları oluşturan kapalı dimerlerin serbest enerjilerinin daha düşük olduğu görülmüştür.

SONUÇLAR

1. HF/3-21G serbest enerji değişimleri (ΔG), HF/6-31G** düzeyinde hesaplanan ΔG değerlerinden düşüktür. Ancak 3-21G küçük bir basis set olduğundan oluşan dimerlerin kararlılığını belirlemede yetersizdir. B3LYP/6-31G** düzeylerinde hesaplanan ΔG değerleri birbirine yakın ve HF/6-31G** düzeyinde hesaplanan ΔG değerlerinden daha düşüktür.
2. İncelenen tüm kapalı ve açık dimerlerin, gaz fazından su fazına doğru ΔG değerlerinin azalmaktadır.
3. İncelenen tüm kapalı dimerlerde, her iki monomer yapıdaki geometrik parametrelerin (bağ uzunluğu ve açıları) aynı olduğu yani yapının simetrik olduğu, açık dimerlerde ise her iki halkanın geometrik parametrelerinde farklılıklar olduğu görülmüştür.
4. Elde edilen sonuçlar, dimer yapılarında oluşan hidrojen bağlarının dimerlerin kararlılıklarını doğrudan etkilediği göstermiştir.
5. Oluşan kapalı dimer yapılarının enerjileri, açık dimer yapılarına göre daha düşüktür. (Asetonitril ve su fazında $-\text{CN}$ gruplu AD-3 yapısı kapalı dimerine göre daha düşük enerjilidir). Bu da kapalı dimerlerde oluşan hidrojen bağlarının daha kuvvetli olmasındandır.
6. $-\text{CN}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$, ve $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ gruplu kapalı dimer yapıları arasında 2-py nin 3 konumuna $-\text{CN}$ grubunun bağlanmasıyla oluşan KD-3 yapısı, diğer grupların bağlı olduğu KD-3 yapılarına göre, dimerleşmenin en olası olduğu yapıdır. Gaz fazında $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$, ve $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ grupları KD-3 ve KD-4 dimerlerinin oluşumu, 2-py-KD dimerinin oluşumuna göre zorlaştırırken KD-5 dimerlerinin oluşumunu kolaylaştırmıştır. $-\text{CN}$ grubu ise 2-py nin 3,4 ve 5 konumlarına bağlandığında kapalı dimer oluşumunu, 2-py-KD oluşumuna göre kolaylaştırdığı görülür. Bağlı gruplar arasında gaz fazında KD-5 yapısını en kararlı kılan grup $-\text{NH}_2$ grubudur.
7. Su fazında, $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$, ve $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ gruplarının KD-3, KD-4 ve KD-5 dimerlerinin oluşumu, 2-py-KD dimerlerinin oluşumuna göre daha kolaydır. Buna karşın $-\text{CN}$ grubu KD-3 dimerinin oluşumunu, 2-py-KD dimerinin oluşumuna göre zorlaştırmış ancak KD-4, KD-5 dimerlerinin oluşumunu kolaylaştırmıştır. Bağlı gruplar arasında, su fazında KD-3 yapısını en kararlı kılan grup $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ grubudur. KD-4 ve KD-5 yapısını en kararlı kılan grup ise $-\text{CN}$ grubudur.

8. Gaz fazında $-NH_2$ ve $-CN$ gruplarının her üç açık dimer (AD) yapısının oluşumunu, 2-py-AD dimerinin oluşumuna göre kolaylaştırmıştır. Bunun yanında $-CH_3$ ve $-C(CH_3)_3$ gruplarının AD-3 ve AD-4 açık dimerlerinin oluşumunu, 2-py-AD dimerlerinin oluşumuna göre zorlaştırırken AD-5 açık dimerinin oluşumunu az da olsa kolaylaştırmıştır. ΔG değerlerine bakıldığında, her üç açık dimeri (AD-3, AD-4 ve AD-5) en kararlı kılan bağlı grup $-CN$ grubudur.

9. Su fazında, $-CN$, $-NH_2$, $-CH_3$, ve $-C(CH_3)_3$ grupları, her üç açık dimer yapısının oluşumunu, 2-py-AD dimerinin oluşumuna göre kolaylaştırmıştır. Burada HF/6-31G** düzeyinde hesaplanan ΔG değerlerine göre, KD-3 yapısını en kararlı kılan grup $-CN$ grubudur. Diğer yandan B3LYP/6-31G** düzeyinde hesaplanan ΔG değerlerine göre $-NH_2$ gruplu KD-3 diğer grupların bağlı olduğu KD-3 yapıları arasında en kararlı olanıdır. Hem HF/6-31G** hem de B3LYP/6-31G** düzeylerinde hesaplanan ΔG değerlerine, KD-4 yapısını en kararlı kılan $-CN$ grubudur. KD-5 yapısını en kararlı kılan grup ise $-NH_2$ grubudur.

10. Sıvı fazda, $-C(CH_3)_3$ gruplu her bir KD yapısı, $-CH_3$ gruplu KD yapılarından daha düşüktür. Açık dimer yapılarında ise, $-CH_3$ gruplu AD-4 yapıları, $-C(CH_3)_3$ gruplu AD-4 yapılarından daha düşük enerjiliyken, $-C(CH_3)_3$ gruplu AD-3 ve AD-5 yapıları, $-CH_3$ gruplu AD-3 ve AD-5 yapılarından daha düşük enerjilidir.

11. $-CH_3$ ve $-C(CH_3)_3$ gruplu hem açık hem de kapalı dimerlerin ΔG değerleri karşılaştırıldığında, $-C(CH_3)_3$ grubunun dimer oluşumuna sterik bir etkisi olmadığı anlaşılar. Bunun nedeni, hem $-C(CH_3)_3$ hem de $-CH_3$ gruplarının yapı içindeki farklı hidrojen bağı oluşumlarının, enerjiye olan katkılarıdır.

12. Tüm kapalı ve açık dimerlerin kararlılık sıralamalarına bakıldığında; gaz fazından çözücü fazına geçildiğinde 1,4-dioksan fazında elde edilen sonuçların, asetonitril ve su fazındaki sonuçlarla pek uyumlu olmadığı görülür.

13. $-NH_2$ ve $-CN$ gruplu açık ve kapalı dimerlerin ΔG değerleriyle, hiçbir grup içermeyen 2-py-AD ve 2-py-KD yapılarının ΔG değerleri karşılaştırıldığında $-CN$ grubunun elektronik etkisiyle gaz fazında AD-3 ve KD-3 yapıları su fazında ise açık dimerlerden AD-4 yapısı kapalı dimerlerden KD-4 ve KD-5 daha kararlı hale gelmiştir. $-NH_2$ grubu ise gaz fazında KD-5 su fazında AD-5 yapılarını kararlı hale getirmiştir.

5. KAYNAKLAR

1. Soloman, G.M., E.P., Garbo, M.J. and Milton, D.K., *J.Occup.Environ.Med.*38(1996) 705.
2. Login, R.B., *J.Am.Oil Chem.Soc.*, 72 (1995)759.
3. Bandle, E.F., Wendt, G., Ranelder, U.B. and Trautmann, K. – H., *Life Sci*, 5(1984) 2205.
4. Dell, D., Wendt, G., Buchhelli, F. And Trautmann, K.-H., *J. Chromatogr.*, 344(1985)125.
5. Ferrendaeli, J.A., Steinder, A.L., Mc Dougal Jr, D.B and Kipnis, D.M., *Biochem Biophys. Res Commun.*, 41(1970) 1061.
6. J.A. Walmsley, *J. Phys. Chem.* 82, 2031-2035 (1978).
7. J.Jadzyn, J.Malecki and J.Jadzyn, *J.Phys. Chem.*82, 2128-2130 (1978).
8. De Smet, K., Kedziora, P., Jadzyn, j. And Hallemens.l., *J.Phys.Chem.*, 100(1996) 7662.
9. Huisgen, R., Walz, H.*Chem. Br.*1956, 89.2116.
10. Jadzyn, j., Malecki, J. and Jadzyn, C., *J.Phy. Chem.*, 82(1978)2128.
11. Ruostesuo, O., Pirila-Honkanen, P. and Haikkien, L., *J.Phys.Org.Chem.*, 2(1989)565.
12. Pirila-Honkanen, O., *Physicochemical Properties of 2-pyrrolidinone and N-methylbenzoesulfonamide in Binary Solution Mixtures*, Acta Unir. Dul.A284. Oulu University Press, Finland, 1996.
13. Pirila-Honkanen, P., *J.Sol.Chem.*, 24(1995)641.
14. S.K.Mehta, R.K Chauhan .nd RK.Dewan., *J.Chem-Soc, Faraday Trans*, 1996,92(7)1167-1173.
15. J.A. Walmsley, E.J.Jacob, and H.B. Thompson, *J.Phys. Chem.*80, 2745(1976)
16. Al-Azzawi, S.F., Awwad, A.M., Al-Dujaili, A.H. and Al-Noori, M.K., *J.Chem.Eng.Oata*, 35(1990)463.
17. Assarsson, P.& Eirich, F.R. (1968) *J.Phys. Chem.*72:2710
18. Paivi Pirila, Iipo Mutikairen, and Jouni Pursianen , *Z.Naturforsch.* 546, 1598-1601 (1999).
19. Gaicla, B., Hoyuclas, F.J., Alcalde, R. and Leal, J.M., *Can.J.Chem.*, 74(1996)121.
20. Engberts, J.B.F.N., Perjessy, A., Blandamer, M.J. an Eaton, G., *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, 88(1992) 2493.

21. Malonowski, S., Bittrich, H.-J., Lempe, D., Reinhardt, K. and Wustling, J.-H., *Fluid Phase Equilibria*, 98(1994) 163.
22. Mehta, S.K., Chauhan, R.K. and Tripathi, A.d., *J.Chem.Thermodyn.*, 29(1997) 353.
23. Garcia, B., Herrea, C.A. and Leal, J.M., *Thermochim. Acta*, 180(1991)59.
24. H.Yekeler, A.Güven, R.Özkan *J.Comp.-Aided Mol. Desing.* 13(1999)589.
25. H.Yekeler, *J.Com.Aided Mol. Desing.* 15:287-295,2001.
26. L.Gorb, J.Jadzyn and K.W.Wojciechowaki, *Polish J.Chem.*, 73,1549(1999).
27. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E.,Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Zakrzewski, V.G., Montgomery, J.A. Jr., Stratmann, R.E., Burant, J.C., Dapprich, S., Millam, I.M., Daniels, A.D., Kudin, K.N., Strain, M.C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci,B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, I., Petersson, G.A., Ayala, P.Y., Cui, Q., Morokuma, K., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Cioslowski, J., Ortiz, J.V., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gompert, R., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Gonzalez, C., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Andres, J.L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle, E.S. and Pople, J.A., *Gaussian 98, Revision A.3.*, Gaussian, Inc., Pittsburg PA (1998).
28. Chem Office Pro for Windows, Cambridge Scientific Computing Inc., Cambridge, MA.
29. Andrew R.Leach, *Molecular Modelling*, Glavo Wellcome Research and Development and the University of Southampton, 1996.
30. Guy H.Grant, W.Graham Richards, *Computational Chemistry*, Oxford New York Toronto, Oxford University press, 1996
31. Frank Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Odense University, Odense Denmark, 1999.
32. Petr Carsky, Miroslav Urban, *Ab Initio Calculations*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1980.
33. James B. Foresman and A.Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*,Pittsburgh, U.S.A, 1996.
34. Kurt V. Mikkelsen, A.Hans and H.J. Jensen, *J. Chem. Phys.* 89(5), 1988.
35. J.L. Rivail, B.Terryn, D. Rinaldi and M.F. Ruiz-Lopez, *Journal of Molecular Structure*, 120(1985), 387-400.

6. ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında Sivas' ta doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sivas'ta tamamladı. 1989 yılında girdiği Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1993 yılında mezun oldu. 1994 yılında Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. 1993-1996 yılları arasında C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü' nde yüksek lisans tezini tamamladı. 1996 yılında C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsüne bağlı olarak doktora tez çalışmasına başladı. Halen C.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde görev yapmaktadır. Evlidir.