

**1,2,4-Triazol ve Türevlerinin
Kuantum Kimyasal İncelenmesi**

Semih Fidan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz 2007

Quantum Chemical Studies
on
1,2,4-Triazole and Its Derivatives

Semih FİDAN

MASTER OF SCIENCE THESIS
Department of Chemistry

JULY 2007

**1,2,4-Triazol ve Türevlerinin
Kuantum Kimyasal İncelenmesi**

Semih Fidan

**Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır**

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Erol Açıkkalp

Temmuz 2007

Semih Fidan'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “1,2,4-Triazol ve Türevlerinin Kuantum Kimyasal İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek edilmiştir.

.././....

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Erol Açikkalp

Üye : Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR

Üye : Prof. Dr. Tefvik GEDİKBEY

Üye : Doç. Dr. Adnan ÖZCAN

Üye : Yard. Doç. Dr. Temir Ali DEMİR

Üye :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun ../././..... gün ve
...../..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada sekiz tane 1,2,4-triazol türevi, molekülleri karakterize eden fizikokimyasal parametreler, yarı deneysel kuantum kimyasal yöntemler kullanılarak (AM1, PM3, PM5) hesaplanmıştır. Teorik bulunan pK_a değerleriyle deneysel pK_a verileri arasındaki paralellik araştırılmıştır.

Yapılan hesaplamalar sonucunda PM5 yönteminin en uygun sonucu verdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler : 1,2,4-triazol, CAChe 6.0, yarı deneysel yöntem, asitlik – bazlık, pK_a

SUMMARY

In the present research the acidity values pK_a of eight 1,2,4-triazole derivatives were calculated by using physicochemical parameter that characterize these molecules and quantum chemical semi-empirical methods (AM1, PM3, PM5) with CAChe 6.0 program. Experimental pK_a values were compared with theoretical results calculated with semi-empirical methods.

As a result of theoretical investigation, it is found that PM5 method is the most consisted with the experimental results.

Keywords : 1,2,4-triazole, CAChe 6.0, semi-empirical method, acidity - basicity, pK_a

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında ders aşaması ve tez konusunun belirlenmesinde, emeği geçen danışmanım değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Erol AÇIKKALP'e ve çalışmalarımı değerli görüş ve bilgileri ile yönlendiren, desteğini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR'e en derin teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım ve tez çalışmam esnasında, her zaman yanımda olup bana sürekli yardım eden çok değerli arkadaşlarım İsa SIDIR ve Yedigâr GÜLSEVEN'e;

Eğitim ve öğretim hayatım süresince maddi manevi yardımları hiçbir zaman eksilmeyen ablama, desteklerini ve sevgilerini esirgemeyen annem ve babama;

Yüksek lisans ve tez yazım aşamasında bana destek olan arkadaşlarım Mustafa SAÇKESEN ve Nalan ÖZCAN'a beni yalnız bırakmadıkları için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
TABLO DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. 1,2,4-Triazol ve Türevleri.....	2
2. ASİTLİK VE BAZLIK.....	3
2.1. Asitlik ve Bazlık Tanımları.....	3
2.1.1. Arrhenius Asitlik-Bazlık Tanımı.....	3
2.1.2. Bronsted-Lowry Asit-Baz Tanımı	4
2.1.3. Lewis Asit-Baz Tanımı	5
2.1.4. Lux-Flood Asit-Baz Tanımı	5
2.1.5. Usanovich Asit-Baz Tanımı	6
2.2. Molekül Orbitali Kuramında Asit-Baz Kavramı	6
2.2.1. HOMO ve LUMO	6
2.3. Organik Bileşiklerin Asit-Bazlıkları	7
2.4. Proton Asit ve Bazlarının Reaktivitelerini Etkileyen Etmenler	7
2.4.1. Elektronegativite ve Atom Boyutları	7
2.4.2. Asitliğe ve Bazlığa Çözücü Etkisi	8
2.4.3. Asitliğe ve Bazlığı Etkileyen Yapısal Faktörler	8
2.4.3.1. Rezonans Etkisi	9
2.4.3.2. İndüktif Etki	10
2.4.3.3. Hidrojen Bağlanması	10
2.4.3.4. Hibridizasyon Etkileri	11
2.4.3.5. Sterik Etkiler	11

İÇİNDEKİLER(Devam)

2.5. Asitlik Sabitlerinin Saptanmasında Kullanılan Yöntemler	12
2.5.1. UV Görünür Bölge Spektrumu	12
2.5.2. Potansiyometrik Titrasyon	12
2.5.3. Raman ve NMR Spektroskopisi	11
2.5.4. Çözünürlük Ölçülmesi.....	12
2.6. Asitlik Sabitlerinin Kullanım Alanları	12
2.7. Asitlik Sabitleri ve Fonksiyonları	13
3. TEORİK HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	15
3.1. Moleküler Mekanik Yöntem	15
3.1.2. Elektronik Yapı Yöntemleri	16
3.1.2.1. Ab-İnito Yöntemleri	16
3.1.2.2. Semi-Empirik Yöntemler	16
3.1.2.3. Her İki Yöntemin Karşılaştırılması.....	17
3.2. Geometri Optimizasyonu	18
4.NOKTALARI EN İYİ TEMSİL EDEN DOĞRUNUN ÇİZİLMESİ	
4.1. En Küçük Kareler Metodu.....	19
5.BİLGİSAYAR HESAPLAMALARI SONUCUNDA ELDE EDİLEN	
DEĞERLER.....	21
5.1 . Sulu Fazda Yarı Deneysel Yöntemlerle Asitlik Sabitlerinin Bulunması ..	21
6.SONUÇ VE YORUM	77
7. KAYNAKLAR	

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 I ⁺ ve I ⁻ gruplar	10
3.1 Semi-empririk hesaplamalarda kullanılan yöntemler	17
4.1 AM1 parametresi ile ΔG_f değerine bağlı olarak hesaplanan teorik pK _a değerlerinin deneysel değerler ile karşılaştırılması	19
5.1 Çalışmalarda kullanılan moleküllerin PM5, PM3, AM1 yöntemiyle hesaplanan termokimyasal değerleri	38
5.2 Çalışmalarda kullanılan moleküllerin AM1, PM3, PM5 parametreleri ile hesaplanan ΔG_f bağlı pK _a değerleri ve deneysel değerler ile karşılaştırılması	49
5.3 Çalışmalarda kullanılan moleküllerin AM1, PM3, PM5, parametreleri ile hesaplanan ΔG bağlı pK _a değerleri ve deneysel pK _a değerlerinin karşılaştırılması.....	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 1,2,4-triazolün sentezi	14
1.2 Urazol sentezi	14
5.1 Çalışmalarda kullanılan moleküllerin olası konformasyonları	37
5.2 AM1 parametresi ile ΔG_f değerine bağlı olarak hesaplanan teorik pK_a değerlerinin deneysel değerler ile karşılaştırılması	74
5.3 PM3 parametresi ile ΔG_f değerine bağlı olarak hesaplanan teorik pK_a değerlerinin deneysel değerler ile karşılaştırılması	74
5.4 PM5 parametresi ile ΔG_f değerine bağlı olarak hesaplanan pK_a değerleri ile deneysel değerler ile karşılaştırılması	75
5.5 AM1 parametresi ile ΔG değerine bağlı olarak hesaplanan pK_a değerleri ile deneysel değerlerin karşılaştırılması	75
5.6 PM3 parametresi ile ΔG değerine bağlı olarak hesaplanan pK_a değerlerinin deneysel değerler ile karşılaştırılması	76
5.7 PM5 parametresi ile ΔG değerine bağlı olarak hesaplanan pK_a değerleri- nin deneysel değerler ile karşılaştırılması	76

1. GİRİŞ

Heterosiklik moleküller doğada yaygın bir şekilde bulunurlar. Tek halkalı heterosiklik moleküller olduğu gibi, nükleik asitler, peptidler gibi büyük moleküller de vardır. Boya endüstrisinde, ilaç ve kozmetik alanlarında ve daha birçok sektörde kullanılmaktadırlar. Sentetik olarak elde edilmeleri önemlerini daha çok arttırmıştır. Günümüzde teorik çalışmalar, deneysel çalışmalar paralelinde devam etmektedir.

Teorik çalışmalar, deneysel çalışmaların gerektirdiği laboratuvar ortamı, malzeme temini gibi gerekliliklerden uzak olmasının yanında, gerçek koşullarda var olmayacak maddelerin de incelenmesine imkan vermesi bakımından önemlidir. Bilgisayar hesaplamaları ile tek bir çalışmada, moleküler yapı, oluşum ısısı, dipol moment, iyonlaşma potansiyeli, yük yoğunlukları, bağ uzunlukları ve birçok fizikokimyasal değerler elde edilebilmektedir. Ayrıca moleküllerin IR, UV gibi analizleri de programlar sayesinde cihaza gerek kalmadan yapılabilmektedir. Her ne kadar, paket programların bazı sonuçları güvenilir olmasa da zayıf yönleri bilinmekte ve tahminler daha gerçekçi yapılabilmektedir.

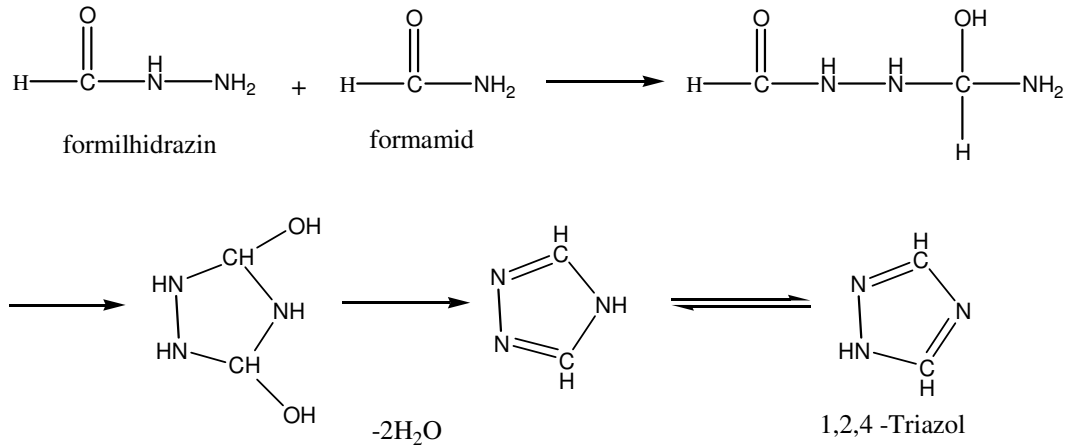
Deneysel çalışmalarla ortamdan izole edilemeyen bir molekül için bilgisayar hesapları ile ufak hata payları ile gerçekçi veriler alınabilir. Ayrıca yan ürünler ve tautomerik dengeler rahatlıkla incelenebilir. Deneysel çalışmalarda sonuçları etkileyebilecek hatalar teorik çalışmalarda sorun olmamaktadır.

Bilgisayarların ve paket programların gelişimi hızlandıkça, yalnızca deneysel olarak elde edilebilir moleküllerin incelenmesi ile sınırlı kalmayacak, keşfedilmeden kalacak alanlarda açılacaktır.

Bu çalışmada 1,2,4-triazol ve türevleri, teorik olarak incelenmiş, deneysel pK_a değerleri ile teorik bulunan pK_a değerleri karşılaştırılıp yorumlanmıştır.

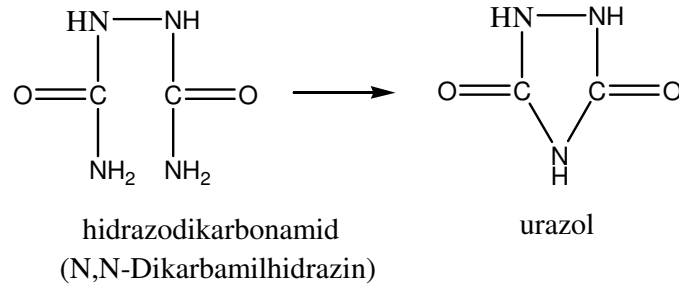
1.1. 1,2,4-Triazol ve Türevleri

1,2,4-Triazol, erime noktası = 121°C, kaynama noktası = 260°C olan bir bileşiktir. Formamid ve formilhidrazin'den 260°C' de elde edilebilir.



Şekil 1.1. 1,2,4-triazolün sentezi

1,2,4-triazol doğal olarak bir benzo türevi oluşturmaz. 1,2,4-triazol'ün en önemli türevi urazol dır. Urazoltetrahidro – 1, 2, 4 – triazol – 3, 5 - diol'dür. Hidrazodikarbonamid'den NH₃ çıkarılması ile elde edilir.



Şekil 1.2. Urazol sentezi

2. ASİTLİK VE BAZLIK

Kimya biliminde önemli bir yeri olan asit-baz kavramları kimyasal tepkimelerin birçoğunda karşımıza çıkmaktadır. Çok eski çağlardan beri bilinen bu kavramların kökü, Latince acidus (ekşi) sözcüğünden, alkali (baz) kelimesi ise Arapça a-gali'den türemiştir. Fransız bilim adamı Boyle 1664 yılında yayımladığı “renklerin denel tarihi” adlı kitabında asitlerin ekşi, turnasolu kırmızıya çeviren, suda çözünmeyen hidroksit ve karbonatları çözünür hale getiren maddeler şeklinde tarif etmiştir. 1766 da Cavendish asitlerin aktif metalleri etkilediğini ve hidrojen gazı açığa çıkardığı belirtmiştir. Bu dönemde bazlardan da bahsedilmiştir. 1783’ de Lavoisier asitlerin ametal oksitleri olduklarını söylemiştir. Fakat 1810 da HCl asit çalışmaları bu genellemenin doğru olmadığını göstermiştir. 1884’de Svante Arrhenius tarafından sunulan asit-baz tanımı pek çok uygulamada kullanılmaktadır.

2.1. Asitlik ve Bazlık Tanımları

2.1.1. Arrhenius Asit-Baz Tanımı

Suyun iyonlaşma dengesinin temel alındığı bu tanımda



denmesine göre iyonlaşan suyun denge bağıntısı aşağıdaki gibi verilebilir.

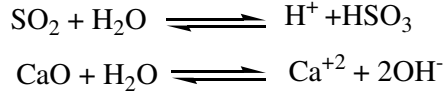
$$K_{\text{su}} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$

K_{su} 0°C’de $0,114 \times 10^{-14}$, 60°C de ise $9,55 \times 10^{-14}$ değerlerine sahiptir.

Ancak en çok kullanılan değer 25°C de $K_{\text{su}} = 1,01 \times 10^{-14}$ ’dür. Hidrojen iyonlarının fazlası çözeltiyi asidik, hidroksil iyonlarının fazlası ise çözeltiyi bazik yapmaktadır. İki iyonun derişimlerinin denk olması durumunda çözelti nötr olarak adlandırılmaktadır.

Arrhenius tanımında; çözündüklerinde H^+ iyonu veren ve H^+ iyonu içeren maddeler asidik, OH^- içeren ve iyonlaşma esnasında OH^- iyonu veren maddeler bazik olarak tanımlanır.

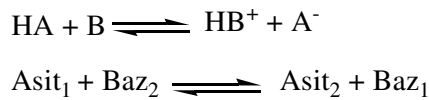
Buna göre HCl, H_2SO_4 , CH_3COOH gibi asitlerin ve NaOH, NH_4OH gibi bazların tanımlandığı görülmektedir.



Dengeleri incelendiğinde tanım, proton içermeyen ve bu halde çözeltilde H^+ iyonu oluşturabilen asitleri ve OH^- iyonu oluşturabilen bazları kapsayabilecek şekilde geliştirilmiştir. Bu denklemde verilen H^+ iyonunun çözeltilde tek başına bulunmadığı, gerçekte H_2O molekülüne bağlanmayla bir H_3O^+ hidronyum iyonu oluştuğu dikkate alınmalıdır.

2.1.2. Brønsted-Lowry Asit-Baz Tanımı

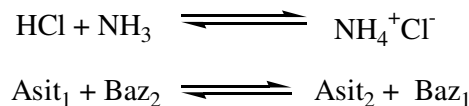
1923'de J.N. Bronsted ve T.M. Lowry asitlerin proton veren maddeler, bazların proton alan maddeler olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bu tanıma göre nötralleşme, bir asitten bir baza proton aktarımı olayıdır.



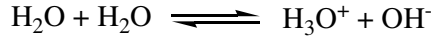
Geri tepkime incelendiğinde HB^+ 'nin bir asit A^- 'nin baz olduğu görülmektedir. Aradaki fark protonlanmış olup olmama durumudur. Aynı maddenin protonlanmış hali asit, protonlanmamış hali baz kabul edilebilir. HA ve A^- konjuge asit- baz çiftidir.



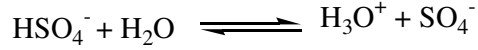
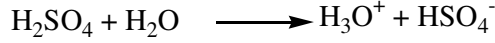
Bir nötrleşme tepkimesidir. Örnek olarak; HCl ve NH_3 'ü inceleyelim:



HCl - Cl^- , NH_3 - NH_4^+ konjuge asit-baz çiftidir.



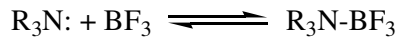
H_2O molekülü asit veya baz olarak davranabilmektedir.



Değerliği birden fazla bir asit olan H_2SO_4 'ün iyonlaşma tepkimesi sırasında 1. reaksiyonda HSO_4^- baz iken, 2. basamakta asit olarak davrandır. Bu tanım sulu, çözelti veya gaz fazındaki tepkimeler için geçerlidir.

2.1.3. Lewis Asit-Baz Tanımı

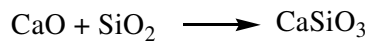
1923 yılında asitlerin elektron çifti kabul eden maddeler, bazların da elektron çifti sunan maddeler oldukları şeklinde daha geniş bir tanım yapan G.N. Lewis'e göre proton içermeyen maddeler arasındaki tepkimeler de asit-baz tepkimesi olarak tanımlanmıştır. Brønsted-Lowry asitleri proton veren (+) olarak kabul etmiş, Lewis ise elektron çifti kabul eden (-) yüklü maddeler olarak kabul etmiştir.



Trialkil amin bileşiğindeki N atomunun ortaklanmamış elektron çifti N-B kovalent bağı yapmıştır. R_3N ; Lewis bazı, BF_3 Lewis asididir. N verici, B alıcı atomdur. Koordinasyon bileşiklerinde merkez atom Lewis asidi, ligantlar ise Lewis bazıdır.

2.1.4. Lux-Flood Asit-Baz Tanımı

Bu tanıma göre, asitler oksit iyonu alan, bazlarda oksit iyonu veren maddelerdir. CaO ve SiO_2 tepkimesinde CaO baz, SiO_2 asittir.



Asit ve baz tanımları halojenür, sülfür gibi diğer anyonların alınıp verilmesine göre de yapılabilir.

2.1.5. Usanovich Asit-Baz Tanımı

Usanovich 1939 yılında redox tepkimelerini de kapsayacak bir çalışma yapmıştır. Bu tanım, elektron çifti terimi kaldırıldığında tüm elektron alışverişleri için geçerli bir tanım yapılmaktadır. Asitler, katyon veren, anyon veya elektron alan maddelerdir. Bazlar anyon veya elektron veren, katyon alan maddelerdir.

2.2. Molekül Orbitali Kuramında Asit-Baz Kavramı

Tanımlardan hareketle, elektron alışverişinin temel alındığını söyleyebiliriz. Asitler elektron alan, bazlar elektron veren maddeler olduğuna göre, molekül orbitali kuramı ile bu konuyu açıklayabiliriz.

Asit olarak davranan maddeler, aldıkları elektronu koyabilecekleri düşük enerjili bir orbitale sahip olmalıdırlar. LUMO'su düşük enerjili olan maddeler asit olarak davranırlar. Tersine bir düşünce ile, HOMO'su yüksek enerjili maddelerin baz olduğunu söyleyebiliriz. Genel olarak HOMO'su yüksek enerjili maddeler bazik, LUMO'su düşük enerjili maddelerin asit olduklarını söyleyebiliriz.

HOMO ve LUMO tüm maddelerde bulunduğu göre, bu durum olaya göreceli bir kavram katar. Maddeler, karşılardaki maddenin özelliğine göre asit ya da baz olarak davranabilirler. Bunun bilinen en iyi örneği CO'in geçiş metallerine bağlanmasıdır. CO'in hem asit hem de baz davranışı göstermesi, ilkinde elektron vermesi, ikincisinde ise elektro alır (Tunalı ve Özkar, 1993).

2.2.1. HOMO ve LUMO

Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) ve **Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)**'in kısaltmalarıdır. Kovalent bağlı bileşiklerde

elektronların, atom orbitallerinin oluşturduğu moleküler orbitallerde bulunduğu düşünülmektedir. Bu orbitallerin de her birinin değişik enerjileri vardır. Bazı orbitaller dolu, bazıları da boştur (atom orbitallerinde olduğu gibi). Yani, aslında hidrojen atomunda 2s, 3s, 3p gibi atom orbitallerinin hepsi mevcuttur. Sadece dolu değildir. Buna benzer olarak moleküler orbitallerde de boş olan en düşük enerjili moleküler orbitale **LUMO**, dolu olan en yüksek enerjili orbitale de **HOMO** denilmektedir. Bir molekül elektron alıyorsa önce **LUMO** dolmaktadır. Tepkimelerde daha çok en yüksek enerjili elektronlar yani **HOMO** elektronlar için içinde olduğundan oldukça sık kullanılan bir kavramdır.

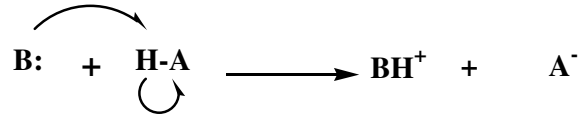
2.3. Organik Bileşiklerin Asit-Bazlıkları

Brønsted- Lowry tanımında geçen proton asitleri, proton veren maddeleri asit, alanları da baz olarak tanımlıyordu. Daha geniş kapsamlı olan Lewis tanımı bir çift elektronla koordinasyon kurabilen bileşiklerin asit, asitlerle koordinasyon kurabilecek bir çift elektrona sahip olan bileşikler ise baz olarak kabul ediliyordu. Günümüzde molekül modelleri ile bir bileşiğin asit ya da baz yapısında olabileceği belirlenebilmektedir.

2.4. Proton Asit ve Bazlarının Reaktivitelerini Etkileyen Etmenler

2.4.1. Elektronegativite ve Atom Boyutları

HA asidini incelersek; A elementinin elektronegatifliği ne kadar artarsa HA bileşiklerindeki asitlik de o denli artacaktır. Elektronegativitenin artması bağ polarizasyonunu artırır. İyonik karakter artacağından baz görevi gören bir B molekülüne proton aktarımı kolaylaşır.



Molekül	:	H-F	$\text{HO}-\text{H}$	$\text{H}_2\text{N}-\text{H}$
pK_a	:	3,20	15,70	36,00
Hidrojenin ekli olduğu atomun elektronegativitesi	:	4,10	3,50	3,10

Hidrojenin bağlı olduğu atom büyüdükçe H-A bağına ilişkin bağ enerjisi azalacaktır. Bu durum H-A bağının heterolitik ayrışmasını kolaylaştıracak ve asitlik artacaktır.

2.4.2. Asitliğe ve Bazlığa Çözücü Etkisi

Çözeltide çözünen organik bir bileşiğin asitliği ve bazlığını çözeltilinin özelliği etkiler. Bir çözeltilinin iyonize edici özelliği dielektrik sabitinin yüksekliğine ve iyonları solvatize edebilme gücüne bağlıdır. Su, hem asidik hem bazik özellik gösterebilen dielektrik sabiti yüksek bir çözücüdür. Bir maddenin asitliği veya bazlığı seyreltik sulu çözeltilisinden yararlanarak saptanır. Çok kuvvetli asit veya bazların asitlik bazlık değerlerinin suda saptanması zor olmaktadır. Çünkü pH 0-14 bölgesi dışında çıkmaktadır. Bu sorun maddeyi dielektrik sabiti düşük olan bir çözeltide çözülerek halledilebilir.

2.4.3. Asitliğe ve Bazlığı Etkileyen Yapısal Faktörler

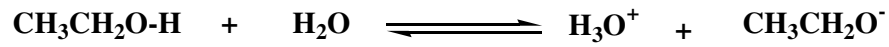
Yapısal etkenleri 5 ana grupta toplayabiliriz:

- 1- Rezonans etkisi,
- 2- İndüktif etkiler,
- 3- Hibritleşme etkileri,

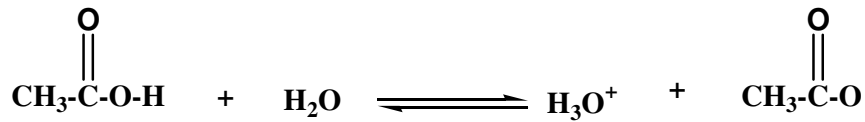
- 4- Hidrojen bağları,
5- Sterik etkilerdir.

2.4.3.1. Rezonans Etkisi

Delokalizasyon veya konjugasyon terimleri de kullanılabilir.

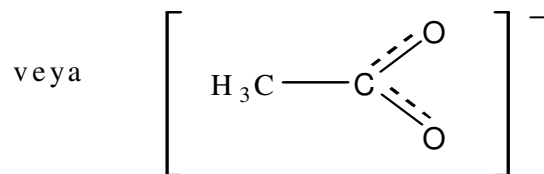
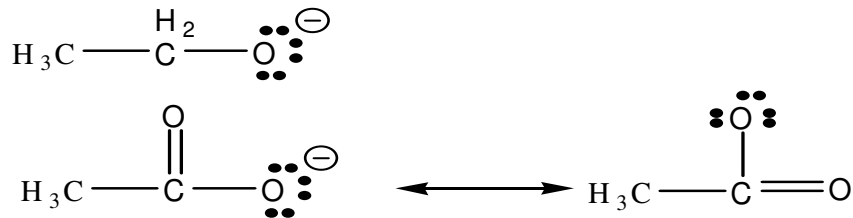


$$\text{pK}_a : 16$$



$$\text{pK}_a : 4,6$$

Etanol ve etanoik asitin her ikisinde de bir protonun ayrılması söz konusu olduğu halde etanoik asit, etanolden yüzmilyar kere daha asidiktir. Bu durum konjuge bazlarının kararlılıklarının farklı olmasından kaynaklanır. Etoksi anyonunun kararlılığını sağlayan özel bir durum yoktur. Etanoat anyonunun rezonans kararlılığı vardır.



2.4.3.2. İndüktif Etki

İndüktif etki, sigma bağları aracılığı ile komşu bağlara polarizasyon kazandırılma, bir başka deyişle, elektronegativiteden kaynaklanan, sigma bağı üzerinden yük akışı etkisidir. Eksi yüklü bir atoma ne kadar elektronegatif bir atom bağlanırsa o kadar kararlı hale gelir (şekil 2.1).

I^+	I^-
-NH ₂	-NO ₂
-OCH ₃	-Cl ($I > M^+$)
-OCH ₂ CH ₃	-Br ($I > M^+$)
-CH ₃	
-CH ₂ CH ₃	
-t-C ₄ H ₉	

Çizelge 2.1. I^+ ve I^- guruplar

İndüktif olarak elektron çeken gruplar (I^-) asitliği arttırlar. Bu gruplar oluşan anyonun elektron yoğunluğunu kendi üzerine çekerek yapının kararlı olmasını sağlarlar. Anyonun kararlı olması asitliğin artması demektir.

İndüktif olarak elektron iten gruplar I^+ oluşan anyonun elektron yoğunluğunu daha da arttıracaklardır. Oluşan anyonun kararsızlığının artması anlamına gelecektir. Elektron yoğunluğunun artması yapının elektron sunulabilirliğini arttıracığından baziklik artacaktır.

2.4.3.3. Hidrojen Bağlanması

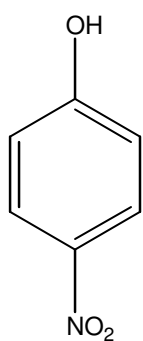
Molekül içi hidrojen bağlanması yapıyı daha kararlı hale getirir. Yapının kararlı hale gelmesi asitliğin artması anlamına gelir. Baziklik bu durumda azalacaktır.

2.4.3.4 . Hibridizasyon Etkileri

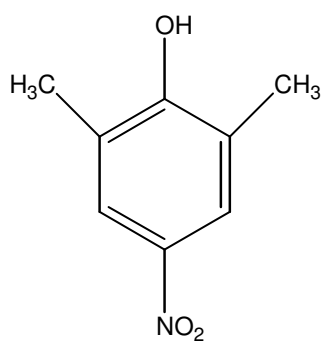
Ortaklanmamış elektron çiftinin yer aldığı orbital türü bazikliği etkilemektedir. Bir orbitalde s karakterinin artması elektronların daha sıkı tutulmasını sağlar. Bu durum elektronların sunulabilirliğini azaltacaktır. s karakterinin artması bazikliği azaltacaktır. Ortaklanmamış elektron çiftinin sp^3 hibrit orbitallerinde yer alması durumunda baziklik en fazla, sp^2 hibrit orbitallerinde yer alması durumunda baziklik daha az ve sp hibrit orbitallerinde yer alması durumunda ise baziklik en az olacaktır.

2.4.3.5. Sterik Etkiler

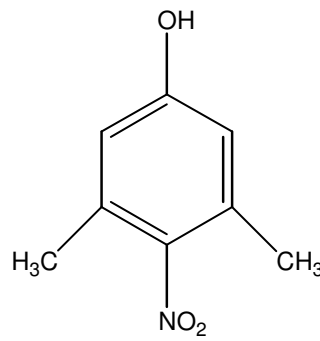
Protonun çok küçük bir hacme sahip olmasından bağlandığı bileşikte önemli bir hacim değişimine neden olmayacağından sterik etkilerdolayı proton asitlik-bazlığını çok fazla etkilemez. Sterik yönden oldukça engelli bir bileşikte oluşan anyonun çözücü tarafından iyi solvatize edilememesinden kaynaklanan bir etki ile asitlik azalma gösterebilir. Rezonansı etkileyebilecek bir durum da asitlik-bazlık kuvvetini etkileyebilir.



$pK_a : 7,14$



$pK_a : 7,20$



$pK_a : 8,20$

2.5. Asitlik Sabitlerinin Saptanmasında Kullanılan Yöntemler

2.5.1. UV Görünür Bölge Spektrumu

Az madde gerektirmesi ve duyarlı olması tercih sebebidir. Dezavantajı çok zaman almasıdır. Maddenin bulunduğu ortamın özelliklerini gözönüne alması gerçek pK_a 'nın daha sağlıklı bir şekilde bulunmasını sağlar. Bu yöntemde tüm pH bölgelerinde çalışılabilir. Bir maddenin asitlik sabitinin UV ile saptanabilmesi için maddenin moleküler türü ile iyonlaşmış türünün spektrumlarının farklı olması gerekir.

2.5.2. Potansiyometrik Titrasyon

Duyarlı olduğu aralık 1,25 -11,00 arasındadır. Kısa zaman almasına rağmen çok madde gerektirmektedir. Bu yöntemin temeli, referans elektrodu ile indikatör elektrodun arasındaki potansiyel farkının ölçülmesine dayanır. Bulunan değerlerden grafik yardımıyla dönüm noktası bulunur. Kuvvetli asit ve kuvvetli baz bölgesinde yapılan çalışmalarda potansiyometrik titrasyon yöntemi kullanılamamaktadır.

2.5.3. Raman ve NMR Spektroskopisi

Duyarlılıkları düşüktür. Çok madde gerektirmesi ve pahalı olması nedeni ile tercih edilmemektedir.

2.5.4. Çözünürlük Ölçülmesi

Bazı durumlarda maddenin çeşitli pH aralıklarında çözünürlüklerinin ölçülmesine dayanarak yaklaşık pK_a değerleri belirlemektedir.

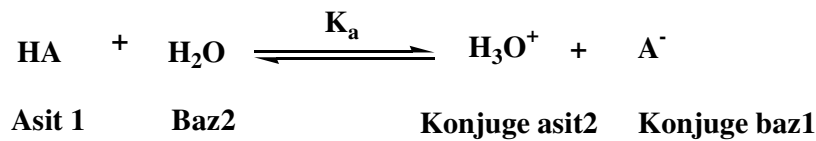
2.6. Asitlik Sabitlerinin Kullanım Alanları

Asitlik sabitleri bir molekülün sterokimyasal yapısının belirlenmesinde ve konformasyonel analizlerde kullanılmaktadır. Elektrofilik ve nükleofilik saldırının

yönü, ara ürünün kararlılığı ve gerekli aktivasyon enerjisi bu sabitler ile belirlenebilir. İlaç olarak kullanılan maddeler genelde zayıf asit veya baz yapısında olduklarından bu çalışmalarda asitlik sabitlerinden yararlanır. Enzimlerin aktif bölgelerinin belirlenmesinde proton alma ve verme sabitlerinden yararlanılmaktadır. Sentez çalışmalarında elde edilecek maddenin iyonlaşma sabiti biliniyorsa yüksek verim elde edilmesi sağlanabilir. Sentez işlemleri sonunda maddeler çoğunlukla çözünmüş tuz halinde bulunurlar. Maddeyi baz şeklinde çöktürme işlemi sırasında ortamın pH değeri maddenin pK_a değerlerinin iki birim üzerinde ayarlanması ile en yüksek verim elde edilir.

2.7. Asitlik Sabitleri ve Fonksiyonları

Maddenin proton kaybetme ve kazanma eğilimlerini belirten K_a ifadesinin – logaritması pK_a olarak tanımlanır. Seyreltik çözeltilerde pH 0-14 arasındadır. 0,1N HCl asidin pH'ı 1'dir. Daha derişik çözeltilerde pH değerlerinden bahsetmek yerine H₀ ve H₋ fonksiyonları geliştirilmiştir. H₀ pH cetvelinde pH 0 ın altında kalan bölgedir. H₋ ise pH 14'ün üzerinde kalan bölge için geliştirilmiş bir fonksiyondur. Asit ve bazların sulu ortamda bir denge içinde iyonlaştığı gözönünde bulundurulursa; asitlik dengesini oynak H içeren bileşiklerin çözücü içerisinde iyonlarına ayrışması olarak ifade edebiliriz.



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]} \quad (2.1)$$

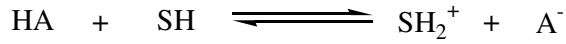
Su bu durumda hem baz olarak davranmakta hem de çözücü görevini üstlenmektedir. Suyun derişimini 55,5 M olarak sabit kabul edebiliriz.

$$K_a = K_a[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2.2)$$

K_a 'nın sayısal değerinin büyümesi asitliğin arttığı anlamına gelir.

$$pK_a = -\log K_a \quad (2.3)$$

pK_a 'nın sayısal değeri küçüldükçe asitlik artar. HA asit, HS çözücü olarak düşünülürse



$$K_a = a_{A^-} \cdot a_{SH_2^+} / a_{HA} \quad (2.4)$$

elde edilir. Aktiflik; konsantrasyon ile aktiflik sabitinin çarpımına eşittir.

$$K_a = a_{SH_2^+} \cdot ([A^-] \cdot \gamma_{A^-} / [HA] \cdot \gamma_{HA}) \quad (2.5)$$

$$H_x = a_{SH_2^+} \cdot (\gamma_{A^-} / \gamma_{HA}) \quad (2.6)$$

$$K_a = H_x \cdot ([A^-] / [HA]) \quad (2.7)$$

burada H_x bir asitlik fonksiyonudur. Seyreltik çözeltilerde aktiflik sabiti 1 kabul edilebilir.

$$[SH_2^+] = [H^+] \quad (2.8)$$

olarak kabul edersek,

$$K_a = [A^-] \cdot [H^+] / [HA] \quad (2.9)$$

olmaktadır.

Bu eşitliğin logaritması alınarak düzenlenirse

$$-\log K_a = -\log [H^+] - \log ([A^-] / [HA]) \quad (2.10)$$

$$pK_a = pH + \log ([HA] / [A^-]) \quad (2.11)$$

pH = H_0 alınırsa

$$pK_a = H_0 + \log ([HA] / [A^-]) \quad (2.12)$$

haline gelir. pK_a değeri bilinen p-nitroanilin artan asitliklerdeki protonlanması saptanmış, oran çok yükselince daha az bazik bir nitroanilin türevi önceki indikatörün yerini almıştır. $\log HA/A^-$ ile H_0 arasında çizilen grafiğin eğimi birdir. HA ile A^- 'nin eşit olduğu noktada $pK_a = H_0$ olacağından herhangi bir maddenin pK_a 'sı hesaplanabilir.

3. TEORİK HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Teorik hesaplamalar bilgisayar programları ile yapılan çalışmaları kapsar. Bilgisayar programları ile yapılan çalışmalarda, molekül çizim programlarında, molekül modellenir ve fiziğin kanunlarını esas alan programlarda gerçeğe en yakın haline göre tekrar tanımlanarak temel özellikleri belirlenir. Bilgisayar programları ile yapılan çalışmalarda laboratuvar ortamında çalışılması güç moleküller incelenebilir, deneysel hatalardan kaynaklanan sorunlar olmaz, daha güvenli ve duyarlı sonuçlara ulaşılabilir. Bir çalışma ile oluşum ısı, dipol moment, iyonlaşma potansiyeli, elektron yükleri, entropi, atomların birbirlerine olan konumları gibi bir çok parametre incelenebilir. Sonuçların güncel yaşamda kullanılacağı düşünülürse, teorik çalışmaların deneysel çalışmalar ile beraber yürütülmesi gerektiği anlaşılır. Deneysel çalışmalar teorik çalışmalar ile desteklenerek eksik yönler tamamlanabilmektedir. Bilgisayar ile kimya hesaplamalarında kullanılan iki yöntem vardır. Bunlar moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramıdır. Elektronik yapı kuramında yarı deneysel (semi-empirik) ve ab-initio yöntemleri yer almaktadır. Yapılan temel hesaplamalar her iki yöntemde de aynıdır. Molekülün enerjisi hesaplanıp optimize edildikten sonra atomların titreşim frekansları hesaplanır.

3.1. Moleküler Mekanik Yöntem

Moleküler mekanik yönteminde klasik fiziğin kanunları kullanılarak benzer moleküllerin yapısı ve özellikleri tanımlanmaya çalışılır. HYPERCHEM, PCMMODEL, ALCHEM, CHEM3D gibi programlar örnek olarak verilebilir. Moleküler mekanik hesapları temel olarak çekirdekler arası etkileşimleri inceler. Molekül sistemindeki elektronlar güç alanı içine dahil edilmiştir. Bu yöntemlerde elektronik yapıya bağlı özellikler incelenememektedir. Bağ oluşumu ve parçalanması gibi işlemler yapılamaz.

3.1.2. Elektronik Yapı Yöntemleri

Kuantum mekaniğinin kullanıldığı bu yöntemde molekülün enerjisinin ve diğer özelliklerinin Schrödinger eşitliğinin çözülmesi ile belirlenebileceği kabul edilmektedir.

$$H\Psi = E\Psi$$

Elektronik yapı yöntemleri bu eşitliği yarı deneysel ve ab-inito yöntemlerle çözmeye çalışırlar.

3.1.2.1. Ab-İnito Yöntemler

Born-Openhimmer yaklaşımının kullanıldığı bu yöntemde atom çekirdeğinin sabit olduğu ve elektronların atom çekirdeği etrafında döndükleri prensibi temel alınmıştır. Ab-inito yöntemler temel prensiplerden türetilmiş parametreleri kullanmamaktadır. Fakat bazı ön kabuller yer almaktadır. Çekirdeğin sabit olduğu kabulü çekirdek hareketlerinden elektronik dalga fonksiyonlarının etkilenmediği sonucunu doğurur. Hesaplama süresi biraz fazladır.

3.1.2.2. Semi-Empirik Yöntemler

Semi-empirik moleküler yöntemde kuantum mekaniksel esaslara dayanır. Bu yöntemlerde deneysel sonuçlara yakın sonuçlar verebilecek belirli parametreler mevcuttur. Bu yüzden hesaplama süresi ab-inito yöntemlere nazaran daha azdır. AM1, PM3, PM5, MNDO, MNDO/3, CNDO örnek verilebilir. MOPAC, GAUSSIAN, HYPERCHEM gibi program isimleri ile bulunabilir. CNDO, ilk geliştirilen (1965) semi empirik yöntemdir. Dewar ve diğerleri tarafından MINDO/3 adı verilen program geliştirilmiştir. Bu program ile 10 elementi içeren moleküller için hesaplamaları yapabiliyordu. Bundan sonraki sekiz yıl içinde MNDO yönteminin geliştirilmesi ile yaklaşık 16 element için bu yöntem kullanılabilir hale gelmiştir. AM1 yöntemi MNDO yönteminin geliştirilmiş halidir. Moleküldeki büyük itmeleri ortadan kaldırmak için çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında değişiklik yapılmasıyla oluşturulmuştur. PM3 yöntemi MNDO yönteminin 3.Parametrezasyonu olduğunu belirtmek için kullanılmıştır.

Bu yöntemlerde deneysel oluşum ısı ve geometri optimizasyonu incelenir. PM3 yöntemi kuantum mekanik yöntem olarak AM1 ile aynıdır.

NDDO yaklaşımı MNDO, AM1 ve PM3 yarı deneysel teorinin temelini oluşturur. Farklı atomlardaki yükler arasındaki iki atom integrali ihmal edilmektedir. AM1 metodunun MNDO'ya avantajı çekirdek-çekirdek itmesinin bir seri Gauss çekirdek itme fonksiyonu ile prodifiye edilebilecek parametreler içermesidir. AM1 yöntemi C,H,O,N içeren organik moleküller için daha uygundur. P ve S içeren bileşikler için PM3 yöntemi daha uygundur. PM3 nitro türevi içeren bileşiklerde başarılı bir yöntem olarak bilinmektedir.

Çizelge 3.1. Semi-empirik hesaplamalarda kullanılan yöntemler

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

3.1.2.3. Her İki Yöntemin Karşılaştırılması

Yarı deneysel yöntemlerde hesaplamalar ab-inito yöntemlere göre daha kısa sürede olmaktadır. Ab-inito moleküler orbital yöntemlerde molekülün toplam enerjisi verilmektedir. Toplam enerji moleküllerin çekirdek-çekirdek itmelerinden izole edilmiş

0°K'de vakum altındaki toplam enerjidir. Her iki yöntem de moleküler orbitalleri H benzeri moleküler orbital olarak tanımlar ve molekül gaz fazında çözelti içinde uyarılmış ya da temel halde incelenebilmektedir.

3.2. Geometri Optimizasyon

Molekülde hesaplamalar; molekülü tanımlayan bağ uzunlukları, bağ açıları gibi koordinatlarla tanımlanır ve enerjisi minimuma indirilir. Enerji değeri değişmeyene kadar geometrisi değiştirilir. Gradient norm değeri 0 olduğunda uygun kabul edilir. Gradient norm değeri atomların konumlarının bir fonksiyonu olduğu molekülün enerjisindeki değişimin hızıdır. Gradient normun beklenen değeri 0,4'tür. Bu civardaki değerlerde molekülün enerjisinin minimum olduğu söylenebilir.

4. NOKTALARI EN İYİ TEMSİL EDEN DOĞRUNUN ÇİZİLMESİ

4.1. En Küçük Kareler Metodu

Analizle elde edilen bir seri noktayı en iyi temsil eden doğrunun çizilmesi için $y = a+bx$ ile gösterilen doğru denklemindeki a ve b sabitlerinin tayin edilmesi gerekir. Bunun için en küçük kareler metodu uygulanmaktadır. a doğrunun kesim noktası, b ise eğimdir. a ve b nicelikleri için aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır;

$$b = S_{xy} / S_{xx} \quad (4.1)$$

$$a = y_{ort} - bx_{ort} \quad (4.2)$$

$$S_{xy} = \sum (x - x_{ort}) (y - y_{ort}) = \sum xy - nx_{ort} y_{ort} \quad (4.3)$$

$$S_{xx} = \sum (x - x_{ort})^2 = \sum x^2 - n x_{ort}^2 \quad (4.4)$$

y_{ort} = y değerlerinin ortalaması

x_{ort} = x değerlerinin ortalaması

Çizelge 4.1. AM1 parametresi ile ΔG_f değerine bağlı olarak hesaplanan teorik pK_a değerlerinin deneysel değerler ile karşılaştırılması

X (Teorik)	Y (Deneysel)	(X-Xort)	(Y-Yort)	(X-Xort)(Y-Yort)	(X-Xort) ²
1,42	2,45	-9,62	-9,42	90,6204	92,5444
2,99	3,23	-8,05	-8,64	69,552	64,8025
1,24	3,15	-9,8	-8,72	85,456	96,04
3,22	3,79	-7,82	-8,08	63,1856	61,1524
3,94	3,75	-7,1	-8,12	57,652	50,41
4,31	2,04	-6,73	-9,83	66,1559	45,2929
-3,25	-3,65	-14,29	-15,52	221,7808	204,2041
-2,83	-2,89	-13,87	-14,76	204,7212	192,3769
Toplam: 11,04	11,87			859,1239	806,8232

$$b = S_{xy}/S_{xx} = 859,124 / 806,823 = 1,064$$

$$a = y_{\text{ort}} - b x_{\text{ort}} = 11,87 - 1,064 \times 11,04 = 0,12$$

Buna göre AM1 parametresi ile ΔG_f değerine göre hesaplanan pKa değerleri ile deneysel değerlerin grafiği çizildiğinde regresyon doğrusunun denklemi $y = 0,12 + 1,064x$ olur.

Bu durumda sistematik sabit hata 0,12; sistematik bağıl hata %6'dır ($1,064 = \%106$).

5. BİLGİSAYAR HESAPLAMALARI SONUCU ELDE EDİLEN DEĞERLER

Bilgisayar hesaplamaları sonucunda elde edilen ΔH_f , ΔS , ΔG_f , ΔH , ΔG değerleri Çizelge 5.1’de gösterilmektedir. Bu değerlere göre formüllerle verilen hesaplamalar yapılmış ve çizelge 5.2’de de gösterilen pK_a değerleri verilmektedir. ΔH_f ve ΔS değerlerinden her bir yapı için ΔG_f değerleri hesaplanmıştır.

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

5.1. Sulu Fazda Yarı Deneysel Yöntemlerle Asitlik Sabitlerinin Bulunması

5.1.a. Genel



$$\text{Asitlik : } \delta\Delta G_{(\text{BH}^+)} = [\Delta G_{(\text{B})} + \Delta G_{(\text{HA}^-)}] - [\Delta G_{(\text{BH}^+)} + \Delta G_{(\text{A})}] \quad (5.1)$$

$$\text{Bazlık : } \delta\Delta G_{(\text{B})} = [\Delta G_{(\text{BH}^+)} + \Delta G_{(\text{A})}] - [\Delta G_{(\text{B})} + \Delta G_{(\text{HA}^-)}] \quad (5.2)$$

5.1.b. Sulu Faz



$$\text{Asitlik : } \delta\Delta G_{(\text{BH}^+)} = [\Delta G_{(\text{B})} + \Delta G_{(\text{H}_3\text{O}^+)}] - [\Delta G_{(\text{BH}^+)} + \Delta G_{(\text{H}_2\text{O})}] \quad (5.3)$$

$$\text{Bazlık : } \delta\Delta G_{(\text{B})} = [\Delta G_{(\text{BH}^+)} + \Delta G_{(\text{H}_2\text{O})}] - [\Delta G_{(\text{B})} + \Delta G_{(\text{H}_3\text{O}^+)}] \quad (5.4)$$

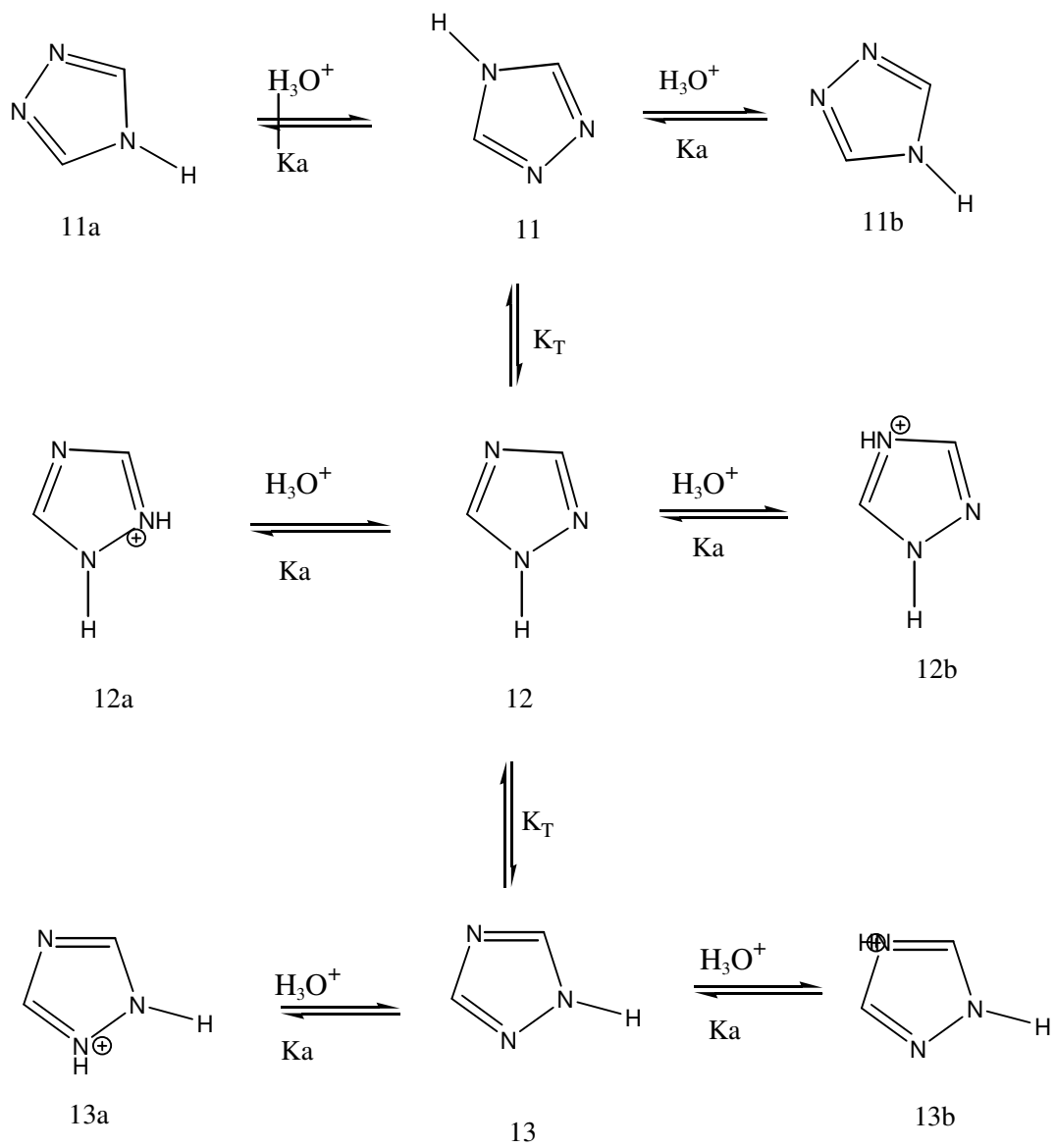
Sulu fazda B bazının, konjuge asit BH^+ ’ın standart serbest enerji değişimi yukarıdaki reaksiyona ve eşitliklere göre hesaplanmıştır.

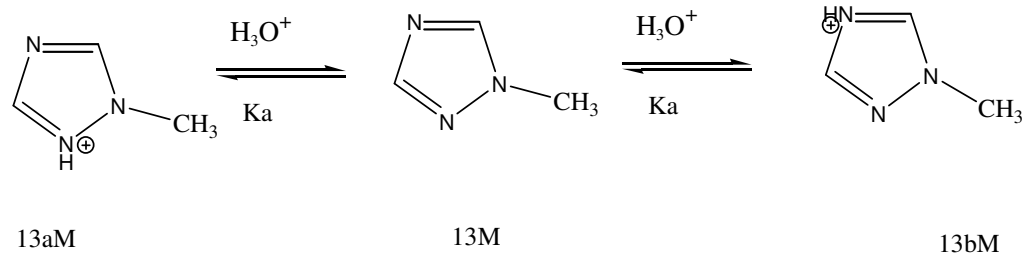
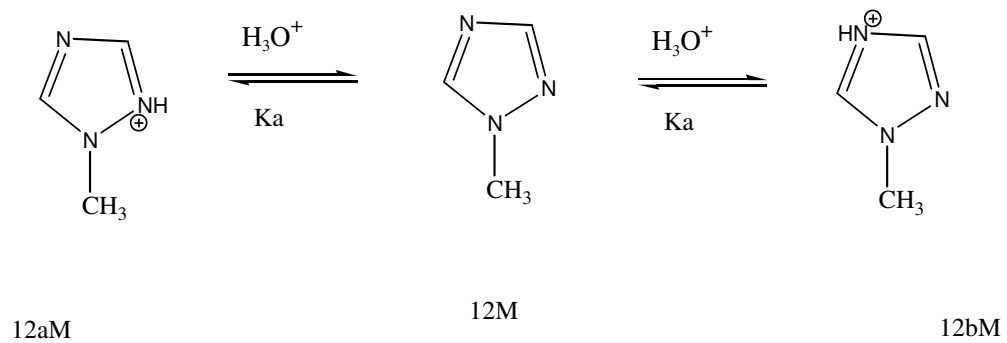
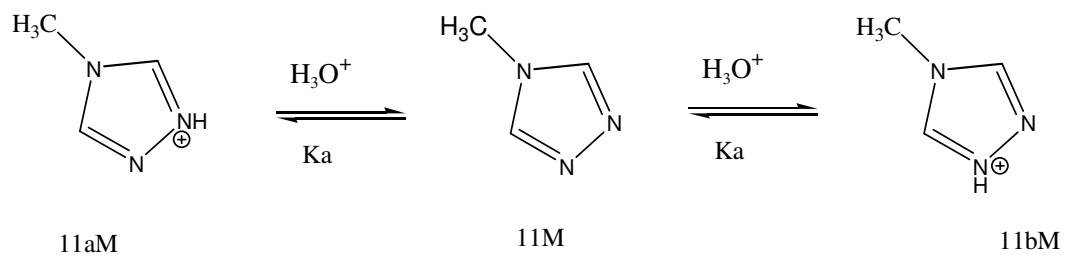
Çalışılan moleküllerin sulu fazda pK_a değerleri

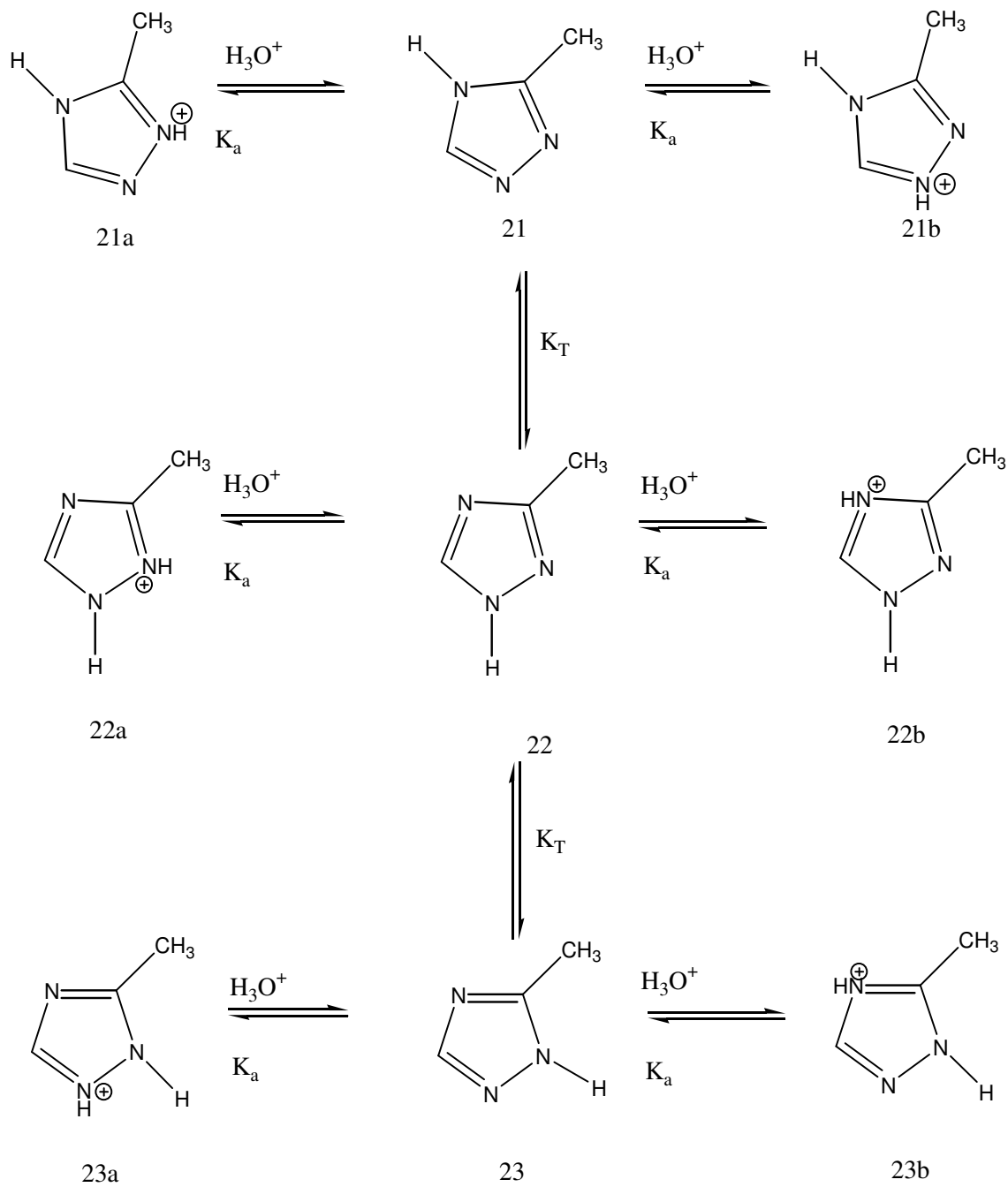
$$pK_a (\text{BH}^+) = \delta\Delta G_{(\text{BH}^+)} / 2,303.R.T \quad (5.5)$$

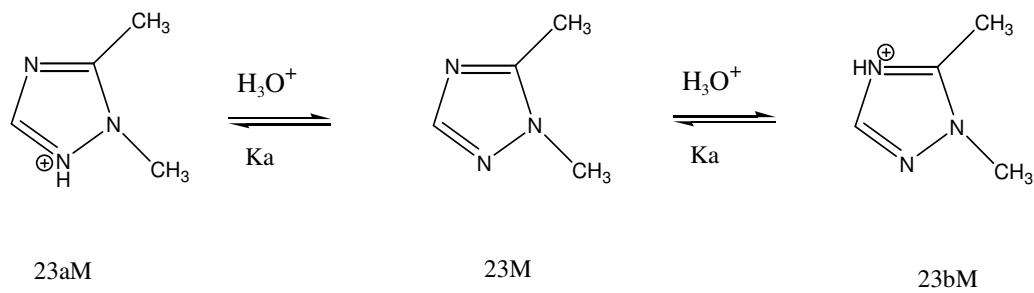
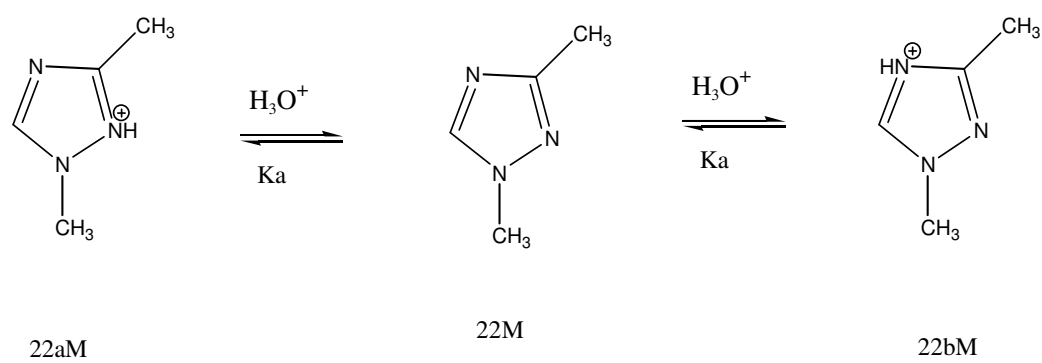
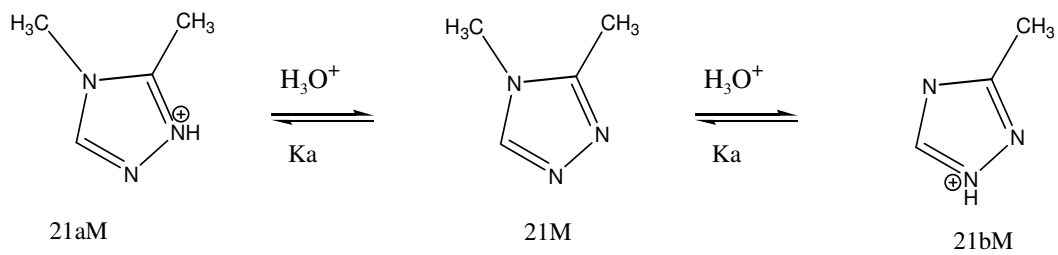
$$pK_a (\text{B}) = \delta\Delta G_{(\text{B})} / 2,303.R.T \quad (5.6)$$

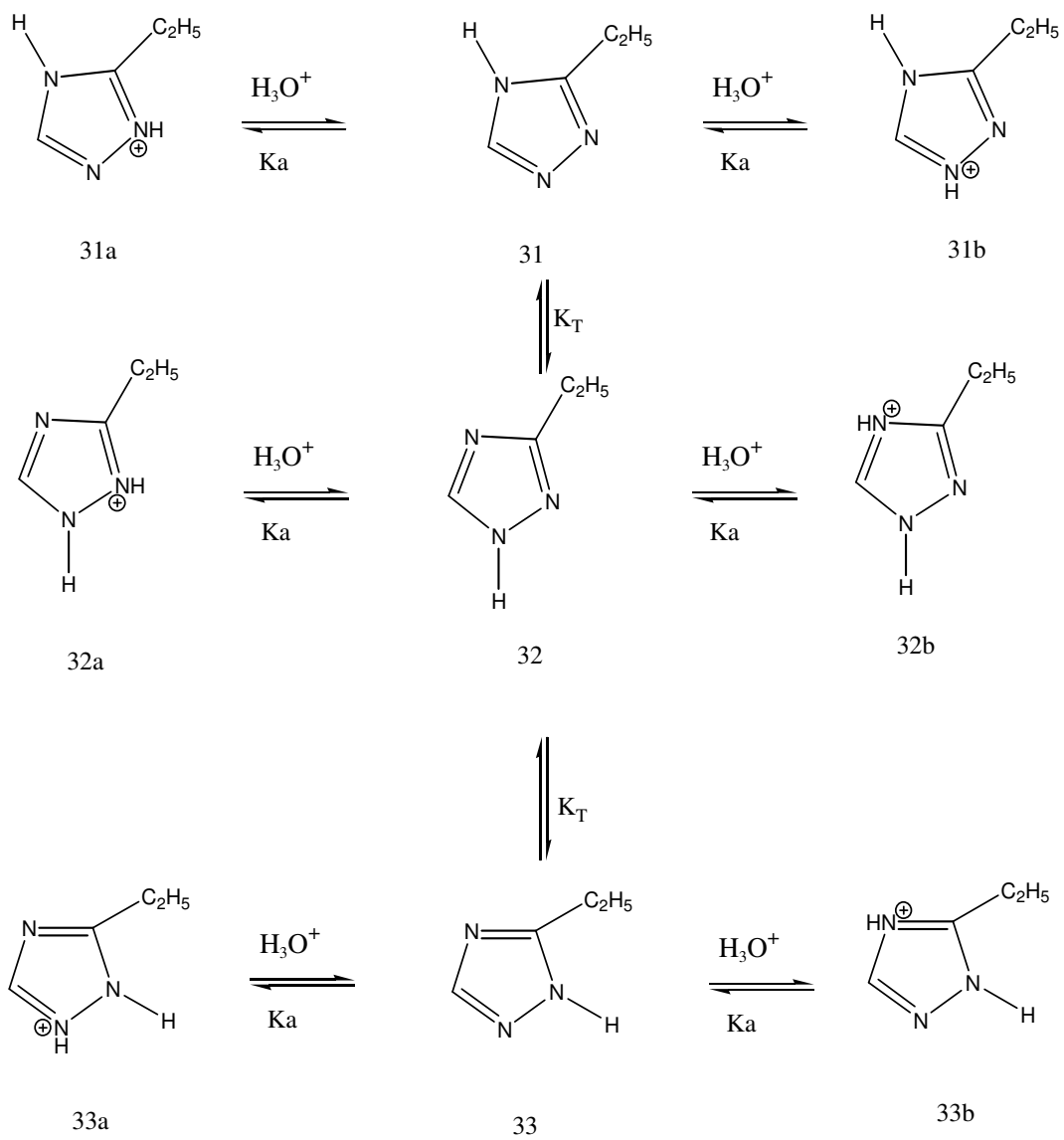
eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır.

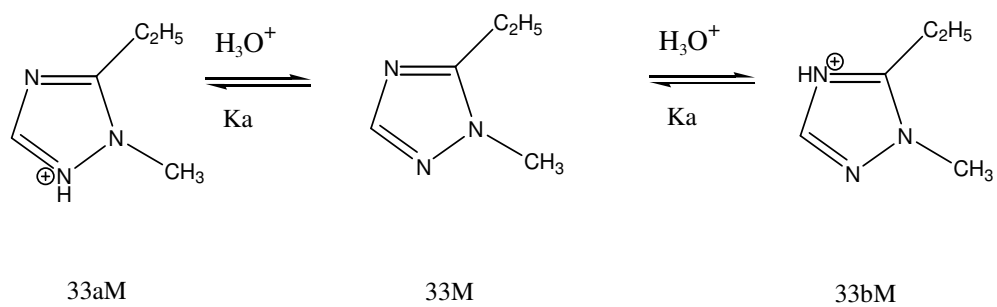
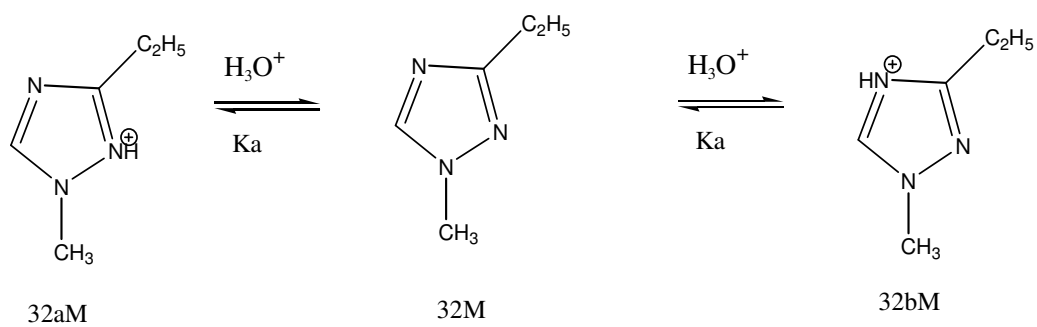
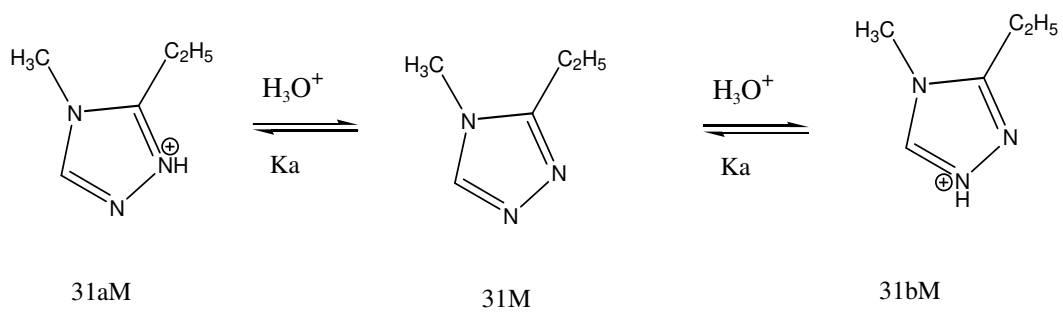


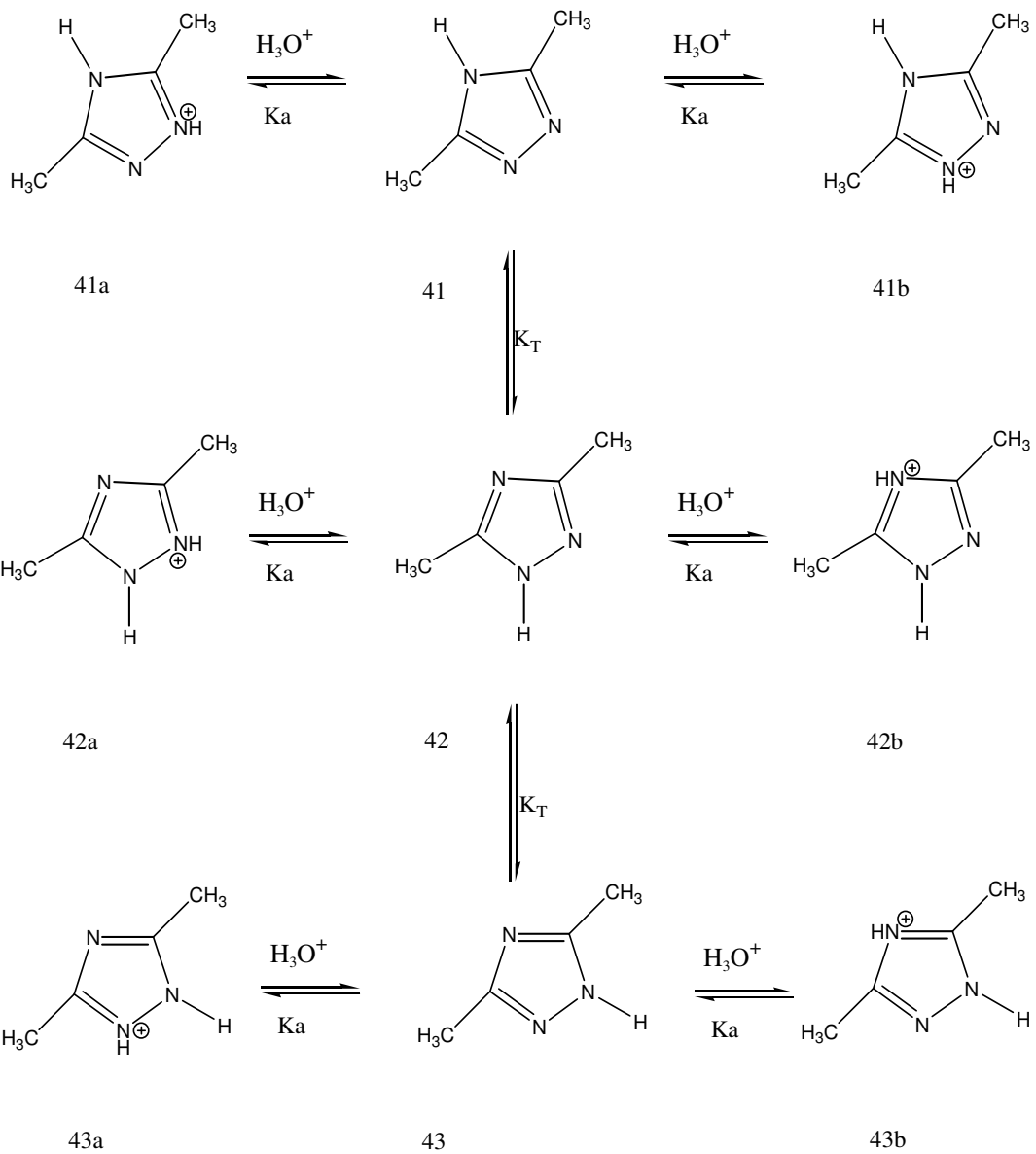


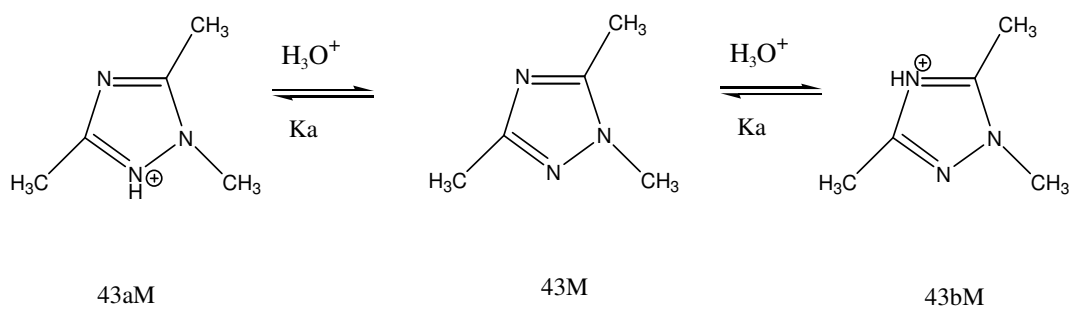
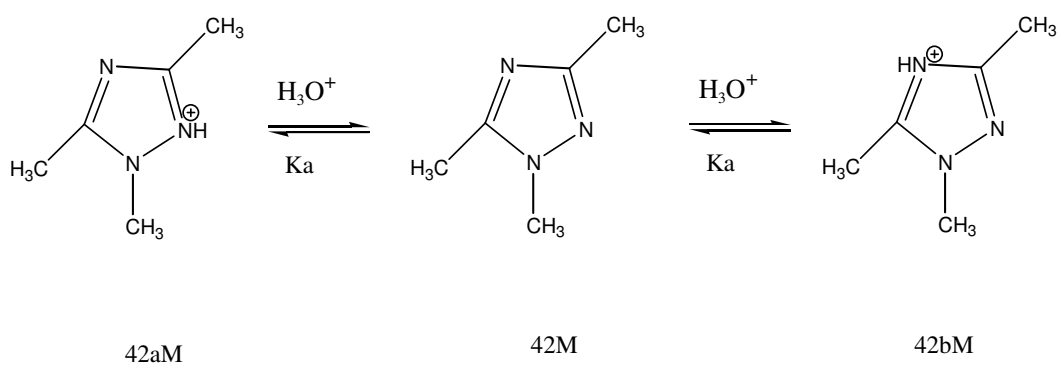
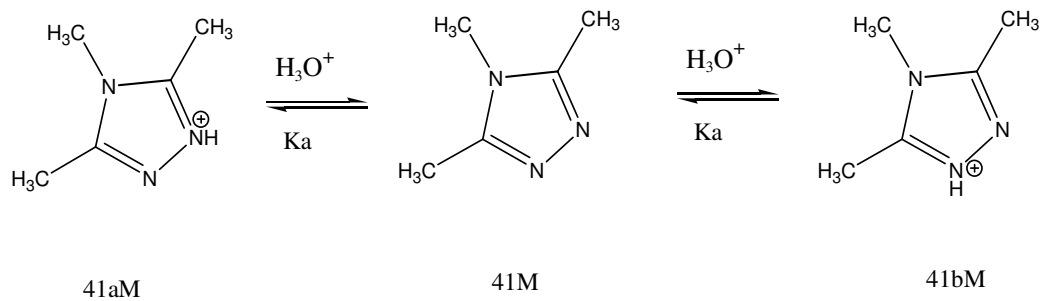


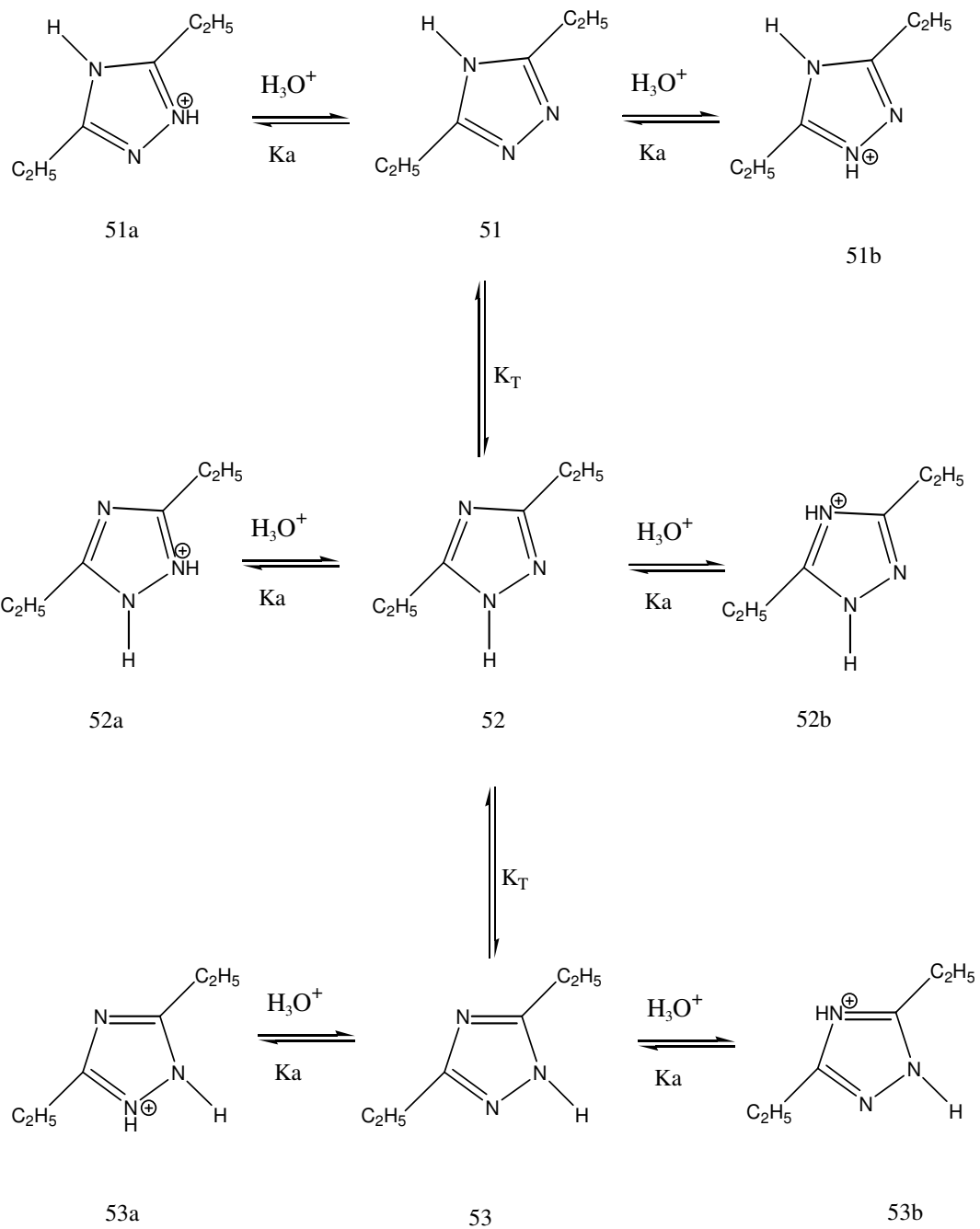


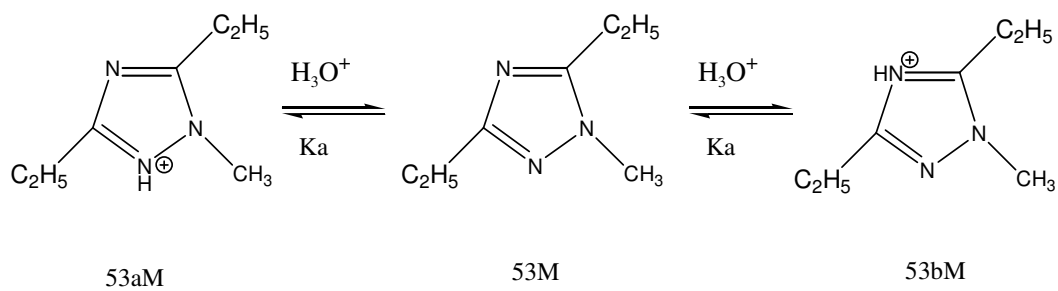
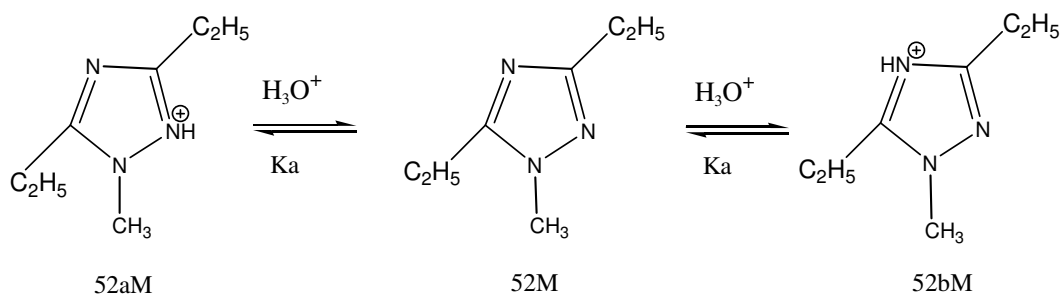
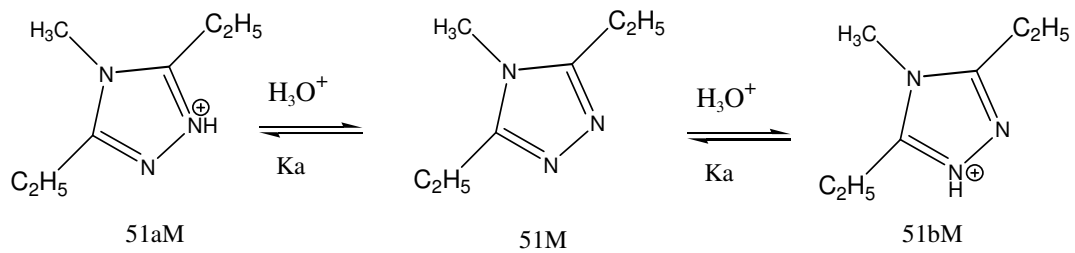


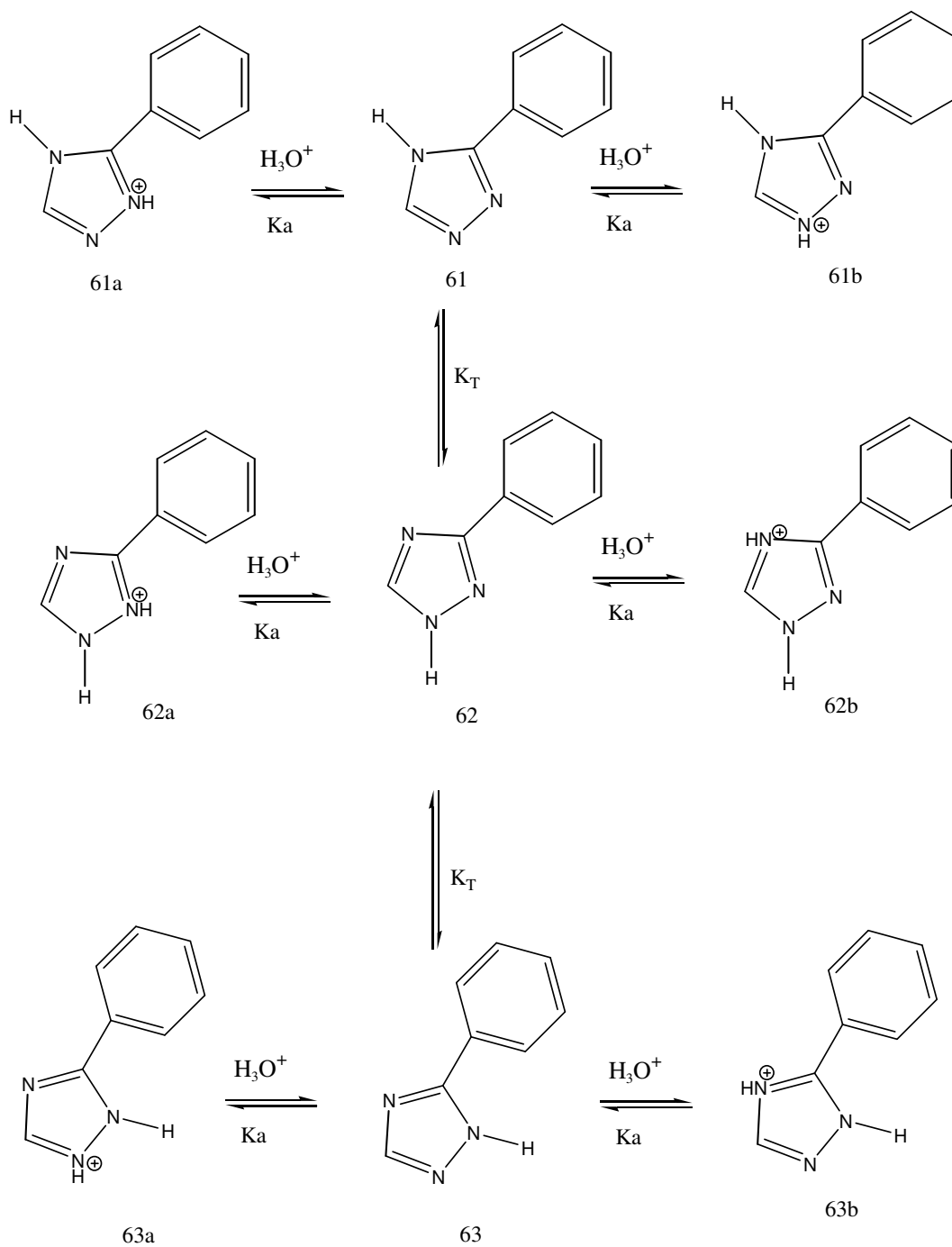


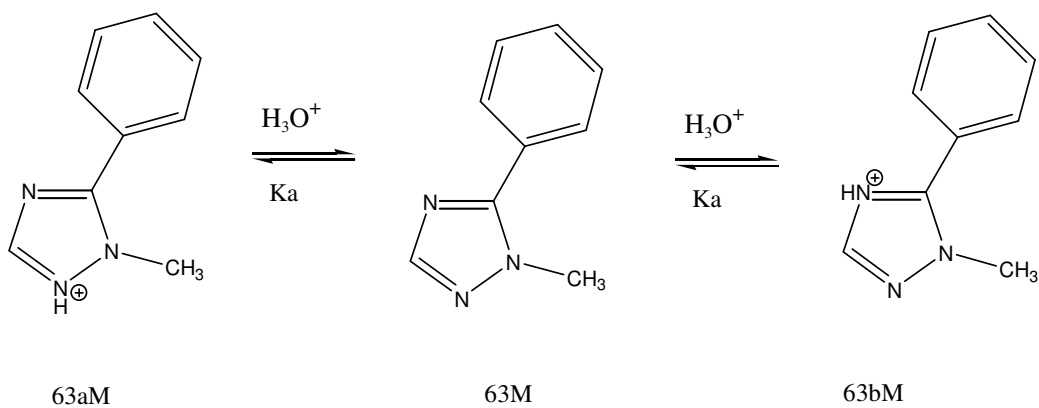
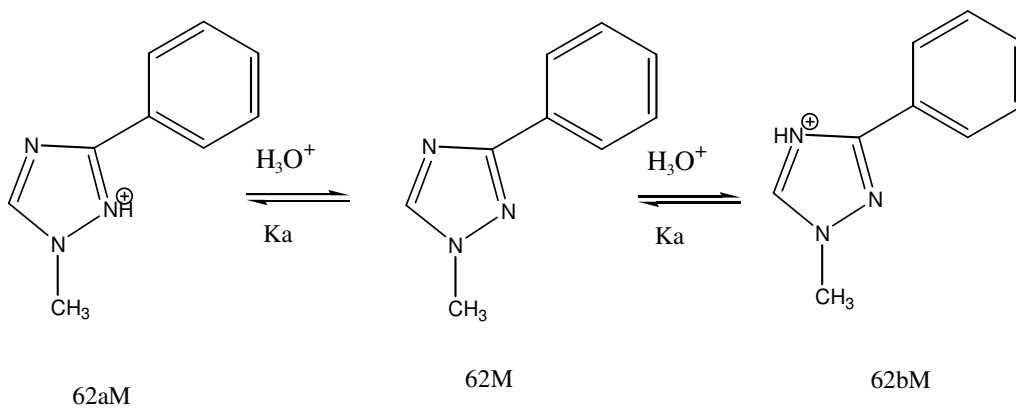
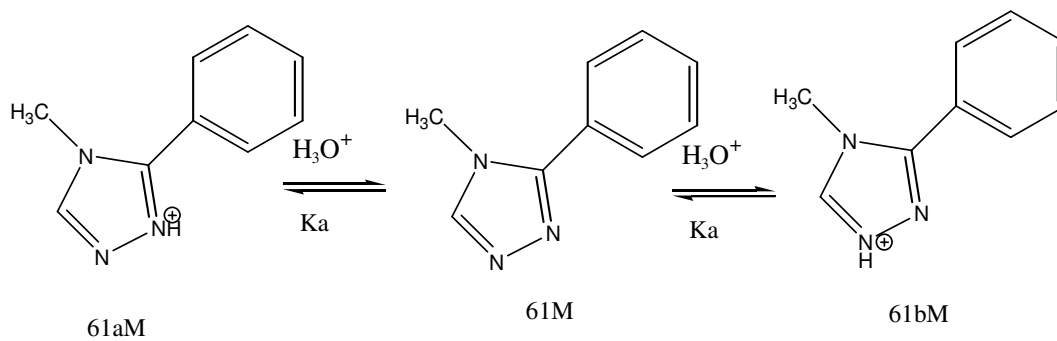


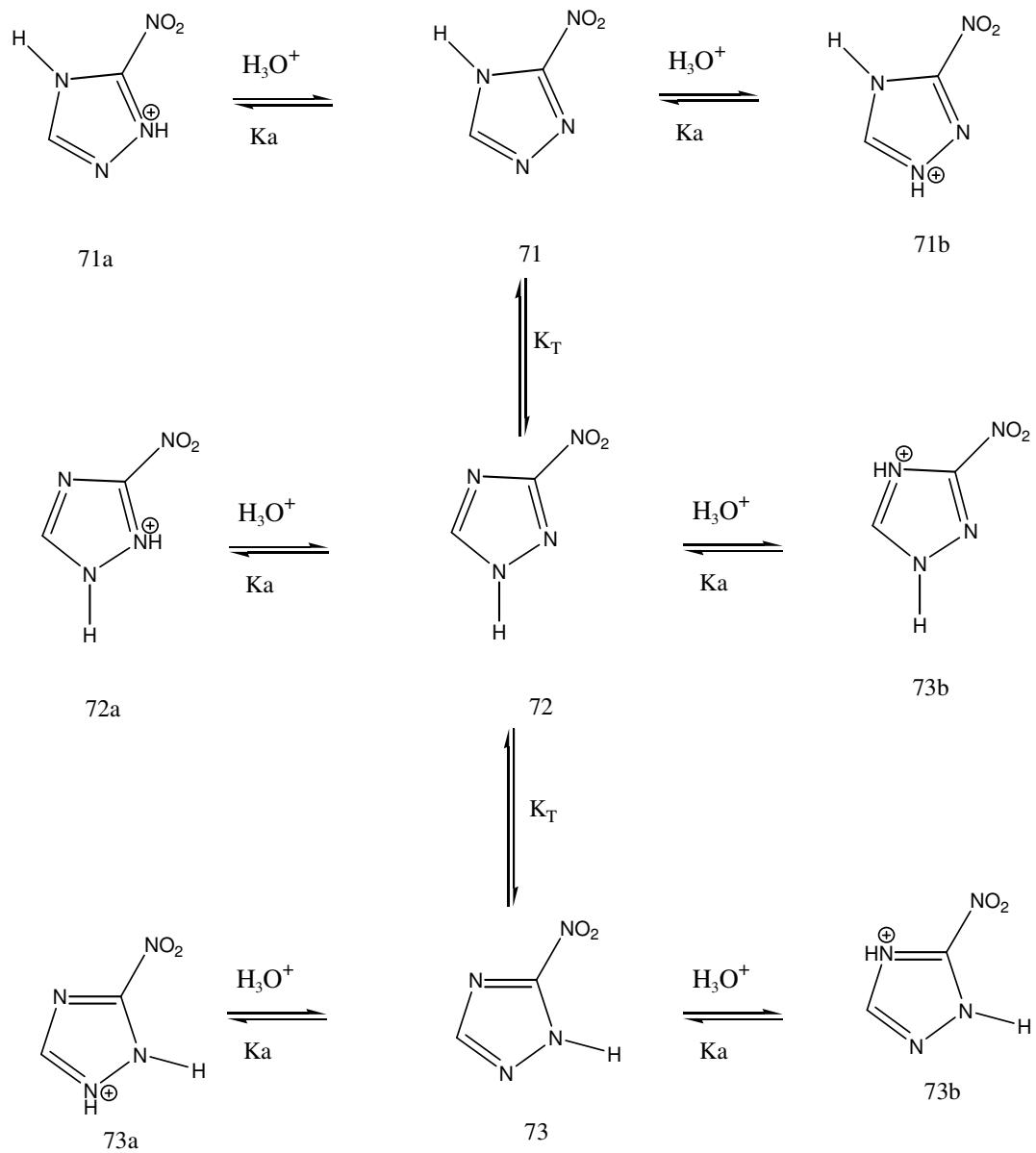


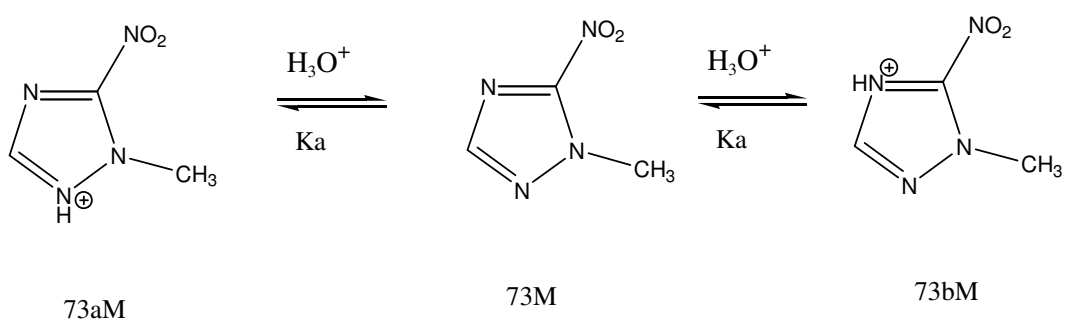
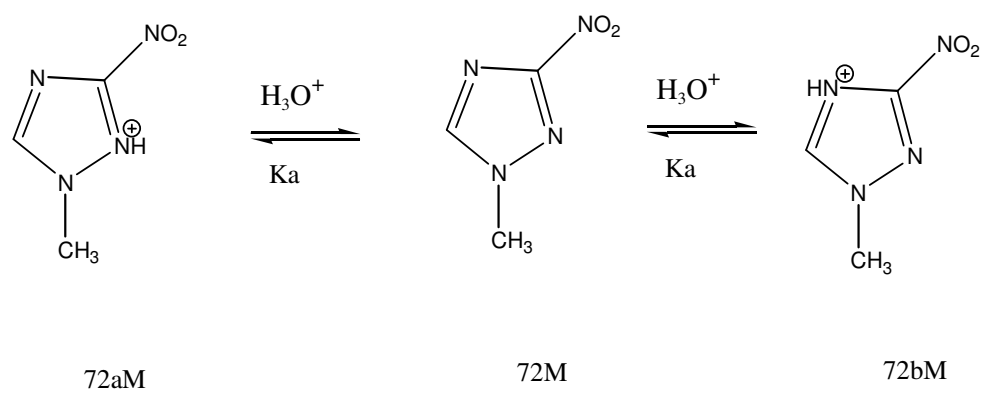
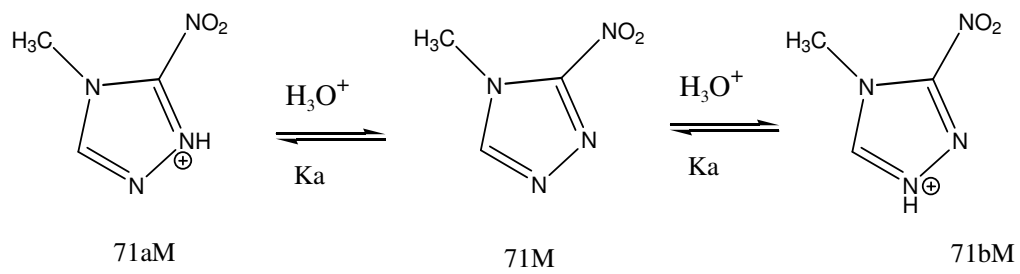


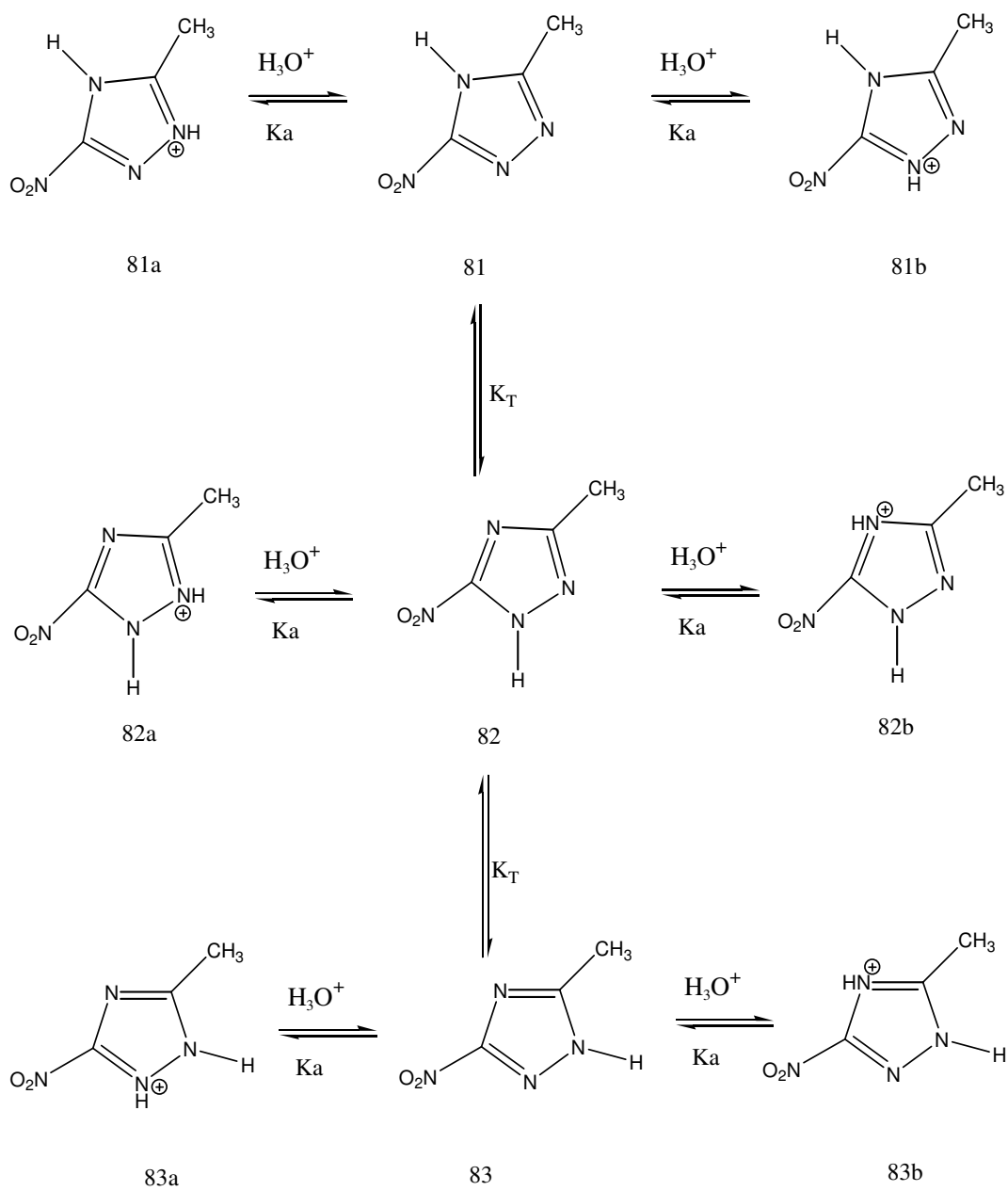


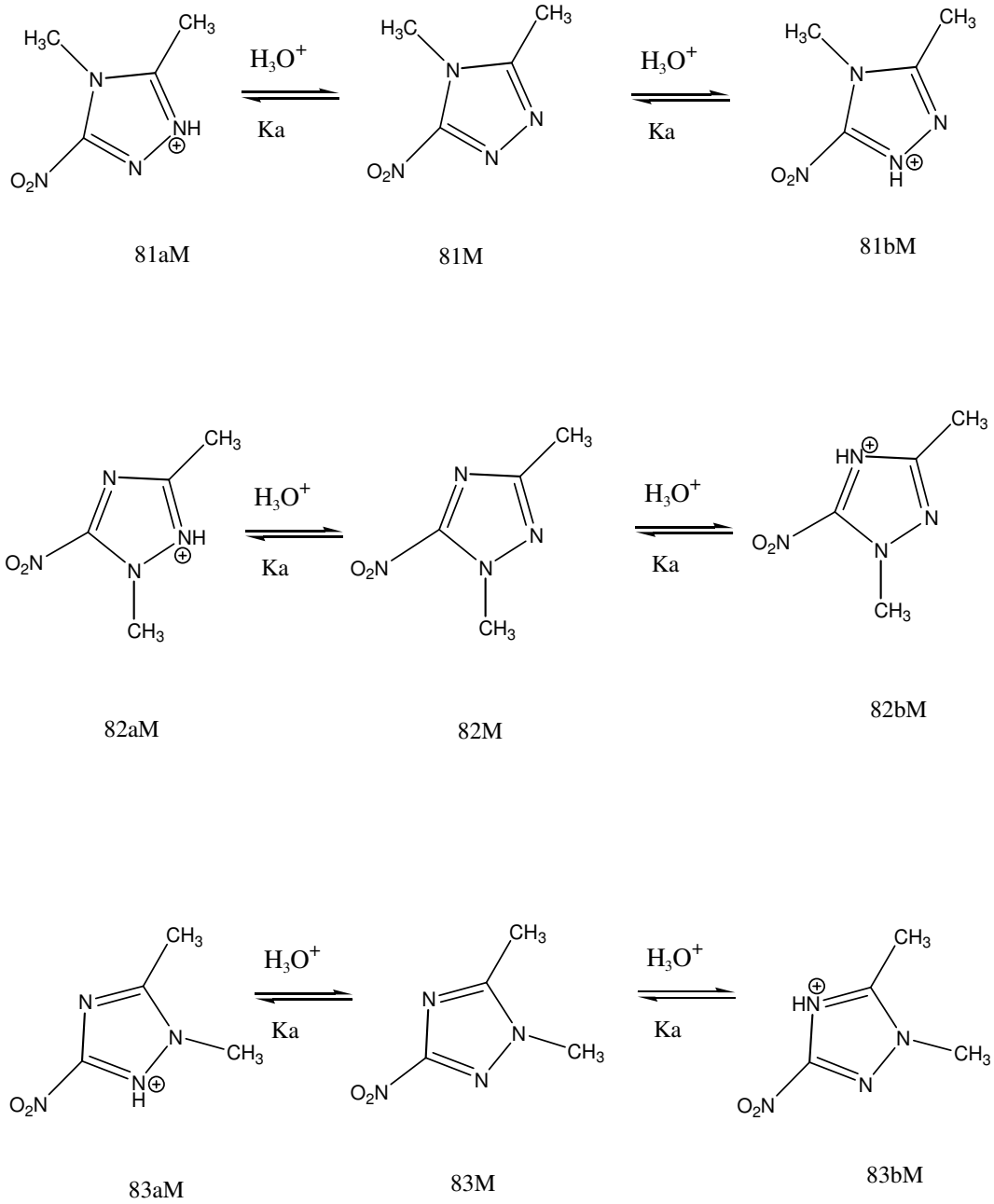












Şekil 5.1. Çalışmalarda kullanılan moleküllerin olası konformasyonları

Çizelge 5.1. Çalışmalarda kullanılan moleküllerin PM5, PM3, AM1 yöntemiyle hesaplanan termokimyasal değerleri

PM5	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)
<u>SERİ 1</u>					
H ₂ O	59,475	44,987	-72,881	2371,632	-11,034
H ₃ O ⁺	46,392	45,880	32,720	2381,021	-11,291
11	31,197	63,8474	12,1704748	2945,4126	-16,0811126
11a	140,964	66,0918	121,2686436	3095,6174	-16,599739
11b	140,973	66,0838	121,2800276	3094,0772	-16,5988952
12	37,719	65,3352	18,2491104	2965,7298	-16,5041598
12a	152,323	66,6654	132,4567108	3198,7176	-16,6675716
12b	140,966	66,1166	121,2632532	3101,9075	-16,6008393
13	37,692	65,3365	18,221723	2965,4954	-16,5047816
13a	152,312	66,6275	132,457005	3191,5769	-16,6634181
13b	140,975	66,0897	121,2802694	3095,3451	-16,5993855
11M	36,568	70,7472	15,4853344	3532,3428	-17,5503228
11aM	147,122	71,47	125,82394	3674,8547	-17,6232053
11bM	147,172	71,1868	125,9583336	3643,5267	-17,5701397
12M	43,208	71,0345	22,039719	3568,9518	-17,5993292
12aM	158,398	72,6414	136,7508628	3826,5433	-17,8205939
12bM	146,893	71,4085	125,613267	3667,3901	-17,6123429
13M	43,138	75,5127	20,6352154	4069,3637	-18,4334209
13aM	158,094	71,9684	136,6474168	3757,0334	-17,6895498
13bM	146,865	71,3566	125,6007332	3662,2209	-17,6020459
<u>SERİ 2</u>					
21	23,035	70,5396	2,0141992	3528,0864	-17,4927144
21a	133,223	75,4332	110,7439064	4203,6693	-18,2754243
21b	132,815	71,3462	111,5538324	3677,0513	-17,5841163
22	29,646	70,6094	8,6043988	3543,0564	-17,4985448
22a	144,375	72,4933	122,7719966	3875,0495	-17,7279539
22b	132,838	76,125	110,15275	4222,5759	-18,4626741
23	29,571	70,7497	8,4875894	3567,8368	-17,5155738
23a	144,406	77,7508	121,2362616	4395,0719	-18,7746665
23b	133,387	71,4443	112,0965986	3693,1778	-17,5972236
21M	28,118	80,2692	4,1977784	4636,1725	-19,2840491
21aM	139,064	80,6873	115,0191846	4800,3132	-19,2445022
21bM	138,692	76,1957	115,9856814	4239,2021	-18,4671165
22M	35,169	76,2169	12,4563638	4176,9308	-18,5357054
22aM	150,516	82,5195	125,925189	5138,8671	-19,4519439
22bM	138,747	76,2514	116,0240828	4257,982	-18,4649352

PM5	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)
23M	34,7	80,1008	10,8299616	4668,7202	-19,2013182
23aM	149,833	83,0356	125,0883912	5023,477	-19,7211318
23bM	138,867	80,033	115,017166	4767,1907	-19,0826433
<u>SERÍ 3</u>					
31	18,588	76,584	-4,234032	4264,2981	-18,5577339
31a	128,766	82,689	104,124678	4972,3552	-19,6689668
31b	128,219	77,3917	105,1562734	4418,9836	-18,643743
32	25,165	76,9935	2,220937	4313,8352	-18,6302278
32a	139,925	78,3507	116,5764914	4592,9349	-18,7555737
32b	128,233	77,5805	105,114011	4446,7874	-18,6722016
33	25,336	76,8369	2,4386038	4310,6504	-18,5867458
33a	140,124	78,4119	116,7572538	4590,7095	-18,7760367
33b	129,141	77,2965	106,106643	4422,0975	-18,6122595
31M	23,723	87,0379	-2,2142942	5418,873	-20,5184212
31aM	134,669	88,0748	108,4227096	5624,3753	-20,6219151
31bM	134,162	88,1219	107,9016738	5598,836	-20,6614902
32M	30,693	82,5264	6,1001328	4952,8771	-19,6399901
32aM	145,885	93,2404	118,0993608	5799,2139	-21,9864253
32bM	134,157	89,9004	107,3666808	5585,1008	-21,2052184
33M	30,483	92,9377	2,7875654	6003,6929	-21,6917417
33aM	145,506	84,7546	120,2491292	5292,5815	-19,9642893
33bM	134,648	87,5971	108,5440642	5590,3459	-20,5135899
<u>SERÍ 4</u>					
41	14,822	81,2795	-9,399291	5051,7788	-19,1695122
41a	125,074	83,0414	100,3276628	5198,4917	-19,5478455
41b	125,116	89,2361	98,5236422	5419,8632	-21,1724946
42	21,319	76,0177	-1,3342746	4191,7016	-18,461573
42a	136,283	82,9005	111,578651	5061,7536	-19,6425954
42b	125,069	82,0315	100,623613	4839,9966	-19,6053904
43	21,496	81,6576	-2,8379648	4730,786	-19,6031788
43a	136,38	85,7758	110,8188116	5474,4106	-20,0867778
43b	125,151	76,7852	102,2690104	4331,6029	-18,5503867
41M	19,97	86,9962	-5,9548676	5620,0688	-20,3047988
41aM	130,817	90,8153	103,7540406	5939,6964	-21,123263
41bM	130,864	85,7338	105,3153276	5411,9507	-20,1367217
42M	26,597	81,0492	2,4443384	4781,4148	-19,3712468
42aM	141,724	84,1682	116,6418764	5205,6864	-19,8764372
42bM	130,621	81,2987	106,3939874	4888,8403	-19,3381723
43M	26,618	84,4358	1,4561316	5212,3817	-19,9494867
43aM	141,765	86,7799	115,9045898	5603,3547	-20,2570555
43bM	130,606	90,4928	103,6391456	5977,7833	-20,9890711

PM5	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)
<u>SERİ 5</u>					
51	5,987	99,3822	-23,6288956	6775,3724	-22,8405232
51a	116,03	88,4137	89,6827174	5871,5393	-20,4757433
51b	116,081	93,2436	88,2944072	6354,1891	-21,4324037
52	12,822	92,8835	-14,857283	6228,202	-21,451081
52a	127,606	96,0842	98,9729084	6802,2378	-21,8308538
52b	116,314	88,6428	89,8984456	5855,8931	-20,5596613
53	12,819	87,7867	-13,3414366	5701,396	-20,4590406
53a	127,604	94,0808	99,5679216	6525,5898	-21,5104886
53b	116,387	88,5889	89,9875078	5850,9165	-20,5485757
51M	11,34	107,8621	-20,8029058	7817,5618	-24,325344
51aM	122,068	104,612	90,893624	7557,8575	-23,6165185
51bM	122,127	99,7511	92,4011722	7019,6586	-22,7061692
52M	18,055	108,4769	-14,2711162	7981,977	-24,3441392
52aM	133,119	108,8872	100,6706144	8062,0194	-24,3863662
52bM	121,859	99,9028	92,0879656	7012,9157	-22,7581187
53M	18,028	105,2742	-13,3437116	7482,7399	-23,8889717
53aM	132,993	103,0139	102,2948578	7388,3534	-23,3097888
53bM	121,863	102,4422	91,3352244	7093,9125	-23,4338631
<u>SERİ 6</u>					
61	54,562	86,7216	28,7189632	5356,6809	-20,4863559
61a	167,43	87,8063	141,2637226	5561,8773	-20,6044001
61b	165,518	87,3394	139,4908588	5490,3994	-20,5367418
62	60,276	86,6927	34,4415754	5357,224	-20,4772006
62a	177,212	88,7827	150,7547554	5713,6269	-20,7436177
62b	165,547	88,4666	139,1839532	5601,9488	-20,761098
63	61,223	86,8006	35,3564212	5383,2667	-20,4833121
63a	177,235	88,5372	150,8509144	5686,234	-20,6978516
63b	167,609	87,479	141,540258	5519,4369	-20,5493051
61M	59,163	99,4758	29,5192116	6919,4504	-22,724338
61aM	175,964	92,3151	148,4541002	6177,3188	-21,332581
61bM	173,962	91,9075	146,573565	6109,8234	-21,2786116
62M	65,848	99,0922	36,3185244	6563,0944	-22,9663812
62aM	182,213	97,6652	153,1087704	6819,8534	-22,2843762
62bM	171,49	92,2803	143,9904706	6140,8207	-21,3587087
63M	68,819	94,4585	40,670367	6416,4665	-21,7321665
63aM	181,85	98,7645	152,418179	6884,2544	-22,5475666
63bM	175,466	96,5399	146,6971098	6667,6336	-22,1012566
<u>SERİ 7</u>					
71	34,661	80,5631	10,6531962	4454,6838	-19,55312
71a	157,676	84,4176	132,5195552	4655,4747	-20,5009701

PM5	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)
71b	152,814	83,1492	128,0355384	4635,8631	-20,1425985
72	37,566	80,3124	13,6329048	4446,0567	-19,4870385
72a	165,645	83,7823	140,6778746	4690,0486	-20,2770768
72b	152,767	82,4846	128,1865892	4619,8432	-19,9605676
73	42,375	80,6701	18,3353102	4468,5609	-19,5711289
73a	165,716	84,4097	140,5619094	4740,8513	-20,4132393
73b	157,691	82,3275	133,157405	4602,8763	-19,9307187
71M	40,159	89,4333	13,5078766	5535,2791	-21,1158443
71aM	163,567	83,6023	138,6535146	5050,4284	-19,863057
71bM	158,82	85,2498	133,4155596	5151,3049	-20,2531355
72M	43,014	88,0827	16,7653554	5433,1803	-20,8154643
72aM	172,127	84,1906	147,0382012	5102,9807	-19,9858181
72bM	158,689	90,1632	131,8203664	5646,9842	-21,2216494
73M	47,397	86,8406	21,5185012	5375,0865	-20,5034123
73aM	171,228	89,6248	144,5198096	5717,9283	-20,9902621
73bM	162,936	90,8645	135,858379	5669,205	-21,408416
<u>SERİ 8</u>					
81	26,403	89,6713	-0,3190474	5582,8365	-21,1392109
81a	145,325	88,0425	119,088335	5347,888	-20,888777
81b	149,595	91,9636	122,1898472	5777,4057	-21,6277471
82	34,239	84,9906	8,9118012	5072,5303	-20,2546685
82a	157,802	87,9701	131,5869102	5349,9915	-20,8650983
82b	149,51	85,6128	123,9973856	5225,7944	-20,28682
83	29,484	88,9298	2,9829196	5519,4123	-20,9816681
83a	157,749	91,9732	130,3409864	5828,7899	-21,5792237
83b	145,256	87,0411	119,3177522	5271,869	-20,6663788
81M	33,32	96,0298	4,7031196	6173,4194	-22,443461
81aM	151,184	92,9403	123,4877906	6247,7535	-21,4484559
81bM	155,408	88,0198	129,1780996	5579,4133	-20,6504871
82M	39,259	89,3782	12,6242964	5651,5677	-20,9831359
82aM	163,402	92,7083	135,7749266	6040,3459	-21,5867275
82bM	154,46	88,7567	128,0105034	5723,0053	-20,7264913
83M	34,619	96,4307	5,8826514	6506,205	-22,2301436
83aM	163,508	96,6666	134,7013532	6423,4892	-22,3831576
83bM	150,785	99,5131	121,1300962	6851,2559	-22,8036479

PM3	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)
<u>SERİ 1</u>					
H ₂ O	-58,031	45,001	-71,441	2369,930	-11,040
H ₃ O ⁺	67,348	46,005	53,638	2374,638	-11,334
11	36,3	63,7736	17,2954672	2938,8686	-16,0656642
11a	143,075	65,7132	123,4924664	3023,9994	-16,5585342
11b	143,062	65,6908	123,4861416	3019,6584	-16,5562
12	40,482	65,217	21,047334	2951,8467	-16,4828193
12a	156,114	64,8791	136,7800282	3131,121	-16,2028508
12b	143,119	65,7034	123,5393868	3023,1853	-16,5564279
13	40,46	65,1998	21,0304596	2948,3069	-16,4812335
13a	156,084	64,7088	136,8007776	3096,6692	-16,1865532
13b	143,058	65,6674	123,4891148	3015,0599	-16,5538253
11M	36,564	70,6615	15,506873	3533,7542	-17,5233728
11aM	144,27	70,8284	123,1631368	3580,2634	-17,5265998
11bM	144,268	71,0169	123,1049638	3599,1345	-17,5639017
12M	40,908	70,8167	19,8046234	3558,5674	-17,5448092
12aM	157,27	71,9235	135,836797	3745,2535	-17,6879495
12bM	144,308	71,1217	123,1137334	3621,958	-17,5723086
13M	40,71	75,7196	18,1455592	4082,3356	-18,4821052
13aM	157,022	74,6463	134,7774026	4149,2548	-18,0953426
13bM	144,14	71,157	122,935214	3625,3792	-17,5794068
<u>SERİ 2</u>					
21	26,621	70,3696	5,6508592	3494,8243	-17,4753165
21a	133,488	77,4935	110,394937	4142,3094	-18,9507536
21b	133,41	70,8894	112,2849588	3583,6291	-17,5414121
22	31,115	70,4717	10,1144334	3517,2357	-17,4833309
22a	146,373	71,5583	125,0486266	3708,1882	-17,6161852
22b	133,552	70,8216	112,4471632	3569,5579	-17,5352789
23	30,924	70,4907	9,9177714	3520,1944	-17,4860342
23a	146,484	71,468	125,186536	3689,8569	-17,6076071
23b	133,53	70,8505	112,416551	3576,5456	-17,5369034
21M	26,942	80,5546	2,9367292	4642,5811	-19,3626897
21aM	134,636	80,7048	110,5859696	4726,0158	-19,3240146
21bM	134,585	81,5286	110,2894772	4740,4899	-19,5550329
22M	31,493	75,9678	8,8545956	4152,859	-18,4855454
22aM	147,526	86,9197	121,6239294	5354,4457	-20,5476249
22bM	134,753	76,2281	112,0370262	4218,0629	-18,4979109
23M	31,245	79,9686	7,4143572	4641,9001	-19,1887427
23aM	147,429	81,5927	123,1143754	4876,6328	-19,4379918
23bM	134,584	82,3569	110,0416438	4771,4795	-19,7708767
<u>SERİ 3</u>					
31	23,01	76,63	0,17426	4247,821	-18,587919
31a	130,024	82,3009	105,4983318	4849,7202	-19,675948

PM3	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)
31b	129,853	77,3645	106,798379	4369,6395	-18,6849815
32	27,518	76,9688	4,5812976	4286,4516	-18,6502508
32a	142,848	77,4153	119,7782406	4420,8973	-18,6488621
32b	129,926	77,6227	106,7944354	4395,2851	-18,7362795
33	27,518	76,9811	4,5776322	4291,7771	-18,6485907
33a	143,024	78,3036	119,6895272	4505,7405	-18,8287323
33b	130,167	76,5829	107,3452958	4275,8249	-18,5458793
31M	23,287	87,0887	-2,6654326	5418,7222	-20,5337104
31aM	131,209	86,5915	105,404733	5468,9978	-20,3352692
31bM	130,918	87,5113	104,8396326	5498,4423	-20,5799251
32M	27,927	90,0806	1,0829812	5488,4008	-21,355618
32aM	143,917	82,8197	119,2367294	5069,4745	-19,6107961
32bM	131,135	82,2366	106,6284932	4957,1547	-19,5493521
33M	27,737	82,3627	3,1929154	4937,7478	-19,6063368
33aM	143,827	91,5104	116,5569008	5757,5754	-21,5125238
33bM	131,116	87,7874	104,9553548	5558,9526	-20,6016926
<u>SERİ 4</u>					
41	16,96	74,0955	-5,120459	4082,6186	-17,9978404
41a	123,886	75,98	101,24396	4173,5433	-18,4684967
41b	123,836	75,9606	101,1997412	4167,6132	-18,4686456
42	21,508	80,0533	-2,3478834	4632,2648	-19,2236186
42a	136,733	76,8615	113,828273	4337,174	-18,567553
42b	123,935	76,0448	101,2736496	4186,2473	-18,4751031
43	21,556	75,6684	-0,9931832	4119,9854	-18,4291978
43a	136,755	89,0134	110,2290068	5415,2442	-21,110749
43b	123,906	76,0579	101,2407458	4185,998	-18,4792562
41M	17,507	91,5959	-9,7885782	5763,5101	-21,5320681
41aM	125,179	88,2818	98,8710236	5749,6909	-20,5582855
41bM	125,162	91,0864	98,0182528	5854,9502	-21,288797
42M	21,803	85,5325	-3,685685	5294,2256	-20,1944594
42aM	137,58	99,0502	108,0630404	6614,0714	-22,9028882
42bM	124,978	85,2209	99,5821718	5324,9967	-20,0708315
43M	21,864	90,4082	-5,0776436	5771,3516	-21,170292
43aM	137,703	86,8318	111,8271236	5521,8488	-20,3540276
43bM	124,981	84,7201	99,7344102	5292,9605	-19,9536293
<u>SERİ 5</u>					
51	9,82	86,3676	-15,9175448	5644,5087	-20,0930361
51a	116,841	87,9297	90,6379494	5716,6669	-20,4863837
51b	116,831	87,6303	90,7171706	5679,3235	-20,4345059
52	14,643	87,4265	-11,410097	5614,2969	-20,4388001
52a	129,806	94,9915	101,498533	6225,8505	-22,0816165
52b	116,956	88,0782	90,7086964	5705,8009	-20,5415027
53	14,577	87,9629	-11,6359442	5667,5724	-20,5453718
53a	129,774	91,0512	102,6407424	6070,8484	-21,0624092
53b	116,947	87,8076	90,7803352	5680,6955	-20,4859693

PM3	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)
51M	10,373	102,5255	-20,179599	7306,6104	-23,2459886
51aM	118,223	101,6513	87,9309126	7336,7549	-22,9553325
51bM	118,217	102,5136	87,6679472	7349,1031	-23,1999497
52M	14,825	104,2016	-16,2270768	7395,2077	-23,6568691
52aM	130,517	104,4879	99,3796058	7588,299	-23,5490952
52bM	117,966	93,2281	90,1840262	6375,2359	-21,4067379
53M	14,807	99,1387	-14,7363326	6896,4892	-22,6468434
53aM	130,561	99,7698	100,8295996	7107,7469	-22,6236535
53bM	117,9	100,7751	87,8690202	6952,0532	-23,0789266
<u>SERİ 6</u>					
61	60,951	86,4484	35,1893768	5284,6529	-20,4769703
61a	169,279	91,8543	141,9064186	5907,8907	-21,4646907
61b	168,701	87,0652	142,7555704	5386,4012	-20,5590284
62	65,353	86,3065	39,633663	5274,9284	-20,4444086
62a	181,687	87,3998	155,6418596	5476,1351	-20,5690053
62b	168,795	86,9045	142,897459	5367,5767	-20,5299643
63	65,39	86,4307	39,6336514	5296,6365	-20,4597121
63a	181,713	87,6558	155,5915716	5506,2721	-20,6151563
63b	169,453	87,0964	143,4982728	5392,3538	-20,5623734
61M	61,086	97,389	32,064078	6695,2802	-22,3266418
61aM	170,329	98,1041	141,0939782	6812,9215	-22,4221003
61bM	169,595	97,9218	140,4143036	6787,4396	-22,3932568
62M	65,837	93,999	37,825298	6326,5688	-21,6851332
62aM	182,885	98,868	153,422336	6747,8971	-22,7147669
62bM	170,101	92,2643	142,6062386	6065,8389	-21,4289225
63M	65,413	97,8941	36,2405582	6752,4087	-22,4200331
63aM	182,286	98,9009	152,8135318	6953,2502	-22,519218
63bM	170,012	97,8835	140,842717	6791,5854	-22,3776976
<u>SERİ 7</u>					
71	21,459	80,6787	-2,5832526	4424,3693	-19,6178833
71a	137,496	82,0839	113,0349978	4551,2482	-19,909754
71b	135,931	80,6872	111,8862144	4516,3141	-19,5284715
72	25,158	80,4432	1,1859264	4428,4259	-19,5436477
72a	149,919	81,1653	125,7317406	4570,6468	-19,6166126
72b	135,877	80,8735	111,776697	4509,9223	-19,5903807
73	27,025	80,5328	3,0262256	4427,5635	-19,5712109
73a	150,116	86,1713	124,4369526	4673,9165	-21,0051309
73b	137,631	80,5874	113,6159548	4479,0318	-19,5360134
71M	23,708	84,625	-1,51025	5003,0592	-20,2151908
71aM	140,813	84,6733	115,5803566	5074,6621	-20,1579813
71bM	138,849	83,9182	113,8413764	5025,7787	-19,9818449
72M	26,121	88,9474	-0,3853252	5530,196	-20,9761292
72aM	152,407	89,573	125,714246	5663,6798	-21,0290742
72bM	137,649	88,9371	111,1457442	5563,0569	-20,9401989
73M	29,106	89,2257	2,5167414	5507,9274	-21,0813312

PM3	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)
73aM	153,213	87,8061	127,0467822	5562,7679	-20,6034499
73bM	140,503	88,9838	113,9858276	5557,9822	-20,9591902
<u>SERİ 8</u>					
81	11,732	85,5114	-13,7503972	5060,7387	-20,4216585
81a	126,599	86,4905	100,824831	5203,5043	-20,5706647
81b	128,1	85,6656	102,5716512	5130,6824	-20,3976664
82	17,656	84,9522	-7,6597556	5027,2983	-20,2884573
82a	140,629	85,42	115,17384	5182,3544	-20,2728056
82b	128,173	85,32	102,74764	5106,5712	-20,3187888
83	15,695	88,538	-10,689324	5423,6075	-20,9607165
83a	140,548	86,6511	114,7259722	5401,1779	-20,4208499
83b	126,533	87,2271	100,5393242	5427,294	-20,5663818
81M	14,731	93,9141	-13,2554018	6058,8998	-21,927502
81aM	130,09	90,0598	103,2521796	5723,0788	-21,1147416
81bM	132,176	98,0217	102,9655334	6662,599	-22,5478676
82M	19,798	89,7853	-6,9580194	5646,0054	-21,110014
82aM	143,678	90,4982	116,7095364	5840,7538	-21,1277098
82bM	131,038	90,3677	104,1084254	5747,4073	-21,1821673
83M	16,527	92,6247	-11,0751606	6206,0511	-21,3961095
83aM	142,665	92,3944	115,1314688	6246,0845	-21,2874467
83bM	128,094	94,8087	99,8410074	6483,6024	-21,7693902

AM1	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)
<u>SERİ 1</u>					
H ₂ O	-59,248	45,097	-72,686906	2369,356	-11,06955
H ₃ O ⁺	50,579	48,331	36,176362	2375,013	-12,027625
11	59,307	63,394	40,415588	2850,973	-16,040439
11a	166,845	65,462	147,337324	2964,1544	-16,543521
11b	166,857	65,4604	147,3498008	2963,9722	-16,543227
12	67,219	64,955	47,86241	2885,0695	-16,4715205
12a	179,996	64,8379	160,6743058	3105,2349	-16,2164593
12b	166,849	65,457	147,342814	2963,1886	-16,5429974
13	67,238	64,9517	47,8823934	2883,9616	-16,471645
13a	180,012	64,9632	160,6529664	3126,3375	-16,2326961
13b	166,87	65,4648	147,3614896	2964,8892	-16,5436212
11M	65,047	70,1983	44,1279066	3417,0715	-17,5020219
11aM	173,598	70,5511	152,5737722	3502,0175	-17,5222103
11bM	173,591	75,3136	151,1475472	4036,4452	-18,4070076
12M	73,82	74,9646	51,4805492	3933,2103	-18,4062405
12aM	187,395	71,5951	166,0596602	3645,3861	-17,6899537

AM1	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)
12bM	174,141	70,6272	153,0940944	3504,5942	-17,5423114
13M	73,58	69,8465	52,765743	3368,9188	-17,4453382
13aM	186,997	71,4237	165,7127374	3636,3881	-17,6478745
13bM	173,883	70,5119	152,8704538	3487,8522	-17,524694
<u>SERİ 2</u>					
21	51,21	72,9668	29,4658936	3823,8146	-17,9202918
21a	159,24	70,5948	138,2027496	3520,4098	-17,5168406
21b	158,944	73,6762	136,9884924	3941,5254	-18,0139822
22	59,489	76,7065	36,630463	3967,3482	-18,8911888
22a	172,319	75,314	149,875428	4155,1386	-18,2884334
22b	158,92	76,5109	136,1197518	4040,7935	-18,7594547
23	59,291	76,252	36,567904	3977,5446	-18,7455514
23a	172,306	71,8502	150,8946404	3738,6158	-17,6727438
23b	159,277	76,386	136,513972	4043,7746	-18,7192534
21M	57,054	78,455	33,67441	4421,4749	-18,9581151
21aM	165,98	82,1507	141,4990914	4689,8767	-19,7910319
21bM	165,741	91,5233	138,4670566	5199,0897	-22,0748537
22M	66,067	83,4152	41,2092704	4958,4994	-19,8992302
22aM	179,721	76,8217	156,8281334	4252,9613	-18,6399053
22bM	166,271	75,4463	143,7880026	4058,012	-18,4249854
23M	65,987	78,8826	42,4799852	4440,559	-19,0664558
23aM	179,546	77,3022	156,5099444	4305,9367	-18,7301189
23bM	166,535	80,7115	142,482973	4602,866	-19,449161
<u>SERİ 3</u>					
31	45,357	80,5219	21,3614738	4623,9195	-19,3716067
31a	153,532	76,1571	130,8371842	4191,9332	-18,5028826
31b	152,946	81,9087	128,5372074	4740,4351	-19,6683575
32	53,682	81,6085	29,362667	4650,96	-19,668373
32a	166,559	81,573	142,250246	4840,4506	-19,4683034
32b	152,923	76,5041	130,1247782	4218,2381	-18,5799837
33	53,498	75,9234	30,8728268	4128,6235	-18,4965497
33a	166,454	83,6116	141,5377432	4944,5907	-19,9716661
33b	153,69	76,0441	131,0288582	4179,4335	-18,4817083
31M	51,215	86,338	25,486276	5215,9316	-20,5127924
31aM	160,318	88,143	134,051386	5376,7077	-20,8899063
31bM	159,787	86,4474	134,0256748	5332,739	-20,4285862
32M	60,216	84,9819	34,8913938	5166,1126	-20,1584936
32aM	173,896	82,3961	149,3419622	4946,4356	-19,6076022
32bM	160,287	81,3624	136,0410048	4786,3315	-19,4596637
33M	60,202	80,9984	36,0644768	4698,0384	-19,4394848
33aM	173,727	81,6811	149,3860322	4723,0874	-19,6178804
33bM	160,937	85,7933	135,3705966	5298,9986	-20,2674048
<u>SERİ 4</u>					
41	43,103	73,3403	21,2475906	3938,6299	-17,9167795
41a	151,353	84,6575	126,125065	5106,14	-20,121795

AM1	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)
41b	151,382	86,1026	125,7234252	5128,782	-20,5297928
42	51,599	79,5817	27,8836534	4494,1572	-19,2211894
42a	164,619	81,5364	140,3211528	4856,3677	-19,4414795
42b	151,348	79,5928	127,6293456	4554,3973	-19,1642571
43	51,621	84,632	26,400664	5031,1187	-20,1892173
43a	164,671	82,3445	140,132339	4858,4396	-19,6802214
43b	151,368	82,2722	126,8508844	4981,5322	-19,5355834
41M	49,171	86,8158	23,2998916	5460,0406	-20,4110678
41aM	158,267	88,6819	131,8397938	5662,7568	-20,7644494
41bM	158,248	88,8088	131,7829776	5657,6799	-20,8073425
42M	58,291	97,7785	29,153007	6184,2874	-22,9537056
42aM	171,919	86,8937	146,0246774	5388,0918	-20,5062308
42bM	158,692	93,6038	130,7980676	6138,4371	-21,7554953
43M	58,317	92,3166	30,8066532	6027,4597	-21,4828871
43aM	171,972	87,2206	145,9802612	5400,3137	-20,5914251
43bM	158,717	87,5654	132,6225108	5584,9919	-20,5094973
<u>SERİ 5</u>					
51	31,402	85,1378	6,0309356	5445,1803	-19,9258841
51a	139,647	86,8817	113,7562534	5555,6104	-20,3351362
51b	139,69	97,4021	110,6641742	6560,1054	-22,4657204
52	40,024	99,1576	10,4750352	6539,9149	-23,0090499
52a	153,091	87,7024	126,9556848	5697,2461	-20,4380691
52b	139,77	86,6088	113,9605776	5496,0001	-20,3134223
53	40,014	93,7621	12,0728942	5990,1548	-21,950951
53a	153,082	94,7012	124,8610424	6261,8208	-21,9591368
53b	139,803	93,5439	111,9269178	6104,2848	-21,7717974
51M	37,553	101,97	7,16594	7049,6452	-23,3374148
51aM	146,703	102,4751	116,1654202	7201,78	-23,3357998
51bM	146,666	108,4041	114,3615782	7741,7535	-24,5626683
52M	46,666	94,998	18,356596	6486,557	-21,822847
52aM	160,39	103,9201	129,4218102	7364,953	-23,6032368
52bM	147,112	102,7108	116,5041816	7187,2077	-23,4206107
53M	46,659	101,4074	16,4395948	7011,2532	-23,208152
53aM	160,365	103,0134	129,6670068	7357,9269	-23,3400663
53bM	147,144	107,1137	115,2241174	7682,3875	-24,2374951
<u>SERİ 6</u>					
61	84,528	84,9555	59,211261	5046,1924	-20,2705466
61a	195,004	85,9092	169,4030584	5221,6446	-20,379297
61b	193,704	85,6329	168,1853958	5168,3798	-20,3502244
62	92,443	85,1027	67,0823954	5072,8996	-20,287705
62a	207,281	86,8049	181,4131398	5376,978	-20,4908822
62b	193,665	85,6909	168,1291118	5176,9232	-20,358965
63	92,974	85,2329	67,5745958	5094,9827	-20,3044215
63a	207,294	86,9077	181,3955054	5391,5293	-20,5069653
63b	195,03	85,7694	169,4707188	5198,3781	-20,3609031

AM1	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)
61M	90,83	97,5711	61,7538122	6590,6583	-22,4855295
61aM	203,628	92,3044	176,1212888	6139,7818	-21,3669294
61bM	202,875	92,1346	175,4188892	6094,0833	-21,3620275
62M	99,059	93,5894	71,1693588	6135,6964	-21,7539448
62aM	214,679	98,1317	185,4357534	6515,3822	-22,7278644
62bM	201,12	90,4724	174,1592248	5779,6387	-21,1811365
63M	102,645	91,0532	75,5111464	5912,4993	-21,2213543
63aM	216,934	93,1507	189,1750914	6226,5259	-21,5323827
63bM	204,852	91,8563	177,4788226	6065,1309	-21,3080465
<u>SERİ 7</u>					
71	69,087	79,163	45,496426	4239,9926	-19,3505814
71a	192,586	75,5118	170,0834836	3880,7545	-18,6217619
71b	186,528	81,3835	162,275717	4406,2389	-19,8460441
72	74,509	79,1955	50,908741	4233,6692	-19,3665898
72a	202,506	81,4059	178,2470418	4497,5056	-19,7614526
72b	186,488	80,5189	162,4933678	4380,1339	-19,6144983
73	79,116	79,6894	55,3685588	4273,2347	-19,4742065
73a	202,575	75,7088	180,0137776	3934,063	-18,6271594
73b	192,708	80,6932	168,6614264	4399,909	-19,6466646
71M	75,197	87,4487	49,1372874	5286,3112	-20,7734014
71aM	193,383	87,6711	167,2570122	5359,0656	-20,7669222
71bM	199,183	88,9611	172,6725922	5463,6515	-21,0467563
72M	81,507	83,5601	56,6060902	4811,2968	-20,089613
72aM	210,508	88,0867	184,2581634	5471,3269	-20,7785097
72bM	194,214	85,5312	168,7257024	4978,163	-20,5101346
73M	85,868	87,0086	59,9394372	5249,9749	-20,6785879
73aM	209,749	84,5879	184,5418058	5007,4387	-20,1997555
73bM	199,471	83,1532	174,6913464	4869,1651	-19,9104885
<u>SERİ 8</u>					
81	60,989	84,2833	35,8725766	4853,7989	-20,2626245
81a	179,042	84,4218	153,8843036	4952,9316	-20,2047648
81b	184,823	89,4527	158,1660954	5476,8211	-21,1800835
82	71,428	84,1476	46,3520152	4836,3604	-20,2396244
82a	194,932	84,6492	169,7065384	5024,5583	-20,2009033
82b	184,797	85,1536	159,4212272	4974,0441	-20,4017287
83	66,715	85,5862	41,2103124	5123,3743	-20,3813133
83a	194,857	86,1335	169,189217	5107,4281	-20,5603549
83b	178,853	83,645	153,92679	4880,9843	-20,0452257
81M	67,766	91,4472	40,5147344	5829,997	-21,4212686
81aM	186,771	91,1229	159,6163758	5893,9736	-21,2606506
81bM	191,863	92,6038	164,2670676	5988,2707	-21,6076617
82M	78,225	91,5968	50,9291536	5822,9361	-21,4729103
82aM	202,163	95,8491	173,5999682	6182,3141	-22,3807177
82bM	191,649	93,1606	163,8871412	6016,0825	-21,7457763
83M	73,806	94,0113	45,7906326	6209,6114	-21,805756

AM1	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)
83aM	202,639	91,7372	175,3013144	5769,6227	-21,5680629
83bM	186,527	98,5935	157,146137	6190,2357	-23,1906273

Çizelge 5.2. Çalışmalarda kullanılan moleküllerin AM1, PM3, PM5 parametreleri ile hesaplanan ΔG_f bağlı pK_a değerleri ve deneysel değerler ile karşılaştırılması

AM1	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	teorik pK_a	deneysel pK_a
<u>SERİ 1</u>					
H ₂ O	-59,248	45,097	-72,686906		
H ₃ O ⁺	50,579	48,331	36,176362		
11	59,307	63,394	40,415588		2,45
11a	166,845	65,462	147,337324	1,423828102	
11b	166,857	65,4604	147,3498008	1,414678205	
12	67,219	64,955	47,86241		
12a	179,996	64,8379	160,6743058	-2,895737606	
12b	166,849	65,457	147,342814	6,880950425	
13	67,238	64,9517	47,8823934		
13a	180,012	64,9632	160,6529664	-2,865433412	
13b	166,87	65,4648	147,3614896	6,881909504	
11M	65,047	70,1983	44,1279066		
11aM	173,598	70,5511	152,5737722	0,306103256	
11bM	173,591	75,3136	151,1475472	1,352029481	
12M	73,82	74,9646	51,4805492		
12aM	187,395	71,5951	166,0596602	-4,191729979	
12bM	174,141	70,6272	153,0940944	5,316605163	
13M	73,58	69,8465	52,765743		
13aM	186,997	71,4237	165,7127374	-2,994812555	
13bM	173,883	70,5119	152,8704538	6,42311323	
<u>SERİ 2</u>					
21	51,21	72,9668	29,4658936		3,23
21a	159,24	70,5948	138,2027496	0,092704605	
21b	158,944	73,6762	136,9884924	0,983183632	
22	59,489	76,7065	36,630463		
22a	172,319	75,314	149,875428	-3,213330155	
22b	158,92	76,5109	136,1197518	6,874434732	
23	59,291	76,252	36,567904		
23a	172,306	71,8502	150,8946404	-4,006650337	

AM1	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	teorik pK _a	deneysel pK _a
23b	159,277	76,386	136,513972	6,539454385	
21M	57,054	78,455	33,67441		
21aM	165,98	82,1507	141,4990914	0,761650484	
21bM	165,741	91,5233	138,4670566	2,985201965	
22M	66,067	83,4152	41,2092704		
22aM	179,721	76,8217	156,8281334	-4,954235113	
22bM	166,271	75,4463	143,7880026	4,608782488	
23M	65,987	78,8826	42,4799852		
23aM	179,546	77,3022	156,5099444	-3,78900792	
23bM	166,535	80,7115	142,482973	6,497712086	
<u>SERİ 3</u>					
31	45,357	80,5219	21,3614738		3,15
31a	153,532	76,1571	130,8371842	-0,449136404	
31b	152,946	81,9087	128,5372074	1,237558228	
32	53,682	81,6085	29,362667		
32a	166,559	81,573	142,250246	-2,9512401	
32b	152,923	76,5041	130,1247782	5,941006747	
33	53,498	75,9234	30,8728268		
33a	166,454	83,6116	141,5377432	-1,32124406	
33b	153,69	76,0441	131,0288582	6,385477119	
31M	51,215	86,338	25,486276		
31aM	160,318	88,143	134,051386	0,218655031	
31bM	159,787	86,4474	134,0256748	0,237510414	
32M	60,216	84,9819	34,8913938		
32aM	173,896	82,3961	149,3419622	-4,097462892	
32bM	160,287	81,3624	136,0410048	5,656832649	
33M	60,202	80,9984	36,0644768		
33aM	173,727	81,6811	149,3860322	-3,269497947	
33bM	160,937	85,7933	135,3705966	7,008762247	
<u>SERİ 4</u>					
41	43,103	73,3403	21,2475906		3,79
41a	151,353	84,6575	126,125065	2,922993253	
41b	151,382	86,1026	125,7234252	3,217536961	
42	51,599	79,5817	27,8836534		
42a	164,619	81,5364	140,3211528	-2,621172925	
42b	151,348	79,5928	127,6293456	6,686400557	
43	51,621	84,632	26,400664		
43a	164,671	82,3445	140,132339	-3,57026034	
43b	151,368	82,2722	126,8508844	6,169732766	

AM1	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	teorik pK _a	deneysel pK _a
41M	49,171	86,8158	23,2998916		
41aM	158,267	88,6819	131,8397938	0,237141244	
41bM	158,248	88,8088	131,7829776	0,278807568	
42M	58,291	97,7785	29,153007		
42aM	171,919	86,8937	146,0246774	-5,87298504	
42bM	158,692	93,6038	130,7980676	5,293493253	
43M	58,317	92,3166	30,8066532		
43aM	171,972	87,2206	145,9802612	-4,627706072	
43bM	158,717	87,5654	132,6225108	5,16823878	
<u>SERİ 5</u>					
51	31,402	85,1378	6,0309356		3,75
51a	139,647	86,8817	113,7562534	0,834519067	
51b	139,69	97,4021	110,6641742	3,102104283	
52	40,024	99,1576	10,4750352		
52a	153,091	87,7024	126,9556848	-5,586228806	
52b	139,77	86,6088	113,9605776	3,943770607	
53	40,014	93,7621	12,0728942		
53a	153,082	94,7012	124,8610424	-2,878322235	
53b	139,803	93,5439	111,9269178	6,606955412	
51M	37,553	101,97	7,16594		
51aM	146,703	102,4751	116,1654202	-0,09989161	
51bM	146,666	108,4041	114,3615782	1,222961132	
52M	46,666	94,998	18,356596		
52aM	160,39	103,9201	129,4218102	-1,614803608	
52bM	147,112	102,7108	116,5041816	7,85837665	
53M	46,659	101,4074	16,4395948		
53aM	160,365	103,0134	129,6670068	-3,200457612	
53bM	147,144	107,1137	115,2241174	7,391277061	
<u>SERİ 6</u>					
61	84,528	84,9555	59,211261		2,04
61a	195,004	85,9092	169,4030584	-0,974280874	
61b	193,704	85,6329	168,1853958	-0,081304488	
62	92,443	85,1027	67,0823954		
62a	207,281	86,8049	181,4131398	-4,009589616	
62b	193,665	85,6909	168,1291118	5,732290701	
63	92,974	85,2329	67,5745958		
63a	207,294	86,9077	181,3955054	-3,635700792	
63b	195,03	85,7694	169,4707188	5,109375917	
61M	90,83	97,5711	61,7538122		

AM1	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	teorik pK _a	deneysel pK _a
61aM	203,628	92,3044	176,1212888	-4,036527281	
61bM	202,875	92,1346	175,4188892	-3,521420505	
62M	99,059	93,5894	71,1693588		
62aM	214,679	98,1317	185,4357534	-2,749228073	
62bM	201,12	90,4724	174,1592248	4,307276327	
63M	102,645	91,0532	75,5111464		
63aM	216,934	93,1507	189,1750914	-3,520590349	
63bM	204,852	91,8563	177,4788226	5,056902171	
<u>SERİ 7</u>					
71	69,087	79,163	45,496426		-3,65
71a	192,586	75,5118	170,0834836	-11,53108654	
71b	186,528	81,3835	162,275717	-5,80523834	
72	74,509	79,1955	50,908741		
72a	202,506	81,4059	178,2470418	-13,54871869	
72b	186,488	80,5189	162,4933678	-1,995716339	
73	79,116	79,6894	55,3685588		
73a	202,575	75,7088	180,0137776	-11,57373922	
73b	192,708	80,6932	168,6614264	-3,248459666	
71M	75,197	87,4487	49,1372874		
71aM	193,383	87,6711	167,2570122	-6,78824934	
71bM	199,183	88,9611	172,6725922	-10,75978058	
72M	81,507	83,5601	56,6060902		
72aM	210,508	88,0867	184,2581634	-13,77882458	
72bM	194,214	85,5312	168,7257024	-2,388049428	
73M	85,868	87,0086	59,9394372		
73aM	209,749	84,5879	184,5418058	-11,5423149	
73bM	199,471	83,1532	174,6913464	-4,318452039	
<u>SERİ 8</u>					
81	60,989	84,2833	35,8725766		-2,89
81a	179,042	84,4218	153,8843036	-6,709048841	
81b	184,823	89,4527	158,1660954	-9,84911323	
82	71,428	84,1476	46,3520152		
82a	194,932	84,6492	169,7065384	-10,62720387	
82b	184,797	85,1536	159,4212272	-3,084441185	
83	66,715	85,5862	41,2103124		
83a	194,857	86,1335	169,189217	-14,01850733	
83b	178,853	83,645	153,92679	-2,825762394	
81M	67,766	91,4472	40,5147344		
81aM	186,771	91,1229	159,6163758	-7,508340716	

AM1	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	teorik pK _a	deneysel pK _a
81bM	191,863	92,6038	164,2670676	-10,91893899	
82M	78,225	91,5968	50,9291536		
82aM	202,163	95,8491	173,5999682	-10,12580419	
82bM	191,649	93,1606	163,8871412	-3,00287445	
83M	73,806	94,0113	45,7906326		
83aM	202,639	91,7372	175,3013144	-15,14184057	
83bM	186,527	98,5935	157,146137	-1,827688765	

PM3	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	teorik pK _a	deneysel pK _a
-----	----------------------------	--------------------------	----------------------------	------------------------	-----------------------------

SERİ 1

H ₂ O	-58,031	45,001	-71,441		
H ₃ O ⁺	67,348	46,005	53,638		
11	36,3	63,7736	17,2954672		2,45
11a	143,075	65,7132	123,4924664	13,84716984	
11b	143,062	65,6908	123,4861416	13,85180815	
12	40,482	65,217	21,047334		
12a	156,114	64,8791	136,7800282	6,854140364	
12b	143,119	65,7034	123,5393868	16,56420299	
13	40,46	65,1998	21,0304596		
13a	156,084	64,7088	136,8007776	6,826548841	
13b	143,058	65,6674	123,4891148	16,58869522	
11M	36,564	70,6615	15,506873		
11aM	144,27	70,8284	123,1631368	12,77701393	
11bM	144,268	71,0169	123,1049638	12,81967527	
12M	40,908	70,8167	19,8046234		
12aM	157,27	71,9235	135,836797	6,63451628	
12bM	144,308	71,1217	123,1137334	15,96501173	
13M	40,71	75,7196	18,1455592		
13aM	157,022	74,6463	134,7774026	6,1947467	
13bM	144,14	71,157	122,935214	14,87924993	

SERİ 2

21	26,621	70,3696	5,6508592		3,23
21a	133,488	77,4935	110,394937	14,91267395	
21b	133,41	70,8894	112,2849588	13,526621	
22	31,115	70,4717	10,1144334		
22a	146,373	71,5583	125,0486266	7,439723379	
22b	133,552	70,8216	112,4471632	16,68104297	
23	30,924	70,4907	9,9177714		

PM3	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	teorik pK _a	deneyysel pK _a
23a	146,484	71,468	125,186536	7,194364476	
23b	133,53	70,8505	112,416551	16,55926987	
21M	26,942	80,5546	2,9367292		
21aM	134,636	80,7048	110,5859696	12,78216456	
21bM	134,585	81,5286	110,2894772	12,99959812	
22M	31,493	75,9678	8,8545956		
22aM	147,526	86,9197	121,6239294	9,027329275	
22bM	134,753	76,2281	112,0370262	16,05791244	
23M	31,245	79,9686	7,4143572		
23aM	147,429	81,5927	123,1143754	6,878103403	
23bM	134,584	82,3569	110,0416438	16,46502889	
<u>SERİ 3</u>					
31	23,01	76,63	0,17426		3,15
31a	130,024	82,3009	105,4983318	14,48733368	
31b	129,853	77,3645	106,798379	13,53394031	
32	27,518	76,9688	4,5812976		
32a	142,848	77,4153	119,7782406	7,247035054	
32b	129,926	77,6227	106,7944354	16,76874611	
33	27,518	76,9811	4,5776322		
33a	143,024	78,3036	119,6895272	7,309405251	
33b	130,167	76,5829	107,3452958	16,36208302	
31M	23,287	87,0887	-2,6654326		
31aM	131,209	86,5915	105,404733	12,47347785	
31bM	130,918	87,5113	104,8396326	12,88789586	
32M	27,927	90,0806	1,0829812		
32aM	143,917	82,8197	119,2367294	5,078653417	
32bM	131,135	82,2366	106,6284932	14,32493987	
33M	27,737	82,3627	3,1929154		
33aM	143,827	91,5104	116,5569008	8,591239806	
33bM	131,116	87,7874	104,9553548	17,09926709	
<u>SERİ 4</u>					
41	16,96	74,0955	-5,120459		3,79
41a	123,886	75,98	101,24396	13,72439205	
41b	123,836	75,9606	101,1997412	13,75682004	
42	21,508	80,0533	-2,3478834		
42a	136,733	76,8615	113,828273	6,528926078	
42b	123,935	76,0448	101,2736496	15,73589542	
43	21,556	75,6684	-0,9931832		
43a	136,755	89,0134	110,2290068	10,16193165	

PM3	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	teorik pK _a	deneyysel pK _a
43b	123,906	76,0579	101,2407458	16,75349883	
41M	17,507	91,5959	-9,7885782		
41aM	125,179	88,2818	98,8710236	12,04121311	
41bM	125,162	91,0864	98,0182528	12,66659504	
42M	21,803	85,5325	-3,685685		
42aM	137,58	99,0502	108,0630404	9,775795395	
42bM	124,978	85,2209	99,5821718	15,99526489	
43M	21,864	90,4082	-5,0776436		
43aM	137,703	86,8318	111,8271236	5,994597243	
43bM	124,981	84,7201	99,7344102	14,86282356	
<u>SERİ 5</u>					
51	9,82	86,3676	-15,9175448		3,75
51a	116,841	87,9297	90,6379494	13,5842665	
51b	116,831	87,6303	90,7171706	13,5261694	
52	14,643	87,4265	-11,410097		
52a	129,806	94,9915	101,498533	8,925176005	
52b	116,956	88,0782	90,7086964	16,83793385	
53	14,577	87,9629	-11,6359442		
53a	129,774	91,0512	102,6407424	7,921907744	
53b	116,947	87,8076	90,7803352	16,61977163	
51M	10,373	102,5255	-20,179599		
51aM	118,223	101,6513	87,9309126	12,44389	
51bM	118,217	102,5136	87,6679472	12,63673643	
52M	14,825	104,2016	-16,2270768		
52aM	130,517	104,4879	99,3796058	6,946551335	
52bM	117,966	93,2281	90,1840262	13,6901562	
53M	14,807	99,1387	-14,7363326		
53aM	130,561	99,7698	100,8295996	6,976435758	
53bM	117,9	100,7751	87,8690202	16,48111411	
<u>SERİ 6</u>					
61	60,951	86,4484	35,1893768		2,04
61a	169,279	91,8543	141,9064186	13,4657951	
61b	168,701	87,0652	142,7555704	12,84306718	
62	65,353	86,3065	39,633663		
62a	181,687	87,3998	155,6418596	6,652099883	
62b	168,795	86,9045	142,897459	15,99824289	
63	65,39	86,4307	39,6336514		
63a	181,713	87,6558	155,5915716	6,688970226	
63b	169,453	87,0964	143,4982728	15,55762584	

PM3	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	teorik pK _a	deneyisel pK _a
61M	61,086	97,389	32,064078		
61aM	170,329	98,1041	141,0939782	11,76965371	
61bM	169,595	97,9218	140,4143036	12,26809504	
62M	65,837	93,999	37,825298		
62aM	182,885	98,868	153,422336	6,95362423	
62bM	170,101	92,2643	142,6062386	14,88564051	
63M	65,413	97,8941	36,2405582		
63aM	182,286	98,9009	152,8135318	6,237919038	
63bM	170,012	97,8835	140,842717	15,01675066	

SERİ 7

71	21,459	80,6787	-2,5832526		-3,65
71a	137,496	82,0839	113,0349978	6,938068055	
71b	135,931	80,6872	111,8862144	7,780531681	
72	25,158	80,4432	1,1859264		
72a	149,919	81,1653	125,7317406	0,391013347	
72b	135,877	80,8735	111,776697	10,62498489	
73	27,025	80,5328	3,0262256		
73a	150,116	86,1713	124,4369526	2,690138604	
73b	137,631	80,5874	113,6159548	10,62574861	
71M	23,708	84,625	-1,51025		
71aM	140,813	84,6733	115,5803566	5,858311382	
71bM	138,849	83,9182	113,8413764	7,133597536	
72M	26,121	88,9474	-0,3853252		
72aM	152,407	89,573	125,714246	0,748438838	
72bM	137,649	88,9371	111,1457442	9,935414051	
73M	29,106	89,2257	2,5167414		
73aM	153,213	87,8061	127,0467822	0,402580815	
73bM	140,503	88,9838	113,9858276	9,98086961	

SERİ 8

81	11,732	85,5114	-13,7503972		-2,89
81a	126,599	86,4905	100,824831	7,702971399	
81b	128,1	85,6656	102,5716512	6,421935758	
82	17,656	84,9522	-7,6597556		
82a	140,629	85,42	115,17384	1,646673805	
82b	128,173	85,32	102,74764	10,75946348	
83	15,695	88,538	-10,689324		
83a	140,548	86,6511	114,7259722	-0,24662379	
83b	126,533	87,2271	100,5393242	10,15719551	

PM3	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	teorik pK _a	deneysel pK _a
81M	14,731	93,9141	-13,2554018		
81aM	130,09	90,0598	103,2521796	6,285874597	
81bM	132,176	98,0217	102,9655334	6,496087416	
82M	19,798	89,7853	-6,9580194		
82aM	143,678	90,4982	116,7095364	1,035086682	
82bM	131,038	90,3677	104,1084254	10,27614784	
83M	16,527	92,6247	-11,0751606		
83aM	142,665	92,3944	115,1314688	0,826950279	-
83bM	128,094	94,8087	99,8410074	10,38635377	

PM5	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	teorik pK _a	deneysel pK _a
<u>SERİ 1</u>					
H ₂ O	-59,475	44,987	-72,881		
H ₃ O ⁺	46,392	45,880	32,720		
11	31,197	63,8474	12,1704748		2,45
11a	140,964	66,0918	121,2686436	-2,564658844	
11b	140,973	66,0838	121,2800276	-2,573007334	
12	37,719	65,3352	18,2491104		
12a	152,323	66,6654	132,4567108	-6,311675271	
12b	140,966	66,1166	121,2632532	1,897079202	
13	37,692	65,3365	18,221723		
13a	152,312	66,6275	132,457005	-6,331975653	
13b	140,975	66,0897	121,2802694	1,864515694	
11M	36,568	70,7472	15,4853344		
11aM	147,122	71,47	125,82394	-3,474336756	
11bM	147,172	71,1868	125,9583336	-3,572894691	
12M	43,208	71,0345	22,039719		
12aM	158,398	72,6414	136,7508628	-6,680950279	
12bM	146,893	71,4085	125,613267	1,486837782	
13M	43,138	75,5127	20,6352154		
13aM	158,094	71,9684	136,6474168	-7,635084629	
13bM	146,865	71,3566	125,6007332	0,466032708	
<u>SERİ 2</u>					
21	23,035	70,5396	2,0141992		3,23
21a	133,223	75,4332	110,7439064	-2,294446465	
21b	132,815	71,3462	111,5538324	-2,888408038	

PM5	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	teorik pK _a	deneysel pK _a
22	29,646	70,6094	8,6043988		
22a	144,375	72,4933	122,7719966	-6,282339249	
22b	132,838	76,125	110,15275	2,972021707	
23	29,571	70,7497	8,4875894		
23a	144,406	77,7508	121,2362616	-5,24176606	
23b	133,387	71,4443	112,0965986	1,460832209	
21M	28,118	80,2692	4,1977784		
21aM	139,064	80,6873	115,0191846	-3,828399971	
21bM	138,692	76,1957	115,9856814	-4,537183192	
22M	35,169	76,2169	12,4563638		
22aM	150,516	82,5195	125,925189	-5,769892344	
22bM	138,747	76,2514	116,0240828	1,491112496	
23M	34,7	80,1008	10,8299616		
23aM	149,833	83,0356	125,0883912	-6,348951012	
23bM	138,867	80,033	115,017166	1,036811088	
<u>SERİ 3</u>					
31	18,588	76,584	-4,234032		3,15
31a	128,766	82,689	104,124678	-2,022374597	
31b	128,219	77,3917	105,1562734	-2,778898064	
32	25,165	76,9935	2,220937		
32a	139,925	78,3507	116,5764914	-6,420177765	
32b	128,233	77,5805	105,114011	1,985865356	
33	25,336	76,8369	2,4386038		
33a	140,124	78,4119	116,7572538	-6,393113816	
33b	129,141	77,2965	106,106643	1,417542388	
31M	23,723	87,0379	-2,2142942		
31aM	134,669	88,0748	108,4227096	-3,693167938	
31bM	134,162	88,1219	107,9016738	-3,311064828	
32M	30,693	82,5264	6,1001328		
32aM	145,885	93,2404	118,0993608	-4,692158991	
32bM	134,157	89,9004	107,3666808	3,178682898	
33M	30,483	92,9377	2,7875654		
33aM	145,506	84,7546	120,2491292	-8,697978733	
33bM	134,648	87,5971	108,5440642	-0,114035494	
<u>SERİ 4</u>					
41	14,822	81,2795	-9,399291		3,79
41a	125,074	83,0414	100,3276628	-3,025780141	
41b	125,116	89,2361	98,5236422	-1,702796421	
42	21,319	76,0177	-1,3342746		

PM5	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	teorik pK _a	deneysel pK _a
42a	136,283	82,9005	111,578651	-5,362221766	
42b	125,069	82,0315	100,623613	2,671687005	
43	21,496	81,6576	-2,8379648		
43a	136,38	85,7758	110,8188116	-5,907726899	
43b	125,151	76,7852	102,2690104	0,362294515	
41M	19,97	86,9962	-5,9548676		
41aM	130,817	90,8153	103,7540406	-3,012546348	
41bM	130,864	85,7338	105,3153276	-4,157520681	
42M	26,597	81,0492	2,4443384		
42aM	141,724	84,1682	116,6418764	-6,304295981	
42bM	130,621	81,2987	106,3939874	1,211023027	
43M	26,618	84,4358	1,4561316		
43aM	141,765	86,7799	115,9045898	-6,488309035	
43bM	130,606	90,4928	103,6391456	2,506589909	
<u>SERİ 5</u>					
51	5,987	99,3822	-23,6288956		3,75
51a	116,03	88,4137	89,6827174	-5,654600323	
51b	116,081	93,2436	88,2944072	-4,636479026	
52	12,822	92,8835	-14,857283		
52a	127,606	96,0842	98,9729084	-6,034901291	
52b	116,314	88,6428	89,8984456	0,619882224	
53	12,819	87,7867	-13,3414366		
53a	127,604	94,0808	99,5679216	-5,359605603	
53b	116,387	88,5889	89,9875078	1,666218539	
51M	11,34	107,8621	-20,8029058		
51aM	122,068	104,612	90,893624	-4,470174391	
51bM	122,127	99,7511	92,4011722	-5,57573922	
52M	18,055	108,4769	-14,2711162		
52aM	133,119	108,8872	100,6706144	-6,850051775	
52bM	121,859	99,9028	92,0879656	-0,555941478	
53M	18,028	105,2742	-13,3437116		
53aM	132,993	103,0139	102,2948578	-7,361080522	
53bM	121,863	102,4422	91,3352244	0,676198299	
<u>SERİ 6</u>					
61	54,562	86,7216	28,7189632		2,04
61a	167,43	87,8063	141,2637226	-5,092226019	
61b	165,518	87,3394	139,4908588	-3,792091229	
62	60,276	86,6927	34,4415754		
62a	177,212	88,7827	150,7547554	-7,855808155	

PM5	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	teorik pK _a	deneysel pK _a
62b	165,547	88,4666	139,1839532	0,629673071	
63	61,223	86,8006	35,3564212		
63a	177,235	88,5372	150,8509144	-7,255421825	
63b	167,609	87,479	141,540258	-0,427425051	
61M	59,163	99,4758	29,5192116		
61aM	175,964	92,3151	148,4541002	-9,778445732	
61bM	173,962	91,9075	146,573565	-8,399349809	
62M	65,848	99,0922	36,3185244		
62aM	182,213	97,6652	153,1087704	-8,205665884	
62bM	171,49	92,2803	143,9904706	-1,51873438	
63M	68,819	94,4585	40,670367		
63aM	181,85	98,7645	152,418179	-4,507782341	
63bM	175,466	96,5399	146,6971098	-0,312219713	
<u>SERİ 7</u>					
71	34,661	80,5631	10,6531962		-3,65
71a	157,676	84,4176	132,5195552	-11,92824802	
71b	152,814	83,1492	128,0355384	-8,639881344	
72	37,566	80,3124	13,6329048		
72a	165,645	83,7823	140,6778746	-15,72599721	
72b	152,767	82,4846	128,1865892	-6,565476973	
73	42,375	80,6701	18,3353102		
73a	165,716	84,4097	140,5619094	-12,19243121	
73b	157,691	82,3275	133,157405	-6,762316515	
71M	40,159	89,4333	13,5078766		
71aM	163,567	83,6023	138,6535146	-14,33311675	
71bM	158,82	85,2498	133,4155596	-10,49184732	
72M	43,014	88,0827	16,7653554		
72aM	172,127	84,1906	147,0382012	-18,0931694	
72bM	158,689	90,1632	131,8203664	-6,933126283	
73M	47,397	86,8406	21,5185012		
73aM	171,228	89,6248	144,5198096	-12,76056644	
73bM	162,936	90,8645	135,858379	-6,408681285	
<u>SERİ 8</u>					
81	26,403	89,6713	-0,3190474		-2,89
81a	145,325	88,0425	119,088335	-10,12495043	
81b	149,595	91,9636	122,1898472	-12,39945336	
82	34,239	84,9906	8,9118012		
82a	157,802	87,9701	131,5869102	-12,52134717	
82b	149,51	85,6128	123,9973856	-6,955547375	

PM5	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔG_f (kcal/mol)	teorik pK _a	deneysel pK _a
83	29,484	88,9298	2,9829196		
83a	157,749	91,9732	130,3409864	-15,9556078	
83b	145,256	87,0411	119,3177522	-7,871687152	
81M	33,32	96,0298	4,7031196		
81aM	151,184	92,9403	123,4877906	-9,668283221	
81bM	155,408	88,0198	129,1780996	-13,84128777	
82M	39,259	89,3782	12,6242964		
82aM	163,402	92,7083	135,7749266	-12,87007202	
82bM	154,46	88,7567	128,0105034	-7,176009827	
83M	34,619	96,4307	5,8826514		
83aM	163,508	96,6666	134,7013532	-17,0267687	
83bM	150,785	99,5131	121,1300962	-7,074248167	

Çizelge 5.3. Çalışmalarda kullanılan moleküllerin AM1, PM3, PM5, parametreleri ile hesaplanan ΔG bağlı pK_a değerleri ve deneysel pK_a değerlerinin karşılaştırılması

AM1	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)	teorik pK _a	deneysel pK _a
<u>SERİ 1</u>				
H ₂ O	2369,356	-11,06955		
H ₃ O ⁺	2375,013	-12,027625		
11	2850,973	-16,040439		2,45
11a	2964,1544	-16,5435216	-0,333669991	
11b	2963,9722	-16,543227	-0,333886037	
12	2885,0695	-16,4715205		
12a	3105,2349	-16,2164593	-0,889656938	
12b	2963,1886	-16,5429974	-0,650189278	
13	2883,9616	-16,471645		
13a	3126,3375	-16,2326961	-0,877840936	
13b	2964,8892	-16,5436212	-0,649823115	
11M	3417,0715	-17,5020219		
11aM	3502,0175	-17,5222103	-0,687801848	
11bM	4036,4452	-18,4070076	-0,038933192	
12M	3933,2103	-18,4062405		
12aM	3645,3861	-17,6899537	-1,227898064	
12bM	3504,5942	-17,5423114	-1,336171971	
13M	3368,9188	-17,4453382		
13aM	3636,3881	-17,6478745	-0,554076489	

AM1	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)	teorik pK _a	deneyysel pK _a
13bM	3487,8522	-17,524694	-0,644411264	
<u>SERİ 2</u>				
21	3823,8146	-17,9202918		3,23
21a	3520,4098	-17,5168406	-0,998479173	
21b	3941,5254	-18,0139822	-0,633898944	
22	3967,3482	-18,8911888		
22a	4155,1386	-18,2884334	-1,144639484	
22b	4040,7935	-18,7594547	-0,799214652	
23	3977,5446	-18,7455514		
23a	3738,6158	-17,6727438	-1,489353623	
23b	4043,7746	-18,7192534	-0,721892784	
21M	4421,4749	-18,9581151		
21aM	4689,8767	-19,7910319	-0,091785128	
21bM	5199,0897	-22,0748537	1,583062188	
22M	4958,4994	-19,8992302		
22aM	4252,9613	-18,6399053	-1,626136624	
22bM	4058,012	-18,4249854	-1,783748753	
23M	4440,559	-19,0664558		
23aM	4305,9367	-18,7301189	-0,949260707	
23bM	4602,866	-19,449161	-0,421949105	
<u>SERİ 3</u>				
31	4623,9195	-19,3716067		3,15
31a	4191,9332	-18,5028826	-1,339688398	
31b	4740,4351	-19,6683575	-0,484984013	
32	4650,96	-19,668373		
32a	4840,4506	-19,4683034	-0,849328689	
32b	4218,2381	-18,5799837	-1,500780507	
33	4128,6235	-18,4965497		
33a	4944,5907	-19,9716661	0,379173805	
33b	4179,4335	-18,4817083	-0,713491053	
31M	5215,9316	-20,5127924		
31aM	5376,7077	-20,8899063	-0,426049501	
31bM	5332,739	-20,4285862	-0,76435993	
32M	5166,1126	-20,1584936		
32aM	4946,4356	-19,6076022	-1,106604869	
32bM	4786,3315	-19,4596637	-1,215095996	
33M	4698,0384	-19,4394848		
33aM	4723,0874	-19,6178804	-0,571780141	
33bM	5298,9986	-20,2674048	-0,095449545	
<u>SERİ 4</u>				

AM1	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)	teorik pK _a	deneysel pK _a
41	3938,6299	-17,9167795		3,79
41a	5106,14	-20,121795	0,914447419	
41b	5128,782	-20,5297928	1,213653784	
42	4494,1572	-19,2211894		
42a	4856,3677	-19,4414795	-0,541056688	
42b	4554,3973	-19,1642571	-0,744358536	
43	5031,1187	-20,1892173		
43a	4858,4396	-19,6802214	-1,075880683	
43b	4981,5322	-19,5355834	-1,181951379	
41M	5460,0406	-20,4110678		
41aM	5662,7568	-20,7644494	-0,443453652	
41bM	5657,6799	-20,8073425	-0,411997873	
42M	6184,2874	-22,9537056		
42aM	5388,0918	-20,5062308	-2,497469786	
42bM	6138,4371	-21,7554953	-1,581318055	
43M	6027,4597	-21,4828871		
43aM	5400,3137	-20,5914251	-1,356363303	
43bM	5584,9919	-20,5094973	-1,416445292	
<u>SERİ 5</u>				
51	5445,1803	-19,9258841		3,75
51a	5555,6104	-20,3351362	-0,402480859	
51b	6560,1054	-22,4657204	1,15998922	
52	6539,9149	-23,0090499		
52a	5697,2461	-20,4380691	-2,588043268	
52b	5496,0001	-20,3134223	-2,679453359	
53	5990,1548	-21,950951		
53a	6261,8208	-21,9591368	-0,696603989	
53b	6104,2848	-21,7717974	-0,83398988	
51M	7049,6452	-23,3374148		
51aM	7201,78	-23,3357998	-0,703791434	
51bM	7741,7535	-24,5626683	0,195936125	
52M	6486,557	-21,822847		
52aM	7364,953	-23,6032368	0,603046935	
52bM	7187,2077	-23,4206107	0,469117556	
53M	7011,2532	-23,208152		
53aM	7357,9269	-23,3400663	-0,605867336	
53bM	7682,3875	-24,2374951	0,052264667	
<u>SERİ 6</u>				
61	5046,1924	-20,2705466		2,04
61a	5221,6446	-20,379297	-0,622854649	

AM1	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)	teorik pK _a	deneysel pK _a
61b	5168,3798	-20,3502244	-0,644175125	
62	5072,8996	-20,287705		
62a	5376,978	-20,4908822	-0,553606483	
62b	5176,9232	-20,358965	-0,650348343	
63	5094,9827	-20,3044215		
63a	5391,5293	-20,5069653	-0,554070989	
63b	5198,3781	-20,3609031	-0,661186125	
61M	6590,6583	-22,4855295		
61aM	6139,7818	-21,3669294	-1,522935685	
61bM	6094,0833	-21,3620275	-1,526530507	
62M	6135,6964	-21,7539448		
62aM	6515,3822	-22,7278644	0,011619683	
62bM	5779,6387	-21,1811365	-1,122677691	
63M	5912,4993	-21,2213543		
63aM	6226,5259	-21,5323827	-0,474513494	
63bM	6065,1309	-21,3080465	-0,639031094	
<u>SERİ 7</u>				
71	4239,9926	-19,3505814		-3,65
71a	3880,7545	-18,6217619	-1,237088956	
71b	4406,2389	-19,8460441	-0,339258067	
72	4233,6692	-19,3665898		
72a	4497,5056	-19,7614526	-0,413033294	
72b	4380,1339	-19,6144983	-0,520802655	
73	4273,2347	-19,4742065		
73a	3934,063	-18,6271594	-1,323791508	
73b	4399,909	-19,6466646	-0,576134424	
71M	5286,3112	-20,7734014		
71aM	5359,0656	-20,7669222	-0,70735861	
71bM	5463,6515	-21,0467563	-0,502141464	
72M	4811,2968	-20,089613		
72aM	5471,3269	-20,7785097	-0,197402684	
72bM	4978,163	-20,5101346	-0,394216339	
73M	5249,9749	-20,6785879		
73aM	5007,4387	-20,1997555	-1,053760194	
73bM	4869,1651	-19,9104885	-1,265894984	
<u>SERİ 8</u>				
81	4853,7989	-20,2626245		-2,89
81a	4952,9316	-20,2047648	-0,745038648	
81b	5476,8211	-21,1800835	-0,029785861	

AM1	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)	teorik pK _a	deneysel pK _a
82	4836,3604	-20,2396244		
82a	5024,5583	-20,2009033	-0,7310033	
82b	4974,0441	-20,4017287	-0,583727413	
83	5123,3743	-20,3813133		
83a	5107,4281	-20,5603549	-0,571306395	
83b	4880,9843	-20,0452257	-0,949077882	
81M	5829,997	-21,4212686		
81aM	5893,9736	-21,2606506	-0,820396744	
81bM	5988,2707	-21,6076617	-0,565915151	
82M	5822,9361	-21,4729103		
82aM	6182,3141	-22,3807177	-0,03686389	
82bM	6016,0825	-21,7457763	-0,5025	
83M	6209,6114	-21,805756		
83aM	5769,6227	-21,5680629	-0,876919991	
83bM	6190,2357	-23,1906273	0,3129923	

PM3	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)	teorik pK _a	deneysel pK _a
<u>SERİ 1</u>				
H ₂ O	2369,930	-11,040		
H ₃ O ⁺	53,638	2374,638		
11	2938,8686	-16,0656642		2,45
11a	3023,9994	-16,5585342	0,145841889	
11b	3019,6584	-16,5562	0,144130097	
12	2951,8467	-16,4828193		
12a	3131,121	-16,2028508	-0,420921458	
12b	3023,1853	-16,5564279	-0,16162467	
13	2948,3069	-16,4812335		
13a	3096,6692	-16,1865532	-0,431710399	
13b	3015,0599	-16,5538253	-0,162370343	
11M	3533,7542	-17,5233728		
11aM	3580,2634	-17,5265998	-0,21323922	
11bM	3599,1345	-17,5639017	-0,185883764	
12M	3558,5674	-17,5448092		
12aM	3745,2535	-17,6879495	-0,110633397	
12bM	3621,958	-17,5723086	-0,195438985	
13M	4082,3356	-18,4821052		
13aM	4149,2548	-18,0953426	-0,49923922	
13bM	3625,3792	-17,5794068	-0,877602229	

PM3	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)	teorik pK _a	deneyssel pK _a
<u>SERİ 2</u>				
21	3494,8243	-17,4753165		3,23
21a	4142,3094	-18,9507536	0,866410311	
21b	3583,6291	-17,5414121	-0,16713435	
22	3517,2357	-17,4833309		
22a	3708,1882	-17,6161852	-0,118176665	
22b	3569,5579	-17,5352789	-0,177509534	
23	3520,1944	-17,4860342		
23a	3689,8569	-17,6076071	-0,126449912	
23b	3576,5456	-17,5369034	-0,178300675	
21M	4642,5811	-19,3626897		
21aM	4726,0158	-19,3240146	-0,243968246	
21bM	4740,4899	-19,5550329	-0,074550308	
22M	4152,859	-18,4855454		
22aM	5354,4457	-20,5476249	1,29662621	
22bM	4218,0629	-18,4979109	-0,206537474	
23M	4641,9001	-19,1887427		
23aM	4876,6328	-19,4379918	-0,032818202	
23bM	4771,4795	-19,7708767	0,211303901	
<u>SERİ 3</u>				
31	4247,821	-18,587919		3,15
31a	4849,7202	-19,675948	0,582303461	
31b	4369,6395	-18,6849815	-0,144424685	
32	4286,4516	-18,6502508		
32a	4420,8973	-18,6488621	-0,216624157	
32b	4395,2851	-18,7362795	-0,152516354	
33	4291,7771	-18,6485907		
33a	4505,7405	-18,8287323	-0,083498387	
33b	4275,8249	-18,5458793	-0,290929451	
31M	5418,7222	-20,5337104		
31aM	5468,9978	-20,3352692	-0,361133177	
31bM	5498,4423	-20,5799251	-0,181714066	
32M	5488,4008	-21,355618		
32aM	5069,4745	-19,6107961	-1,495175931	
32bM	4957,1547	-19,5493521	-1,540236066	
33M	4937,7478	-19,6063368		
33aM	5757,5754	-21,5125238	1,182301995	
33bM	5558,9526	-20,6016926	0,514341302	
<u>SERİ 4</u>				
41	4082,6186	-17,9978404		3,79

PM3	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)	teorik pK _a	deneyysel pK _a
41a	4173,5433	-18,4684967	0,129551408	
41b	4167,6132	-18,4686456	0,129660604	
42	4632,2648	-19,2236186		
42a	4337,174	-18,567553	-0,696733353	
42b	4186,2473	-18,4751031	-0,764531754	
43	4119,9854	-18,4291978		
43a	5415,2442	-21,110749	1,750917571	
43b	4185,998	-18,4792562	-0,178895277	
41M	5763,5101	-21,5320681		
41aM	5749,6909	-20,5582855	-0,929732033	
41bM	5854,9502	-21,288797	-0,394009314	
42M	5294,2256	-20,1944594		
42aM	6614,0714	-22,9028882	1,770628337	
42bM	5324,9967	-20,0708315	-0,306268627	
43M	5771,3516	-21,170292		
43aM	5521,8488	-20,3540276	-0,814215606	
43bM	5292,9605	-19,9536293	-1,107848856	
<u>SERİ 5</u>				
51	5644,5087	-20,0930361		3,75
51a	5716,6669	-20,4863837	0,07285685	
51b	5679,3235	-20,4345059	0,034812115	
52	5614,2969	-20,4388001		
52a	6225,8505	-22,0816165	0,989158404	
52b	5705,8009	-20,5415027	-0,140288501	
53	5667,5724	-20,5453718		
53a	6070,8484	-21,0624092	0,163565122	
53b	5680,6955	-20,4859693	-0,259168744	
51M	7306,6104	-23,2459886		
51aM	7336,7549	-22,9553325	-0,42875924	
51bM	7349,1031	-23,1999497	-0,24936851	
52M	7395,2077	-23,6568691		
52aM	7588,299	-23,5490952	-0,29464205	
52bM	6375,2359	-21,4067379	-1,865745967	
53M	6896,4892	-22,6468434		
53aM	7107,7469	-22,6236535	-0,23261213	
53bM	6952,0532	-23,0789266	0,101263714	
<u>SERİ 6</u>				
61	5284,6529	-20,4769703		2,04
61a	5907,8907	-21,4646907	0,50874186	
61b	5386,4012	-20,5590284	-0,155428205	

PM3	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)	teorik pK _a	deneyssel pK _a
62	5274,9284	-20,4444086		
62a	5476,1351	-20,5690053	-0,1242324	
62b	5367,5767	-20,5299643	-0,15286323	
63	5296,6365	-20,4597121		
63a	5506,2721	-20,6151563	-0,101610296	
63b	5392,3538	-20,5623734	-0,140318789	
61M	6695,2802	-22,3266418		
61aM	6812,9215	-22,4221003	-0,145600983	
61bM	6787,4396	-22,3932568	-0,166753447	
62M	6326,5688	-21,6851332		
62aM	6747,8971	-22,7147669	0,539479099	
62bM	6065,8389	-21,4289225	-0,403498607	
63M	6752,4087	-22,4200331		
63aM	6953,2502	-22,519218	-0,142868216	
63bM	6791,5854	-22,3776976	-0,246652611	
<u>SERİ 7</u>				
71	4424,3693	-19,6178833		-3,65
71a	4551,2482	-19,909754	-0,001561528	
71b	4516,3141	-19,5284715	-0,281176151	
72	4428,4259	-19,5436477		
72a	4570,6468	-19,6166126	-0,162096729	
72b	4509,9223	-19,5903807	-0,181333969	
73	4427,5635	-19,5712109		
73a	4673,9165	-21,0051309	0,835963626	
73b	4479,0318	-19,5360134	-0,241417938	
71M	5003,0592	-20,2151908		
71aM	5074,6621	-20,1579813	-0,257560502	
71bM	5025,7787	-19,9818449	-0,386730639	
72M	5530,196	-20,9761292		
72aM	5663,6798	-21,0290742	-0,176778381	
72bM	5563,0569	-20,9401989	-0,241955339	
73M	5507,9274	-21,0813312		
73aM	5562,7679	-20,6034499	-0,566061382	
73bM	5557,9822	-20,9591902	-0,305178205	
<u>SERİ 8</u>				
81	5060,7387	-20,4216585		-2,89
81a	5203,5043	-20,5706647	-0,106331622	
81b	5130,6824	-20,3976664	-0,233200425	
82	5027,2983	-20,2884573		

PM3	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)	teorik pK _a	deneysel pK _a
82a	5182,3544	-20,2728056	-0,227083969	
82b	5106,5712	-20,3187888	-0,193362056	
83	5423,6075	-20,9607165		
83a	5401,1779	-20,4208499	-0,61151848	
83b	5427,294	-20,5663818	-0,504792241	
81M	6058,8998	-21,927502		
81aM	5723,0788	-21,1147416	-0,811645937	
81bM	6662,599	-22,5478676	0,239341156	
82M	5646,0054	-21,110014		
82aM	5840,7538	-21,1277098	-0,202628483	
82bM	5747,4073	-21,1821673	-0,162691918	
83M	6206,0511	-21,3961095		
83aM	6246,0845	-21,2874467	-0,295293928	
83bM	6483,6024	-21,7693902	0,05814073	

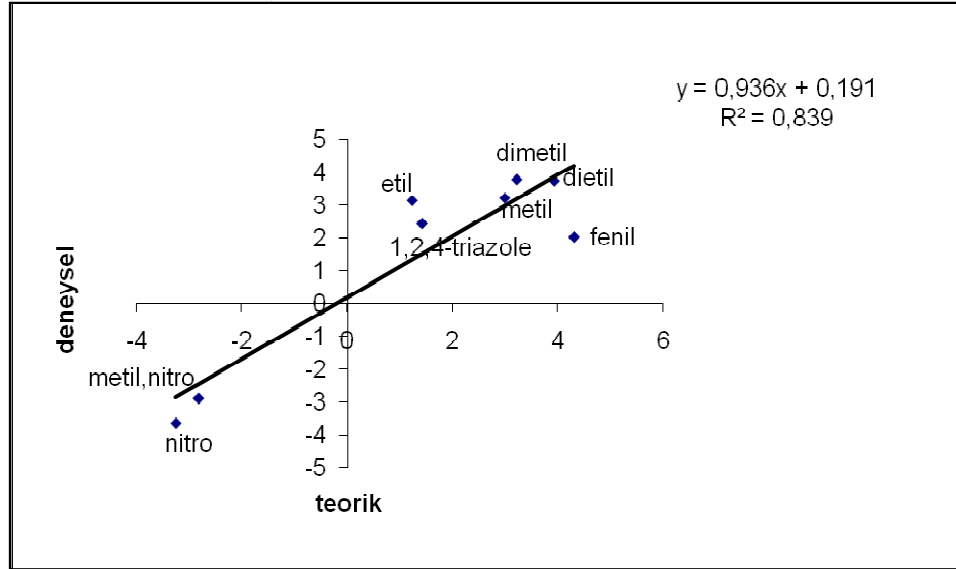
PM5	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)	teorik pK _a	deneysel pK _a
<u>SERİ 1</u>				
H ₂ O	2371,632	-11,034		
H ₃ O ⁺	2381,021	-11,291		
11	2945,4126	-16,0811126		2,45
11a	3095,6174	-16,599739	0,191864476	
11b	3094,0772	-16,5988952	0,191245673	
12	2965,7298	-16,5041598		
12a	3198,7176	-16,6675716	-0,068633177	
12b	3101,9075	-16,6008393	-0,117571502	
13	2965,4954	-16,5047816		
13a	3191,5769	-16,6634181	-0,072135157	
13b	3095,3451	-16,5993855	-0,119093649	
11M	3532,3428	-17,5503228		
11aM	3674,8547	-17,6232053	-0,135023101	
11bM	3643,5267	-17,5701397	-0,173938912	
12M	3568,9518	-17,5993292		
12aM	3826,5433	-17,8205939	-0,026206586	
12bM	3667,3901	-17,6123429	-0,178928058	
13M	4069,3637	-18,4334209		
13aM	3757,0334	-17,6895498	-0,733991713	
13bM	3662,2209	-17,6020459	-0,798162951	
<u>SERİ 2</u>				

PM5	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)	teorik pK _a	deneysel pK _a
21	3528,0864	-17,4927144		3,23
21a	4203,6693	-18,2754243	0,385530874	
21b	3677,0513	-17,5841163	-0,121441845	
22	3543,0564	-17,4985448		
22a	3875,0495	-17,7279539	-0,020233866	
22b	4222,5759	-18,4626741	0,518575315	
23	3567,8368	-17,5155738		
23a	4395,0719	-18,7746665	0,734887577	
23b	3693,1778	-17,5972236	-0,128593576	
21M	4636,1725	-19,2840491		
21aM	4800,3132	-19,2445022	-0,217473526	
21bM	4239,2021	-18,4671165	-0,787571575	
22M	4176,9308	-18,5357054		
22aM	5138,8671	-19,4519439	0,483454459	
22bM	4257,982	-18,4649352	-0,240371223	
23M	4668,7202	-19,2013182		
23aM	5023,477	-19,7211318	0,192735113	
23bM	4767,1907	-19,0826433	-0,275502273	
<u>SERİ 3</u>				
31	4264,2981	-18,5577339		3,15
31a	4972,3552	-19,6689668	0,626454165	
31b	4418,9836	-18,643743	-0,125396671	
32	4313,8352	-18,6302278		
32a	4592,9349	-18,7555737	-0,096548915	
32b	4446,7874	-18,6722016	-0,157690085	
33	4310,6504	-18,5867458		
33a	4590,7095	-18,7760367	-0,049654664	
33b	4422,0975	-18,6122595	-0,169761147	
31M	5418,873	-20,5184212		
31aM	5624,3753	-20,6219151	-0,112574142	
31bM	5598,836	-20,6614902	-0,083551628	
32M	4952,8771	-19,6399901		
32aM	5799,2139	-21,9864253	1,532293341	
32bM	5585,1008	-21,2052184	0,959393004	
33M	6003,6929	-21,6917417		
33aM	5292,5815	-19,9642893	-1,455303901	
33bM	5590,3459	-20,5135899	-1,052472719	
<u>SERİ 4</u>				
41	5051,7788	-19,1695122		3,79

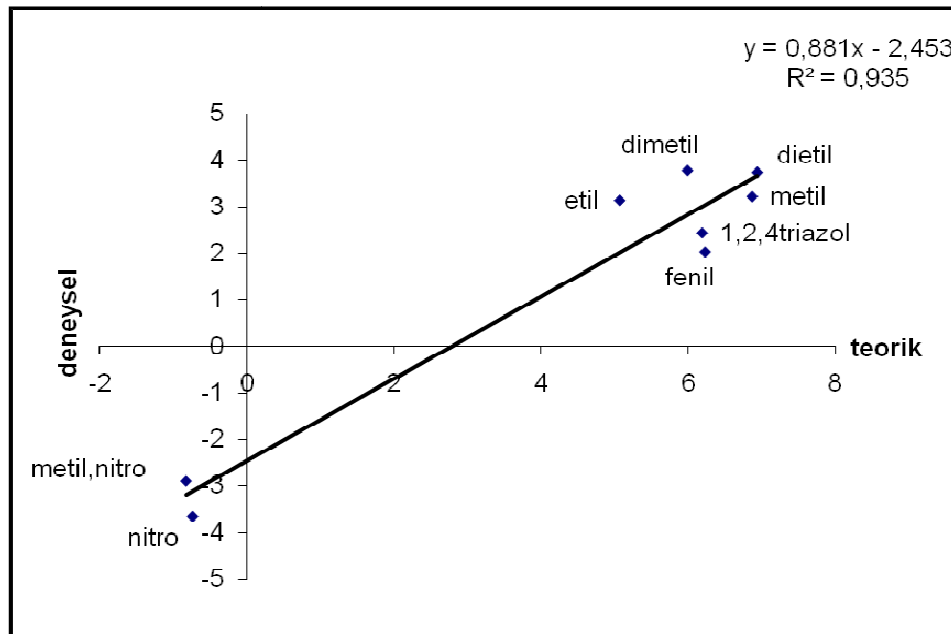
PM5	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)	teorik pK _a	deneysel pK _a
41a	5198,4917	-19,5478455	0,088980126	
41b	5419,8632	-21,1724946	1,280421238	
42	4191,7016	-18,461573		
42a	5061,7536	-19,6425954	0,677634497	
42b	4839,9966	-19,6053904	0,650350103	
43	4730,786	-19,6031788		
43a	5474,4106	-20,0867778	0,166177031	
43b	4331,6029	-18,5503867	-0,960539821	
41M	5620,0688	-20,3047988		
41aM	5939,6964	-21,123263	0,411751393	
41bM	5411,9507	-20,1367217	-0,31173152	
42M	4781,4148	-19,3712468		
42aM	5205,6864	-19,8764372	0,182011147	
42bM	4888,8403	-19,3381723	-0,212726973	
43M	5212,3817	-19,9494867		
43aM	5603,3547	-20,2570555	0,037084776	
43bM	5977,7833	-20,9890711	0,573910531	
<u>SERİ 5</u>				
51	6775,3724	-22,8405232		3,75
51a	5871,5393	-20,4757433	-1,922689865	
51b	6354,1891	-21,4324037	-1,221120197	
52	6228,202	-21,451081		
52a	6802,2378	-21,8308538	0,090035788	
52b	5855,8931	-20,5596613	-0,842196905	
53	5701,396	-20,4590406		
53a	6525,5898	-21,5104886	0,582610736	
53b	5850,9165	-20,5485757	-0,122810868	
51M	7817,5618	-24,325344		
51aM	7557,8575	-23,6165185	-0,708290921	
51bM	7019,6586	-22,7061692	-1,375898211	
52M	7981,977	-24,3441392		
52aM	8062,0194	-24,3863662	-0,1575044	
52bM	7012,9157	-22,7581187	-1,351584409	
53M	7482,7399	-23,8889717		
53aM	7388,3534	-23,3097888	-0,613217146	
53bM	7093,9125	-23,4338631	-0,522226899	
<u>SERİ 6</u>				
61	5356,6809	-20,4863559		2,04
61a	5561,8773	-20,6044001	-0,101903637	

PM5	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)	teorik pK _a	deneysel pK _a
61b	5490,3994	-20,5367418	-0,151521047	
62	5357,224	-20,4772006		
62a	5713,6269	-20,7436177	0,006906057	
62b	5601,9488	-20,761098	0,019725286	
63	5383,2667	-20,4833121		
63a	5686,234	-20,6978516	-0,03113853	
63b	5519,4369	-20,5493051	-0,140075535	
61M	6919,4504	-22,724338		
61aM	6177,3188	-21,332581	-1,20912071	
61bM	6109,8234	-21,2786116	-1,248699325	
62M	6563,0944	-22,9663812		
62aM	6819,8534	-22,2843762	-0,68862203	
62bM	6140,8207	-21,3587087	-1,367462966	
63M	6416,4665	-21,7321665		
63aM	6884,2544	-22,5475666	0,409504327	
63bM	6667,6336	-22,1012566	0,082201599	
<u>SERİ 7</u>				
71	4454,6838	-19,55312		-3,65
71a	4655,4747	-20,5009701	0,506636917	
71b	4635,8631	-20,1425985	0,243824069	
72	4446,0567	-19,4870385		
72a	4690,0486	-20,2770768	0,390905177	
72b	4619,8432	-19,9605676	0,158792241	
73	4468,5609	-19,5711289		
73a	4740,8513	-20,4132393	0,429092402	
73b	4602,8763	-19,9307187	0,075234526	
71M	5535,2791	-21,1158443		
71aM	5050,4284	-19,863057	-1,107206879	
71bM	5151,3049	-20,2531355	-0,821141684	
72M	5433,1803	-20,8154643		
72aM	5102,9807	-19,9858181	-0,796895131	
72bM	5646,9842	-21,2216494	0,109405324	
73M	5375,0865	-20,5034123		
73aM	5717,9283	-20,9902621	0,168561015	
73bM	5669,205	-21,408416	0,475215386	
<u>SERİ 8</u>				
81	5582,8365	-21,1392109		-2,89
81a	5347,888	-20,888777	-0,372128117	
81b	5777,4057	-21,6277471	0,169797741	

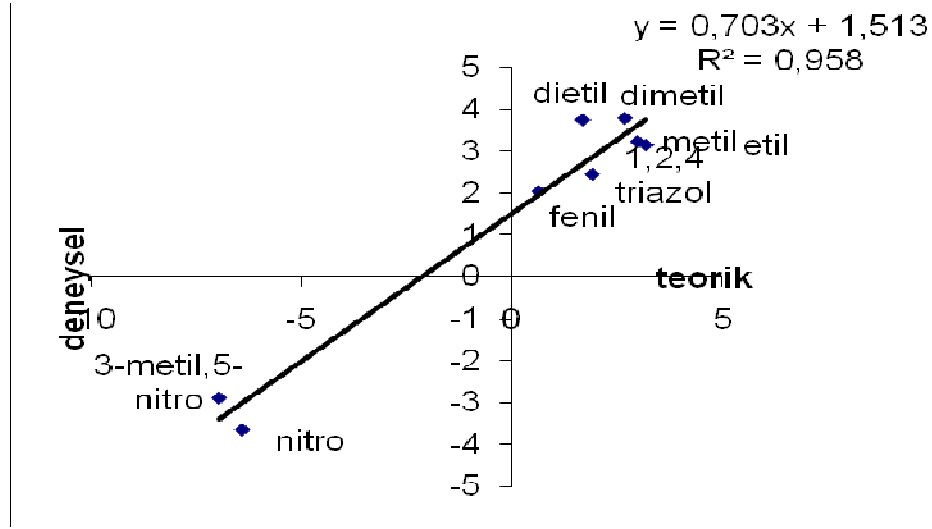
PM5	ΔH (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)	teorik pK _a	deneysel pK _a
82	5072,5303	-20,2546685		
82a	5349,9915	-20,8650983	0,259188765	
82b	5225,7944	-20,28682	-0,164893297	
83	5519,4123	-20,9816681		
83a	5828,7899	-21,5792237	0,249747433	
83b	5271,869	-20,6663788	-0,419690012	
81M	6173,4194	-22,443461		
81aM	6247,7535	-21,4484559	-0,918161558	
81bM	5579,4133	-20,6504871	-1,503354283	
82M	5651,5677	-20,9831359		
82aM	6040,3459	-21,5867275	0,254173951	
82bM	5723,0053	-20,7264913	-0,376682752	
83M	6506,205	-22,2301436		
83aM	6423,4892	-22,3831576	-0,076258434	
83bM	6851,2559	-22,8036479	0,232109343	



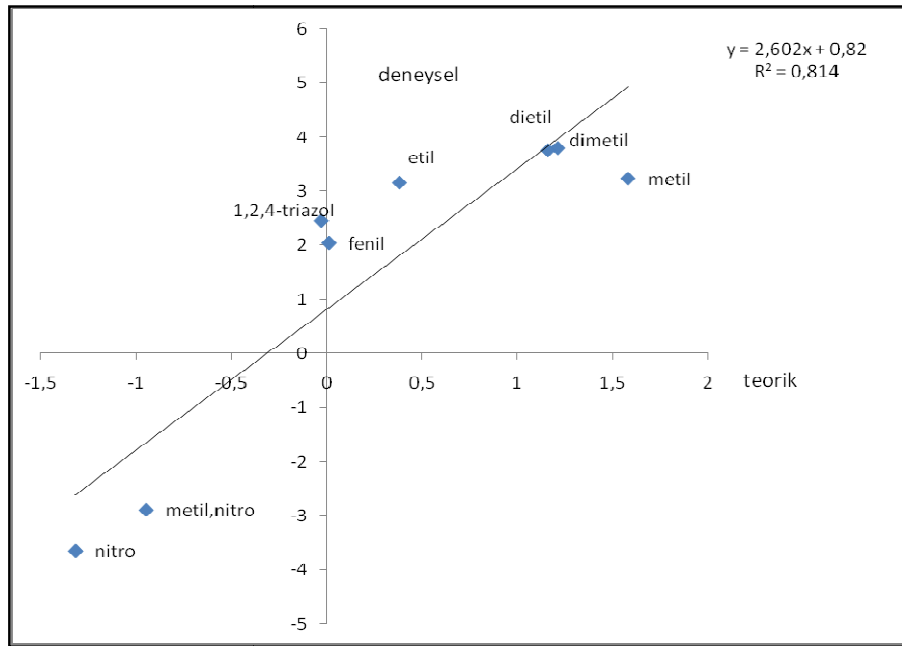
Şekil 5.2. AM1 parametresi ile ΔG_f değerine bağlı olarak hesaplanan teorik pK_a değerlerinin deneysel değerler ile karşılaştırılması



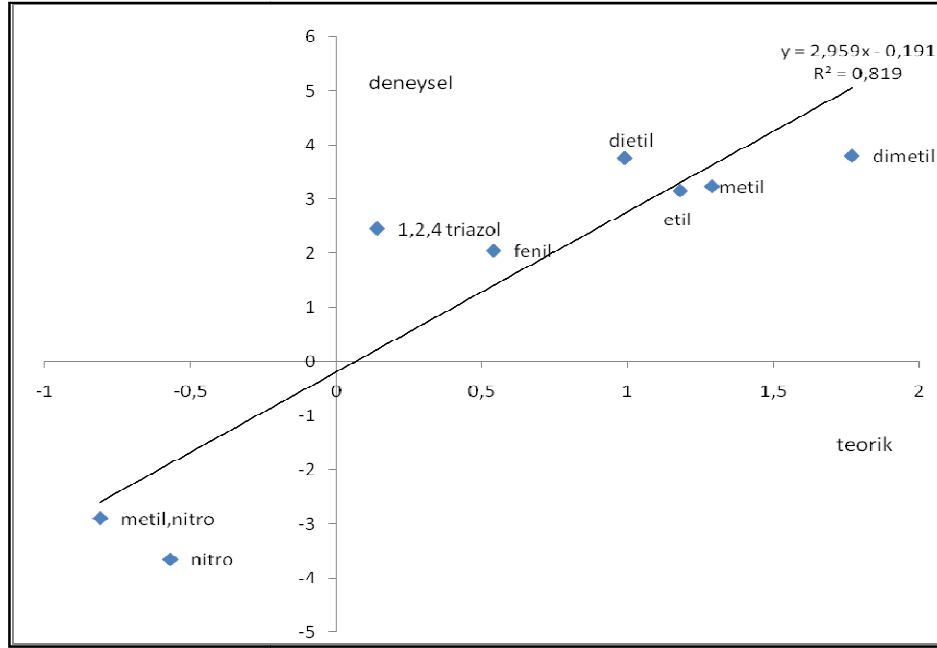
Şekil 5.3. PM3 parametresi ile ΔG_f değerine bağlı olarak hesaplanan teorik pK_a değerlerinin deneysel değerler ile karşılaştırılması



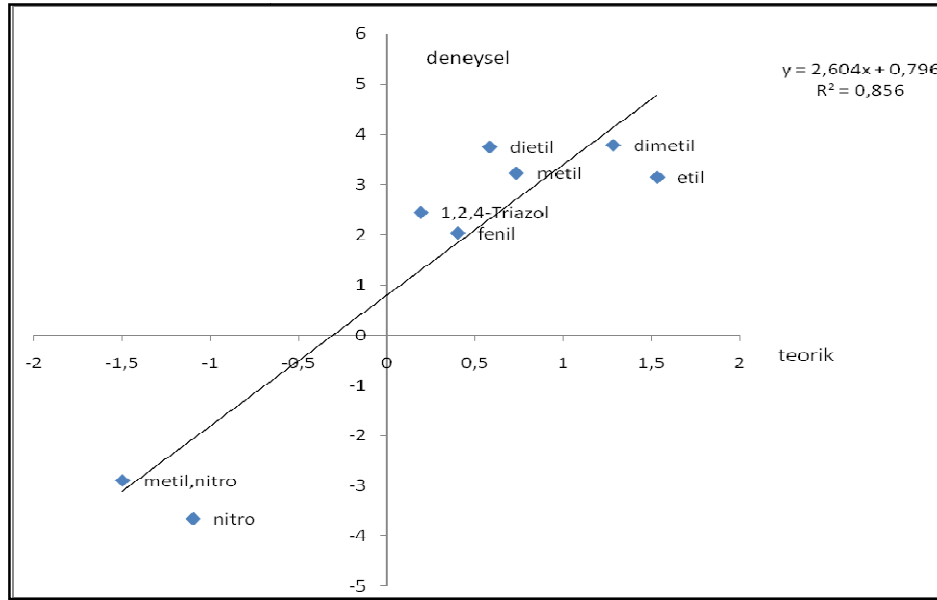
Şekil 5.4. PM5 parametresi ile ΔG_f değerine bağlı olarak hesaplanan pK_a değerleri ile deneysel değerler ile karşılaştırılması



Şekil 5.5. AM1 parametresi ile ΔG değerine bağlı olarak hesaplanan pK_a değerleri ile deneysel değerlerin karşılaştırılması



Şekil 5.6. PM3 parametresi ile ΔG değerine bağlı olarak hesaplanan pK_a değerlerinin deneysel değerler ile karşılaştırılması



Şekil 5.7. PM5 parametresi ile ΔG değerine bağlı olarak hesaplanan pK_a değerlerinin deneysel değerler ile karşılaştırılması

6. SONUÇ

Bu çalışmada 1,2,4-triazol ve türevlerinin asit-baz davranışları incelenmiştir. Deneysel pK_a verileri ile AM1, PM3 ve PM5 parametreleri ile bulunan teorik pK_a verileri karşılaştırılıp yorumlanmaya çalışılmıştır.

6.1. Asitlik-Bazlık

1,2,4-triazol türevlerine süstitüentler eklendiğinde şu sıralama görülmektedir. $-(CH_3)_2 < -(C_2H_5)_2 < -(CH_3) < -(C_2H_5) < 1,2,4\text{-triazol} < -(C_6H_5) < 3(CH_3),5(NO_2) < -(NO_2)$

Mezomerik ve indüktif elektron iten gruplar molekülün asitliğini azaltıp bazikliğini arttırmaktadırlar. Elektron çeken bir grup moleküle bağlandığında ise asitlik artmakta baziklik azalmaktadır. Çalışılan guruplarda $-NO_2$ grubu elektron çekici bir gruptur. $-CH_3$, $-C_2H_5$ gibi gruplar elektron itici olarak davranmaktadır. Elektron itici grupların moleküle bağlanması durumunda molekülün asitliğinin azaldığı, elektron çekici grubun bağlanması durumunda ise molekülün asitliğinin arttığı gözlenmektedir. Bu çalışmada her bir molekül yarı-deneysel yöntemlerden AM1, PM3 ve PM5 moleküler orbital yöntemleri kullanılarak pK_a değerleri hesaplanmıştır.

Deneysel $-(CH_3)_2 < -(C_2H_5)_2 < -(CH_3) < -(C_2H_5) < -H < -(C_6H_5) < 3(CH_3)-5(NO_2) < -(NO_2)$

pK_a : 3,79 3,75 3,23 3,15 2,45 2,04 -2,89 -3,65

PM5 : $-(CH_3)_2 < -(C_2H_5)_2 < -(CH_3) < -(C_2H_5) < -H < -(C_6H_5) < 3(CH_3)-5(NO_2) < -(NO_2)$

pK_a : 1,9 2,97 3,17 2,67 1,67 0,63 -6,4 -6,95

PM3 : $-(CH_3)_2 < -(C_2H_5)_2 < -(CH_3) < -(C_2H_5) < -H < -(C_6H_5) < 3(CH_3)-5(NO_2) < -(NO_2)$

pK_a : 6,19 6,87 5,07 5,99 6,94 6,23 -0,74 -0,83

AM1 : $-(CH_3)_2 < -(C_2H_5)_2 < -(CH_3) < -(C_2H_5) < -H < -(C_6H_5) < 3(CH_3)-5(NO_2) < -(NO_2)$

pK_a : 1,42 2,99 1,24 3,22 3,94 4,31 -3,25 -2,

Sıralama incelendiğinde $-\text{NO}_3^-$ grubunun asitliği arttırdığı görülmektedir. Deneysel sonuçlara en yakın pK_a değerlerine PM5 yöntemi ile yapılan hesaplamalarda ulaşılmıştır. PM5 yöntemi ile yapılan hesaplamalar sonucu $y = 0,703x + 1,513$; $R^2 = 0,958$ olarak bulunmuştur.

Herbir sübstitüent ayrı ayrı incelendiğinde $-(\text{CH}_3)_2$, $-(\text{CH}_3)$ ve $-(\text{C}_6\text{H}_5)$ bağlandığı durumlarda PM5 yönteminin daha yakın sonuç verdiği görülmektedir. AM1 yöntemi ise $-(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $-(\text{C}_2\text{H}_5)$, $-\text{H}$, $3-(\text{CH}_3)-5-(\text{NO}_2)$ ve $3-(\text{NO}_2)$ bağlı olduğu durumlarda deneyselle en yakın sonucu vermiştir.

Termodinamik parametreler (ΔG ve ΔH) kullanılarak hesaplanan pK_a değerleri deneysel pK_a değerlerinden farklı sonuçlar vermiştir. Termokinetik parametreler (ΔG_f ve ΔH_f) kullanılarak hesaplanan pK_a değerleri deneysel sonuçlara daha yakın sonuçlar vermiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Berber, H., 1988, Benzimidazol türevlerinin sentezleri, Anadolu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Lisans Tezi, Eskişehir.
- Johnson, C.D., Kartritzky, A.R., Ridgewell, B.J., Shakir, N., and While, A.M., 1965, Tetrahedron, 1055-21.
- Öğretir, C. ve Demirayak, Ş., 1986, Benzimidazol Çalışmaları I. Bazı 2- veya 5- Sübstitiüe Benzimidazol Türevlerinin Proton Alma Davranışlarının İncelenmesi ve Hammet İlişkileri, TBAG Proje, Anadolu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Eskişehir.
- Öztürk, İ.İ., 2005, 5(6) Sübstitiüe benzimidazol-2-tion türevleri üzerine kuantum kimyasal çalışmalar.
- Tay, N. Funda 2005 Bazı biyolojik aktif heteroaromatik moleküllerin sentezleri asitlik sabitlerinin deneysel ve teorik olarak saptanması, 16-19.,Doktora tezi.
- Tunalı, N. K., ve Özkar, S., 1993, Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Yayınları.

