

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

**YARI AMPİRİK YÖNTEMLERLE ETER...H₂O...X
(H₂C₂,HCN,CH₃CN) MOLEKÜL KÜMELERİNDEKİ HİDROJEN
BAĞI ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

Mehmet Bora ÇİÇEK

**Danışman
Doç. Dr. Nevin AYTEMİZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ISPARTA – 2013**

© 2013 [Mehmet Bora ÇİÇEK]

TEZ ONAYI

Mehmet Bora ÇİÇEK tarafından hazırlanan “YARI AMPİRİK YÖNTEMLERLE ETER...H₂O...X (H₂C₂,HCN,CH₃CN) MOLEKÜL KÜMELERİNDEKİ HİDROJEN BAĞI ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Doç. Dr. Nevin AYTEMİZ
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç.Dr. Mustafa Yavuz
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Birsen Ş. Oksal
Akdeniz Üniversitesi



Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Mehmet Cengiz KAYACAN

.....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.



Mehmet Bora ÇİÇEK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
GRAFİKLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1. Hesaplamalı Kimya	4
2.1.1. Moleküler Mekanik Yöntemler (MM).....	4
2.1.2. Ab İnitio Yöntemler.....	4
2.1.3. Yarı-deneysel Yöntemler.....	4
2.1.3.1. Yarı-deneysel Yöntemlerden Bazıları.....	5
2.1.3.2. PM3 Yarı-Deneysel Metodu.....	6
2.1.3.3. PM6 Yarı-Deneysel Metodu.....	7
2.2. Yarı-Deneysel Metotla Kuantum Mekaniksel Hesaplama Karşılaştırması....	7
2.3. Hidrojen Bağı	8
2.4. Klatrat Hidratlar	8
3. MATERYAL VE YÖNTEM	13
3.1. Materyal.....	13
3.2. Yöntem	13
3.2.1. Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar.....	14
3.2.2. Yarı-deneysel Yöntemler.....	15
3.2.3. İstatiksel Hesaplamalar.....	15
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	17
4.1. Monomer Yapıların Yarı-Deneysel Sonuçları ile Kuantum Mekaniksel ve Deneysel Sonuçlarının Karşılaştırılması	17
4.2. Dimer Yapıların Yarı-Deneysel Sonuçları ile Kuantum Mekaniksel ve Deneysel Sonuçlarının Karşılaştırılması	22
4.3. Trimer Yapıların Yarı-Deneysel Sonuçları ile Kuantum Mekaniksel ve Deneysel Sonuçlarının Karşılaştırılması	33
4.4. Yarı-deneysel PM6 Yöntemiyle Kafes Yapılarındaki H-Bağı Etkileşimlerinin İncelenmesi.....	53
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	61
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	64

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YARI AMPİRİK YÖNTEMLERLE ETER...H₂O...X (H₂C₂,HCN,CH₃CN) MOLEKÜL KÜMELERİNDEKİ HİDROJEN BAĞI ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Mehmet Bora Çiçek

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Nevin AYTEMİZ

Bu tezde, yarı ampirik hesaplama yöntemleri ve Ab initio kuantum mekaniksel yöntemler ile elde edilen teoriksel sonucu eter...H₂O...X (X=HCN, CH₃CN, C₂H₂) komplekslerinin hidrojen bağı özellikleri incelendi.

Monomer, dimer ve trimer yapılarının enerjilerinin hesabı, bağı uzunluklarının hesapları yapıp, hidrojen bağının kuvvetinin ne derecede değiştiği incelendi. Yarı ampirik yöntemlerin (PM3, PM6, RM1, PDG) doğrulanması için; monomer, dimer, trimer yapılarının yapısal ve enerji değerleri hesaplandı. Kuantum mekaniksel yöntemlerle (DFT, MP2) QUICKSTEP (CP2K, 2004) ve GAUSSIAN 03 (Gaussian 03, 2003) programları kullanılarak literatürdeki bulunan deneysel değerlerle karşılaştırılmaları yapıldı ve bulunan sonuçlar yorumlandı.

Anahtar Kelimeler: Yarı ampirik yöntemler, Hidrojen Bağı, Ab initio kuantum mekaniksel yöntemleri.

2013, 64 Sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Theoretical investigation of the hydrogen bonding features of the molecular clusters of Ether...H₂O...X (X=H₂C₂,HCN,CH₃CN) by the semiempirical methods

Mehmet Bora ÇİÇEK

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

Supervisor Assoc. Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ

In this thesis, hydrogen bonding species of ether...H₂O...X (X = HCN, CH₃CN, C₂H₂) complexes obtained by the Ab initio quantum mechanical and semi-empirical calculation methods and the theoretical results were investigated.

The account of monomers, dimers and trimers energies, and the bond length calculations have been made and the hydrogen bond strength has been examined to what extent it has changed. For the verification of semi-empirical methods (PM3, PM6, RM1, PDG), the structural and relative energy values of monomer, dimer, and trimers were calculated, QUICKSTEP (CP2K, 2004) and GAUSSIAN 03 (Gaussian 03, 2003) programs with quantum mechanical methods (DFT, MP2) was used and compared with the experimental data in the literature and the results were interpreted.

Keywords: Semi Empirical calculations, Hydrogen Bond, Clathrate Hydrates, Ab initio Quantum Mechanical Calculations

2013, 64 Pages

TEŞEKKÜR

Öncelikle, bu çalışmada karşılaştığım zorlukları aşmamda benden desteğini ve yardımlarını hiç esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Nevin AYTEMİZ'e teőekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Bu alışma, 2655-YL-11 numaralı proje ile Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi tarafından desteklenmiş olup, bu kuruma teşekkür ederim.

Çalışmamı sürdürürken benden maddi, manevi desteklerini hiç esirgemeyen babama, anneme, abime ve kardeşime desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Bu çalışmamda her türlü eksiğimde bana yardımcı olan ve laboratuvar ortamında benden desteklerini esirgemeyen Zafer MAŞLAKCI ve Dr. F. Mine BALCI'ya çok teşekkür ederim.

Ayrıca istatistiksel hesaplamalar yapmamda bana yardımcı olan matematik bölümünden Öğretim Görevlisi Cüneyt Toyganözü'ye teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Mehmet Bora IEK

ISPARTA, 2013

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. $5^{12}-5^{12}6^2$ dolu kafes yapısı (HCN...H ₂ O...DME).....	1
Şekil 1.2. $5^{12}-5^{12}6^2$ boş kafes yapısı	2
Şekil 4.1. DME...H ₂ O dimer yapısı.....	22
Şekil 4.2. EO...H ₂ O dimer yapısı	23
Şekil 4.3. TMO...H ₂ O dimer yapısı.....	24
Şekil 4.4. THF...H ₂ O dimer yapısı	26
Şekil 4.5. C ₂ H ₂ ...H ₂ O dimer yapısı	27
Şekil 4.6. HCN...H ₂ O dimer yapısı	28
Şekil 4.7. CH ₃ CN...H ₂ O dimer yapısı	30
Şekil 4.8. DME...H ₂ O...C ₂ H ₂ trimer yapısı	33
Şekil 4.9. DME...H ₂ O...HCN trimer yapısı.....	35
Şekil 4.10. DME...H ₂ O...CH ₃ CN trimer yapısı.....	36
Şekil 4.11. TMO...H ₂ O...C ₂ H ₂ trimer yapısı	38
Şekil 4.12. TMO...H ₂ O...HCN trimer yapısı.....	40
Şekil 4.13. TMO...H ₂ O...CH ₃ CN trimer yapısı.....	42
Şekil 4.14. EO...H ₂ O...C ₂ H ₂ trimer yapısı	43
Şekil 4.15. EO...H ₂ O...HCN trimer yapısı	45
Şekil 4.16. EO...H ₂ O...CH ₃ CN trimer yapısı	47
Şekil 4.17. THF...H ₂ O...C ₂ H ₂ trimer yapısı.....	48
Şekil 4.18. THF...H ₂ O...HCN trimer yapısı	50
Şekil 4.19. THF...H ₂ O...CH ₃ CN trimer yapısı	52
Şekil 4.20. 5^{12} boş kafes yapısı	53
Şekil 4.21. $5^{12}6^2$ boş kafes yapısı	54
Şekil 4.22. $5^{12}6^4$ boş kafes yapısı	54
Şekil 4.23. $5^{12}-5^{12}6^2$ boş kafes yapısı	55
Şekil 4.24. $5^{12}-5^{12}6^4$ boş kafes yapısı	55
Şekil 4.25. $5^{12}-5^{12}6^2$ HCN... kafes yapısı	56
Şekil 4.26. $5^{12}-5^{12}6^2$ DME... kafes yapısı	56
Şekil 4.27. $5^{12}-5^{12}6^2$ THF... kafes yapısı	57
Şekil 4.28. $5^{12}-5^{12}6^2$ DME...H ₂ O...HCN kafes yapısı	58
Şekil 4.29. $5^{12}-5^{12}6^4$ DME...H ₂ O...HCN kafes yapısı	59
Şekil 4.30. $5^{12}-5^{12}6^2$ EO...H ₂ O...HCN kafes yapısı	60
Şekil 4.31. $5^{12}-5^{12}6^2$ TMO...H ₂ O...HCN kafes yapısı	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 4.1. Monomer moleküllerin kuantum mekaniksel (B3LYP), yarı-deneysel ve deneysel bağ uzunluklarının karşılaştırılması.....	17
Çizelge 4.2. Monomer moleküllerin kuantum mekaniksel (MP2), yarı-deneysel ve deneysel bağ uzunluklarının karşılaştırılması.....	20
Çizelge 4.3. DME...H ₂ O dimer molekülünün etkileşim enerjileri.....	22
Çizelge 4.4. DME...H ₂ O dimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	22
Çizelge 4.5. DME...H ₂ O dimer yapısına ait frekans değerleri.....	23
Çizelge 4.6. EO...H ₂ O dimer molekülünün etkileşim enerjileri.....	23
Çizelge 4.7. EO...H ₂ O dimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	24
Çizelge 4.8. EO...H ₂ O dimer yapısına ait frekans değerleri.....	24
Çizelge 4.9. TMO...H ₂ O dimer molekülünün etkileşim enerjileri.....	25
Çizelge 4.10. TMO...H ₂ O dimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	25
Çizelge 4.11. TMO...H ₂ O dimer yapısına ait frekans değerleri.....	25
Çizelge 4.12. THF...H ₂ O dimer molekülünün etkileşim enerjileri.....	26
Çizelge 4.13. THF...H ₂ O dimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	26
Çizelge 4.14. THF...H ₂ O dimer yapısına ait frekans değerleri.....	27
Çizelge 4.15. C ₂ H ₂ ...H ₂ O dimer molekülünün etkileşim enerjileri.....	27
Çizelge 4.16. C ₂ H ₂ ...H ₂ O dimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	28
Çizelge 4.17. C ₂ H ₂ ...H ₂ O dimer yapısına ait frekans değerleri.....	28
Çizelge 4.18. HCN...H ₂ O dimer molekülünün etkileşim enerjileri.....	29
Çizelge 4.19. HCN...H ₂ O dimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	29
Çizelge 4.20. HCN...H ₂ O dimer yapısına ait frekans değerleri.....	29
Çizelge 4.21. CH ₃ CN...H ₂ O dimer molekülünün etkileşim enerjileri.....	30
Çizelge 4.22. CH ₃ CN...H ₂ O dimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	30
Çizelge 4.23. CH ₃ CN...H ₂ O dimer yapısına ait frekans değerleri.....	31
Çizelge 4.24. Dimer yapılarının kuantum mekaniksel B3LYP/MP2 seviyelerinde sonuçlarının yarı-deneysel ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.....	31
Çizelge 4.25. DME...H ₂ O...C ₂ H ₂ trimer molekülünün etkileşim enerjileri.....	33
Çizelge 4.26. DME...H ₂ O...C ₂ H ₂ trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	34
Çizelge 4.27. DME...H ₂ O...H ₂ C ₂ trimer yapısına ait frekans değerleri.....	34
Çizelge 4.28. DME...H ₂ O...HCN trimer molekülünün etkileşim enerjileri.....	35
Çizelge 4.29. DME...H ₂ O...HCN trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	35
Çizelge 4.30. DME...H ₂ O...HCN trimer yapısına ait frekans değerleri.....	36
Çizelge 4.31. DME...H ₂ O...CH ₃ CN trimer molekülünün etkileşim enerjileri.....	36
Çizelge 4.32. DME...H ₂ O...CH ₃ CN trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	37
Çizelge 4.33. DME...H ₂ O...CH ₃ CN trimer yapısına ait frekans değerleri.....	38
Çizelge 4.34. TMO...H ₂ O...C ₂ H ₂ trimer molekülünün etkileşim enerjileri.....	38
Çizelge 4.35. TMO...H ₂ O...C ₂ H ₂ trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	39
Çizelge 4.36. TMO...H ₂ O...C ₂ H ₂ trimer yapısına ait frekans değerleri.....	39
Çizelge 4.37. TMO...H ₂ O...HCN trimer molekülünün etkileşim enerjileri.....	40
Çizelge 4.38. TMO...H ₂ O...HCN trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	41
Çizelge 4.39. TMO...H ₂ O...HCN trimer yapısına ait frekans değerleri.....	41

Çizelge 4.40. TMO...H ₂ O...CH ₃ CN trimer molekülünün etkileşim enerjileri	42
Çizelge 4.41. TMO...H ₂ O...CH ₃ CN trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları	42
Çizelge 4.42. TMO...H ₂ O...CH ₃ CN trimer yapısına ait frekans değerleri	43
Çizelge 4.43. EO...H ₂ O...C ₂ H ₂ trimer molekülünün etkileşim enerjileri	43
Çizelge 4.43. EO...H ₂ O...C ₂ H ₂ trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları ..	44
Çizelge 4.44. EO...H ₂ O...C ₂ H ₂ trimer yapısına ait frekans değerleri	45
Çizelge 4.45. EO...H ₂ O...HCN trimer molekülünün etkileşim enerjileri	45
Çizelge 4.46. EO...H ₂ O...HCN trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları ..	46
Çizelge 4.47. EO...H ₂ O...HCN trimer yapısına ait frekans değerleri	46
Çizelge 4.48. EO...H ₂ O...CH ₃ CN trimer molekülünün etkileşim enerjileri	47
Çizelge 4.49. EO...H ₂ O...CH ₃ CN trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları	47
Çizelge 4.50. EO...H ₂ O...CH ₃ CN trimer yapısına ait frekans değerleri	48
Çizelge 4.51. THF...H ₂ O...C ₂ H ₂ trimer molekülünün etkileşim enerjileri	48
Çizelge 4.52. THF...H ₂ O...C ₂ H ₂ trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları	49
Çizelge 4.53. THF...H ₂ O...C ₂ H ₂ trimer yapısına ait frekans değerleri	50
Çizelge 4.54. THF...H ₂ O...HCN trimer molekülünün etkileşim enerjileri	50
Çizelge 4.55. THF...H ₂ O...HCN trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları	51
Çizelge 4.56. THF...H ₂ O...HCN trimer yapısına ait frekans değerleri	51
Çizelge 4.57. THF...H ₂ O...CH ₃ CN trimer molekülünün etkileşim enerjileri	52
Çizelge 4.58. THF...H ₂ O...CH ₃ CN trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları	52
Çizelge 4.59. THF...H ₂ O...CH ₃ CN trimer yapısına ait frekans değerleri	53

GRAFİKLER DİZİNİ

	Sayfa
Grafik 4.1. Monomerlerin bağ uzunluklarının kuantum mekaniksel aug-cc-pvDZ seviyesinde (X koordinatı) ve deneysel olarak hesaplanan değerlerin gösterimi (Y koordinatı).....	19
Grafik 4.2. Monomerlerin bağ uzunluklarının yarı-deneysel PM6 metoduyla (X koordinatı)-deneysel olarak hesaplanan değerlerin gösterimi (Y koordinatı).....	19
Grafik 4.3. Dimer değerlerin yarı-deneysel PM6 metodundaki değerlerle (X koordinatı) ve deneysel olarak hesaplanan değerlerinin gösterimi (Y koordinatı).....	32

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

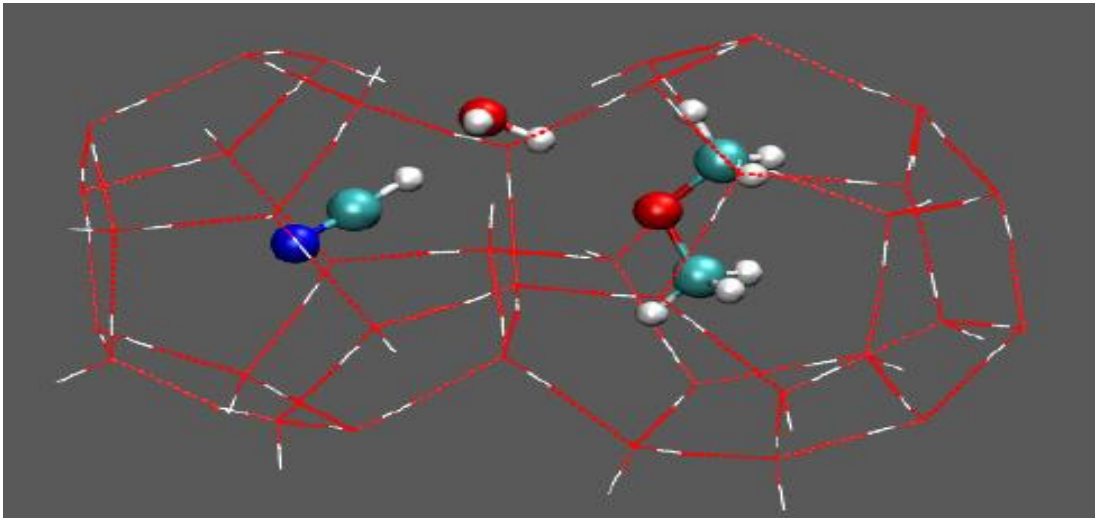
a.u.	Atomic Unit
B3LYP	Becke 3 parameter and Lee, Yang, Parr correlation functional
CNDO	Complete Neglet of Differential Overlap
DFT	Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi)
DME	Dimetileter
E	Enerji
EO	Etilen Oksit
H	Hamilton Operatörü
HF	Hartree-Fock
INDO	Intermediate Neglet of Differential Overlap
MP2	Moller Pesset 2
MM	Moleküler Mekanik
NDDO	Neglet of Diatomic Differential Overlap
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PM3	Parametric Method Number 3
PM6	Parametric Method Number 6
PMO	Pertürbasyon Moleküler Orbital
THF	Tetrahidrofur
TMO	Trimetilen Oksit
SCF	Self Consistent Field
R	Regresyon İstatistiksel Hesaplama Yöntemi
ψ	Dalga Fonksiyonu
χ^2	Ki-kare İstatistiksel Hesaplama Yöntemi

1. GİRİŞ

Klatrat Hidratlar bir diğer adıyla gaz hidratlar, su molekülleri içeren yapılardır. Birbirlerine hidrojen bağları ile bağlı olan su molekülleri kafes yapısını oluştururlar. Yani klatrat hidratlar, kafes bileşikleridirler. Kafes yapısında konak molekül su, konuk molekül ise eterler gibi misafir moleküllerdir. Kafes içerisinde eter grupları, asetonitril, asetilen, hidrojen siyanür gibi düşük molekül ağırlıklı moleküller de bulunabilir.

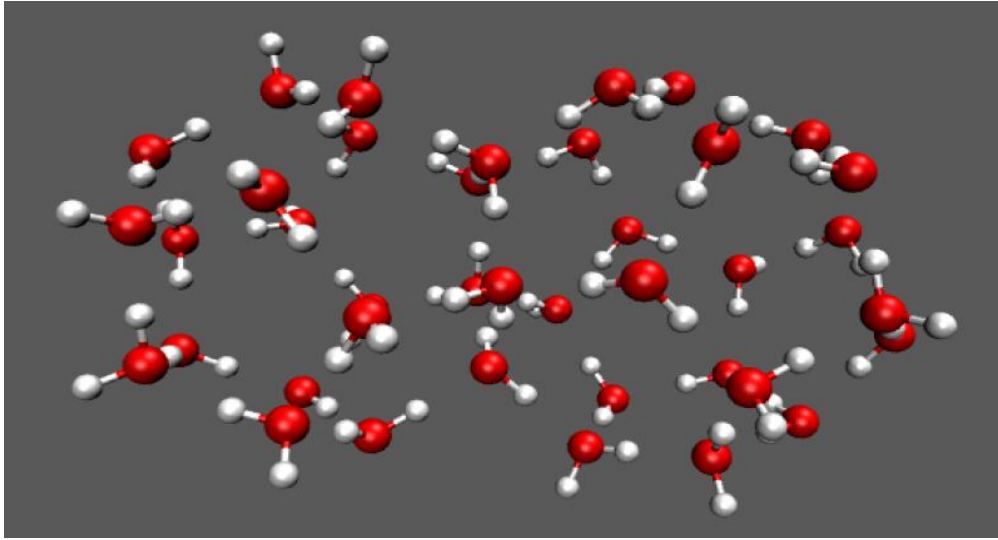
Son zamanlarda aktif olarak çalışılan klatrat hidratlar, iklim değişiklikleri, atmosfer kimyası, yenilenebilir enerji kaynakları, sera gazlarının giderilmesi gibi önemli doğa olaylarında çok büyük önem arz etmektedir.

Son dönem çalışmalarında, kafesteki gaz moleküllerinin, kafesteki su molekülleriyle geçici hidrojen bağı yaptığı önerilmiştir. Farklı türden proton alıcı ve vericilerin konuk olarak kullanıldığı klatrat hidratlarda H-bağı oluşumu gözlemlenmiştir. Burada kullanılan proton alıcı ve verici gaz molekülüne ve aynı zamanda sıcaklığa bağlı olarak oluşan durumlara göre hidrojen bağı özelliklerini nasıl değiştirdiği gözlemlenmiştir. (Monreal vd, 2011). Şekil 1.1.'de $5^{12}-5^{12}6^2$ dolu kafes yapısı içerisinde HCN...H₂O...DME etkileşimi görülmektedir.



Şekil 1.1. $5^{12}-5^{12}6^2$ dolu kafes yapısı (HCN...H₂O...DME)

Yapılan çalışmalarda, trimer yapılarından eter...H₂O...X (eter=DME, EO, TMO, THF ve X=HCN, CH₃CN ve C₂H₂) üçlü kompleksleri hakkında bu çalışmadaki gibi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu tezde, bu üçlü kompleksin hidrojen bağı etkileşimleri kuantum mekaniksel ve yarı-deneysel metotlarla hesaplanmış, ayrıca kafes yapısında bu hidrojen bağı özelliklerinin nasıl değiştiği incelenmiştir. Şekil 1.2.'de görülen 5¹²-5¹²6² yapısı (12 tane 5 halkalı yüzünde su yapısı ve 12 tane 5 halkalı yüzünde su yapısı ile 2 tane 6 halkalı yüzünde su yapısı) ve 5¹²-5¹²6⁴ yapısı (12 tane 5 halkalı yüzünde su yapısı ve 12 tane 5 halkalı yüzünde su yapısı ile 4 tane 6 halkalı yüzünde su yapısı) kafes yapısı olarak kullanılmıştır.



Şekil 1.2. 5¹²-5¹²6² boş kafes yapısı

Bu çalışmada, sınırlandırılmış bir ortamda (polar olan) oluşturulan moleküler kümelerde, yarı-deneysel yöntem kullanılarak hidrojen bağı özelliklerinin nasıl değiştiği incelenecektir.

Ayrıca, bu çalışmada monomer (dimetil eter, etilen oksit, trimetilen oksit, tetrahidrofuran, asetilen, asetonitril, hidrojen siyanür), dimer (dimetil eter-su, etilen oksit-su, trimetilen oksit-su, tetrahidrofuran-su, asetilen-su, asetonitril-su, hidrojen siyanür-su) ve trimer (eter...H₂O...X yapısı), (eter=DME, EO, TMO, THF ve X=HCN, CH₃CN ve C₂H₂) yapılarının kuantum mekaniksel ve yarı-deneysel sonuçları hesaplanmıştır. Literatürde var olan deneysel değerlerle matematiksel ve istatistiksel hesaplamalar (regresyon, uyum testi) yapılarak hangi yarı-deneysel metotun daha iyi olduğunu test edilmiş ve yorumlanmıştır.

Bu çalışmada, dimer ve trimer yapılarında suya proton verici olarak asetonitril, asetilen ve hidrojen siyanür kullanılırken, sudan proton alıcı olarak da dimetil eter, etilen oksit, trimetilen oksit ve tetrahidrofuran yapıları kullanılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Hesaplamalı Kimya

Kimyanın matematiksel ve istatistiksel temellere dayandığı, deneysel değerlerle ve gözlemlerle desteklenen teorik alan hesapsal kimyadır. Teorik kimya'nın çok hızlı bir şekilde gelişmekte olan bir alt dalıdır. Hesaplamalar yapılırken programların nasıl ve ne şekilde kullanıldığına bilinmesi gerekmektedir. Hesaplamalar kontrollü ve iyi yapılırsa kalite kontrol sayesinde doğruya yakın sonuçlar elde edilebilir. Bilgisayar yoluyla çizilen yapıların enerjilerini, bağ uzunluklarını, bağ açılarını, spektroskopik özellikleri gibi özelliklerinin sonuçları hesaplar ve bunları yorumlar. Hesaplamalı kimyada amaç, deneysel kimya ile teorik kimya arasında bir bağlantı olup olmadığının bulmaktır. Bu hesaplamalar yapıldıktan sonra bulunan sonuçlarla kimyacılar ve deneysel çalışanlar için laboratuarda daha kolay çalışmalarını sağlayacak sonuçlar oluşturarak fayda sağlarlar. Hesaplamalı kimya 3 farklı şekilde yapılabilir.

2.1.1. Moleküler Mekanik Yöntemler (MM)

Atomlar arasında etkileşimler söz konusudur ve fizik kuralları ile bu etkileşimleri moleküler mekanik yöntemler tanımlamaktadır.

2.1.2. Ab İnitio Yöntemler

Bu yöntem kuantum mekaniği esasına dayanmakla birlikte, moleküle alakalı birçok değer hesaplanabilmektedir. Moleküllerin optimizasyonla sağlanmış kararlı yapılarını (global minimum) ve farklı yapılarını da (lokal minimum) bulabilmektedir.

2.1.3. Yarı-deneysel Yöntemler

Yaptığı işlemlerin hem deneysel hem de teorik yöntemlere dayandığı yöntemlere yarı- deneysel yöntem denir. Yarı-deneysel yöntemler, Hardree Fock hesaplamalarını basitleştirmek için kullanılarak, türetilen parametrelerin hesaplamalarını yapar.

Basitleştirme işlemi çeşitli basamaklardan oluşur; ilk olarak Hamilton'un basitleştirmesi, ikinci olarak bazı integralleri değerlendirerek, üçüncü olarak ise

dalga fonksiyonunun basitleştirilmesidir. Yarı-ampirik metotlardan bazıları; AM1, PDG, PM3, PM6, RM1 vb.'dir. Yarı-deneysel yöntemde geometri optimizasyonunu yapmaktaki amaç enerjinin minimum değerini hesaplamaktır. Bu yöntemlerde, atomların ve moleküllerin özelliklerinin deneysel değere yakın sonuçlar vereceği parametreler mevcuttur. Yarı-deneysel yöntemlerde her bir metodunun ayrı ayrı birbirinden farklı ya da üstün olabildiği parametreler ve durumlar söz konusudur.

Geliştirilmiş temel kümeler yardımıyla ve elektron korelasyonu kullanarak ab initio hesapları ile kantitatif sonuçlar elde edebilmek söz konusudur. Ancak büyük moleküller için ab initio metodları çok fazla bilgisayar olanakları gerektirmektedir. Bu nedenle hem daha çabuk hem de güvenilir hesapların yapılabilmesi için yarı-deneysel yöntemler geliştirilmiştir. Bunlarda ab initio metodu gibi kuantum mekaniği prensiplerini kullanır ancak bakıldığında Schrödinger denklemini çözerken çok fazla miktarda yaklaşımlar yapar. Hesaplanması güç olan integrallerin bazılarını ihmal ederken bazılarında da farklı yaklaşımlar uygulayarak hesaplar. İçteki (core) orbitallerine ait integrallerin yerine bazı parametreler kullanır. Bu parametreleri belirlemek için atomik spektrumlar, iyonlaşma enerjileri gibi birçok deneysel veri kullanmaktadır. Yarı-deneysel metotlar Hartree-Fock teorisinin temeline dayanmaktadır. Çoklu ve karmaşık sistemleri çözebilen, her türlü hassas analizleri yapabilen bir metottur. Bu noktada son zamanlarda geliştirilmiş ve hala yeni parametrizasyonlar eklenerek geliştirilmeye devam etmektedir.

2.1.3.1. Yarı-deneysel Yöntemlerden Bazıları

Yarı-deneysel metotlar olan Pariser-Parr-Pople (PPP) metodu ile SCF teorisi kullanılarak birçok yarı-deneysel yöntem ortaya çıkmıştır. Bunlar; CNDO, INDO ve NDDO'dur.

Bu metodların amaçları, molekül geometrisi ve oluşma ısılarının hesaplarından öte elektronik özellikleri doğru hesaplayabilmektir. CNDO, elektron itişimi ile ilgili integralleri hesaplarırken, atomik orbitallerin küresel simetriye sahip olduğunu varsayar. NDDO, bunu geliştirerek atomik orbitallerin yönlerini de hesaba katar. Bu metodlar moleküler geometrileri oldukça doğru hesaplayabilirler ama bağlanma

enerjilerini hesaplamada zayıf kalmaktadırlar. MINDO, MNDO, AM1, PM3 yarı deneysel yöntemlerden bazılarıdır.

Örneğin, MNDO serileri içinde en modern metot olarak, CNDO metotların başından PM3 parametrizasyonuna kadar hala eksik bazı hatalar vardır.

Son geliştirilen üç model olan (MNDO, AM1, PM3) genellikle normal durumda geometri hesaplamaları için uygundur. Ağır atomlar molekülde buldukları zaman, bağ uzunluklarının ve bağ açılarının benzer hatalarla hesaplandığı görülür. Modellerden herhangi biri en düşük seviyedeki ab initio hesabından bile daha hassas değildir.

Metotların içerisindeki parametrelerin oluşturduğu değerler içinde AM1 metodunda farklılıklar göstermektedir. AM1 metodunda, bağlar arası olmayan etkileşimler, PM3 metodundan çok daha fazla itici durumdadır. Yarı-deneysel metotların hepsinde, normal temel durum ve nötral moleküllerle kıyaslama yapıldığında iyon ve serbest radikal halindeki molekülleri hesaplamada daha az başarılı olduğu görülmektedir. Ayrıca MNDO ve AM1 yöntemleri de hidrojen bağı içeren sistemlerin tanımlanmasında iyi olmadıkları görülmektedir.

2.1.3.2. PM3 Yarı-Deneysel Metodu

PM3 yöntemi, MNDO yönteminin parametrizasyonu ile oluşturulmuş bir metottur. En son geliştirilmiş yarı deneysel yöntemlerden biridir. PM3 yönteminin parametreleri, çeşitli ve çok fazla sayıda deneysel değişkenlerin hesaplamasını yapmaktadır. PM3 metodu bu şekilde molekül özellikleri hakkında yorum yapılmasını sağlamaktadır. PM3 metodu ağır metaller için kullanıldığında AM1 ve MNDO'dan daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. PM3 metodu, daha önce bulunan yarı-deneysel yöntemlere göre hidrojen bağı sistemlerinin tanımlanmasında daha başarılıdır. PM3 metodu, aslında organik moleküllerde kullanılır, fakat birçok sayıda element grupları için de parametreleştirilmiştir. PM3 metodunun amidlerin düzlemselliğini iyi bulamadığı ve bağı olmayan hidrojenler arasındaki zayıf çekimleri iyi gösteremediği görülmüştür. Bu noktada genellikle bilinen bu

problemler çok sınırlı ve özel yapıdaki moleküllerde ortaya çıkar. Bunun nedeni, bu tipteki moleküllerin iyi parametrize edilmemiş olmasından kaynaklanmaktadır.

2.1.3.3. PM6 Yarı-Deneysel Metodu

PM6 metodu, yeni bir yöntem olmakla birlikte, PM3 metodundan daha sonra oluşturulmuştur. Bu yöntemde yapılan sonuçlar, diğer yarı-deneysel yöntemlere göre genellikle daha iyi sonuçlar vermektedirler PM6 yöntemi, diğer yarı-deneysel yöntemlere göre hidrojen bağı daha iyi tanımlamaktadır. Bu tezde yapılan hesaplamalarda yarı-deneysel yöntemlerden PM6 metot sonuçlarının daha iyi olduğu görülmüştür. Dispersiyon etkileşimi de ekleyerek hesaplama yapılabilir. Dispersiyon etkileşimi, herhangi bir dalganın hızının dalga boyuna bağlı olması demektir.

2.2. Yarı-Deneysel Metotla Kuantum Mekaniksel Hesaplama Karşılaştırması

Modelleme araçlarıyla kimyacılar, yarı-deneysel kuantum mekaniksel metotları kullanarak; başlangıç (ab initio) metotlarına göre ve daha karmaşık problemleri kuantum mekaniksel metotlara göre daha kolay çözmüşlerdir.

Yarı-deneysel metotlarda zaman skalası N^3 e kadar gösterilir. Bir başka deyişle yarı deneysel metotla, orta büyüklükteki bir molekülün geometrik optimizasyonu ab-initio metoduna göre 1000 kat daha hızlıdır.

Ab initio yöntemleri hassastır ve sistem büyüdükçe hesap zorlaşır, bilgisayar kaynakları yetersiz kalır ve bu durumda yarı-ampirik yöntemlere başvurulması kaçınılmazdır. Ab initio yöntemleri genelde yüz atomlu sistemlere kadar uygulanabilirken, yarı-ampirik yöntemler bin atomlu bileşiklere kadar uygulanabilir.

Yarı-deneysel yöntemler çok daha büyük sistemlere uygulanabilirliği söz konusudur ve ab initio yöntemlerine göre hesaplama süresi çok daha kısadır (Korth vd, 2009). Ab initio yöntemleri hassastır fakat sistem büyüdükçe hesaplama yapılması zorlaşır ve bu noktada bilgisayar kaynakları hesaplamaları yaparken yetersiz kalır ve işte bu durumda yarı-deneysel (ampirik) yöntemlere başvurulması kaçınılmaz olmaktadır.

2.3. Hidrojen Bağı

Hidrojen bağları nötral kovalent molekül çiftleri arasındaki etkileşimlerde güçlü bir bağ olarak tanımlanmaktadır. Göreceli olarak zayıf olmakla birlikte, enerji aralığına bakıldığında 2 ile 10 kkal/mol arasında değişmektedir. Hidrojen bağları çok kolay oluşup, çok çabuk kırılabilir. Moleküler bağa iştirak etmemiş elektron çiftine sahip bir atomla, elektronegativitesi yüksek bir atoma bağlanmış hidrojen atomu arasındaki etkileşimdir. Hidrojen atomu, elektronegativitesi yüksek atomlara bağlandığında, sahip olduğu tek elektron, elektronegativitesi yüksek atom tarafından çekilir, bunun sonucunda hidrojen atomu artı yüklü iyon gibi davranır ve eksi yüklü iyonlarla veya polar moleküllerin eksi yük merkezleri ile hidrojen bağı adı verilen bir ikincil bağ oluşturmaktadır. Hidrojen bağlarının önemi hiçbir zaman gözardı edilemez. Çünkü yaşamımızın tamamını oluşturmaktadırlar.

2.4. Klatrat Hidratlar

Klatrat hidratlar doğada bol miktarda bulunmaktadırlar ve okyanus tabanında yaklaşık 6,4 trilyon ton metan gazı, metan klatrat hidratları içinde bulunmaktadır (Buffett, 2004). Klatrat hidratlar gaz hidratları olarak da adlandırılmaktadırlar. Kristalize su bazlı katı fiziksel buzı andıran klatrat hidratlar, polar olmayan küçük moleküllerde hidrojen bağlı su moleküllerinin kafes yapısındaki yapılara hapsedilmesiyle oluşmuş yapılardır. Klatrat hidratlar önemlidir çünkü doğalgaz rezervi açısından çok önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Son yıllarda doğalgaz rezervlerinin korunması ve depolanması istenmektedir. Hidrojenle kullanılan arabaların yapımı söz konusudur. Çünkü bunlar sürekli dönüşümle doğaya zarar vermezler.

Son dönemlerdeki çalışmalarda sıklıkla bahsedilen klatrat hidratlar, atmosfer kimyasından yenilenebilir enerji kaynaklarına birçok alanda kullanımından dolayı önemli bir konudur. Bununla beraber bu tezde çalışılmış olan yapılara bakıldığında klatrat hidratlarla ilgili çalışmalarda önem arz etmektedir. Bu tezde proton alıcı olan eterler, uygun şartlar oluşturulduğunda sıvı su ve buz ile klatrat hidrat oluşumunda yardımcı gaz rolü üstlenmektedirler (Devlin,1990).

Klatrat hidratlar oluşurken hidrojen bağı oluşmaktadır ve bu tezdeki çalışmada proton alıcı ve verici olarak kullanılan moleküllerin klatrat hidrat oluşumunda hidrojen bağı kuvvetinin nasıl değiştiğine dair literatürde çok fazla bilgi bulunmamaktadır.

Bu tezde bahsi geçen kavramların ve bilgilerin hidrojen bağı özellikleri ile ilgili çalışmalara konu olan moleküller ve yapıların hangi ölçülerde çalışıldığı aşağıda özetlenmiştir.

Tzeli ve Aristides (2000), $C_2H_2-H_2O$ dimerinde C_2H_2 'in proton verici olarak yapının daha kararlı davrandığını ve minimum enerjisinin $-3,61$ kkal/mol (MP2 seviyesinde aug-cc-pvDZ) olarak bulurken, $C_2H_2-H_2O$ dimerinde C_2H_2 'nin proton alıcı olarak davrandığı yapıdaki minimum enerjisini $-3,04$ kkal/mol (MP2 seviyesinde aug-cc-pvDZ) olarak bulunmuştur.

Li (2010), yaptığı çalışmada, $HCN...H_2O$ dimerinde HCN proton verici olarak daha kararlı yapıya sahipken, HCN'ün proton alıcı olarak davrandığı yapı arasında $-4,02$ kkal/mol'lük (MP2, aug-cc-pvDZ seviyesinde) enerji farkı hesaplamıştır.

Henry vd. (1996), TMO için C-H bağı uzunluklarını çalışmıştır. TMO monomerinin C-H bağı uzunlukları sabit düzlem içerisinde CH_a-CH_b bağı için MP2/6-31G(d) seviyesinde $1,0958$ Å ve MP2/6-311G(d,p) seviyesinde $1,9041$ Å olarak bulunmuştur.

Yamabe (1992), eterler içinde incelemeler yapmış ve incelenen dimetil eterin monomeri MP2/6-31+G** seviyesinde toplam enerjisini $-202,38$ a.u. olarak bulmuştur.

Tatamitani (2002), DME dimerinde C-O...H-C zayıf hidrojen bağı incelemiştir. DME dimeri için bağlanma enerjisini $-1,362$ kkal/mol olarak hesaplamıştır. Bu etkileşim çok güçlü olmamasına rağmen atmosfer kimyasında ve biyolojide önemli bir rol oynamaktadır.

Hermida ve Ramon (2000), dimetil eter dimerinin potansiyel yüzeyini incelemiştir. MP2/6-31G** seviyesi için beş farklı minimumda enerjileri sırasıyla -2,332, -2,186, -0,996, -1,077, -1,818 kkal/mol ve MP2/6311++G(2d,2p) seviyesinde ise sırasıyla -2,822, -2,418, -1,398, -1,290, -2,617 kkal/mol olarak hesaplamıştır.

Devlin vd. (2004), kristal fazda ve kristal olmayan durumda metanol, dimetil eter, tetrahidrofuranla birlikte FTIR spektroskopisi ile HBR ve HCl'nün katı faz solvasyonunu incelemiştir. Dimetileter monomerinin DFT/B3LYP/aug-cc-pvDZ metoduyla enerjisi -155,04602 a.u., THF monomerinin Cs simetrisinde ise toplam enerjisi -232,47892 a.u. olarak hesaplanmıştır.

Mayer vd. (2009), Tetrahidrofuran molekülünü monomer olarak B3LYP/6-311+G(d) basis setiyle optimize etmiş ve enerjisini -210,0332 a.u. olarak hesaplamıştır

Devlin (1990)'a göre çalışılmak istenen sistemlerde eterler, klatrat hidrat oluşumunda önemli bir rol üstlenmişlerdir. Eterler genel anlamda çözücü olarak kullanılırken ayrıca klatrat hidrat oluşumunda da yardımcı gazdırlar.

Vijayakumar (2005), dimetil eterin-(su)_n (n=1,4) kümeleri için hidrojen bağ etkileşimini incelemiştir. 6-31G* basis set ile dimerinin MP2 ve B3LYP seviyelerinde etkileşim enerjilerini sırasıyla -0,751 ve -6,074 kkal/mol olarak hesaplamıştır.

Lee vd. (2004), THF-H₂O kompleksini birçok basis setle çalışmış ve MP2/6-311+G** seviyesinde hidrojen bağı uzunluğunu 1,848 Å, BSSE (corrected binding energy) enerjisini 13,65 kkal/mol olarak hesaplamıştır (Lee vd, 2004).

Lee vd. (2005), THF-su dimerini B3LYP/aug-cc-pvDZ toplam ve BSSE enerjisi sırasıyla -308,93291 a.u. ve -5,65 kkal/mol, MP2/aug-cc-pvDZ için -308,05967 a.u. ve -6,62 kkal/mol olarak hesaplamıştır.

Montreal vd. (2011), normal basınçlarda, herbir hidrat kafesinde, yalnızca bir konuk molekül yer alabilir ve genellikle klatrat hidratın konuk molekülleri, konak örgünün duvarları ile belirgin olmayan zayıf etkileşimlerde bulunurlar. Klasik olarak

tanımlanan bu tür hidratlarda, sıcaklığı ve konuk molekülünü değiştirerek 0-100% arasında değiştirilebilen klasik olmayan klatrat hidrat bileşeni oluşturulabileceği deneysel olarak gösterilmiştir. Klasik olmayan klatrat hidrat ise, büyük ve küçük kafeslerin konuk molekülleri, konak duvardaki su molekülleri ile H-bağı oluşumuna girdiği hidrat türü olarak tanımlanmaktadır.

Buch (2009), buz nanoparçacıklarının eterler yardımı ile klatrat hidrata dönüştürülmesi sırasındaki kinetiği incelenen sistemde, aynı koşullarda DME, EO, TMO eterleri ile dönüşüm kinetiğinin hemen hemen aynı olması, yüzeyden başlayarak oluşan hidrat kabuğundan misafir moleküllerinin difüzyonu ile değil, hidrat kabuğu ile buz ara yüzeyinden su moleküllerinin yüzeye difüzyonu ile gerçekleştiği önerilmiştir. Böylelikle buhar fazında yüzeye gelen eter, difüzyon ile yüzeye çıkan su ile tepkime vererek hidrat oluşturmaktadır. Bu oluşumun aksine burada tipik olarak 200 °K üstü sıcaklıklarda ve en az orta basınçta Klatrat Hidrat oluşturulmaya çalışılmıştır. Bu çalışmanın deneysel kısmı kızılötesi spektroskopi tarafından incelenmiştir. Klatrat hidratları farklı formları arasında dönüşüm kinetiğinin yanı sıra, H-bağlı misafir yapılarla birlikte klatrat hidratların oluşum kinetiği incelenmiştir.

Montreal vd. (2010), gaz hidratlarına bakıldığında konuk moleküllerle ev sahibi moleküller arasında duvarda bulunan su yapısı ile zayıf etkileşim içerisinde bulunurlar. Kafesteki duvarda hidrojen bağı etkileşimi olduğu eterler ve orta dereceli proton alıcılarla görülebilmektedir. Bu makalede THF...H₂O...HCN ve DME...H₂O...HCN moleküler kümelerinin spektroskopi özellikleri açıklanmaya çalışılmıştır. Farklı sıcaklıklarda yapılan moleküler dinamik simülasyonları sonucunda HCN'lü ve HCN'süz ortamlarda hidrojen bağı kuvvetinin derecesine bakılmıştır. 100 Kelvin'de H-bağı ölçülmüş ve 2,7-2,8 Å olarak hesaplanmıştır.

Gulluru ve Devlin (2006), klatrat hidrat eterlerinin 120 °K'de buz nano-kristallerinin dönüşüm oranları ve enerjileri araştırılmıştır. Sonuçta 260 °K'de gaz hidratlarının oluşum oranlarıyla, 120 °K'deki eter hidratların oluşum oranlarının birbirine benzer olduğu bulunmuştur. Ayrıca iyi bir proton alıcı olan eterler, formaldehit ve aseton gibi moleküllerin düşük sıcaklıklarda klatrat hidrat oluşumuna yardımcı olduğu bulunmuştur.

Kulig vd. (2011), Klatrat hidratlar polar misafir molekülleriyle birlikte (dimetil eter, etilen oksit, trimetilen oksit, tetrahidrofuran) yoğunluk fonksiyonel teorisi vasıtasıyla incelenmiştir. Model olarak S-1 büyük kafes yapısı alınmıştır. Optimum konfigürasyonlarda misafir yapılar ile kafes yapısındaki su moleküllerinin hidrojen bağ oluşumu araştırılmıştır. Bu elde edilen sonuçların önceki hesaplamalı ve deneysel çalışmalar ile uyum içinde olduğunu göstermektedir. Sterik faktörler oluşan hidrojen bağı gücü için önemli bir rol oynadığı belirlenmiştir. Misafir moleküller ile kafes yapılarındaki su moleküllerinin bağlanması misafir molekülün sadece büyüklüğü ile değil, aynı zamanda kendi şekli ile de etkili olduğu gösterilmiştir. Bu çalışma, misafir moleküllerin kafes sistemlerindeki davranışlarının açıklanmasında, elektronik ve sterik özelliklerinin göz önüne alınması gerektiğini göstermektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Çalışmamızda bilgisayar kullanılarak değerler hesaplanmıştır.

3.2. Yöntem

Bu çalışmada, bilimsel çalışmacılara açık olan (maliyeti sıfır) paket program QUICKSTEP (CP2K, 2004) ve GAUSSIAN 03 (Gaussian 03, 2003) yazılımları kullanılmıştır. Eter (Etilen oksit, Dimetileter, Trimetilen oksit, Tetrahidrofuran)-H₂O-X (H₂C₂, HCN, CH₃CN) her biri ayrı ayrı oluşturulan çeşitli kümeler QUICKSTEP programında var olan yarı ampirik yöntemler ile çalışılmıştır.

Bu bölümdeki çalışmanın ilk amacı; monomer ve dimer küçük kümelerin yarı-deneysel yöntemlerden hangisinin deneyselle daha uyum içerisinde olduğu görmektir. Çalışmada, yarı ampirik yöntemlerin (PM3,PM6,RM1,PDG) doğrulanması için deneysel değerleri var olan moleküllere Ki-kare testi ve Regresyon Testi uygulanarak yorumlanmıştır. Bunun devamında monomer, dimer ve trimer yapılarının yapısal ve enerjistik değerleri kuantum mekaniksel yöntemlerle (DFT, MP2) GAUSSIAN 03 programı kullanılarak hesaplanmış ve yorumlanmıştır. Bu hesaplamalar yapılırken aug-cc-pvDZ, aug-cc-pvTZ ve 6-311+G** temel setleri kullanılmıştır.

Simülasyon parametreleri optimize edildikten sonra, yarı-deneysel hesaplamalar, 5¹²-5¹²6² (12 tane 5 halkalı yapı ve 12 tane 5 halkalı yapı-2 tane 6 halkalı yapı) ve 5¹²-5¹²6⁴(12 tane 5 halkalı yapı ve 12 tane 5 halkalı yapı-4 tane 6 halkalı yapı) şeklinde ifade edilen kafes yapısı içinde eter...H₂O...X (X=HCN, CH₃CN, C₂H₂) komplekslerinin hidrojen bağı özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada eterler (eter=DME, EO, TMO, THF) proton alıcı olarak kullanılacaklardır. Proton verici olarak da HCN, CH₃CN ve C₂H₂ moleküller seçilmiştir. Bu seçimlerle bulunan yarı-deneysel sonuçların kuantum mekaniksel ve deneysel hesaplarla bulunan sonuçlarla karşılaştırılıp, yarı-deneysel sonuçların hidrojen bağının ölçüsünü ne derecede güvenilir sonuçlar verdiği analiz edilmiştir.

3.2.1. Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar

Bu bölümdeki çalışmanın amacı; kullanılan moleküllerin monomer, dimer, trimer yapıları hakkında B3LYP ve MP2 seviyelerinde hesaplanan sonuçları hakkında bilgiye sahip olmaktır. Herbir konfigürasyon için GAUSSIAN 03 programı ile önce DFT (B3LYP) seviyesinde aug-cc-pvDZ, aug-cc-pvTZ, 6-311+G** basis set kullanılarak optimizasyonları sağlanmış ve buradan elde edilen konfigürasyon sonrasında MP2 seviyesinde aynı basis setlerle yeniden optimize edilmiştirler.

Temel kavramını tanımlayacak olursak; hesaplamalı kimyada elektronların birbirlerine ve çekirdeklerine olan yakınlıklarını tanımlamak için kullanılan yazılımda sayı serileridir.

Öncelikli olarak monomer yapıların dimetileter, etilenoksit, trimetilenoksit, tetrahidrofuran, su, hidrojen siyanür, asetilen ve asetinitril yapılarının kuantum mekaniksel olarak B3LYP seviyesinde (aug-cc-pvDZ, aug-cc-pvTZ ve 6-311+G** yöntemleriyle) hesaplamaları yapılmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda bulunan deneysel değerlerle karşılaştırmalar yapıp, yapısal ve enerji parametrelerin nasıl değiştiğine bakılmıştır.

Dimer yapılarından; dimetileter...su, etilenoksit...su, trimetilenoksit...su, tetrahidrofuran...su, hidrojen siyanür...su, asetilen...su ve asetinitril...su yapılarının kuantum mekaniksel olarak B3LYP ve MP2 seviyelerinde aug-cc-pvDZ yöntemiyle hesaplamaları yapılmış, burada bulunan yapısal (bağ uzunlukları, bağ açıları, frekansları, yoğunlukları) ve enerji sonuçları incelenmiştir.

Trimer yapılarından; eter...su...X (X=asetinitril, hidrojen siyanür, asetilen) yapılarının kuantum mekaniksel olarak B3LYP ve MP2 seviyelerinde aug-cc-pvDZ yöntemiyle hesaplamaları yapılmış, burada bulunan yapısal (bağ uzunlukları, bağ açıları, frekansları, yoğunlukları) ve enerji sonuçları yorumlanmıştır.

3.2.2. Yarı-deneysel Yöntemler

Bu çalışmada, bilimsel araştırmacılara açık olan (maliyeti sıfır) paket program QUICKSTEP (CP2K, 2004) yazılımını kullanılmıştır. Eter (Etilen oksit, Dimetileter, Trimetilen oksit, Tetrahidrofuran)-H₂O-X (H₂C₂, HCN, CH₃CN) her biri ayrı ayrı oluşturulan çeşitli kümeler QUICKSTEP programında var olan yarı ampirik yöntemler ile çalışılmıştır.

Yarı-deneysel metotlar Hartree-Fock teorisinin temeline dayanmaktadır. Çoklu ve karmaşık sistemleri çözebilen, her türlü hassas analizleri yapabilen bir metottur. Bu noktada son zamanlarda geliştirilmiş ve hala yeni parametrizasyonla eklenerek geliştirilmeye devam etmektedir.

Bu çalışmada kullanılan yarı-deneysel yöntemler; PDG, PM3, PM6, RM1 yöntemleridir. Bu dört yöntemde kuantum mekaniksel yöntemlerle kullanılan tüm monomer, dimer ve trimer yapıları için kullanılmıştır. Monomer ve dimer değerlerin var olan deneysel değerlerinden yararlanılarak uyum testi ve regresyon testi uygulanmıştır. Böylece kullanılan dört yarı-deneysel metottan hangisinin daha iyi olduğu anlaşılmaya çalışılmış ve bu yarı-deneysel yöntemin PM6 olduğu görölmüştür. PM6 yöntemiyle kafes yapılarının yapısal ve enerjetik değerleri incelenmeye devam edilmiştir.

3.2.3. İstatiksel Hesaplamalar

Bu tezde, matematiksel istatistik hesaplamalarından regresyon (R) ve Ki-kare (χ^2) hesapları kullanılmıştır.

Yarı-deneysel hesaplamalardan elde edilen değerlerin deneysel veya yüksek seviyeden kuantum mekaniksel değerlere göre doğruluklarına, yapısal parametrelere istatistiksel hesaplamalar yapılarak karar verilmiştir. Ki-kare testi ve regresyon analizi olmak üzere istatistiksel iki test yapılmıştır.

Ki-kare testi yapılırken herbir gözlem ya da frekans diğer gözlemlerin tümünden bağımsız olmaktadır. Gerçek ve beklenen frekanslar arasındaki farkın normal dağılıma sahip olması amaçlanır. Ki-kare testi şu şekilde yapılmaktadır;

$$\chi^2 = (X_1 - Y_1)^2 \div Y_1 + (X_2 - Y_2)^2 \div Y_2 \dots\dots = \Sigma (X_i - Y_i)^2 \div Y_i$$

şeklinde hesaplanmaktadır. Bulunan değer 0 (sıfır) a yakınlığına göre uyum derecesi belirlenir. (X'ler: Gözlenen, bulunan değer; Y'ler: beklenen, deneysel değer) (Akdeniz 2007: 216).

Regresyon testleri de çok önemlidir. Regresyon testinde bulunan sonuçlarının 1'e en yakın olanın sonucu en iyidir. Regresyon yapılırken bulunan değerler bu tezde yapılan hesaplamalarda excel tablosunda x koordinatına, deneysel değerler y koordinatına geçirilir ve sonuç yorumlanır. Bu değerler H-bağının hangi yarı-deneysel ve kuantum mekaniksel metot tarafından iyi tanımlandığı gösterir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Monomer Yapıların Yarı-Deneysel Sonuçları ile Kuantum Mekaniksel ve Deneysel Sonuçlarının Karşılaştırılması

Çizelge 4.1. Monomer moleküllerin kuantum mekaniksel (B3LYP), yarı-deneysel ve deneysel bağ uzunluklarının karşılaştırılması

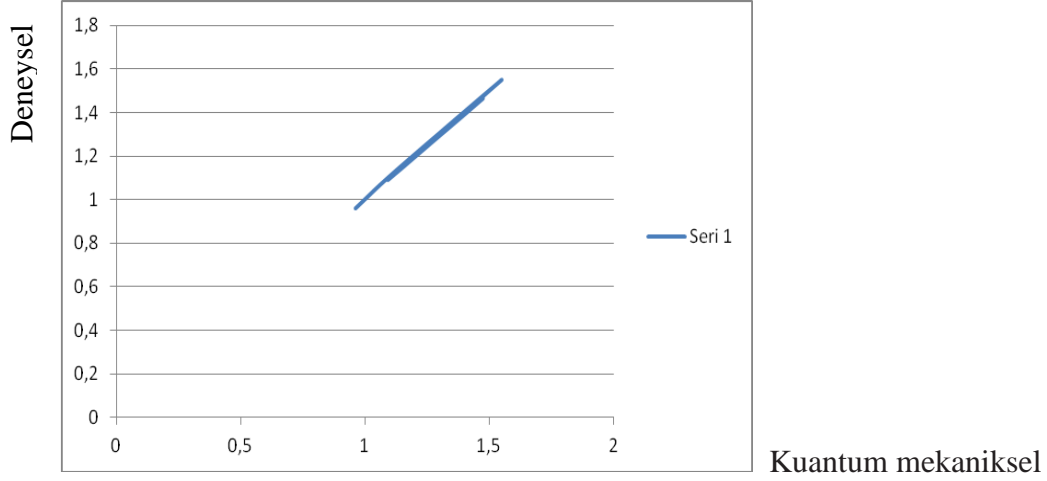
Sistem	Bağ uzunlukları (Å)	B3LYP*			YARI DENEYSEL				Deneysel*
		aug-cc-pvDZ	aug-cc-pvTZ	6-311+G**	PDG	PM3	PM6	RM1	
DME	C-O	1.42	1.41	1.41	1.48	1.48	1.50	1.47	1.41
	C-C	2.35	2.36	2.35	2.45	2.46	2.48	2.45	----
	C-H	1.10	1.10	1.10	1.16	1.15	1.15	1.16	1.10
EO	C-O	1.44	1.43	1.43	1.44	1.43	1.46	1.42	1.43
	C-C	1.47	1.46	1.47	1.48	1.48	1.50	1.48	1.46
	C-H	1.09	1.08	1.09	1.10	1.10	1.09	1.10	1.09
TMO	C-O	1.49	1.45	1.45	1.47	1.48	1.50	1.47	----
	C-C	1.48	1.54	1.54	1.51	1.51	1.52	1.51	----
	C-H	1.07	1.09	1.10	1.06	1.06	1.05	1.06	----
THF	C-O	1.43	1.43	1.43	1.42	1.43	1.44	1.41	1.43
	C-C	1.54	1.54	1.54	1.53	1.53	1.54	1.53	1.54
	C-H	1.11	1.09	1.10	1.10	1.10	1.11	1.10	1.12
H ₂ O	O-H	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96
HCN	C-N	1.16	1.15	1.15	1.10	1.11	1.11	1.11	----
	C-H	1.07	1.06	1.07	1.11	1.10	1.09	1.10	----
C ₂ H ₂	C-H	1.07	1.06	1.06	1.10	1.10	1.08	1.10	----
	C-C	1.21	1.20	1.20	1.15	1.10	1.18	1.15	----
CH ₃ CN	C-N	1.16	1.15	1.15	1.11	1.13	1.12	1.12	----
	C-C	1.46	1.45	1.46	1.48	1.47	1.47	1.48	----
	C-H	1.10	1.09	1.09	1.10	1.10	1.10	1.10	----

Kaynak: Maşlakçı, Z*, 2010; Vijayakumar*, 2005; Lee*, 2004; Henry vd*, 1996).

Monomer; dimetileter, etilenoksit, trimetilenoksit, tetrahidrofuran, su, hidrojenyanür, asetilen ve asetonytril yapılarının kuantum mekaniksel olarak B3LYP seviyesinde (aug-cc-pvDZ, aug-cc-pvTZ ve 6-311+G** basis setleriyle) ve yarı-deneysel olarak (PDG, PM3, PM6, RM1 yöntemleriyle) yapılan hesaplamaları yukarıda görülmektedir. Bu hesaplamalar sonucunda bulunan deneysel değerlerle karşılaştırmalar yapıp, yarı-deneysel yöntem olan PDG, PM3, PM6, RM1 metodları test edilmiş ve bağ uzunluklarının bu yöntemlerle nasıl değiştiğine bakılmıştır. DME için; C-H bağlarında PM3 ve PM6 metodlarının uzunluklarının deneyselle en yakın

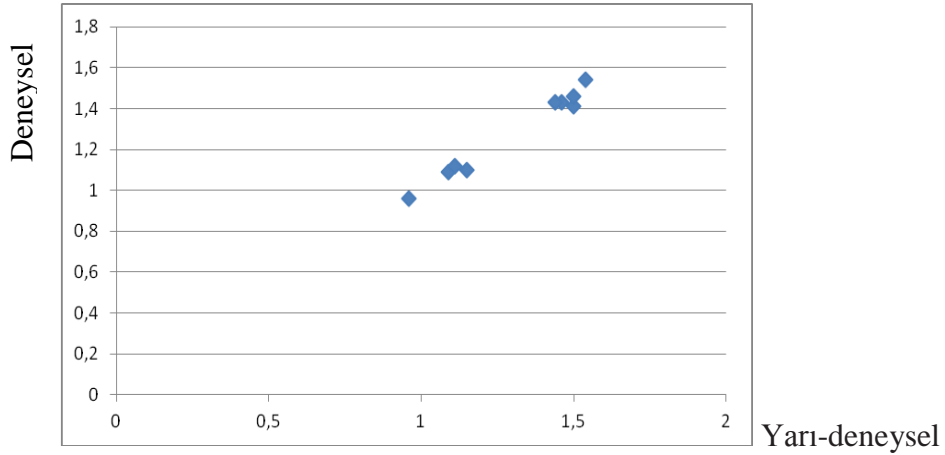
olduğu görülmüştür. Etilen oksit için C-H bağının, Tetrahidrofuran için ise, C-C bağının deneyselle tam olarak aynıdır.

Yarı-deneysel hesaplamaların sonuçlarında, hangisinin daha iyi sonuç verdiğini görmek açısından bağ uzunlukları sonuçlarına istatistiksel hesaplamalar uygulanmıştır. Bu hesaplamaların sonuçlarını doğruluğunu karşılaştırmak açısından iki test yapılmıştır. Öncelikle Ki-kare testi uygulanmış ve monomer değerler kuantum mekaniksel ve yarı-deneysel yöntemlerle beraber literatürden bulunan tablodaki deneysel değerlerle bu teste tabi tutulmuştur. Hesaplanan Ki-kare testinde kuantum mekaniksel hesaplamaları kendi içinde karşılaştırdığımızda sonuç olarak aug-cc-pvDZ>6-311+G**>aug-cc-pvTZ olarak bulunmuştur. Kuantum mekaniksellerin Ki-kare testinde en iyi sonuç aug-cc-pvDZ olarak görülmektedir. Regresyon hesabı yapıldığında da aug-cc-pvDZ>6-311+G**>aug-cc-pvTZ sıralaması oluşmuştur. Yani regresyon testinde de en iyi sonucu aug-cc-pvDZ yöntemi vermektedir. Yarı-deneysel olarak hesaplanan değerlerin deneysel değerlerle Ki-kare testine bakıldığında PM6>PDG>PM3>RM1 sıralaması görülmektedir. Ki-kare testi sonucunda yarı-deneysel metotların içinde deneyselle en yakın sonuçları veren metotun PM6 olduğu görülmektedir. Regresyon hesabı yapıldığında ise PM6>PM3>PDG>RM1 sıralaması görülmektedir. Regresyon testi sonucunda da deneyselle en yakın olan değer PM6 metodu olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, monomer değerlere bakıldığında kuantum mekaniksel değerlerin deneysel değerlerle yapılan Ki-kare ve regresyon hesaplarında, B3LYP seviyesinde hesaplanan kuantum mekaniksel yöntemlerin içerisinde en iyi sonucun aug-cc-pvDZ basis setinin olduğu görülmüştür. Aynı zamanda yarı-deneysel yöntemlerle deneysel değerlerin Ki-kare ve regresyon hesaplamaları sonuçlarında PM6 yarı-deneysel metodunun diğer yarı-deneysel metotlara göre daha iyi olduğu görülmüştür.



Grafik 4.1. Monomerlerin bağ uzunluklarının kuantum mekaniksel aug-cc-pvDZ seviyesinde (X koordinatı) ve deneysel olarak hesaplanan değerlerin gösterimi (Y koordinatı).

Yukarıda yapılan bu grafikte regresyon analizinin grafiğe dökülmüş hali görülmektedir. X-Y koordinatları grafiğe geçirildiğinde (y koordinatı deneysel, x koordinatı kuantum mekaniksel aug-cc-pvDZ basis setiyle hesaplanan değerler) regresyon değeri 0.99 bulunmuştur. Kuantum mekaniksel hesaplamalar arasında 1'e en yakın değer bu metot olmuştur ve en iyisidir.



Grafik 4.2. Monomerlerin bağ uzunluklarının yarı-deneysel PM6 metoduyla (X koordinatı)-deneysel olarak hesaplanan değerlerin gösterimi (Y koordinatı).

Yukarıda yapılan bu grafikte, X-Y koordinatları grafiğe geçirildiğinde (X koordinatı deneysel, Y koordinatı yarı-deneysel PM6 seviyesinde hesaplanan değerler) regresyon değeri 0.99 bulunmuştur. Yarı-deneysel hesaplamalar arasında 1'e en yakın değer PM6 metodu bulunmuştur.

Çizelge 4.2. Monomer moleküllerin kuantum mekaniksel (MP2), yarı-deneysel ve deneysel bağ uzunluklarının karşılaştırılması

Sistem	Bağ uzunlukları (Å)	MP2*			YARI-DENEYSEL				Deneysel
		aug-cc-pvDZ	aug-cc-pvTZ	6-311+G**	PDG	PM3	PM6	RM1	
DME*	C-O	1.42	1.41	1.41	1.48	1.48	1.50	1.47	1.41
	C-C	2.34	2.32	2.32	2.45	2.46	2.48	2.45	----
	C-H	1.10	1.10	1.10	1.16	1.15	1.15	1.16	1.10
EO*	C-O	1.45	1.46	1.43	1.44	1.43	1.46	1.42	1.43
	C-C	1.48	1.46	1.47	1.48	1.48	1.50	1.48	1.46
	C-H	1.10	1.08	1.09	1.10	1.10	1.09	1.10	1.09
TMO*	C-O	1.45	1.45	1.47	1.48	1.48	1.50	1.47	----
	C-C	1.54	1.53	1.54	1.51	1.51	1.51	1.51	----
	C-H	1.10	1.09	1.10	1.06	1.06	1.05	1.06	----
THF*	C-O	1.44	1.43	1.43	1.42	1.43	1.44	1.41	1.43
	C-C	1.55	1.54	1.55	1.53	1.53	1.54	1.53	1.54
	C-H	1.10	1.09	1.16	1.10	1.10	1.09	1.10	1.16
H ₂ O	O-H	0.97	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96
HCN	C-N	1.16	1.15	1.15	1.10	1.11	1.11	1.11	----
	C-H	1.07	1.06	1.07	1.11	1.10	1.09	1.10	----
C ₂ H ₂	C-H	1.07	1.06	1.06	1.10	1.10	1.08	1.10	----
	C-C	1.21	1.20	1.20	1.15	1.10	1.18	1.15	----
CH ₃ CN	C-N	1.16	1.15	1.15	1.11	1.13	1.12	1.12	----
	C-C	1.46	1.45	1.46	1.48	1.47	1.47	1.48	----
	C-H	1.10	1.09	1.09	1.10	1.10	1.09	1.10	----

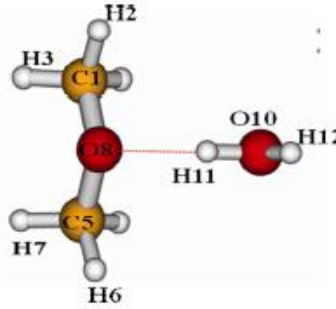
Kaynak: Maşlakcı, Z*, 2010; Vijayakumar, 2005; Lee, 2004; Henry vd, 1996).

Yukarıda; dimetileter, etilenoksit, trimetilenoksit, tetrahidrofuran, su, hidrojen siyanür, asetilen ve asetonitril monomerlerinin kuantum mekaniksel olarak B3LYP ve MP2 metotlarıyla aug-cc-pvDZ, aug-cc-pvTZ ve 6-311+G** basis setleriyle ve yarı-deneysel olarak (PDG,PM3,PM6,RM1 yöntemleriyle) yapılan hesaplamaları yukarıda görülmektedir. Sonuç olarak burada deneysel değerlerle karşılaştırmalar yapıp, yarı-deneysel yöntem metotlar test edilerek bağ uzunluklarının bu yöntemlerle nasıl değiştiğine bakılmıştır. Monomerlere bakıldığında PM3 ve PM6 metotlarının uzunluklarının sonuçları deneyselle yakın olduğu görülmüştür. Ayrıca PM6 yarı deneysel metodu ile yapılan Etilen Oksitin C-H bağının (1.09 Å) ve

Tetrahidrofuranın C-C bağı (1.54 Å) uzunluklarının deneyselle birebir örtüştüğü görülmektedir. Bu noktada kuantum mekaniksel sonuçlarla ve deneysel sonuçlarla bir karşılaştırma yapıldığında PM6 metodunun diğer yarı-deneysel yöntemlere göre genel olarak daha yakın sonuçlar verdiği görülmektedir.

Hesaplamaların sonuçlarını doğruluğunu karşılaştırmak açısından yine iki test yapılmıştır. Öncelikle her bir veri için Ki-kare testi uygulanıp ve monomer değerler kuantum mekaniksel MP2 seviyesinde ve yarı-deneysel yöntemlerle literatürden bulunan tablodaki deneysel değerlere bakılmıştır. Ki-kare testinde kuantum mekaniksel hesaplamaları kendi içinde karşılaştırdığımızda sonuç olarak aug-cc-pvDZ>6-311+G**>aug-cc-pvTZ olarak bulunmuştur. Kuantum mekaniksel hesaplamaların içindeki Ki-kare testinde en iyi sonuç aug-cc-pvDZ basis seti olarak görülmektedir. Regresyon hesabı yapıldığında da aug-cc-pvDZ>6-311+G**>aug-cc-pvTZ sıralaması oluşmuştur. Regresyon testinde de en iyi sonucu aug-cc-pvDZ yöntemi vermektedir. Yarı-deneysel olarak hesaplanan değerleri deneysel değerlerle uyum testine bakıldığında PM6>PDG>PM3>RM1 sıralaması görülmektedir. Ki-kare testi sonucunda yarı-deneysel metodların içinde deneyselle en yakın sonuçları veren metodun PM6 olduğu görülmektedir. Regresyon hesabı yapıldığında ise PM6>PM3>PDG>RM1 sıralaması görülmektedir. Regresyon testi sonucunda da yapılan hesaplamaların sonucunda deneyselle en yakın olan değer PM6 yarı-deneysel metodu olarak bulunmuştur. Sonuç olarak monomerler için yapılan Ki-kare testi ve regresyon hesaplamalarında PM6 yarı-deneysel metodun deneyselle diğer yarı-deneysel hesaplamalara göre daha uyumlu olduğu görülmektedir. Bu kısımda monomerler değerler için uygulanan regresyon hesapları ve Ki-kare testleri sonucunda çalışmanın devamında bizim hangi metodları kullanacağımızın bir göstergesi için bir adım oluşturmuşlardır.

4.2. Dimer Yapıların Yarı-Deneysel Sonuçları ile Kuantum Mekaniksel ve Deneysel Sonuçlarının Karşılaştırılması



Şekil 4.1. DME...H₂O dimer yapısı

Çizelge 4.3. DME...H₂O dimer molekülünün etkileşim enerjileri

Sistem	aug-cc-pvDZ B3LYP*	aug-cc-pvDZ MP2*	PDG	PM3	PM6	RM1
ΔE (kcal/mol)	-3.93	-6.86	-0.81	-2.50	-4.64	-2.2

Kaynak: Maşlakcı, Z*, 2010.

Eter...H₂O komplekslerinin kuantum mekaniksel yöntemler ile incelenmesi Maşlakcı tarafından yapılmıştır (Maşlakcı, Z., 2010) ve bu hesaplamalar, çalışmanın metod doğrulamasında kullanılacaktır. Eter...su dimerlerinde eter molekülleri sudan proton alıcı olarak davranırlar (Maşlakcı, Z., 2010). Burada eterler proton alıcıdır ve hesaplanan yarı-deneysel hesaplamalarla kuantum mekaniksel enerji hesaplarının sonuçları yukarıda verilmiştir. Kuantum mekaniksel sonuçlara bakıldığında PM6 metodu yakın sonuçlar vermektedir.

Çizelge 4.4. DME...H₂O dimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Sistem	DME...H ₂ O						
	Uzunluk (Å)	aug-cc-pvDZ B3LYP*	aug-cc-pvDZ MP2*	PDG	PM3	PM6	RM1
r(C-O)	1.42	1.43	1.47	1.47	1.48	1.47	
r(C-C)	2.37	2.35	2.36	2.47	2.48	2.46	
r(C-H)	1.10	1.10	1.11	1.11	1.10	1.11	
r(O...H)	1.90	1.90	1.40	1.41	1.41	1.47	
Açı (°)							
a(H3-C1-O8)	110.77	110.50	112.85	112.70	112.24	113.06	
a(C1-O8-C5)	112.72	110.54	113.32	113.60	113.69	113.63	
a(H11-O10-H12)	105.18	104.65	108.62	109.24	108.72	108.38	

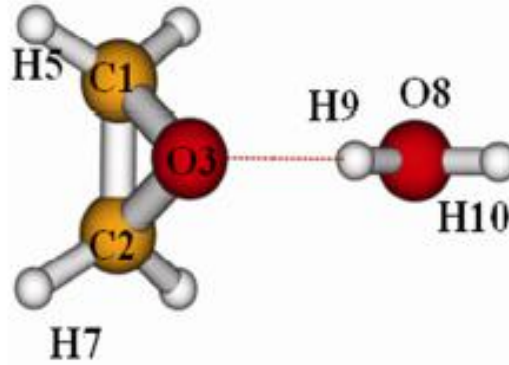
Kaynak: Maşlakcı, Z*, 2010.

Yukarıda B3LYP/MP2 metotlarıyla aug-cc-pvDZ basis setiyle yapılan kuantum mekaniksel hesaplamalar ve yarı deneysel olarak PDG/PM3/PM6/RM1 metodlarıyla hesaplanmış bağ uzunlukları ve bağ açıları görülmektedir. PM6 yarı-deneysel metodu ile C-H bağı uzunluğu (1.10Å) bulunmuş ve kuantum mekaniksel olarak hesaplananla aynıdır.

Çizelge 4.5. DME...H₂O dimer yapısına ait frekans değerleri

Sistem	Frekans (cm ⁻¹)	Kuantum aug-cc-pvDZ B3LYP*	Mekaniksel aug-cc-pvDZ MP2*	Yarı-deneysel PM6
DME...H ₂ O	v (O-H)asym	3017 (130)	3895 (104)	3984
	v (O-H)sym	2976 (66)	3626 (395)	3842
	v (C-O)asym	1184 (102)	1175 (74)	1181
	v (C-O)sym	934 (35)	923 (39)	990

Kaynak: Maşlakçı, Z*., 2010.



Şekil 4.2. EO...H₂O dimer yapısı

Çizelge 4.6. EO...H₂O dimer molekülünün etkileşim enerjileri

Sistem	aug-cc-pvDZ B3LYP*	aug-cc-pvDZ MP2*	PDG	PM3	PM6	RM1
ΔE (kkal/mol)	-7.23	-4.28	-1.70	-2.63	-4.51	-1.65

Kaynak: Maşlakçı, Z*., 2010.

Proton alıcı olarak kullanılmış etilen oksit su ile dimerinde yapılan hesaplamalar sonucunda kuantum mekaniksel sonuçlara en yakın sonucun yarı-deneysel yöntemde PM6 metodu olarak bulunduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.7. EO...H₂O dimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Sistem	EO...H ₂ O						
	Uzunluk (Å)	aug-cc- pvDZ B3LYP*	aug-cc- pvDZ MP2*	PDG	PM3	PM6	RM1
	r(C-O)	1.45	1.46	1.43	1.44	1.47	1.43
	r(C-C)	1.47	1.47	1.46	1.47	1.49	1.47
	r(C-H)	1.10	1.09	1.10	1.10	1.09	1.10
	r(O...H)	1.91	1.89	1.89	1.90	1.89	1.90
	Açı (°)						
	a(C2-C1-H7)	121.11	118.89	119.88	114.61	113.69	115.02
	a(O3-C1-H5)	113.81	113.79	115.18	114.47	113.67	115.02
	a(H9-O8-H10)	109.50	104.77	105.48	106.27	105.13	104.88

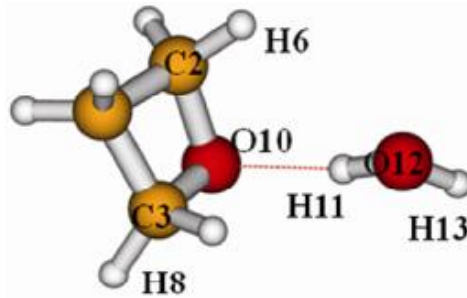
Kaynak: Maşlakçı, Z*, 2010.

Etilenoksit...su dimer yapısına bakıldığında C-H bağ uzunluğunun yarı-deneysel PM6 metoduyla hesaplananda ve kuantum mekaniksel olarak hesaplanan bağ uzunluğunda 1.09 Å olarak bulunmuştur. Bağ açılarına bakıldığında da O3-C1-H5 (°) açısının PM6 metodu ile 113.67 (°) olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.8. EO...H₂O dimer yapısına ait frekans değerleri

Sistem	Frekans (cm ⁻¹)	aug-cc-pvDZ B3LYP*	aug-cc-pvDZ MP2*	PM6
EO...H ₂ O	v (O-H)asym	3876 (88)	3898 (102)	2583
	v (O-H)sym	3626 (383)	3631 (325)	2422
	v (C-O)asym	814 (11)	793 (8)	875
	v (C-O)sym	874 (83)	871 (76)	924

Kaynak: Maşlakçı, Z*, 2010.



Şekil 4.3. TMO...H₂O dimer yapısı

Çizelge 4.9. TMO...H₂O dimer molekülünün etkileşim enerjileri

Sistem	aug-cc-pvDZ B3LYP*	aug-cc-pvDZ MP2*	PDG	PM3	PM6	RM1
ΔE (kkal/mol)	-4.32	-8.37	-2.01	-2.80	-5.17	-2.68

Kaynak: Maşlakçı, Z*, 2010.

Trimetilenoksit...su dimerinde enerjiler hesaplanmış ve yarı-deneysel hesaplamalarla bulunan etkileşim enerjilerinin sonuçları kuantum mekaniksel hesaplamalarla karşılaştırılmıştır. Burada da PM6 yarı-deneysel yöntemin etkileşim enerjisi -5.17 kkal/mol olarak bulunmuş ve kuantum mekaniksel değerlere en yakın olanı budur.

Çizelge 4.10. TMO...H₂O dimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Sistem	Uzunluk (Å)	aug-cc- pvDZ B3LYP*	aug-cc- pvDZ MP2*	PDG	PM3	PM6	RM1	Deneysel
TMO...H ₂ O	r(C-O)	1.44	1.46	1.44	1.44	1.46	1.42	-----
	r(C-C)	1.54	1.54	1.53	1.53	1.54	1.54	-----
	r(C-H)	1.10	1.10	1.11	1.10	1.10	1.11	-----
	r(O...H)	1.89	1.83	1.83	1.84	1.83	1.84	-----
	Açı (°)							
	a(O10-C2-H6)	110.91	110.12	110.56	110.21	109.66	110.92	-----
	a(H11-O12-H13)	105.32	104.61	105.38	106.12	105.00	104.81	-----

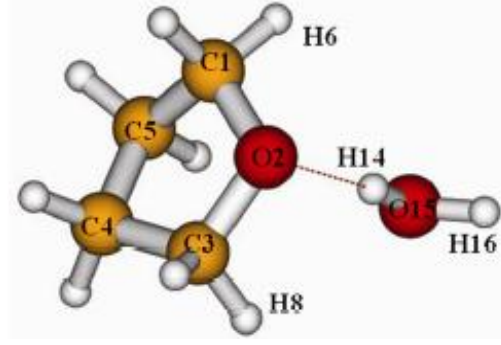
Kaynak: Maşlakçı, Z*, 2010.

Trimetilen oksit...su dimerine bakıldığında C-C bağ uzunluğunun (1.54 Å) yarı-deneysel metod olan PM6 metodu ile bulunanla kuantum mekaniksel olarak bulunan ve yarı-deneysel olarak bulunan sonuçlarla aynı olduğu görülmektedir. Bağ açılarına bakıldığında da a(H11-O12-H13) açısının PM6 ile bulunan sonucun kuantum mekaniksel olarak MP2 seviyesinde bulunan sonuca en yakın olanıdır.

Çizelge 4.11. TMO...H₂O dimer yapısına ait frekans değerleri

Sistem	Frekans (cm ⁻¹)	aug-cc-pvDZ B3LYP*	aug-cc-pvDZ MP2*	PM6
TMO...H ₂ O	v (O-H)asym	3871 (78)	3893 (93)	2595
	v (O-H)sym	3572 (548)	3572 (470)	2425
	v (C-O)asym	1002 (87)	990 (48)	1011
	v (C-O)sym	913 (45)	908 (31)	1000

Kaynak: Maşlakçı, Z*, 2010.



Şekil 4.4. THF...H₂O dimer yapısı

Çizelge 4.12. THF...H₂O dimer molekülünün etkileşim enerjileri

Sistem	aug-cc-pvDZ B3LYP*	aug-cc-pvDZ MP2*	PDG	PM3	PM6	RM1
ΔE (kkal/mol)	-4.77	-8.01	-2.17	-2.98	-4.98	-1.73

Kaynak: Maşlakcı, Z*, 2010.

Tetrahidrofuran...su dimerinin etkileşim enerji hesabı yukarıdaki gibi bulunmuştur. Dört farklı yarı-deneysel hesaplama ile bulunan sonuçlar kuantum mekaniksel yöntemlerle karşılaştırıldığında PM6 yönteminin -4.98 kkal/mol olarak bulunduğu ve kuantum mekaniksel değerlere yakın sonuç elde edildiği gözlenmiştir.

Çizelge 4.13. THF...H₂O dimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Sistem	THF...H ₂ O							
	Uzunluk (Å)	aug-cc- pvDZ B3LYP *	aug-cc- pvDZ MP2*	PDG	PM3	PM6	RM1	DeneySEL
	r(C-O)	1.46	1.48	1.46	1.47	1.48	1.44	1.43
	r(C-C)	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54
	r(C-H)	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.12
	r(O...H)	1.85	1.83	1.83	1.83	1.82	1.84	1.86
	Açı (°)							
	a(C1-O2-C3)	106.82	107.25	107.76	106.24	106.78	106.78	-----
	a(H14-O15-H16)	109.50	104.73	105.50	107.53	105.17	105.14	-----

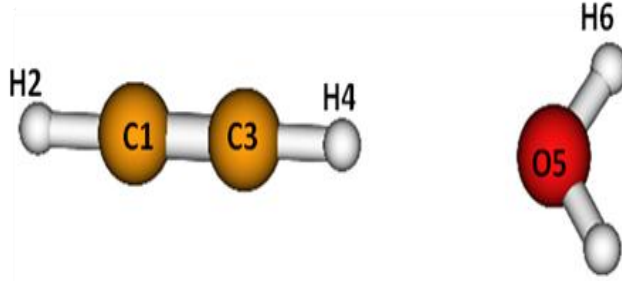
Kaynak: Maşlakcı, Z*, 2010.

Tetrahidrofuran...su yapısına bakıldığında hem kuantum mekaniksel hesaplamalarla hem de yarı deneysel hesaplamalarla yapılan metodların hepsinde C-C bağ uzunluğunun 1.54 Å olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.14. THF...H₂O dimer yapısına ait frekans değerleri

Sistem	Frekanslar (cm ⁻¹)	aug-cc-pvDZ B3LYP*	aug-cc-pvDZ MP2*	PM6
THF...H ₂ O	v (O-H)asym	3871 (90)	3890 (91)	2751
	v (O-H)sym	3611 (566)	3572 (446)	2749
	v (C-O)asym	1077 (76)	1069 (85)	1057
	v (C-O)sym	921 (47)	892 (23)	982

Kaynak: Maşlakcı, Z*., 2010.



Şekil 4.5. C₂H₂...H₂O dimer yapısı

Çizelge 4.15. C₂H₂...H₂O dimer molekülünün etkileşim enerjileri

Sistem	aug-cc-pvDZ B3LYP	aug-cc-pvDZ MP2	PDG	PM3	PM6	RM1
ΔE (kcal/mol)	-1.69	-2.98	-1.13	-0.92	-1.63	-0.86

Asetilen...su dimerinde yukarıdaki etkileşim enerji hesaplamasına bakıldığında, PM6 yarı-deneysel yöntemiyle bulunan sonucun özellikle B3LYP kuantum mekaniksel yöntemiyle bulunan sonuçla çok yakındır.

C₂H₂...H₂O dimerinde C₂H₂'in proton verici olarak yapının daha kararlı davrandığını ve minimum enerjisinin -3.61 kkal/mol (MP2 seviyesinde aug-cc-pvDZ basis setiyle) olarak bulunurken, C₂H₂-H₂O dimerinde C₂H₂'nin proton alıcı olarak davrandığı yapıdaki minimum enerjisini -3.04 kkal/mol (MP2 seviyesinde aug-cc-pvDZ basis setiyle) olarak bulunmuştur (Demeter and Aristides, 2000).

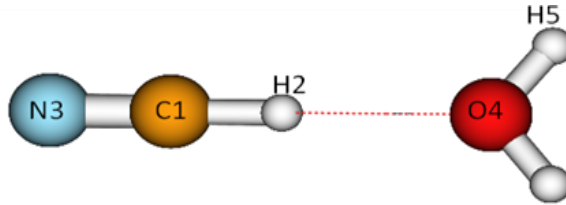
Çizelge 4.16. C₂H₂...H₂O dimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Sistem	C ₂ H ₂ ...H ₂ O						
	Uzunluk (Å)	aug-cc-pvDZ B3LYP	aug-cc-pvDZ MP2	PDG	PM3	PM6	RM1
r(O5...H4)	2.19	2.17	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18
r(C1-H2)	1.07	1.07	1.11	1.11	1.09	1.10	1.10
r(C1-C3)	1.21	1.23	1.15	1.16	1.18	1.16	1.16
r(C3-H4)	1.07	1.06	1.10	1.10	1.08	1.10	1.10
r(O5-H6)	0.96	0.96	0.95	0.95	0.96	0.95	0.95
Açı (°)							
a(C1-C3-H4)	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
a(H4-O5-H6)	105.21	104.29	127.42	127.19	127.55	127.66	127.66

Asetilen...su dimer yapısı Şekil 4.5.'te görülmektedir. Yapıya bakıldığında O5-H6 bağ uzunluğunun hem kuantum mekaniksel olarak hesaplananlarla hem de yarı-deneysel olarak PM6 metodu ile hesaplananda 0.96 Å olarak bulunmuştur. C1-C3-H4 bağ açısının hem kuantum mekaniksel olarak B3LYP/MP2 seviyelerinde aug-cc-pvDZ basis setiyle ve yarı-deneysel olarak yapılan PDG/PM3/PM6/RM1 metotlarıyla bulunanla aynı olup 180.00° olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.17. C₂H₂...H₂O dimer yapısına ait frekans değerleri

Frekans (cm ⁻¹)	B3LYP	MP2	PM6
v(O-H)asym	3906 (73)	4236 (100)	2609
v(O-H)sym	3798 (9)	4130 (25)	1348
v(C-H)	3371 (273)	3537 (214)	2918



Şekil 4.6. HCN...H₂O dimer yapısı

Çizelge 4.18. HCN...H₂O dimer molekülünün etkileşim enerjileri

Sistem	aug-cc-pvDZ B3LYP	aug-cc-pvDZ MP2	PDG	PM3	PM6	RM1
ΔE (kkal/mol)	-3.98	-5.66	-4.20	-4.17	-3.52	-1.04

HCN...H₂O dimerinde HCN proton verici olarak daha kararlı yapıya sahipken, HCN'ün proton alıcı olarak davrandığı yapı arasında -4.02 kkal/mol'lük (MP2 seviyesinde aug-cc-pvDZ basis setiyle) enerji farkı bulmuştur (Qingzhonvd, 2010). Bizim için HCN'ün proton alıcı yapısı önemlidir.

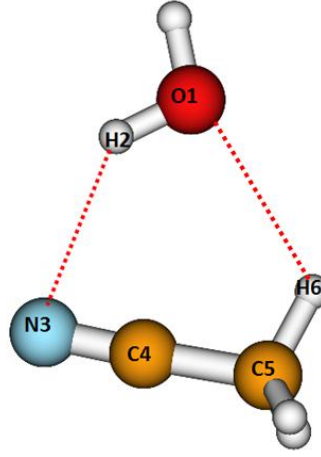
Çizelge 4.19. HCN...H₂O dimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Sistem	HCN...H ₂ O						
	Uzunluk (Å)	aug-cc-pvDZ B3LYP	aug-cc-pvDZ MP2	PDG	PM3	PM6	RM1
r(C1-N3)	1.16	1.18	1.14	1.16	1.15	1.16	
r(C1-H2)	1.08	1.09	1.10	1.08	1.08	1.08	
r(O4-H5)	0.96	0.97	0.96	0.96	0.96	0.96	
r(O4...H2)	2.04	2.05	1.94	1.95	1.95	1.95	
Açı (°)							
a(N3-C1-H2)	180.00	180.00	179.76	179.62	179.66	179.65	
a(H2-O4-H5)	127.30	127.76	129.87	130.12	130.68	130.74	

Hidrojen siyanür...su dimer yapısına bakıldığında C1-H2 bağ uzunluğunun kuantum mekaniksel olarak B3LYP seviyesinde aug-cc-pvDZ basis setiyle hesaplanan ile yarı-deneysel olarak PM3/PM6/RM1 seviyesinde hesaplanan sonuçlarla aynı olduğu görülüp, 1.08 (Å) olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.20. HCN...H₂O dimer yapısına ait frekans değerleri

Frekans (cm ⁻¹)	HCN-H ₂ O		
	B3LYP	MP2	PM6
v(O-H)asym	3880 (122)	3911 (143)	2513
v(O-H)sym	3738 (236)	3754 (19)	1354
v(C-N)	2201 (5)	2008 (0)	2239



Şekil 4.7. CH₃CN...H₂O dimer yapısı

Çizelge 4.21. CH₃CN...H₂O dimer molekülünün etkileşim enerjileri

System	aug-cc-pvDZ B3LYP	aug-cc-pvDZ MP2	PDG	PM3	PM6	RM1
ΔE (kcal/mol)	-3.11	-4.14	-1.83	-2.01	-3.39	-2.53

Yukarıdaki asetonitril...su dimer yapısına bakıldığında yarı-deneysel hesaplama yöntemiyle yapılan hesaplamaların kuantum mekaniksel hesaplamalarla yapılan sonuçları karşılaştırıldığında, yarı-deneysel olarak yapılan PM6 metodunun sonucunun kuantum mekaniksel hesaplamalar aralığında olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.22. CH₃CN...H₂O dimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Sistem	CH ₃ CN...H ₂ O						
	Uzunluk (Å)	aug-cc- pvDZ B3LYP	aug-cc- pvDZ MP2	PDG	PM3	PM6	RM1
r(N...H)		2.15	2.14	2.18	2.16	2.15	2.19
r(N...H)		2.05	2.05	2.10	2.09	2.09	2.10
r(O-H)		0.97	0.97	0.96	0.96	0.97	0.96
r(C-N)		1.15	1.18	1.11	1.13	1.12	1.12
r(C-C)		1.46	1.46	1.48	1.47	1.47	1.47
r(C-H)		1.09	1.09	1.10	1.10	1.10	1.10
Açı (°)							
a(H2-N3-C4)		105.29	104.47	110.55	110.40	110.61	110.53
a(C5-C4-N3)		178.03	177.69	179.90	179.88	179.93	179.91

Asetonitril...su dimer yapısında O-H bağ uzunluğu kuantum mekaniksel olarak hesaplanan her iki yöntemle ve yarı deneysel olarak hesaplanan PM6 metodu ile bulunanla aynı olup 0.97 (Å) olarak hesaplanmıştır. C5-C4-N3 bağ açısına bakıldığında kuantum mekaniksel ve yarı-deneysel sonuçlarının birbirine yakın olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.23. CH₃CN...H₂O dimer yapısına ait frekans değerleri

Frekans (cm ⁻¹)	B3LYP	MP2	PM6
v(O-H) <i>asym</i>	3876	3906	3967
v(O-H) <i>sym</i>	3707	3729	3750
v(C-C)	936	936	1062
v(C-N)	2367	2197	2464

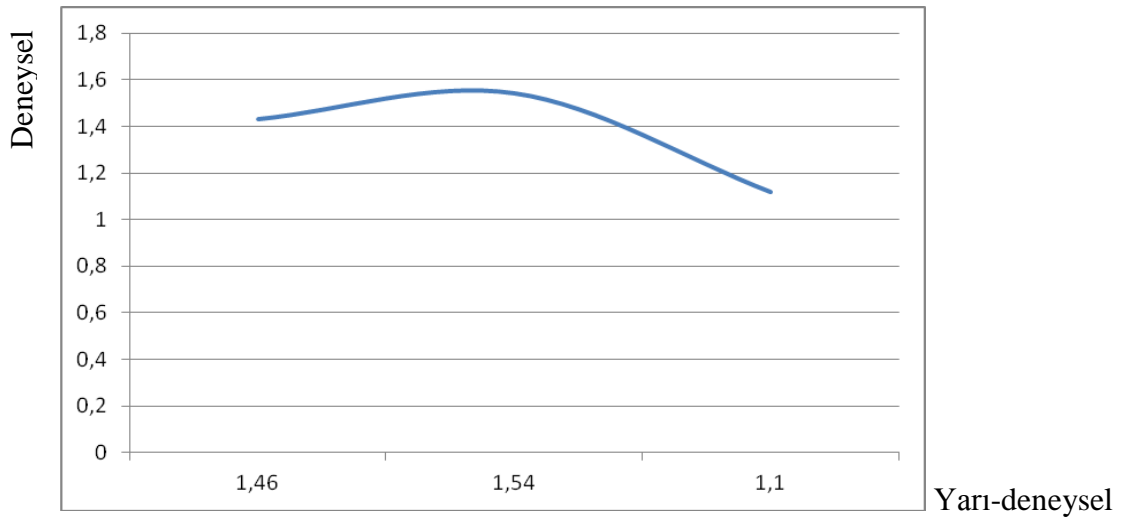
Çizelge 4.24. Dimer yapılarının kuantum mekaniksel B3LYP/MP2 seviyelerinde sonuçlarının yarı-deneysel ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması

Sistem	Uzunluk (Å)	aug-cc-pvDZ B3LYP	aug-cc-pvDZ MP2	PDG	PM3	PM6	RM1	Deneysel
DME...H ₂ O	C-O	1.42	1.43	1.47	1.47	1.48	1.47	-----
	C-C	2.37	2.35	2.36	2.47	2.48	2.46	-----
	C-H	1.10	1.10	1.11	1.11	1.10	1.11	-----
	O...H	1.89	1.87	1.40	1.41	1.41	1.47	-----
EO...H ₂ O	C-O	1.45	1.46	1.43	1.44	1.47	1.43	-----
	C-C	1.47	1.47	1.46	1.47	1.49	1.47	-----
	C-H	1.09	1.09	1.10	1.10	1.09	1.10	-----
	O...H	1.91	1.89	1.89	1.89	1.89	1.90	-----
TMO...H ₂ O	C-O	1.46	1.48	1.46	1.47	1.48	1.44	-----
	C-C	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	-----
	C-H	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	-----
	O...H	1.85	1.83	1.83	1.83	1.82	1.84	-----
THF...H ₂ O	C-O	1.44	1.46	1.44	1.44	1.46	1.42	1.43
	C-C	1.54	1.54	1.53	1.53	1.54	1.54	1.54
	C-H	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.11	1.12
	O...H	1.89	1.83	1.83	1.84	1.83	1.84	-----
HCN...H ₂ O	C1-N3	1.16	1.18	1.14	1.16	1.15	1.16	-----
	C1-H2	1.08	1.09	1.10	1.08	1.08	1.08	-----
	O4-H5	0.96	0.97	0.96	0.96	0.96	0.96	-----
	O4...H2	2.04	2.50	1.94	1.95	1.95	2.95	-----
H ₂ O...H ₂ O	O...H	1.94	1.95	2.46	2.47	2.46	2.46	-----
C ₂ H ₂ ...H ₂ O	O5...H4	2.19	2.17	2.18	2.18	2.18	2.18	-----
	C1-H2	1.07	1.07	1.11	1.11	1.09	1.10	-----
	C1-C3	1.21	1.23	1.15	1.16	1.18	1.16	-----
	C3-H4	1.07	1.06	1.10	1.10	1.08	1.10	-----
	O5-H6	0.96	0.96	0.95	0.95	0.96	0.95	-----
CH ₃ CN...H ₂ O	N...H	2.05	2.05	2.10	2.09	2.09	2.10	-----
	O-H	0.97	0.97	0.96	0.96	0.97	0.96	-----
	C-N	1.15	1.18	1.11	1.13	1.12	1.12	-----
	C-C	1.46	1.46	1.48	1.47	1.47	1.47	-----
	C-H	1.09	1.09	1.10	1.10	1.10	1.10	-----

Kaynak: Maşlâkçı, Z., 2010; Vijayakumar, 2005).

Dimerlerde istatistiksel olarak yapılan Ki-kare testi sonuçlarında PM6 yarı deneysel yönteminin diğer yarı-deneysel yöntemlere göre deneyselle daha yakın sonuçlar verdiği görülmüştür. Ki-kare testinde bağ uzunlukları değerlerine bakılarak yorumlama yapılacak olursa PM6 yarı-deneysel metot sonuçları diğer yarı-deneysel metotlara göre daha iyidir.

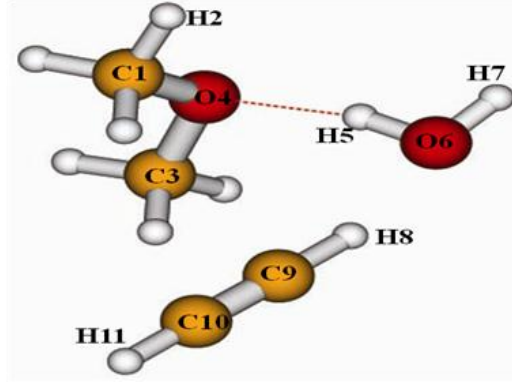
Çizelge 4.24.'de verilen çalışmamızda yapılan dimer bağ uzunluklarının sonuçlarına bakacak olunursa; incelenen yarı-deneysel yöntemlerin var olan deneysel sonuçlarla ve kuantum mekaniksel olarak hesaplanmış sonuçlarla karşılaştırıldığında yarı-deneysel yöntemlerin içerisinde en yakın sonuçların genellikle PM6 metoduyla sağlandığı görülmüştür. Dimer enerjilerine bakıldığında hepsinde enerji değerlerinin en iyi elde edildiği yarı-deneysel yöntem PM6 metodudur. PM6 metoduyla bağ özelliklerine bakıldığında DME için; C-O, C-C ve C-H bağlarının uzunluklarında azalma görülmektedir. EO için; C-O bağının uzunluğunda artma gözlenirken, C-C ve C-H bağlarının uzunluklarında azalma gözlenmiştir. TMO için; C-O bağındaki uzunluk azalma gösterirken; C-C ve C-H bağlarında artma gözlenmiştir. THF için; C-O ve C-H bağlarının uzunluklarında artma gözlenirken C-C bağında değişim gözlemlenmemiştir.



Grafik 4.3. Dimer değerlerin yarı-deneysel PM6 metodundaki değerlerle (X koordinatı) ve deneysel olarak hesaplanan değerlerinin gösterimi (Y koordinatı).

Yukarıda Regresyon testiyle yapılan Excel grafiği yorumlanacak olursa y koordinatında hesaplanan dimerlerin yarı-deneysel PM6 metoduyla hesaplanan uzunluk değerleri ve x koordinatında literatürde yer alan deneysel değerler grafiğe geçirildiğinde regresyon değeri 0.99 olarak bulunmuştur.

4.3. Trimer Yapıların Yarı-Deneysel Sonuçları ile Kuantum Mekaniksel ve Deneysel Sonuçlarının Karşılaştırılması



Şekil 4.8. DME...H₂O...C₂H₂ trimer yapısı

Çizelge 4.25. DME...H₂O...C₂H₂ trimer molekülünün etkileşim enerjileri

Sistem	aug-cc-pvDZ (B3LYP)	aug-cc-pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
ΔE (kcal/mol)	-5.75	-7.68	-3.07	-4.96	-6.74	-1.48

Yukarıdaki dimetileter...su...asetilen trimer yapısına bakıldığında yarı-deneysel hesaplama yöntemiyle yapılan hesaplamaların kuantum mekaniksel hesaplamalarla yapılan sonuçları karşılaştırıldığında, yarı-deneysel olarak yapılan PM6 metodunun sonucunun kuantum mekaniksel hesaplamalar arasında olduğu görülmüştür. Yani PM6 yarı-deneysel metodu diğer yarı-deneysel metodlara göre kuantum mekaniksel hesaplama yakın sonuç vermektedir.

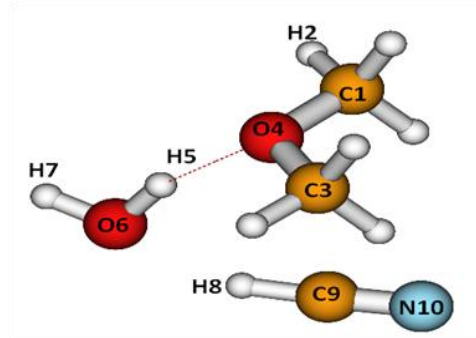
Çizelge 4.26. DME...H₂O...C₂H₂ trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Sistem	DME...H ₂ O...C ₂ H ₂						
	Uzunluk (Å)	aug-cc-pvDZ (B3LYP)	aug-cc-pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
	r(C10-C9)	1.21	1.23	1.17	1.17	1.21	1.16
	r(C9-H8)	1.08	1.08	1.10	1.10	1.07	1.10
	r(O6...H8)	2.11	2.09	2.12	2.12	2.12	2.12
	r(O6-H5)	0.98	0.98	0.97	0.96	0.98	0.97
	r(O4...H5)	1.84	1.81	1.84	1.85	1.84	1.85
	r(O4-C1)	1.42	1.43	1.42	1.42	1.44	1.41
	(rC1-H2)	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.11
	Açı (°)						
	a(O4-C1-H2)	107.20	106.93	----	----	102.77	----
	a(C1-O4-C3)	112.68	110.70	----	----	113.53	----
	a(H7-O6-H5)	106.00	105.43	----	----	106.90	----
	a(C9-H8-O6)	173.05	159.56	----	----	167.62	----
	a(C10-C9-H8)	179.79	179.41	----	----	179.67	----

DME...H₂O...C₂H₂ trimer yapısının kuantum mekaniksel aug-cc-pvDZ basis setiyle B3LYP/MP2 seviyesinde ve yarı deneysel olarak PDG/PM3/PM6/RM1 seviyelerinde bağ uzunlukları hesaplanmıştır ve yapıya bakıldığında C10-C9 bağ uzunluğu PM6 metodu ile 1.21 Å olarak hesaplanmış ve kuantum mekaniksele yakındır. Ayrıca O6-H5 bağ uzunluğunu kuantum mekaniksel B3LYP/MP2 metotlarıyla aug-cc-pvDZ basis setiyle ve yarı-deneysel PM6 metoduyla 0.98 Å olarak bulunmuştur. Ayrıca kuantum mekaniksel (aug-cc-pvDZ basis setiyle B3LYP/MP2 metoduyla) ve yarı-deneysel olarak (PM6 metoduyla) hesaplanmış bağ açıları sonuçları yukarıda verilmektedir.

Çizelge 4.27. DME...H₂O...H₂C₂ trimer yapısına ait frekans değerleri

Frekans (cm ⁻¹)	DME...H ₂ C ₂ ...H ₂ O		
	B3LYP	MP2	PM6
v(O-H)asym	3877 (88)	3894 (99)	2586
v(O-H)sym	3570 (602)	3553 (543)	2422
v(C-O)sym	921 (47)	921 (39)	972
v(C-O)asym	1098 (58)	1099 (54)	1164
v(C-H)	3336 (346)	3353 (253)	2916



Şekil 4.9. DME...H₂O...HCN trimer yapısı

Çizelge 4.28. DME...H₂O...HCN trimer molekülünün etkileşim enerjileri

System	aug-cc-pvDZ (B3LYP)	aug-cc-pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
ΔE (kcal/mol)	-8.10	-9.34	-7.94	-7.87	-9.20	-2.62

Dimetileter...su...hidrojen siyanür trimer yapısına bakıldığında kuantum mekaniksel olarak B3LYP seviyesinde aug-cc-pvDZ basis setiyle hesaplanan enerji -8.10 kkal/mol bulunmuşken, MP2 metoduyla aug-cc-pvDZ seviyesindeki enerjisi -9.34 kkal/mol bulunmuştur. Yarı-deneysel olarak hesaplanan enerji değerlerine bakıldığında PM6 yarı-deneysel metodu ile enerjisi -9.20 kkal/mol olarak hesaplanmıştır.

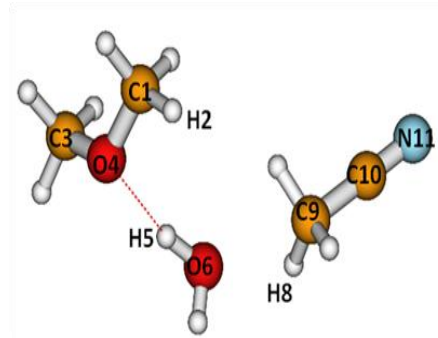
Çizelge 4.29. DME...H₂O...HCN trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Sistem	DME...H ₂ O...HCN						
	Uzunluk (Å)	aug-cc- pvDZ (B3LYP)	aug-cc- pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
r(N10-C9)	1.16	1.18	1.14	1.16	1.15	1.16	
r(C9-H8)	1.09	1.09	1.10	1.09	1.08	1.08	
r(O6...H8)	1.94	1.99	1.94	1.94	1.95	1.95	
r(O6-H5)	0.98	0.98	0.98	0.96	0.98	0.97	
r(O4...H5)	1.80	1.80	1.80	1.82	1.80	1.81	
r(O4-C1)	1.43	1.43	1.42	1.42	1.44	1.41	
r(C1-H2)	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	
Açı (°)							
a(O4-C1-H2)	107.22	106.98	----	----	102.81	----	
a(C1-O4-C3)	112.84	110.97	----	----	113.46	----	
a(H7-O6-H5)	106.19	105.95	----	----	106.44	----	
a(C9-H8-O6)	175.56	148.73	----	----	160.59	----	
a(N10-C9-H8)	179.59	177.36	----	----	179.67	----	

DME...H₂O...HCN trimer yapısının kuantum mekaniksel B3LYP/MP2 seviyesinde aug-cc-pvDZ basis setiyle ve yarı deneysel olarak PDG/PM3/PM6/RM1 seviyelerinde bağ uzunlukları hesaplanmıştır ve yapıya bakıldığında O4...H5 bağ uzunluğu PM6 metodu ile 1.80 Å olarak hesaplanmış ve kuantum mekaniksele yakındır. Ayrıca O6-H5 bağ uzunluğunu kuantum mekaniksel aug-cc-pvDZ B3LYP/MP2 metotlarıyla ve yarı-deneysel PM6 metoduyla 0.98 Å olarak bulunmuştur. Ayrıca kuantum mekaniksel (B3LYP/MP2 metoduyla ve aug-cc-pvDZ basis setiyle) ve yarı-deneysel olarak (PM6 metoduyla) hesaplanmış bağ açıları sonuçları yukarıda verilmektedir.

Çizelge 4.30. DME...H₂O...HCN trimer yapısına ait frekans değerleri

Frekans (cm ⁻¹)	DME...HCN...H ₂ O		
	B3LYP	MP2	PM6
v(O-H)asym	3874 (92)	3898 (108)	2587
v(O-H)sym	3527 (751)	3552 (581)	2412
v(C-O)sym	920 (51)	924 (43)	971
v(C-O)asym	1097 (60)	1101 (56)	1163
v(C-H)	3336 (346)	3353 (253)	2758
v(C-N)	2162 (71)	1985 (8)	2234



Şekil 4.10. DME...H₂O...CH₃CN trimer yapısı

Çizelge 4.31. DME...H₂O...CH₃CN trimer molekülünün etkileşim enerjileri

System	aug-cc-pvDZ (B3LYP)	aug-cc-pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
ΔE (kcal/mol)	-9.43	-10.58	-8.18	-8.96	-10.10	-3.43

Dimetileter...su...asetonitril trimer yapısına bakıldığında ise kuantum mekaniksel olarak B3LYP seviyesinde aug-cc-pvDZ basis setiyle hesaplanan enerji -9.43 kkal/mol bulunmuş iken, MP2 seviyesinde aug-cc-pvDZ basis setiyle enerjisi -10.58 kkal/mol olarak bulunmuştur. Yarı-deneysel olarak hesaplanan enerji değerlerine bakıldığında PM6 yarı-deneysel metodu ile enerjisi -10.10 kkal/mol olarak hesaplanmış ve bu enerji değerinin kuantum mekaniksel sonuçlarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.32. DME...H₂O...CH₃CN trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

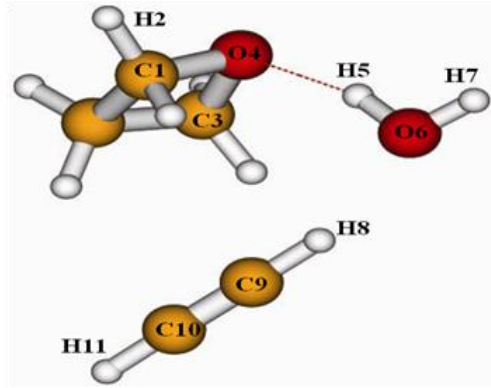
Sistem	DME...H ₂ O...CH ₃ CN						
	Uzunluk (Å)	aug-cc-pvDZ (B3LYP)	aug-cc-pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
	r(N11-C10)	1.16	1.19	1.17	1.18	1.16	1.17
	r(C10-C9)	1.46	1.47	1.42	1.42	1.46	1.43
	r(C9-H8)	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
	r(O6...H8)	2.24	2.22	2.29	2.29	2.28	2.28
	r(O6-H5)	0.98	0.98	0.95	0.96	0.98	0.96
	r(O4...H5)	1.82	1.79	1.82	1.83	1.81	1.83
	r(O4-C1)	1.43	1.43	1.42	1.42	1.44	1.41
	r(C1-H2)	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
	Açı (°)						
	a(O4-C1-H2)	107.10	106.91	----	----	102.77	----
	a(C1-O4-C3)	112.45	110.82	----	----	113.48	----
	a(H7-O6-H5)	105.38	104.25	----	----	106.25	----
	a(C9-H8-O6)	155.47	145.87	----	----	87.43	----
	a(N11-C10-C9)	178.94	179.70	----	----	179.83	----

DME...H₂O...CH₃CN trimer yapısının kuantum mekaniksel B3LYP/MP2 aug-cc-pvDZ seviyesinde ve yarı deneysel olarak PDG/PM3/PM6/RM1 seviyelerinde bağ uzunlukları hesaplanmıştır ve yapıya bakıldığında O4...H5 bağ uzunluğu PM6 metodu ile 1.81 Å olarak hesaplanmış ve kuantum mekaniksele yakındır. Ayrıca O6-H5 bağ uzunluğunu kuantum mekaniksel B3LYP/MP2 metotlarıyla ve aug-cc-pvDZ basis setiyle ve yarı-deneysel PM6 metoduyla 0.98 Å olarak bulunmuştur. Ayrıca kuantum mekaniksel (aug-cc-pvDZ basis setiyle ve B3LYP/MP2 seviyesinde) ve

yarı-deneysel olarak (PM6 metoduyla) hesaplanmış bağ açıları sonuçları yukarıda verilmektedir.

Çizelge 4.33. DME...H₂O...CH₃CN trimer yapısına ait frekans değerleri

Frekans (cm ⁻¹)	DME...CH ₃ CN...H ₂ O		
	B3LYP	MP2	PM6
v(O-H)asym	3871	3887	2593
v(O-H)sym	3529	3530	2424
v(C-O)sym	919	924	972
v(C-O)asym	1172	1177	1164
v(C-H)	2996	3079	2787
v(C-N)	2343	2175	2365



Şekil 4.11. TMO...H₂O...C₂H₂ trimer yapısı

Çizelge 4.34. TMO...H₂O...C₂H₂ trimer molekülünün etkileşim enerjileri

System	aug-cc-pvDZ (B3LYP)	aug-cc-pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
ΔE (kcal/mol)	-6.65	-7.89	-4.01	-5.40	-7.36	-2.02

Trimetilenoksit...su...asetilen trimer yapısına bakıldığında kuantum mekaniksel olarak B3LYP metoduyla aug-cc-pvDZ basis setiyle hesaplanan enerji -6.65 kkal/mol bulunmuşken, MP2 metoduyla aug-cc-pvDZ basis setiyle enerjisi -7.89 kkal/mol bulunmuştur. Yarı-deneysel olarak hesaplanan enerji değerlerine bakıldığında PM6 yarı-deneysel metodu ile enerjisi -7.36 kkal/mol olarak bulunmuştur. Bu bulunan enerji değerinin kuantum mekaniksel enerji değerleri aralığında olduğu görülmektedir.

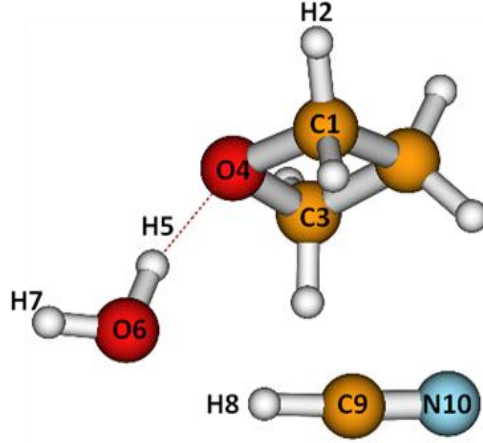
Çizelge 4.35. TMO...H₂O...C₂H₂ trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Sistem	TMO...H ₂ O...C ₂ H ₂						
	Uzunluk (Å)	aug-cc-pvDZ (B3LYP)	aug-cc-pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
	r(C10-C9)	1.21	1.23	1.17	1.17	1.21	1.16
	r(C9-H8)	1.08	1.08	1.10	1.10	1.07	1.10
	r(O6...H8)	2.09	2.06	2.10	2.10	2.10	2.10
	r(O6-H5)	0.98	0.98	0.97	0.96	0.98	0.97
	r(O4...H5)	1.80	1.78	1.81	1.82	1.80	1.82
	r(O4-C1)	1.46	1.48	1.45	1.46	1.48	1.44
	r(C1-H2)	1.10	1.10	1.10	1.10	1.09	1.10
	Açı (°)						
	a(O4-C1-H2)	111.03	110.80	----	----	109.10	----
	a(C1-O4-C3)	91.34	89.97	----	----	90.77	----
	a(H7-O6-H5)	106.24	105.47	----	----	107.05	----
	a(C9-H8-O6)	166.65	159.47	----	----	163.95	----
	a(C10-C9-H8)	179.77	179.60	----	----	179.61	----

TMO...H₂O...C₂H₂ trimer yapısının kuantum mekaniksel B3LYP/MP2 metoduyla aug-cc-pvDZ basis setiyle ve yarı deneysel olarak PDG/PM3/PM6/RM1 seviyelerinde bağ uzunlukları hesaplanmıştır ve yapıya bakıldığında C10-C9 bağ uzunluğu PM6 metodu ile 1.21 Å olarak hesaplanmış ve kuantum mekaniksele yakındır. Ayrıca O6-H5 bağ uzunluğunu kuantum mekaniksel aug-cc-pvDZ basis setiyle B3LYP/MP2 metotlarıyla ve yarı-deneysel PM6 metoduyla 0.98 Å olarak bulunmuştur. Ayrıca kuantum mekaniksel (aug-cc-pvDZ basis setiyle ve B3LYP/MP2 seviyesinde) ve yarı-deneysel olarak (PM6 metoduyla) hesaplanmış bağ açıları sonuçları yukarıda verilmektedir.

Çizelge 4.36. TMO...H₂O...C₂H₂ trimer yapısına ait frekans değerleri

Frekans (cm ⁻¹)	TMO...H ₂ O...C ₂ H ₂		
	B3LYP	MP2	PM6
v(O-H)asym	3878	3893	2578
v(O-H)sym	3505	3491	2389
v(C-O)sym	998	991	996
v(C-O)asym	1198	1043	1195
v(C-H)	3326	3345	2915
v(C-C)	2043	1927	2231



Şekil 4.12. TMO...H₂O...HCN trimer yapısı

Çizelge 4.37. TMO...H₂O...HCN trimer molekülünün etkileşim enerjileri

Sistem	aug-cc-pvDZ (B3LYP)	aug-cc-pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
ΔE (kkal/mol)	-9.13	-10.24	-8.85	-8.65	-9.64	-3.12

Trimetilenoksit...su...hidrojen siyanür trimer yapısına bakıldığında kuantum mekaniksel olarak B3LYP seviyesinde aug-cc-pvDZ basis setiyle hesaplanan enerji -9.13 kkal/mol bulunmuşken, MP2 seviyesindeki aug-cc-pvDZ basis setiyle enerjisi -10.24 kkal/mol bulunmuştur.

Yarı-deneysel olarak hesaplanan enerji değerlerine bakıldığında PM6 yarı-deneysel metodu ile enerjisi -9.64 kkal/mol olarak bulunmuştur. Bu bulunan enerji değerinin kuantum mekaniksel enerji değerleri aralığında olduğu görülmektedir. Enerji değerlerine bakıldığında yarı-deneysel olarak hesaplanan enerji değeri sonuçları içerisinde en iyisi PM6 yarı-deneysel metotudur.

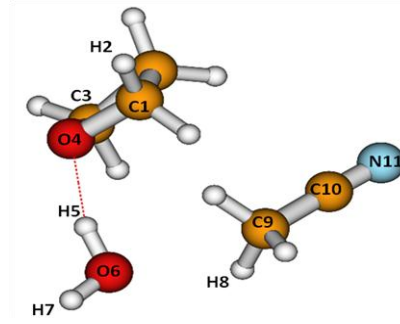
Çizelge 4.38. TMO...H₂O...HCN trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Sistem	TMO...H ₂ O...HCN						
	Uzunluk (Å)	aug-cc-pvDZ (B3LYP)	aug-cc-pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
	r(N10-C9)	1.16	1.18	1.14	1.16	1.15	1.16
	r(C9-H8)	1.09	1.09	1.11	1.09	1.09	1.08
	r(O6...H8)	1.92	1.96	1.92	1.93	1.93	1.93
	r(O6-H5)	0.98	0.99	0.98	0.97	0.98	0.97
	r(O4...H5)	1.77	1.76	1.78	1.79	1.77	1.79
	r(O4-C1)	1.47	1.48	1.45	1.46	1.48	1.44
	r(C1-H2)	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
	Açı (°)						
	a(O4-C1-H2)	110.75	110.71	----	----	109.08	----
	a(C1-O4-C3)	91.46	90.43	----	----	90.77	----
	a(H7-O6-H5)	106.20	105.93	----	----	107.05	----
	a(C9-H8-O6)	171.76	149.12	----	----	163.95	----
	a(N10-C9-H8)	179.05	176.81	----	----	179.61	----

TMO...H₂O...HCN trimer yapısının kuantum mekaniksel B3LYP/MP2 metotlarıyla aug-cc-pvDZ basis setiyle ve yarı deneysel olarak PDG/PM3/PM6/RM1 seviyelerinde bağ uzunlukları hesaplanmıştır ve yapıya bakıldığında O4...H5 bağ uzunluğu PM6 metodu ile 1.77 Å olarak hesaplanmış ve kuantum mekaniksele yakındır. Ayrıca O6-H5 bağ uzunluğunu kuantum mekaniksel B3LYP/MP2 metotlarıyla aug-cc-pvDZ basis setiyle ve yarı-deneysel PM6 metoduyla 0.98 Å olarak bulunmuştur. Ayrıca kuantum mekaniksel (B3LYP/MP2 metoduyla aug-cc-pvDZ seviyesinde) ve yarı-deneysel olarak (PM6 metoduyla) hesaplanmış bağ açıları sonuçları yukarıda verilmektedir.

Çizelge 4.39. TMO...H₂O...HCN trimer yapısına ait frekans değerleri

Frekans (cm ⁻¹)	TMO...H ₂ O...HCN		
	B3LYP	MP2	PM6
v(O-H)asym	3874 (92)	3898 (108)	2583
v(O-H)sym	3527 (751)	3552 (581)	2391
v(C-C)	1173 (78)	1178 (76)	1187
v(C-H)	3219 (557)	3291 (283)	2738
v(C-O)asym	1097 (60)	1101 (56)	1141
v(C-O) sym	920 (51)	924 (43)	979
v(C-N)	2162 (71)	1985 (8)	2233



Şekil 4.13. TMO...H₂O...CH₃CN trimer yapısı

Çizelge 4.40. TMO...H₂O...CH₃CN trimer molekülünün etkileşim enerjileri

Sistem	aug-cc-pvDZ (B3LYP)	aug-cc-pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
ΔE (kkal/mol)	-9.34	-9.89	-8.85	-8.65	-9.64	-3.12

Trimetilenoksit...su...asetonitril trimer yapısına bakıldığında kuantum mekaniksel olarak B3LYP seviyesinde aug-cc-pvDZ basis setiyle hesaplanan enerji -9.34 kkal/mol bulunmuşken, MP2 seviyesindeki aug-cc-pvDZ basis setiyle enerjisi -9.89 kkal/mol bulunmuştur. Yarı-deneysel olarak hesaplanan enerji değerlerine bakıldığında PM6 yarı-deneysel metodu ile enerjisi -9.64 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu noktada yarı-deneysel hesaplama metotları arasındaki sonuçlardan kuantum mekaniksel hesaplamaya en yakın değeri veren sonuç PM6 yarı-deneysel metodu olarak bulunmuştur.

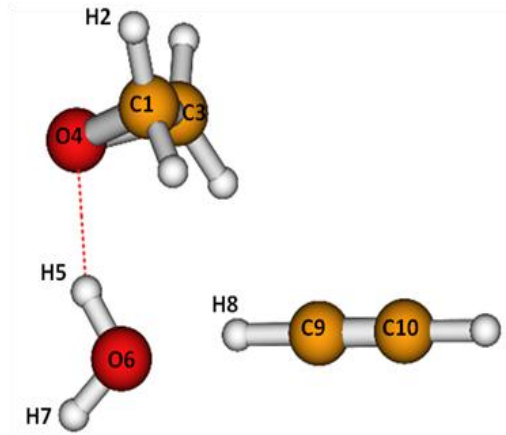
Çizelge 4.41. TMO...H₂O...CH₃CN trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Sistem	TMO...H ₂ O...CH ₃ CN						
	Uzunluk (Å)	aug-cc- pvDZ (B3LYP)	aug-cc- pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
	r(N11-C10)	1.16	1.19	1.12	1.12	1.12	1.13
	r(C10-C9)	1.46	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47
	r(C9-H8)	1.10	1.10	1.09	1.09	1.09	1.08
	r(O6...H8)	2.23	2.26	2.54	2.54	2.54	2.54
	r(O6-H5)	0.98	0.99	0.98	0.97	0.98	0.97
	r(O4...H5)	1.80	1.79	1.78	1.79	1.78	1.79
	r(O4-C1)	1.46	1.48	1.46	1.47	1.48	1.45
	r(C1-H2)	1.10	1.10	1.10	1.10	1.09	1.10
	Açı (°)						
	a(O4-C1-H2)	111.02	110.64	----	----	110.00	----
	a(C1-O4-C3)	91.30	90.50	----	----	90.68	----
	a(H7-O6-H5)	105.14	103.83	----	----	106.23	----
	a(C9-H8-O6)	153.43	137.80	----	----	146.01	----
	a(N11-C10-C9)	178.97	179.41	----	----	179.15	----

TMO...H₂O...CH₃CN trimer yapısının kuantum mekaniksel B3LYP/MP2 seviyesinde aug-cc-pvDZ basis setiyle ve yarı deneysel olarak PDG/PM3/PM6/RM1 seviyelerinde bağ uzunlukları hesaplanmıştır ve yapıya bakıldığında O4-C1 bağ uzunluğu PM6 metodu ile 1.48 Å olarak hesaplanmış ve kuantum mekaniksele yakındır. Ayrıca O6-H5 bağ uzunluğunu kuantum mekaniksel B3LYP/MP2 metotlarıyla aug-cc-pvDZ seviyesinde ve yarı-deneysel PM6 metoduyla 0.98 Å olarak bulunmuştur. Ayrıca kuantum mekaniksel (B3LYP/MP2 metoduyla aug-cc-pvDZ seviyesinde) ve yarı-deneysel olarak (PM6 metoduyla) hesaplanmış bağ açıları sonuçları yukarıda verilmektedir.

Çizelge 4.42. TMO...H₂O...CH₃CN trimer yapısına ait frekans değerleri

Frekans (cm ⁻¹)	TMO...H ₂ O...CH ₃ CN		
	B3LYP	MP2	PM6
v(O-H)asym	3871	3884	2587
v(O-H)sym	3489	3481	2385
v(C-H)	3035	3082	2770
v(C-O)asym	1036	1044	1193
v(C-O) sym	998	960	991
v(C-N)	2345	2177	2359



Şekil 4.14. EO...H₂O...C₂H₂ trimer yapısı

Çizelge 4.43. EO...H₂O...C₂H₂ trimer molekülünün etkileşim enerjileri

Sistem	aug-cc-pvDZ (B3LYP)	aug-cc-pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
ΔE (kkal/mol)	-8.01	-8.97	-6.54	-6.78	-8.15	-2.98

Yukarıda Etilenoksit...su...asetilen trimer yapısına bakıldığında kuantum mekaniksel olarak B3LYP seviyesinde aug-cc-pvDZ basis setiyle hesaplanan enerji - 8.01 kkal/mol bulunmuşken, MP2 seviyesindeki aug-cc-pvDZ basis setiyle enerjisi - 8.97 kkal/mol bulunmuştur. Yarı-deneysel olarak hesaplanan enerji değerlerine bakıldığında PM6 yarı-deneysel metodu ile enerjisi -8.15 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. PM6 metodu ile hesaplanan sonucun kuantum mekaniksel uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

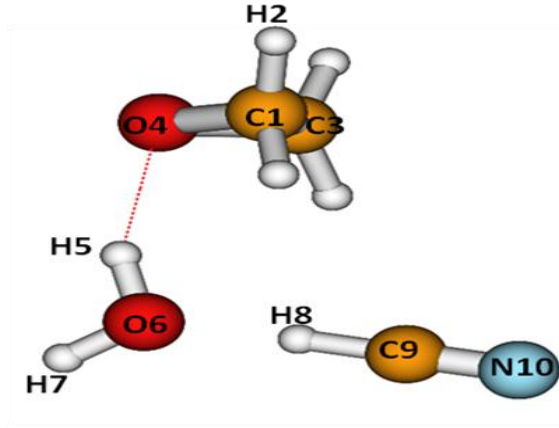
Çizelge 4.43. EO...H₂O...C₂H₂ trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Sistem	EO...H ₂ O...C ₂ H ₂						
	Uzunluk (Å)	aug-cc-pvDZ (B3LYP)	aug-cc-pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
	r(C9-C10)	1.21	1.21	1.16	1.17	1.17	1.15
	r(C9-H8)	1.08	1.08	1.11	1.10	1.09	1.10
	r(O6...H8)	2.10	2.10	1.57	1.59	1.58	1.56
	r(O6-H5)	0.98	0.98	0.97	0.96	0.97	0.97
	r(O4...H5)	1.85	1.79	1.89	1.89	1.89	1.90
	r(O4-C1)	1.44	1.45	1.44	1.45	1.47	1.44
	r(C1-H2)	1.09	1.09	1.10	1.09	1.09	1.10
	Açı (°)						
	a(O4-C1-H2)	114.81	114.80	----	----	114.18	----
	a(C1-O4-C3)	60.98	59.57	----	----	61.29	----
	a(H7-O6-H5)	105.83	105.82	----	----	107.10	----
	a(C9-H8-O6)	166.85	166.87	----	----	152.14	----
	a(C10-C9-H8)	179.96	179.80	----	----	179.89	----

EO...H₂O...C₂H₂ trimer yapısının kuantum mekaniksel B3LYP/MP2 seviyesinde aug-cc-pvDZ basis setiyle ve yarı deneysel olarak PDG/PM3/PM6/RM1 seviyelerinde bağ uzunlukları hesaplanmıştır ve yapıya bakıldığında C9-H8 bağ uzunluğu PM6 metodu ile 1.09 Å olarak hesaplanmış ve kuantum mekaniksel yakındır. Ayrıca O6-H5 bağ uzunluğunu kuantum mekaniksel B3LYP/MP2 metotlarıyla aug-cc-pvDZ basis setiyle ve yarı-deneysel PM6 metoduyla 0.97 Å olarak bulunmuştur. Ayrıca kuantum mekaniksel (B3LYP/MP2 metotlarıyla aug-cc-pvDZ seviyesinde) ve yarı-deneysel olarak (PM6 metoduyla) hesaplanmış bağ açıları sonuçları yukarıda verilmektedir.

Çizelge 4.44. EO...H₂O...C₂H₂ trimer yapısına ait frekans değerleri

Frekans (cm ⁻¹)	EO...H ₂ O...C ₂ H ₂		
	B3LYP	MP2	PM6
v(O-H) _{asym}	3875	3895	2579
v(O-H) _{sym}	3571	3566	2405
v(C-H)	3109	3158	2913
v(C-O) _{asym}	1295	1295	1114
v(C-O) sym	873	869	924
v(C-C)	2043	1930	2229



Şekil 4.15. EO...H₂O...HCN trimer yapısı

Çizelge 4.45. EO...H₂O...HCN trimer molekülünün etkileşim enerjileri

Sistem	aug-cc-pvDZ (B3LYP)	aug-cc-pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
ΔE (kkal/mol)	-9.12	-10.54	-7.52	-8.10	-9.54	-5.32

Etilenoksit...su...hidrojen siyanür trimer yapısına bakıldığında kuantum mekaniksel olarak B3LYP seviyesinde aug-cc-pvDZ basis setiyle hesaplanan enerji -9.12 kkal/mol bulunmuşken, MP2 seviyesindeki aug-cc-pvDZ basis setiyle hesaplanan enerjisi -10.54 kkal/mol bulunmuştur. Yarı-deneysel olarak hesaplanan enerji değerlerine bakıldığında PM6 yarı-deneysel metodu ile enerjisi -9.54 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu noktada PM6 yarı-deneysel hesaplama yönteminin diğer yarı-deneysel yöntemlere göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.

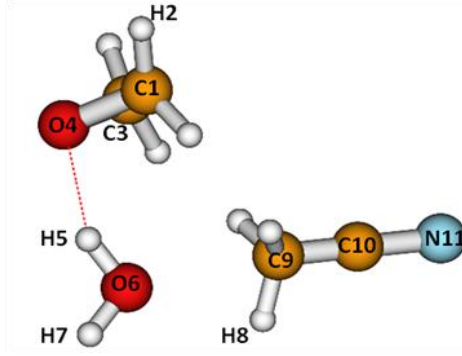
Çizelge 4.46. EO...H₂O...HCN trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Sistem	EO...H ₂ O...HCN						
	Uzunluk (Å)	aug-cc-pvDZ (B3LYP)	aug-cc-pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
	r(N10-C9)	1.16	1.18	1.14	1.15	1.15	1.16
	r(C9-H8)	1.09	1.09	1.08	1.06	1.07	1.07
	r(O6...H8)	1.94	1.95	1.54	1.56	1.54	1.53
	r(O6-H5)	0.98	0.98	0.97	0.96	0.97	0.96
	r(O4...H5)	1.82	1.81	1.89	1.89	1.88	1.90
	r(O4-C1)	1.45	1.47	1.43	1.44	1.47	1.43
	r(C1-H2)	1.09	1.09	1.10	1.10	1.09	1.10
	Açı (°)						
	a(O4-C1-H2)	114.17	113.59	----	----	114.43	----
	a(C1-O4-C3)	61.00	60.35	----	----	61.24	----
	a(H7-O6-H5)	106.10	105.64	----	----	106.52	----
	a(C9-H8-O6)	172.55	155.54	----	----	110.34	----
	a(N10-C9-H8)	179.17	177.40	----	----	178.36	----

EO...H₂O...HCN trimer yapısının kuantum mekaniksel B3LYP/MP2 metotlarıyla aug-cc-pvDZ basis setiyle ve yarı deneysel olarak PDG/PM3/PM6/RM1 seviyelerinde bağ uzunlukları hesaplanmıştır ve yapıya bakıldığında O4-C1 bağ uzunluğu PM6 metodu ile 1.47 Å olarak hesaplanmış ve kuantum mekaniksele yakındır. Ayrıca O6-H5 bağ uzunluğunu kuantum mekaniksel B3LYP/MP2 metotlarıyla aug-cc-pvDZ basis setiyle ve yarı-deneysel PM6 metoduyla 0.97 Å olarak bulunmuştur. Ayrıca kuantum mekaniksel (B3LYP/MP2 metotlarıyla aug-cc-pvDZ basis setiyle) ve yarı-deneysel olarak (PM6 metoduyla) hesaplanmış bağ açıları sonuçları yukarıda verilmektedir.

Çizelge 4.47. EO...H₂O...HCN trimer yapısına ait frekans değerleri

Frekans (cm ⁻¹)	EO...H ₂ O...HCN		
	B3LYP	MP2	PM6
v(O-H)asym	3875	3896	2581
v(O-H)sym	3543	3541	2393
v(C-H)	3112	3161	2770
v(C-O)asym	1295	1295	1462
v(C-O) sym	875	871	923
v(C-N)	2161	1983	2232



Şekil 4.16. EO...H₂O...CH₃CN trimer yapısı

Çizelge 4.48. EO...H₂O...CH₃CN trimer molekülünün etkileşim enerjileri

Sistem	aug-cc-pvDZ (B3LYP)	aug-cc-pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
ΔE (kkal/mol)	-10.76	-11.88	-8.34	-8.97	-11.2	-6.91

Etilenoksit...su...asetonitril trimer yapısına bakıldığında kuantum mekaniksel olarak B3LYP/MP2 metotlarıyla aug-cc-pvDZ basis setiyle hesaplanan enerji -10.76 kkal/mol bulunmuşken, MP2 metoduyla aug-cc-pvDZ seviyesindeki enerjisi -11.88 kkal/mol bulunmuştur. Yarı-deneysel olarak hesaplanan enerji değerlerine bakıldığında PM6 yarı-deneysel metodu ile enerjisi -11.20 kkal/mol olarak bulunmuştur.

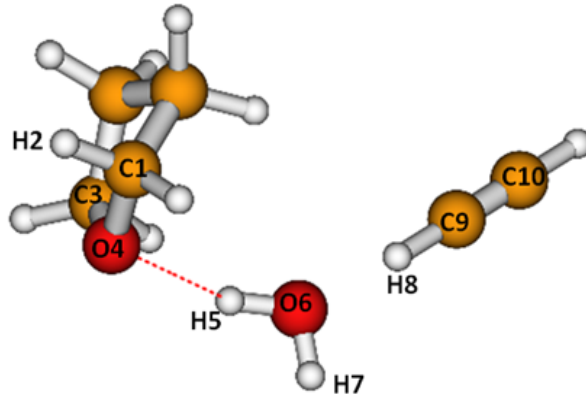
Çizelge 4.49. EO...H₂O...CH₃CN trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Sistem	Uzunluk (Å)	aug-cc- pvDZ (B3LYP)	aug-cc- pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
EO...H ₂ O...CH ₃ CN	r(N11-C10)	1.16	1.19	1.33	1.33	1.33	1.33
	r(C10-C9)	1.46	1.47	1.27	1.27	1.27	1.27
	r(C9-H8)	1.10	1.10	1.06	1.07	1.07	1.07
	r(O6...H8)	2.25	2.30	2.38	2.38	2.38	2.40
	r(O6-H5)	0.98	0.98	0.98	0.97	0.98	0.98
	r(O4...H5)	1.86	1.85	1.89	1.89	1.89	1.89
	r(O4-C1)	1.45	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46
	r(C1-H2)	1.09	1.09	1.10	1.09	1.09	1.09
	Açı (°)						
	a(O4-C1-H2)	114.01	113.52	----	----	114.42	----
	a(C1-O4-C3)	60.91	60.47	----	----	61.29	----
	a(H7-O6-H5)	104.85	103.61	----	----	106.67	----
	a(C9-H8-O6)	147.19	133.22	----	----	118.34	----
	a(N11-C10-C9)	178.96	179.48	----	----	179.34	----

EO...H₂O...CH₃CN trimer yapısının kuantum mekaniksel B3LYP/MP2 seviyesinde aug-cc-pvDZ basis setiyle ve yarı deneysel olarak PDG/PM3/PM6/RM1 seviyelerinde bağ uzunlukları hesaplanmıştır ve yapıya bakıldığında C1-H2 bağ uzunluğu PM6 metodu ile 1.81 Å olarak hesaplanmış ve kuantum mekaniksele yakındır. Ayrıca O6-H5 bağ uzunluğunu kuantum mekaniksel B3LYP/MP2 aug-cc-pvDZ metotlarıyla ve yarı-deneysel PM6 metoduyla 0.98 Å olarak bulunmuştur. Ayrıca kuantum mekaniksel (B3LYP/MP2 seviyesinde aug-cc-pvDZ basis setiyle) ve yarı-deneysel olarak (PM6 metoduyla) hesaplanmış bağ açıları sonuçları yukarıda verilmektedir.

Çizelge 4.50. EO...H₂O...CH₃CN trimer yapısına ait frekans değerleri

Frekans (cm ⁻¹)	EO...H ₂ O...CH ₃ CN		
	B3LYP	MP2	PM6
v(O-H) _{asym}	3872	3888	2583
v(O-H) _{sym}	3577	3596	2403
v(C-H)	3040	3085	2766
v(C-O) _{asym}	1298	1297	1174
v(C-O) _{sym}	876	874	924
v(C-N)	2345	2180	2583



Şekil 4.17. THF...H₂O...C₂H₂ trimer yapısı

Çizelge 4.51. THF...H₂O...C₂H₂ trimer molekülünün etkileşim enerjileri

Sistem	aug-cc-pvDZ (B3LYP)	aug-cc-pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
ΔE (kkal/mol)	-10.28	-11.75	-9.19	-9.87	-11.11	-5.52

Tetrahidrofuran...su...asetilen trimer yapısında kuantum mekaniksel olarak B3LYP metoduyla ve aug-cc-pvDZ basis setiyle hesaplanan enerji -10.28 kkal/mol bulunmuşken, MP2 metoduyla ve aug-cc-pvDZ basis setiyle enerjisi -11.75 kkal/mol bulunmuştur. Yarı-deneysel olarak hesaplanan enerji değerlerine bakıldığında PM6 yarı-deneysel metodu ile enerjisi -11.11 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. PM6 yarı-deneysel olarak hesaplanan bu sonuç diğer yarı-deneysel hesaplamaların sonucuna göre kuantum mekaniksel hesaplamalarla uyum içerisinde dir.

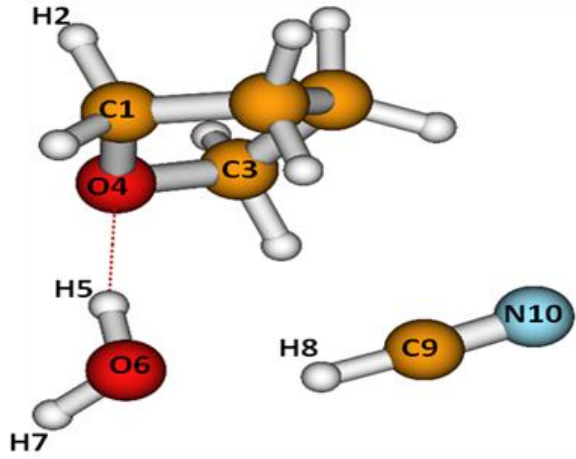
Çizelge 4.52. THF...H₂O...C₂H₂ trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

THF...H ₂ O...C ₂ H ₂							
	Uzunluk (Å)	aug-cc-pvDZ (B3LYP)	aug-cc-pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
	r(C10-C9)	1.21	1.23	1.16	1.16	1.20	1.20
	r(C9-H8)	1.08	1.08	1.10	1.09	1.07	1.07
	r(O6...H8)	2.09	2.08	1.66	1.68	1.67	1.67
	r(O6-H5)	0.98	0.98	0.97	0.95	0.97	0.97
	r(O4...H5)	1.80	1.78	1.83	1.84	1.83	1.83
	r(O4-C1)	1.45	1.46	1.44	1.45	1.46	1.47
	r(C1-H2)	1.10	1.10	1.11	1.11	1.10	1.10
	Açı (°)						
	a(O4-C1-H2)	108.25	107.05	----	----	104.16	----
	a(C1-O4-C3)	109.84	108.43	----	----	108.64	----
	a(H7-O6-H5)	106.16	105.21	----	----	106.61	----
	a(C9-H8-O6)	169.67	163.59	----	----	167.12	----
	a(C10-C9-H8)	179.66	179.27	----	----	179.93	----

THF...H₂O...C₂H₂ trimer yapısının kuantum mekaniksel B3LYP/MP2 metotlarıyla ve aug-cc-pvDZ basis setiyle ve yarı deneysel olarak PDG/PM3/PM6/RM1 seviyelerinde bağ uzunlukları hesaplanmıştır ve yapıya bakıldığında O4...H5 bağ uzunluğu PM6 metodu ile 1.83 Å olarak hesaplanmış ve kuantum mekaniksele yakındır. Ayrıca O6-H5 bağ uzunluğunu kuantum mekaniksel B3LYP/MP2 aug-cc-pvDZ metotlarıyla ve yarı-deneysel PM6 metoduyla 0.97 Å olarak bulunmuştur. Ayrıca kuantum mekaniksel (B3LYP/MP2 metotlarıyla ve aug-cc-pvDZ basis setiyle) ve yarı-deneysel olarak (PM6 metoduyla) hesaplanmış bağ açıları sonuçları yukarıda verilmektedir.

Çizelge 4.53. THF...H₂O...C₂H₂ trimer yapısına ait frekans değerleri

Frekans (cm ⁻¹)	THF...H ₂ O...C ₂ H ₂		
	B3LYP	MP2	PM6
v(O-H)asym	3878	3886	2589
v(O-H)sym	3511	3490	2417
v(C-C)	2043	1925	2231
v(C-H)	3327	3332	2916
v(C-O)asym	1064	1068	1142
v(C-O) sym	889	889	981



Şekil 4.18. THF...H₂O...HCN trimer yapısı

Çizelge 4.54. THF...H₂O...HCN trimer molekülünün etkileşim enerjileri

Sistem	aug-cc-pvDZ (B3LYP)	aug-cc-pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
ΔE (kkal/mol)	-11.27	-12.43	-10.15	-11.13	-11.87	-7.56

Tetrahidrofuran...su...hidrojen siyanür trimer yapısında kuantum mekaniksel olarak B3LYP seviyesinde aug-cc-pvDZ basis setiyle hesaplanan enerji -11.27 kkal/mol bulunmuşken, MP2 seviyesindeki aug-cc-pvDZ basis setiyle enerjisi -12.43 kkal/mol bulunmuştur. Yarı-deneysel olarak hesaplanan enerji değerlerine bakıldığında PM6 yarı-deneysel metodu ile enerjisi -11.87 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. PM6 yarı-deneysel olarak hesaplanan bu sonuç diğer yarı-deneysel hesaplamaların sonucuna göre kuantum mekaniksel hesaplamalarla uyum içerisinde.

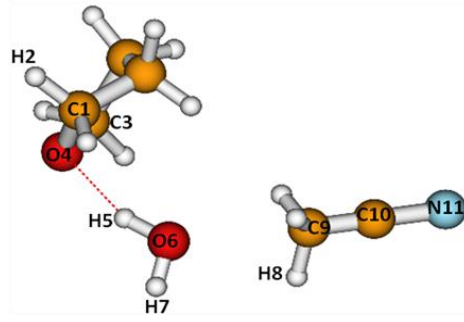
Çizelge 4.55. THF...H₂O...HCN trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Sistem	THF...H ₂ O...HCN						
	Uzunluk (Å)	aug-cc-pvDZ (B3LYP)	aug-cc-pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
	r(N10-C9)	1.16	1.18	1.14	1.16	1.15	1.16
	r(C9-H8)	1.09	1.09	1.11	1.10	1.09	1.09
	r(O6...H8)	1.92	1.95	1.76	1.78	1.78	1.77
	r(O6-H5)	0.98	0.99	0.98	0.97	0.98	0.97
	r(O4...H5)	1.77	1.75	1.83	1.83	1.82	1.84
	r(O4-C1)	1.45	1.46	1.44	1.44	1.46	1.42
	r(C1-H2)	1.10	1.10	1.11	1.11	1.10	1.11
	Açı (°)						
	a(O4-C1-H2)	108.19	106.98	----	----	106.65	----
	a(C1-O4-C3)	109.99	108.01	----	----	108.64	----
	a(H7-O6-H5)	106.22	105.60	----	----	106.45	----
	a(C9-H8-O6)	173.87	157.40	----	----	155.22	----
	a(N10-C9-H8)	179.35	177.20	----	----	179.47	----

THF...H₂O...HCN trimer yapısının kuantum mekaniksel B3LYP/MP2 seviyesinde aug-cc-pvDZ basis setiyle ve yarı deneysel olarak PDG/PM3/PM6/RM1 seviyelerinde bağ uzunlukları hesaplanmıştır ve yapıya bakıldığında O4...H5 bağ uzunluğu PM6 metodu ile 1.82 Å olarak hesaplanmış ve kuantum mekanikle en yakındır. Ayrıca O6-H5 bağ uzunluğunu kuantum mekaniksel B3LYP/MP2 aug-cc-pvDZ metotlarıyla ve yarı-deneysel PM6 metoduyla 0.98 Å olarak bulunmuştur. Ayrıca kuantum mekaniksel (B3LYP/MP2 seviyesinde aug-cc-pvDZ basis setiyle) ve yarı-deneysel olarak (PM6 metoduyla) hesaplanmış bağ açıları sonuçları yukarıda verilmektedir.

Çizelge 4.56. THF...H₂O...HCN trimer yapısına ait frekans değerleri

Frekans (cm ⁻¹)	THF...H ₂ O...HCN		
	B3LYP	MP2	PM6
v(O-H)asym	3875	3886	2583
v(O-H)sym	3464	3443	2391
v(C-H)	3225	3254	2738
v(C-O)asym	1064	1068	1141
v(C-O) sym	888	892	979
v(C-N)	2159	1977	2233



Şekil 4.19. THF...H₂O...CH₃CN trimer yapısı

Çizelge 4.57. THF...H₂O...CH₃CN trimer molekülünün etkileşim enerjileri

Sistem	aug-cc-pvDZ (B3LYP)	aug-cc-pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
ΔE (kkal/mol)	-11.56	-12.38	-10.15	-11.13	-11.87	-7.56

Tetrahidrofuran...su...asetonitril trimer yapısında kuantum mekaniksel olarak B3LYP seviyesinde aug-cc-pvDZ basis setiyle hesaplanan enerji -11.56 kkal/mol bulunmuşken, MP2 seviyesindeki aug-cc-pvDZ basis setiyle enerjisi -12.38 kkal/mol bulunmuştur. Yarı-deneysel olarak hesaplanan enerji değerlerine bakıldığında PM6 yarı-deneysel metodu ile enerjisi -11.87 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. PM6 yarı-deneysel olarak hesaplanan bu sonuç diğer yarı-deneysel hesaplamaların sonucuna göre daha iyi bir sonuç vermektedir.

Çizelge 4.58. THF...H₂O...CH₃CN trimer yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Sistem	THF...H ₂ O...CH ₃ CN						
	Uzunluk (Å)	aug-cc- pvDZ (B3LYP)	aug-cc- pvDZ (MP2)	PDG	PM3	PM6	RM1
	r(N11-C10)	1.16	1.19	1.39	1.39	1.33	1.39
	r(C10-C9)	1.46	1.47	1.27	1.27	1.27	1.25
	r(C9-H8)	1.10	1.10	1.06	1.07	1.07	1.07
	r(O6...H8)	2.21	2.25	2.48	2.48	2.47	2.48
	r(O6-H5)	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
	r(O4...H5)	1.80	1.78	1.83	1.83	1.82	1.83
	r(O4-C1)	1.45	1.46	1.45	1.45	1.45	1.45
	r(C1-H2)	1.10	1.10	1.10	1.10	1.11	1.11
	Açı (°)						
	a(O4-C1-H2)	108.11	106.96	----	----	105.24	----
	a(C1-O4-C3)	110.00	108.87	----	----	109.36	----
	a(H7-O6-H5)	105.25	103.88	----	----	108.02	----
	a(C9-H8-O6)	158.82	138.11	----	----	115.35	----
	a(N11-C10-C9)	179.00	179.48	----	----	179.97	----

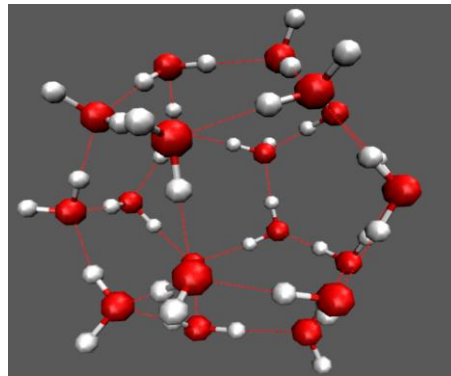
THF...H₂O...CH₃CN trimer yapısının kuantum mekaniksel B3LYP/MP2 metotlarıyla aug-cc-pvDZ basis setiyle ve yarı deneysel olarak PDG/PM3/PM6/RM1 seviyelerinde bağ uzunlukları hesaplanmıştır ve yapıya bakıldığında O4...H5 bağ uzunluğu PM6 metodu ile 1.82 Å olarak hesaplanmış ve kuantum mekanikle en yakındır. Ayrıca O6-H5 bağ uzunluğunu kuantum mekaniksel B3LYP/MP2 metotlarıyla ve aug-cc-pvDZ basis setiyle ve yarı-deneysel PM6 metoduyla 0.98 Å olarak bulunmuştur. Ayrıca kuantum mekaniksel (B3LYP/MP2 metotlarıyla ve aug-cc-pvDZ basis setleriyle) ve yarı-deneysel olarak (PM6 metoduyla) hesaplanmış bağ açıları sonuçları yukarıda verilmektedir.

Çizelge 4.59. THF...H₂O...CH₃CN trimer yapısına ait frekans değerleri

Frekans (cm ⁻¹)	THF...H ₂ O...CH ₃ CN		
	B3LYP	MP2	PM6
v(O-H)asym	3871	3885	2576
v(O-H)sym	3494	3498	2426
v(C-H)	3126	3192	2795
v(C-O)asym	1065	1074	1082
v(C-O) sym	889	892	933
v(C-N)	2344	2176	2351

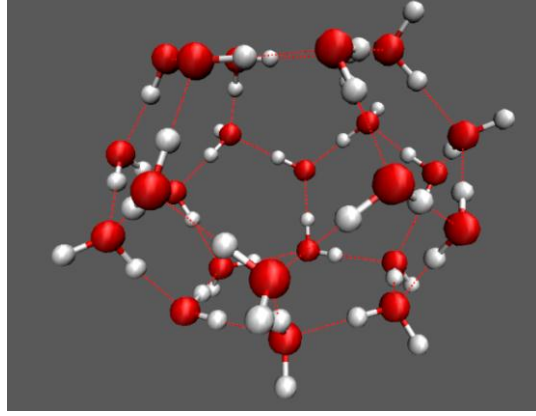
THF...H₂O...CH₃CN trimer yapısına ait frekans (cm⁻¹) değerlerine bakıldığında kuantum mekaniksel olarak B3LYP VE MP2 seviyelerinde, yarı-deneysel olarak PM6 metodu ile hesaplamaları yapılmış ve yukarıdaki değerler hesaplanmıştır. v(C-O) sym B3LYP seviyesinde 889 (cm⁻¹), MP2 seviyesinde 892 (cm⁻¹), PM6 metodu ile ise 933 (cm⁻¹) bulunmuştur.

4.4. Yarı-deneysel PM6 Yöntemiyle Kafes Yapılarındaki H-Bağı Etkileşimlerinin İncelenmesi



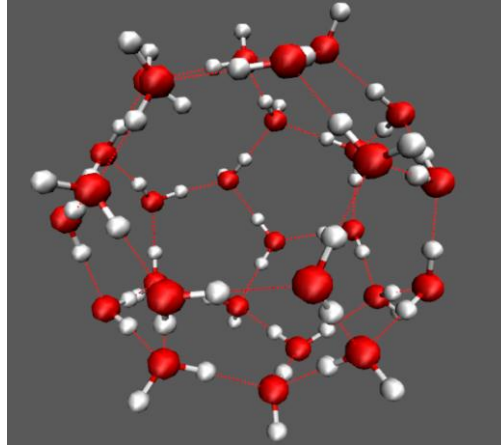
Şekil 4.20. 5¹² boş kafes yapısı

Yukarıda kafes yapısının 12 tane 5 halkalı su molekülü içeren yapısı görülmektedir. Bu kafes yapısı içerisinde suyun hidrojenleri diğer suyun oksijeniyle hidrojen bağı oluşturmaktadır.



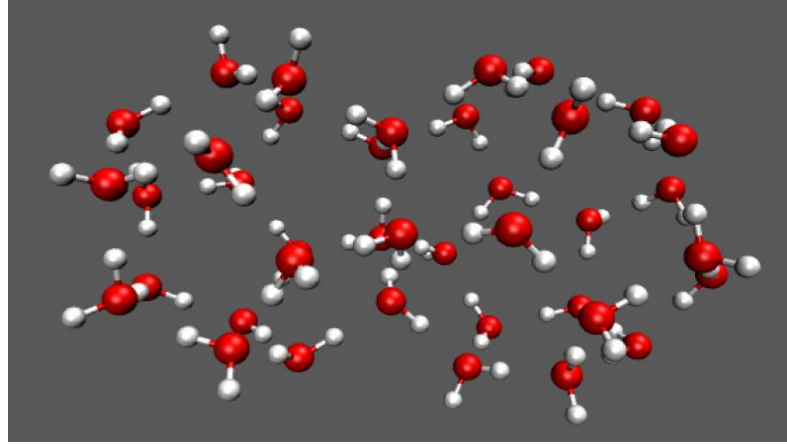
Şekil 4.21. $5^{12}6^2$ boş kafes yapısı

Yukarıda görülen kafes yapısının içerisinde 12 tane 5 halkalı su yapısı ve 2 tane 6'lı halkalı su yapısı bulunmaktadır. Bu sular birbirlerine hidrojen bağları ile bağlı bulunmaktadır.



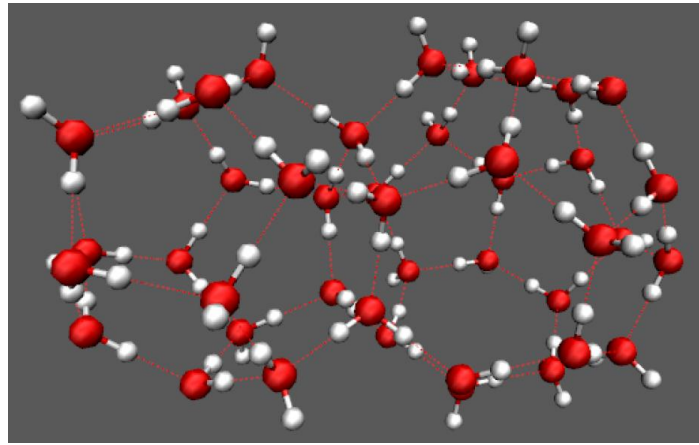
Şekil 4.22. $5^{12}6^4$ boş kafes yapısı

Şekilde görülen kafes yapısı içerisinde bulunan su molekülleri içerisinde 12 tane 5'li su halkası ve 4 tane 6'lı su halkası yapıları bulunmaktadır.



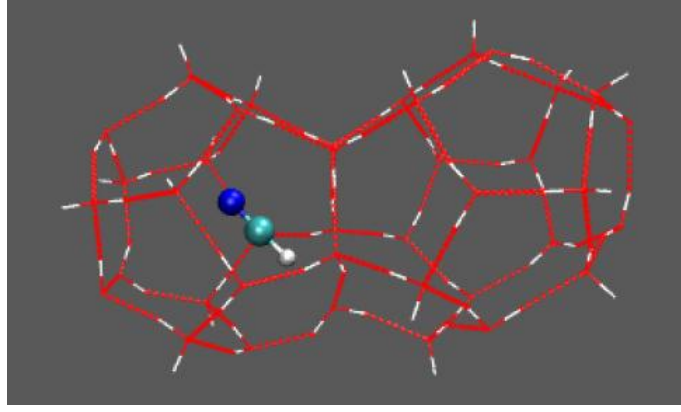
Şekil 4.23. $5^{12}-5^{12}-6^2$ boş kafes yapısı

Yukarıdaki kafes yapısında sol tarafında 12 tane 5 halkalı su yapısı ve sağ tarafında 12 tane 5 halkalı su yapısı ve 2 tane 6 halkalı su yapısı bulunmaktadır. Öncelikle bu yapının yarı-deneysel PM6 yöntemiyle optimizasyonu sağlanmıştır. Bu optimizasyon yapılırken su moleküllerinin hepsinin oksijenleri sabitlenmiştir. Daha sonra içerisine çeşitli moleküller yerleştirilerek bu kafes yapısının içerisinde hidrojen bağı etkileşimlerinin nasıl değiştiğine bakılacaktır.



Şekil 4.24. $5^{12}-5^{12}-6^4$ boş kafes yapısı

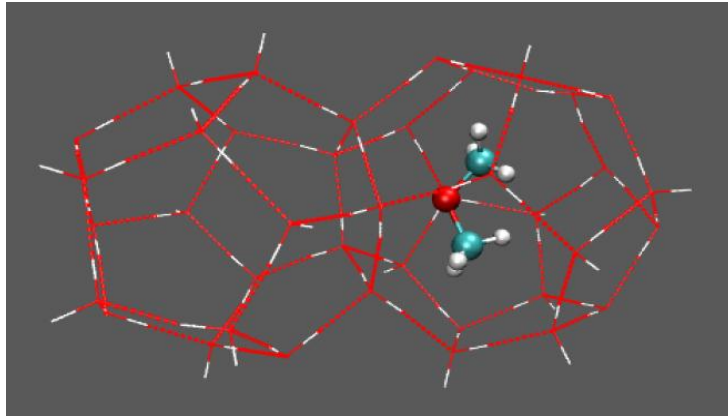
Şekilde görülen kafes yapısı içerisinde sol tarafta 12 tane 5'li su halkası, sağ tarafta ise 12 tane 5'li su halkası ve 4 tane 6'lı su halkası bulunmaktadır. Bu yapı içinde PM6 yarı-deneysel yöntemiyle optimize edilmiştir. Optimizasyon sırasında Oksijen molekülleri sabit tutularak optimizasyon sağlamıştır. Bunun nedeni Oksijenleri sabitlenmediğinde yapı kararlı değildir.



Şekil 4.25. $5^{12}-5^{12}6^2$ HCN...kafes yapısı

Şekil 4.25'te görülen kafes yapısı yarı-deneysel PM6 metoduyla optimize edilmiş ve enerji değeri hesaplanmıştır. Kafes yapısının içinde sadece Hidrojen Siyanür varken bulunan enerji değeri -5.33 kkal/mol iken, Dispersiyon enerjisi ile -5.81 kkal/mol bulunmuştur.

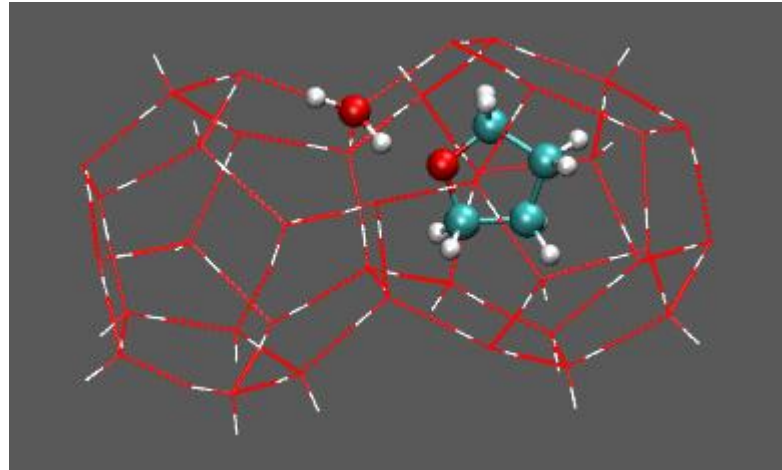
Normal basınçlarda, tek tek hidrat kafesinde, yalnızca bir konuk molekül yer alabilir ve genellikle klatrat hidratın konuk molekülleri, konak örgünün duvarları ile belirgin olmayan zayıf etkileşimlerde bulunurlar. Klasik olarak tanımlanan bu tür hidratlarda, sıcaklığı ve konuk molekülünü değiştirerek 0-100% arasında değiştirilebilen klasik olmayan klatrat hidrat bileşeni oluşturulabileceği deneysel olarak gösterilmiştir. Klasik olmayan klatrat hidrat ise, büyük ve küçük kafeslerin konuk molekülleri, aradaki duvarın su molekülleri ile H-bağı oluşumuna girdiği hidrat türü olarak tanımlanmaktadır (Montreal, 2011).



Şekil 4.26. $5^{12}-5^{12}6^2$ DME...kafes yapısı

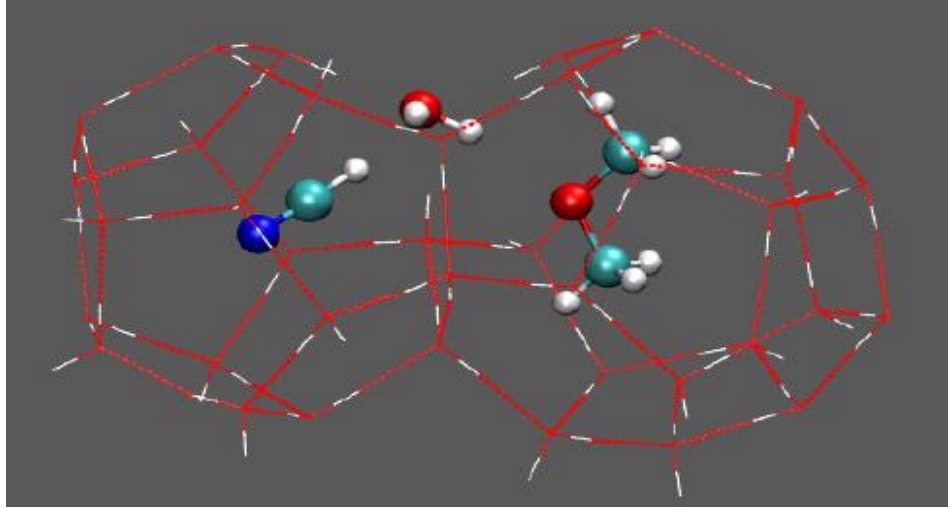
Şekle göre yarı-deneysel yöntem olan PM6 yöntemiyle optimizasyonu yapılan kafes yapısının içinde DME var iken hesaplanan enerji değeri -7.56 kkal/mol olarak hesaplanmış, Dispersiyon enerjisi eklenmiş hali ise -8.08 kkal/mol olarak bulunmuştur.

Klatrat hidratlar polar misafir molekülleriyle birlikte (dimetil eter, etilen oksit, trimetilen oksit, tetrahidrofuran) yoğunluk fonksiyonel teorisi vasıtasıyla incelenmiştir. Model olarak S-1 büyük kafes yapısı alınmıştır. Optimum konfigürasyonlarda misafir yapılar ile kafes yapısındaki su moleküllerinin hidrojen bağ oluşumu araştırılmıştır. Bu elde edilen sonuçların önceki hesaplamalı ve deneysel çalışmalar ile uyum içinde olduğunu göstermektedir. Sterik faktörler oluşan hidrojen bağı gücü için önemli bir rol oynadığı belirlenmiştir. Misafir moleküller ile kafes yapılarındaki su moleküllerinin bağlanması misafir molekülün sadece büyüklüğü ile değil, aynı zamanda kendi şekli ile de etkili olduğu gösterilmiştir. Bu çalışma, misafir moleküllerin kafes sistemlerindeki davranışlarının açıklanmasında, elektronik ve sterik faktörlerin göz önüne alınması gerektiğini göstermektedir (Kulig, 2011).



Şekil 4.27. $5^{12}-5^{12}6^2$ THF...kafes yapısı

Şekil 4.27.'de $5^{12}-5^{12}6^2$ THF...kafes yapısı yarı-deneysel yöntem olan PM6 yöntemiyle optimizasyonu yapılan kafes yapısının içinde THF varken hesaplanan enerji değeri -12.64 kkal/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.28. $5^{12}-5^{12}6^2$ DME...H₂O...HCN kafes yapısı

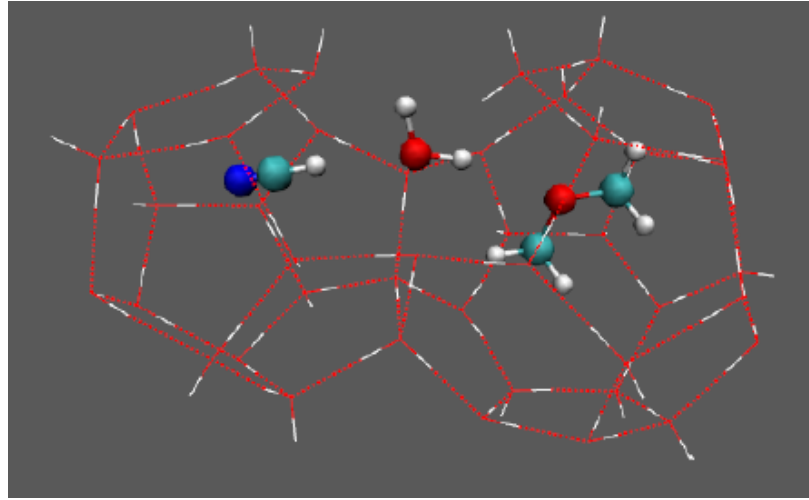
Kafes yapısı içerisinde etkileşime giren DME...H₂O...HCN yapısının enerji değeri yarı-deneysel yöntemlerden PM6 ile hesaplanmış olup -9.71 kkal/mol olarak bulunmuştur. Dispersiyon enerjisi eklenmiş hali ise -14.37 kkal/mol'dür.

Klatrat hidrat eterlerinin 120 °K'de buz nano-kristallerinin dönüşüm oranları ve enerjileri araştırılmıştır. Sonuçta 260 °K'de gaz hidratlarının oluşum oranlarıyla, 120 °K'deki eter hidratların oluşum oranlarının birbirine benzer olduğu bulunmuştur. Ayrıca iyi bir proton alıcı olan eterler, formaldehit ve aseton gibi moleküllerin düşük sıcaklıklarda klatrat hidrat oluşumuna yardımcı olduğu bulunmuştur (Gulluru and Devlin, 2006).

Klatrat hidratlar polar misafir molekülleriyle birlikte (dimetil eter, etilen oksit, trimetilen oksit, tetrahidrofuran) yoğunluk fonksiyonel teorisi vasıtasıyla incelenmiştir. Model olarak S-1 büyük kafes yapısı alınmıştır. Optimum konfigürasyonlarda misafir yapılar ile kafes yapısındaki su moleküllerinin hidrojen bağ oluşumu araştırılmıştır. Bu elde edilen sonuçların önceki hesaplamalı ve deneysel çalışmalar ile uyum içinde olduğunu göstermektedir.

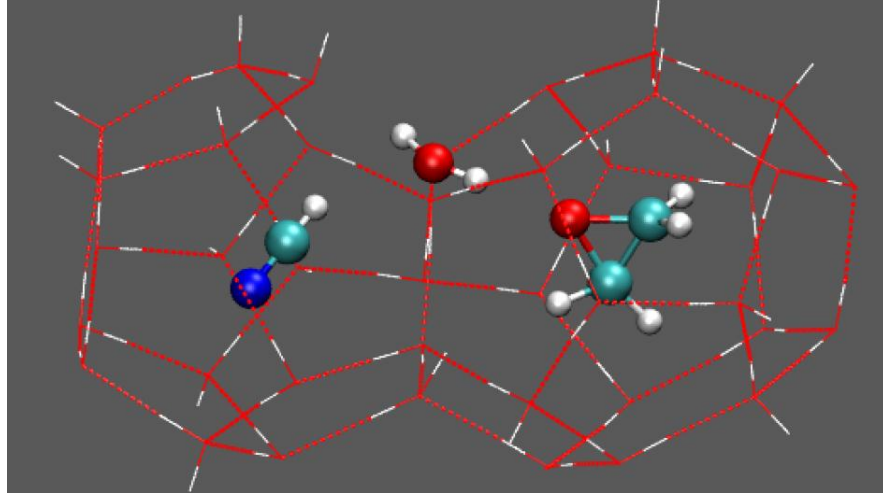
Buz nanoparçacıklarının eterler yardımı ile klatrat hidrata dönüştürülmesi sırasındaki kinetiği incelenen sistemde, aynı koşullarda DME, EO, TMO eterleri ile dönüşüm kinetiğinin hemen hemen aynı olması, yüzeyden başlayarak oluşan hidrat

kabuğundan misafir moleküllerinin difüzyonu ile değil, hidrat kabuğu ile buz ara yüzeyinden su moleküllerinin yüzeye difüzyonu ile gerçekleştiği önerilmiştir. Böylelikle buhar fazında yüzeye gelen eter, difüzyon ile yüzeye çıkan su ile tepkime vererek hidrat oluşturmaktadır. Bu oluşumun aksine burada tipik olarak 200 °K üstü sıcaklıklarda ve en az orta basınçta Klatrat Hidrat oluşturulmaya çalışılmıştır. Bu çalışmanın deneysel kısmı kızılötesi spektroskopisi tarafından incelenmiştir. Klatrat hidratları farklı formları arasında dönüşüm kinetiğinin yanı sıra, H-bağlı misafir yapılarla birlikte klatrat hidratların oluşum kinetiği incelenmiştir (Buch, 2009).



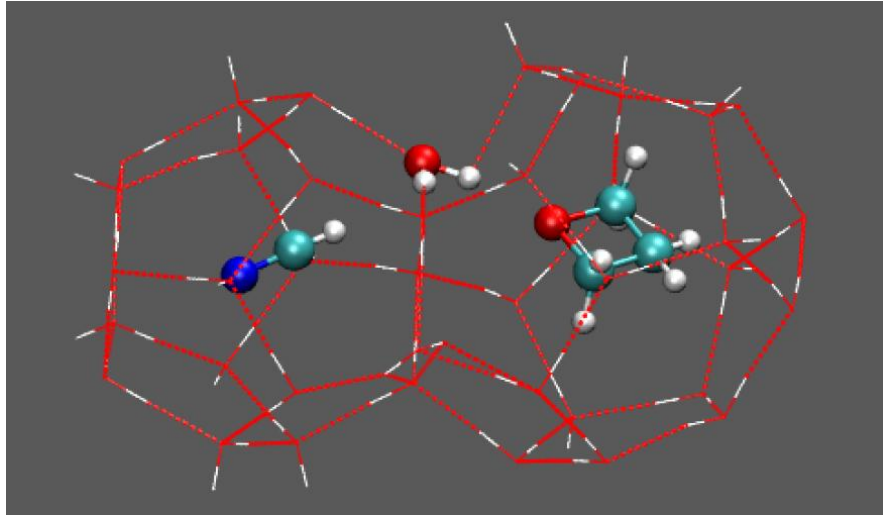
Şekil 4.29. $5^{12}-5^{12}6^4$ DME...H₂O...HCN kafes yapısı

$5^{12}-5^{12}6^4$ kafes yapısı içerisinde etkileşen DME...H₂O...HCN yapısının enerjisi yarı-deneysel yöntemlerden PM6 ile hesaplanmış olup -9.86 kkal/mol olarak bulunmuştur. Dispersiyon enerjisi eklenmiş hali ise -15.58 kkal/mol'dür. Hidrojen bağı kuvvetinin değişmesinde kafes yapısının polarizasyon etkisi söz konusudur.



Şekil 4.30. $5^{12}-5^{12}6^2$ EO...H₂O...HCN kafes yapısı

Yukarıdaki şekle bakıldığında yarı-deneysel yöntem olan PM6 yöntemiyle optimizasyonu yapılan kafes yapısının içinde EO...H₂O...HCN hesaplanan enerji değeri -11.90 kkal/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.31. $5^{12}-5^{12}6^2$ TMO...H₂O...HCN kafes yapısı

Şekil 4.30.'da $5^{12}-5^{12}6^2$ kafes yapısı içerisinde TMO...H₂O...HCN yapısını etkileşimi söz konusudur. PM6 yarı-deneysel yöntemiyle yapılan hesaplama sonucunda enerji değeri -17.20 kkal/mol olarak bulunmuştur.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada öncelikle monomer ve dimer sonuçları uyum ve regresyon testlerine tabi tutulmuştur. Kullanılan bu testler hangi metotun deneysel olarak daha yakın olduğunu anlamak açısından önemlidir. Monomer ve dimer değerlerine bakıldığında yarı-deneysel olarak PM6 yönteminin daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Bu noktada denenen 4 farklı yarı deneysel yöntemden hidrojen bağı PM6 metodunun iyi tanımladığını söylenebilir. Daha sonra trimer yapılarının yapısal değerleri ve enerji değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonrasında kafes yapılarında bu trimerlerin enerji değerlerinin nasıl değiştiğine bakılmış ve bu değerlerin hidrojen bağına etkisi tartışılmıştır. Kafes yapılarına konulan misafir moleküller (hidrojen alıcı ve verici olan yapılar) kafes yapısına ait olan bir su molekülünün hidrojen bağı etkileşimleri incelenmiş ve kafes yapısının polarizasyon etkisinin ne kadar olduğu yorumlanmıştır. Bu noktada hidrojen bağı kuvvetlerinin değişip değişmediğine bakılmıştır.

İleride yapılacak olan çalışmalarda da, elde edilen bilgiler kullanılarak çok sayıda su kümeleriyle oluşturulmuş klatrat hidrat oluşumları için çalışmalar yapılacak, değişik konuk(misafir) moleküller kullanılarak kafes yapıları içindeki yapısal, enerjetik değişimlerle hidrojen bağı özellikleri incelenecektir.

KAYNAKLAR

- Akdeniz, F., 2007. Olasılık ve İstatistik. Adana Nobel Yayınevi, ISBN: 978-9944-73 019-8, s.s.591, Adana.
- Buch V., Devlin J. P., Montreal I. A., Jagoda-Cwiklik B., Uras-Aytemiz N. and Cwiklik L., 2009. Clathrate Hydrates with Hydrogen-bonding Guests. Physical Chemistry Chemical Physics 10.1039/b911600c.
- CP2K, <http://cp2k.berlios.de>, (2000-2004).
- Demeter T., Mavridis A. and Xantheas S., 2000. A First principles study of acetylene-water interaction, Journal of chemical physics volume 112, Number 14 8 April.
- Devlin J.P., 1990. Vibrational spectra and point defect activities of icy solids and gas phase clusters. International Reviews in Physical Chemistry 9, 29-65.
- Devlin J.P., 2004. Sadlej J., Hollman M. And Buch V. Solvation stages of HCl and HBr in crystalline phases with methanol and small ethers: Acid-ether cluster complexes in amorphous and crystal phases. The Journal of Physical Chemistry A 108, 2030-2043.
- Dheeraj B., 2006. Gulluru and J. Paul Devlin, Rates and Mechanisms of Conversion of Ice Nanocrystals to Ether Clathrate Hydrates: Guest-Molecule Catalytic Effects at -120 K. The Journal of Physical Chemistry. A 110, 1901-1906.
- Henry B. R., Turnbull D.M., Sowa M.G., 1996. CH stretching overtone spectra of trimethylene oxide and trimethylene sulfide. The Journal of Physical Chemistry 100, 13433-13438.
- Hermida-Ramon J.M., Rios M.A., 2000. Ab initio molecular analysis of dimethyl ether dimer. Thermodynamic properties. Theoretical Chemistry Accounts 105, 1-6.
- Korth M., Pitonak M., Rezac J. and Povel Hobza., 2009. 'A transferable H Bonding Correction for Semiempirical Quantum-Chemical Methods' Received October 13.
- Krack, M., Mohamed, F., Parinello, M., Vande Vondele, J., Chassaing, T., Hutter, J., 2005. QUICKSTEP: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach. Computer Physics Communications, 167 (2), 103-128.
- Kulig W., Kubisiak P. and Cwiklik L., 2011. Steric and Electronic Effects in the Host-Guest Hydrogen Bonding in Clathrate Hydrates, Physical Chemistry A, 115, 6149-6154.
- Lee S. L.I Sahu P.K., 2004. Chaudhari A. Theoretical investigation for hydrogen bond interaction in THF-water complex. Chemical Physics Letters 386, 351-355.

- Lee S. L.I Sahu P.K., 2005. Hydrogen-bond interaction in 1:1 complexes of tetrahydrofuran with water, hydrogen fluoride, and ammonia: A theoretical study. *The Journal of Chemical Physics* 123, 044308.
- Li Q., Jang L., Wang X., Wenzuo L, Cheng J. and Sun J., 2010. Ab Initio Study of the Structure, Cooperativity and Vibrational Properties in the Mixed Hydrogen-Bonded Trimers of Hydrogen Isocyanide and Water. *International Journal of Quantum Chemistry*.
- Maşlakçı, Z., 2010. Etilen Oksit, Dimetil Eter, Trimetilen Oksit ve Tetrahidrofuran Eterlerinin H₂O İle Oluşturdukları Komplekslerinin Teorik Olarak İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, 155 sayfa, Isparta.
- Monreal I. A., 2010. Lukasz Cwiklik, Barbara Jagoda-Cwiklik and Devlin J.P., Classical to Nonclassical Transition of Ether-HCN Clathrate Hydrates at Low Temperature, *J.Phys.Chem.Lett.*290-294.
- Monreal I.A., Devlin J.P., Maşlakçı Z., Çiçek M.B. ve Uras-Aytemiz N., 2011. “Controlling Nonclassical Content of Clathrate-Hydrates Through Choice of Molecular Guests and Temperature” *J. Phys. Chem. A*.
- Nan-Nan W., Shun-Li O., Zuo-wei L., Jing-Yao L. and Shu-Qin G. 2011. ‘Using Raman Spectroscopy and ab initio Calculations to Investigate Intermolecular Hydrogen Bonds in Binary Mixture’. *Chem, Res. Chinese Universities*, 27(4), 693 -696, (2011).
- Revision C.1, M. J. Frisch et al., 2003. Gaussian 03, Inc., Pittsburgh PA.
- Tatamitani Y., Liu B. Weak, 2002. Improper, C-O...H-C hydrogen bonds in the dimethyl ether dimer. *Journal of the American Chemical Society* 124,2739-2743.
- Vijayakumar S., Kolandaivel P., 2005. ‘Red-shifted and improper blue-shifted hydrogen bonds in dimethyl ether (DME)_(n) (n=1-4) and hydrated (DME)_(n) (n=1-4) clusters. A theoretical study. *Journal of Molecular Structure* 734, 157-169.
- Yamabe S. Hirao K., Wasada H. A, 1992. Correlation between proton affinities and intramolecular hydrogen bonds in bifunctional organic compounds. *Journal of Physical Chemistry* 96, 10261-10264.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mehmet Bora ÇİÇEK
Doğum Yeri ve Yılı : Isparta, 1986
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : mboracicek@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Antalya Metin Nuran Çakallıklı Anadolu Lisesi, 2004.
Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü,
2009.

Yayımları (SCI ve diğer makaleler)

Monreal I.A., Devlin J.P., Maşlakçı Z., **Çiçek M.B.**, Uras-Aytemiz N., “Controlling Nonclassical Content of Clathrate-Hydrates Through Choice of Molecular Guests and Temperature” J. Phys. Chem. A.(2011).