

**URAZOLÜN PROTON
TRANSFER TEPKİMELERNİN
AB İNİTİO MOLEKÜLER ORBİTAL
YÖNTEMLERİ İLE İNCELENMESİ**

**Şaban ERDOĞAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
2012**

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

URAZOLÜN PROTON TRANSFER TEPKİMELERİNİN
AB İNİTİO MOLEKÜLER ORBİTALYÖNTEMLERİ İLE İNCELENMESİ

Şaban ERDOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Yrd. Doç. Dr. Dilara ÖZBAKIR IŞIN

SİVAS

2012

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanmış ve jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Hülya YEKELER

Üye: Doç. Dr. Ebru ŞENADIM TÜZEMEN

Üye (Danışman): Yrd. Doç. Dr. Dilara ÖZBAKIR IŞIN

ONAY

Bu tez çalışması, / /2012 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen ve yukarıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

/ /20

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 24.09.2008 tarihli ve 009 sayılı toplantısında kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	I
ÖZET.....	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ	IX
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.1.1. Azoller Hakkında Bilgiler.....	3
1.1.2. Urazol Hakkında Bilgiler	7
1.2. Urazol Hakkında Yapılan Çalışmalar	8
1.3. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	11
2. YÖNTEM VE TEKNİKLER.....	13
2.1. Moleküler Orbital (MO) Kuramı	13
2.1.1. Moleküler Yapıya Dayalı Yöntemler	14
2.1.2. Elektronik Yapıya Dayalı Yöntemler	14
2.1.2.1. Yarı deneysel Moleküler Orbital Yöntemleri	15
2.1.2.1.1 CNDO yöntemi	15
2.1.2.1.2 INDO yöntemi	15
2.1.2.1.3 MNDO Yöntemi	16
2.1.2.1.4 AM1 Yöntemi	16
2.1.2.1.5. PM3 yöntemi.....	16
2.2. Ab Initio Moleküler Orbital Yöntemleri	16
2.2.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	18
2.2.2. Hartree-Fock (HF) Teori.....	20
2.2.3. Hartree-Fock Sınırı ve Elektron Korelasyonu	25
2.2.4. Møller-Plesset Pertürbasyon Teori (MP).....	25
2.2.5. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT).....	26
2.3. Temel Setler	29

2.3.1. Minimal temel setler	30
2.3.2. Split valans temel setler	31
2.3.3. Polarize temel setler.....	31
2.3.4. Diffuse fonksiyonları içeren temel setler.....	32
2.4. Çözücü Fazı Hesaplamalarında Kullanılan Yaklaşımlar	32
2.5. Geçiş Hali Teorisi (GHT).....	34
3. BULGULAR.....	37
3.1. Urazol(1) \rightleftharpoons GH \rightleftharpoons 2a için tüm bulgular	37
3.2. Urazol(1) \rightleftharpoons GH \rightleftharpoons 2b nın tüm bulgular.....	40
3.3. 2a \rightleftharpoons GH \rightleftharpoons 3a için tüm bulgular.....	43
3.4. 2a \rightleftharpoons GH \rightleftharpoons 3b için tüm bulgular	46
3.5. 3b \rightleftharpoons GH \rightleftharpoons 3c için tüm bulgular	49
3.6. Urazol(1) \rightleftharpoons GH \rightleftharpoons 2a nın bir su varlığındaki tüm parametreleri	52
3.7. Urazol(1) \rightleftharpoons GH \rightleftharpoons 2b nın bir su varlığındaki tüm parametreleri	55
3.8. 2a \rightleftharpoons GH \rightleftharpoons 3a nın bir su varlığındaki tüm parametreleri	58
3.9. 2a \rightleftharpoons GH \rightleftharpoons 3b nın bir su varlığındaki tüm parametreleri	61
3.10. Urazol(1) \rightleftharpoons GH \rightleftharpoons 2a nın iki su varlığındaki tüm parametreleri.....	64
3.11. Urazol(1) \rightleftharpoons GH \rightleftharpoons 2b nın iki su varlığındaki tüm parametreleri.....	67
3.12. 2a \rightleftharpoons GH \rightleftharpoons 3a nın iki su varlığındaki tüm parametreleri	70
3.13. 2a \rightleftharpoons GH \rightleftharpoons 3b nın iki su varlığındaki tüm parametreleri	73
4.TARTIŞMA ve SONUÇ	76
4.1. Urazol ve tautomerleri.....	76
4.1.a. Urazol ve tautomerlerinin gaz fazında ve çözücü fazında yapısal parametrelerinin değerlendirilmesi	76
4.1.b. Urazol ve tautomerlerinin gaz, kloroform, metanol ve su fazındaki enerji parametrelerinin değerlendirilmesi	77
4.2.Urazol ve tautomerlerinin bir su varlığındaki yapıları.....	79
4.2.a. Urazol ve tautomerlerinin bir su varlığındaki yapısal parametrelerinin değerlendirilmesi	79
4.2.b. Urazol ve tautomerlerinin bir su varlığındaki enerji parametrelerinin değerlendirilmesi	80
4.3. Urazol ve tautomerlerinin iki su varlığındaki yapıları	81

4.3.a. Urazol ve tautomerlerinin iki su varlığındaki yapısal parametrelerinin değerlendirilmesi	81
4.3.b. Urazol ve tautomerlerinin iki su varlığındaki enerji parametrelerinin değerlendirilmesi	82
5-KAYNAKLAR	85
6. KİŞİSEL BİLGİLER.....	88

ÖZET**URAZOLÜN PROTON TRANSFER TEPKİMELERİNİN
AB İNİTİO MOLEKÜLER ORBİTALYÖNTEMLERİ İLE İNCELENMESİ****Şaban ERDOĞAN****Yüksek lisans tezi, Kimya Anabilim Dalı****Danışman: Y.Doç.Dr. Dilara ÖZBAKIR IŞIN****2012, 88 sayfa**

Bu çalışmada urazolün proton transfer tepkimeleri ab initio moleküler orbital yöntemi ile incelendi. Geometri optimizasyonları B3LYP/6-311++G** düzeyinde DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teori) yöntemi kullanılarak incelendi. Çözücü-çözünen etkileşimleri SCRF (Self-Consistent Reaction Field) yöntemi ile değerlendirildi. Burada SCRF modeli olarak SCI-PCM (Self-Consistent Isodensity Polarized Continuum Model) modeli kullanıldı. Tüm SCRF hesaplamaları, kloroform ($\epsilon=4.9$), metanol ($\epsilon=32.63$) ve su ($\epsilon=78.39$) dielektrik sabitli çözücüler içinde yapıldı. Her bir tepkimenin tepkenleri, geçiş halleri ve ürünlerine ait geometrik yapılar optimize edildi. Optimize edilmiş geometrilerin gerçek minimum noktası olup olmadığı, yine aynı düzeyde yapılan frekans hesaplamalarıyla tespit edildi. Ayrıca urazolün bir ve iki su varlığındaki proton transfer tepkimeleri incelendi. Sonuç olarak, hesaplanan termodinamik parametreler incelendiğinde hem gaz hem de çözücü fazında en kolay proton transferi hidrazil protonunun karbonil oksijenine geçiştir. Urazol ve tautomerlerinin bir ve iki su varlığında incelenen proton transfer tepkimeleri içinde termodinamik olarak yine en kolay olanı aynı geçiştir. Ayrıca su moleküllerinin varlığında tüm proton transfer tepkimelerinin eşik enerjilerinin düştüğü görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Urazol, proton transfer tepkimesi, çözücü etkisi, geçiş hali, ab initio moleküler orbital yöntemleri

SUMMARY**THE INVESTIGATION OF THE PROTON TRANSFER REACTIONS OF
URAZOL BY AB INITIO MOLECULAR ORBITAL THEORY****Şaban ERDOĞAN****Master of Science Thesis, Department of Chemistry****Supervisor: Y.Doç.Dr. Dilara ÖZBAKIR IŞIN****2012, 88 pages**

In this study, the proton transfer reactions of urazol investigate by ab initio molecular orbital theory. The proton transfer reaction was investigated using DFT (Density Functional Theory) method at the B3LYP/6-311++G** level in the gas phase and solvent phase. The solute-solvent interaction was evaluated using the self-consistent reaction field (SCRF) method, which is based on the self-consistent isodensity polarized continuum model (SCI-PCM). The reaction field calculation was carried out for chloroform ($\epsilon=4.9$), methanol ($\epsilon=32.63$) and water ($\epsilon=78.39$). Geometric structures for reactants, transition states and products of each reaction were optimized to confirm that these structures were indeed the true energy minima, we calculated the vibrational frequencies which were real at same level. Also, the proton transfer reactions of urazol with a water and two water investigate. As a results, by looking at the calculated thermodynamic parameters, it releaved that the transfer on the carbonl oxygen of the hydrazyl proton at urazole is the easiest in the gas phase and in solutions. The same proton transfer is also thermodynamically the easiest among water-assisted proton transfer reactions of urazole and its tautomers. In addition, it seen that the barrier heights for H₂O-assisted reactions are significantly lower than that of bare tautomerization reactions.

Keywords: Urazol, proton transfer reaction, Solvent Effect, Translate State, ab initio molecular orbital theory

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ve tez çalıőmalarımı yönlendiren değerli hocam Y.Doç.Dr. Dilara ÖZBAKIR IŞIN' a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Fen Bilimleri Enstitüsü çalıőanlarına gösterdikleri anlayıő ve ilgiden dolayı teşekkür ederim.

Tez aőaması boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme de sonsuz teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. TR-IR kullanılarak urazolden açığa çıkan gazların IR spektrumu (10 K dk ⁻¹ ısı hızında) soğurma- dalga sayısı grafiği.....	10
Şekil 1.2. 10 K min ⁻¹ ısıtma hızında TG-MS kullanılarak urazolden açığa çıkan gazların MS spektrumu (70 eV).....	11
Şekil 3.1. Urazolün B3LYP/6-311++G** düzeyinde optimize edilmiş (1), GH ve 2a yapıları.....	37
Şekil 3.2. Urazol(1) ile 2a nin gaz, kloroform, metanol ve su fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği.....	39
Şekil 3.3. Urazol(1), GH ve 2b nin B3LYP/6-311++G** basis seti ile sonucu oluşan optimize yapıları.....	40
Şekil 3.4. Urazol(1) ile 2b nin gaz, kloroform, metanol ve su fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği.....	42
Şekil 3.5. 2a, GH ve 3a nin B3LYP/6-311++G** basis seti ile sonucu oluşan optimize yapıları.....	43
Şekil 3.6. 2a ile 3a nin gaz, kloroform, metanol ve su fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği.....	45
Şekil 3.7. 2a, GH ve 3b nin B3LYP/6-311++G** basis seti ile sonucu oluşan optimize yapıları.....	46
Şekil 3.8. 2a ile 3b nin gaz, kloroform, metanol ve su fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği.....	48
Şekil 3.9. 3b, GH ve 3c nin B3LYP/6-311++G** basis seti ile sonucu oluşan optimize yapıları.....	49
Şekil 3.10. 3b ile 3c nin gaz, kloroform, metanol ve su fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği.....	51
Şekil 3.11. Urazol(1), GH ve 2a nin bir su varlığındaki B3LYP/6-311++G** basis seti ile sonucu oluşan optimize yapıları.....	52
Şekil 3.12. Urazol(1), GH ve 2a nin bir su varlığında gaz fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği.....	54
Şekil 3.12. Urazol(1), GH ve 2b nin bir su varlığındaki B3LYP/6-311++G** basis seti ile sonucu oluşan optimize yapıları.....	55
Şekil 3.14. Urazol(1), GH ve 2b nin bir su varlığında gaz fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği.....	57
Şekil 3.15. 2a, GH ve 3a nin bir su varlığındaki B3LYP/6-311++G** basis seti ile sonucu oluşan optimize yapıları.....	58

Şekil 3.16. 2a, GH ve 3a nın bir su varlığında gaz fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği	60
Şekil 3.17. 2a, GH ve 3b nın bir su varlığındaki B3LYP/6-311++G** basis seti ile sonucu oluşan optimize yapıları.....	61
Şekil 3.18. 2a, GH ve 3b nın bir su varlığında gaz fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği	63
Şekil 3.19. Urazol(1), GH ve 2a nın iki su varlığındaki B3LYP/6-311++G** basis seti ile sonucu oluşan optimize yapıları	64
Şekil 3.20. Urazol(1) ile 2a nın iki su varlığında gaz fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği	66
Şekil 3.21. Urazol(1), GH ve 2b nın iki su varlığındaki B3LYP/6-311++G** basis seti ile sonucu oluşan optimize yapıları	67
Şekil 3.22. Urazol(1) ile 2b nın iki su varlığında gaz fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği	69
Şekil 3.23. 2a ve 3a nın iki su varlığındaki B3LYP/6-311++G** basis seti ile sonucu oluşan optimize yapıları	70
Şekil 3.24. 2a ile 3a nın iki su varlığında gaz fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği	72
Şekil 3.25. 2a ve 3b nın iki su varlığındaki B3LYP/6-311++G** basis seti ile sonucu oluşan optimize yapıları	73
Şekil 3.26. 2a ile 3b nın iki su varlığında gaz fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği.....	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Pirazol, İmidazol ve Triazolün asitlik değerleri.....	5
Çizelge 3.1. Urazol(1), GH ve 2a için hesaplanan ZPE, S, $H-H_0$ ve μ değerleri.....	37
Çizelge 3.2. Urazol (1) , GH ve 2a için gaz fazı ve çözücü fazındaki yapısal parametreler.....	38
Çizelge 3.3. Urazol(1), GH ve 2a için hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri.....	39
Çizelge 3.4. Urazol(1), GH ve 2a için hesaplanan enerji değerleri(Hartree).....	39
Çizelge 3.5. Urazol(1), GH ve 2b için hesaplanan ZPE, S, $H-H_0$ ve μ değerleri	40
Çizelge 3.6. Urazol (1) ile 2b arasındaki geçiş sırasındaki gaz, kloroform, metanol ve su fazındaki yapısal parametreleri.....	41
Çizelge 3.7. Urazol(1), GH ve 2b için hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri.....	42
Çizelge 3.8. Urazol(1), GH ve 2b için hesaplanan enerji değerleri	42
Çizelge 3.9. 2a, GH ve 3a için hesaplanan ZPE, S, $H-H_0$ ve μ değerleri	43
Çizelge 3.10. 2a ile 3a arasındaki geçiş sırasındaki gaz, kloroform, metanol ve su fazındaki yapısal parametreler	44
Çizelge 3.11. 2a, GH ve 3a için hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri	45
Çizelge 3.12. 2a, GH ve 3a için hesaplanan enerji değerleri	45
Çizelge 3.13. 2a, GH ve 3b için hesaplanan ZPE, S, $H-H_0$ ve μ değerleri	46
Çizelge 3.14. 2a ile 3b arasındaki geçiş sırasındaki gaz, kloroform, metanol ve su fazındaki yapısal parametreler	47
Çizelge 3.15. 2a, GH ve 3b için hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri	48
Çizelge 3.16. 2a, GH ve 3b için hesaplanan enerji değerleri	48
Çizelge 3.17. 3b, GH ve 3c için hesaplanan ZPE, S, $H-H_0$ ve μ değerleri	49
Çizelge 3.18. 3b ile 3c arasındaki geçiş sırasındaki gaz, kloroform, metanol ve su fazındaki yapısal parametreler	50
Çizelge 3.19. 3b, GH ve 3c için hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri	51
Çizelge 3.20. 3b, GH ve 3c için hesaplanan enerji değerleri	51
Çizelge 3.21. Urazol(1), GH ve 2a bir su varlığında hesaplanan ZPE, S, $H-H_0$ ve μ değerleri.....	52

Çizelge 3.22. Urazol(1) ile 2a nın bir su varlığındaki geçişi sırasındaki gaz fazındaki yapısal parametreler	53
Çizelge 3.23. Urazol(1), GH ve 2a nın bir su varlığında hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri	53
Çizelge 3.24. Urazol(1), GH ve 2a nın bir su varlığında hesaplanan enerji değerleri	54
Çizelge 3.25. Urazol(1), GH ve 2b bir su varlığında hesaplanan ZPE, S, $H-H_0$ ve μ değerleri.....	55
Çizelge 3.26. Urazol(1) ile 2b nın bir su varlığındaki geçişi sırasındaki gaz fazındaki yapısal parametreler	56
Çizelge 3.27. Urazol(1), GH ve 2b nın bir su varlığında hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri	56
Çizelge 3.28. Urazol(1), GH ve 2b nın bir su varlığında hesaplanan enerji değerleri	57
Çizelge 3.29. 2a, GH ve 3a bir su varlığında hesaplanan ZPE, S, $H-H_0$ ve μ değerleri	58
Çizelge 3.30. 2a ile 3a nın bir su varlığındaki geçişi sırasındaki gaz fazındaki yapısal parametreler.....	59
Çizelge 3.31. 2a, GH ve 3a nın bir su varlığında hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri	59
Çizelge 3.32. 2a, GH ve 3a nın bir su varlığında hesaplanan enerji değerleri.....	60
Çizelge 3.33. 2a, GH ve 3b bir su varlığında hesaplanan ZPE, S, $H-H_0$ ve μ değerleri	61
Çizelge 3.34. 2a ile 3b nın bir su varlığındaki geçişi sırasındaki gaz fazındaki yapısal parametreler.....	62
Çizelge 3.35. 2a, GH ve 3b nın bir su varlığında hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri	62
Çizelge 3.36. 2a, GH ve 3b nın bir su varlığında hesaplanan enerji değerleri.....	63
Çizelge 3.37. Urazol(1), GH ve 2a nın iki su varlığında hesaplanan ZPE, S, $H-H_0$ ve μ değerleri	64
Çizelge 3.38. Urazol(1) ile 2a nın iki su varlığındaki geçişi sırasındaki gaz fazındaki yapısal parametreler	65
Çizelge 3.39. Urazol(1) ile 2a nın iki su varlığında hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri	65
Çizelge 3.40. Urazol(1) ile 2a nın iki su varlığında hesaplanan enerji değerleri.....	66
Çizelge 3.41. Urazol(1), GH ve 2b nın iki su varlığında hesaplanan ZPE, S, $H-H_0$ ve μ değerleri	67

Çizelge 3.42. Urazol(1) ile 2b'nin iki su varlığındaki geçişi sırasındaki gaz fazındaki yapısal parametreler	68
Çizelge 3.43. Urazol(1) ile 2b'nin iki su varlığında hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri	68
Çizelge 3.44. Urazol(1) ile 2b'nin iki su varlığında hesaplanan enerji değerleri.....	69
Çizelge 3.45. 2a ve 3a'nın iki su varlığında hesaplanan ZPE, S, $H-H_0$ ve μ değerleri	70
Çizelge 3.46. 2a ve 3a'nın iki su varlığındaki geçişi sırasındaki gaz fazındaki yapısal parametreler.....	71
Çizelge 3.47. 2a ve 3a'nın iki su varlığında hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri.....	71
Çizelge 3.48. 2a ve 3a'nın iki su varlığında hesaplanan enerji değerleri.....	72
Çizelge 3.49. 2a ve 3b'nin iki su varlığında hesaplanan ZPE, S, $H-H_0$ ve μ değerleri	73
Çizelge 3.50. 2a ve 3b'nin iki su varlığındaki geçişi sırasındaki gaz fazındaki yapısal parametreler.....	74
Çizelge 3.51. 2a ve 3b'nin iki su varlığında hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri.....	74
Çizelge 3.48. 2a ve 3a'nın iki su varlığında hesaplanan enerji değerleri.....	75

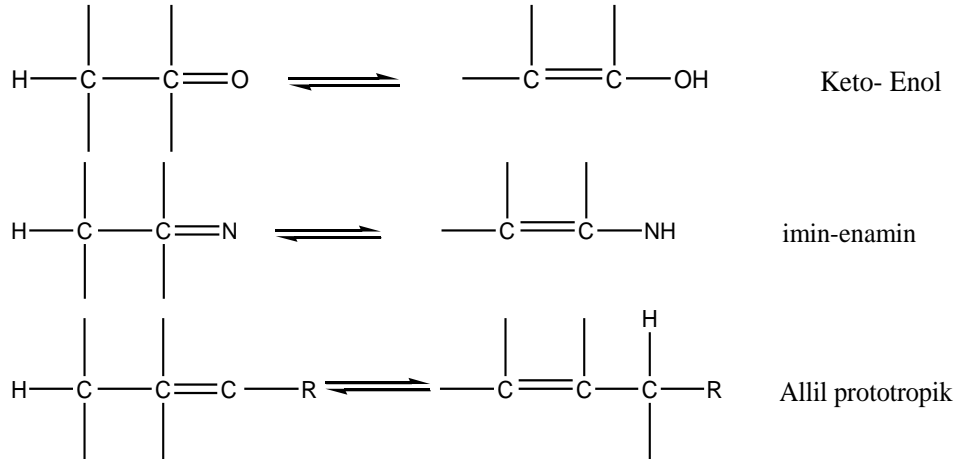
1. GİRİŞ

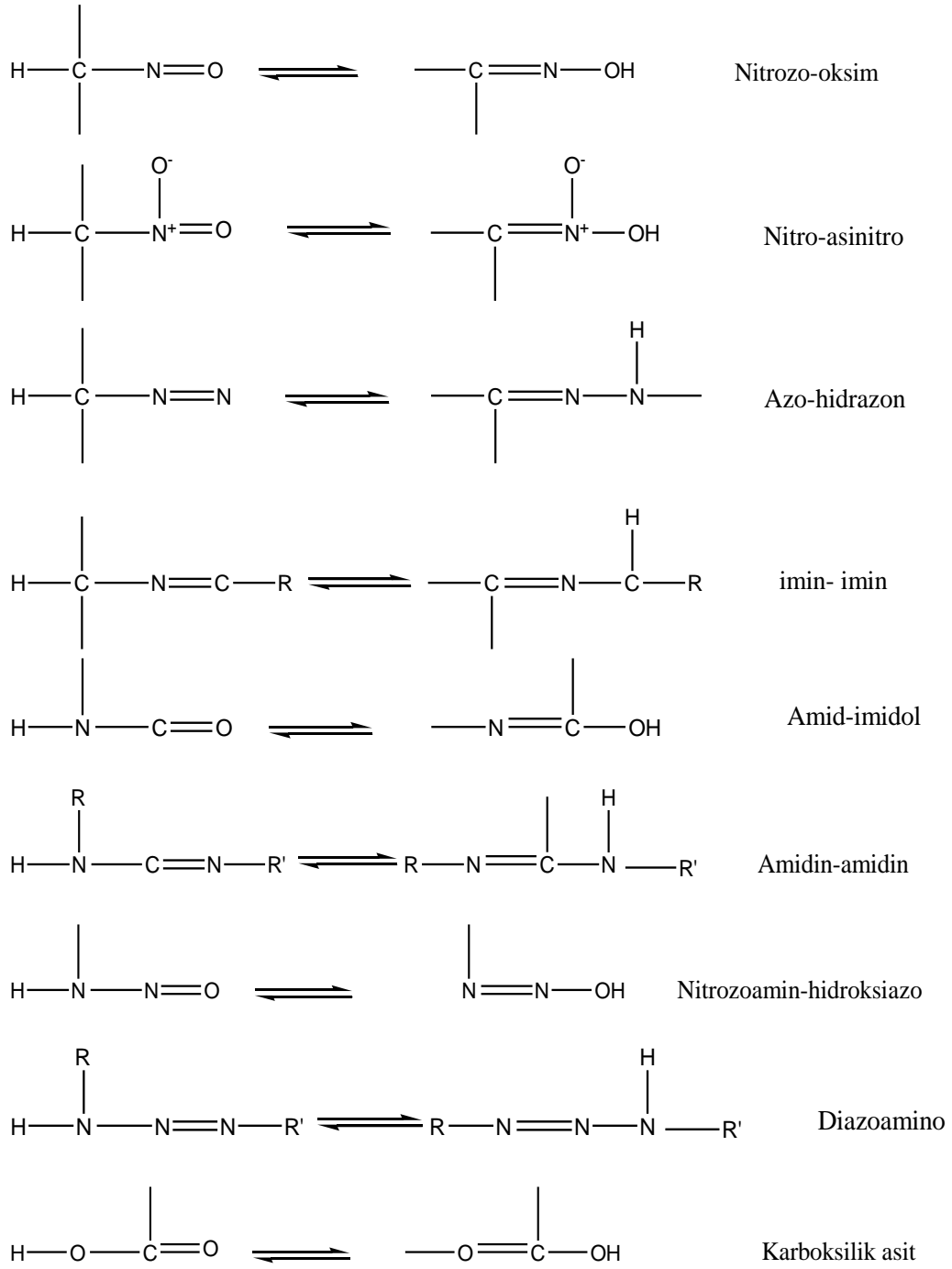
Yapısında karbon ve hidrojen atomu dışında oksijen, azot ve kükürt gibi hetero atomlar içeren bileşiklere heterohalkalı bileşikler denir. Organik kimyanın en önemli sınıfını oluşturan ve doğada yaygın olarak bulunan heterohalkalı bileşikler, endüstride, teknolojiye ve biyolojik süreçlerde çok önemli işlevlere sahiptirler. Bu nedenle günlük yaşamda önemli organik bileşiklerdir ve birçok ilacın ve doğal bileşiğin yapısında bulunurlar. Karbonhidratlar, nükleik asitler, peptitler ve proteinler en önemli heterohalkalı bileşiklerdir.

Son yıllarda deneysel çalışmalarla birlikte bilgisayar teknolojisine paralel olarak bir çok paket program geliştirilmiş ve teorik yöntemler kullanılarak heterohalkalı bileşiklerle ilgili birçok çalışma yapılmıştır.

1.1. Genel Bilgiler

Tautomerlik organik kimyada bir izomerlik şeklidir ve bir molekül için dengede olan yapısal izomerler olarak tanımlanır. Proton tautomerizmi ise, oynak hidrojenin birden fazla farklı merkezde yer alabilmesi ile oluşur. Bu olgunun doğal bir sonucu olarak, farklı veya özdeş yapıda tautomerler ortaya çıkar. Proton tautomerizminde proton asitliği söz konusudur. Bunun yanı sıra, proton ayrıldıktan sonra oluşan konjuge baz delokalize bir sistem olmaktadır. Söz konusu delokalize sistemde protonun bağlanabileceği iki farklı atom bulunmalıdır.



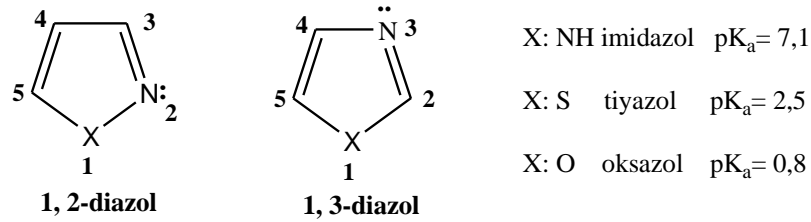


Yukarıda proton tautomerizmi türleri verilmiştir. Biz bu tez kazsamında Amıd- İmidol tautomer dengesini inceleyeceğiz.

1.1.1. Azoller Hakkında Bilgiler

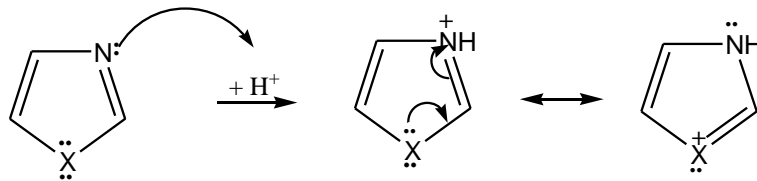
Azoller beşli halkada en az biri azot atomu olmak üzere iki yada daha fazla hetero atom bulunduran aromatik organik bileşiklerdir. İki hetero atom bulunduran azollere diazol, üç hetero atom bulunduran azollere triazoller denir.

Diazoller beşli halkada azot atomlarının konumlarına göre 1,2 ve 1,3-diazoller olarak iki izomer şeklinde bulunurlar. 1,2 ve 1,3 diazollerin genel formülleri aşağıdaki gibidir.



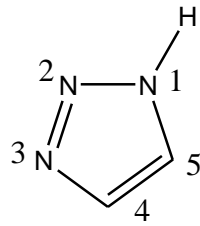
Genel formüllerinden de görüldüğü gibi azol halkasında –NH grubunu içeren imidazol, kükürt içeren tiyazol, oksijen içeren ise oksazoldür. Azollerin en önemli özelliği bazik karakterde olmalarıdır. Baziklik halkadaki azot atomundan kaynaklanır. Azoldeki bazikliği etkileyen en önemli etken genel formülde gösterilen X atomunun elektronegatifliğidir. X atomunun elektronegatifliği arttıkça indüktif etki sonucunda azot atomu üzerindeki yük yoğunluğu azalır. Buna bağlı olarak azollerin bazlığı ve kararlılığı azalır. Bu sonuç azollerin pKa değerlerine bakıldığında görülmektedir.

Diazoller kuvvetli asitlerle =N- azotundan protonlanır. İmidazolun bazlığı diğer diazollerden (oksazol, tiyazol) yüksektir. Örneğin 1,3-diazollerin protonlanması sonucu aşağıdaki rezonans yapılar meydana gelir.

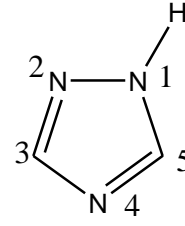


Triazoller 1880 ‘ li yıllarda Bladin ve Andreocci tarafında bilim dünyasına tanıtılmış ve bu konudaki çalışmalar günümüze kadar yoğun bir şekilde devam etmiştir.

Konuyla ilgili olarak Potts tarafından 1961 yılında bir Derleme, Temple tarafından da 1981 yılında “Triazols” adlı kitap yayınlanmıştır [Potts K.T., 1960]. Beşli halkada üç azot atomu içeren bileşiklere ‘Triazoller’ adı verilir. Triazoller iki karbon ve üç azot atomundan oluşan beş üyeli halkalı ($C_2H_3N_3$) molekül formülüne sahip bileşiklerdir. Beşli halkada üç azot atomu içeren, yani pirrolün diazo türevi olan bu bileşikler halkadaki azot atomlarının birbirine karşı durumuna göre 1,2,3-triazol (vic-triazol) ve 1,2,4-triazol (sim-triazol) olmak üzere birbiri ile izomer iki triazol halkası vardır. Triazoller H. Von Pechmann tarafından osazonlardan elde edilmiştir ve osotriazoler olarak adlandırılmıştır [Briggs P.R., Perker W.L. and Shannon T.W., 1968].



1,2,3-triazol

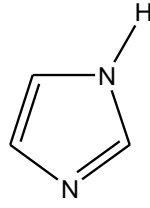


1,2,4-triazol

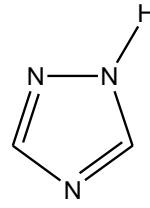
Her ikisi de aromatik karakterde olan bu halkalarda hidrojen taşıyan azot atomlarının elektronik durumu pirol’deki azot atomunun elektronik durumunun aynısıdır. Diğer azot atomlarının elektronik durumu ise diazollerdeki hidrojen taşımayan azot atomlarının durumu gibidir. Triazoller, diazollerden daha zayıf bazik özellik gösteren bileşiklerdir [İkizler A., 1996].

Literatürlerde triazol türevleriyle yapılan çalışmalarda antimikrobiyal, virostatik, sitostatik, antienflamatuvar, analjezik, antikalzunvan, merkezi sinir sistemi depresanı, antihistaminik, antifungal gibi etkili bileşiklere ulaşılmıştır.

Triazol çekirdeği içeren herhangi bir doğal bileşiğe rastlanmamıştır. Ancak triazol yapısı, pek çok bileşiğin yapısında yer alan ve bazı önemli fizyolojik olaylarda rol oynayan maddelerin (Histamin, Histedin, B₁₂ vitamini) yapısında bulunan imidazol’ün bir izosteri sayılabilir.

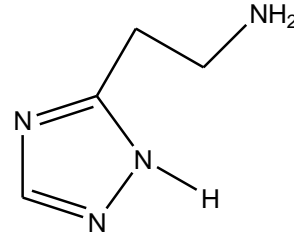
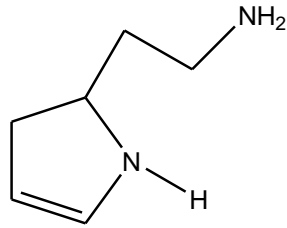


imidazol

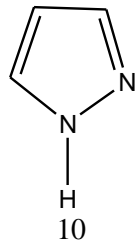


1,2,4-triazol

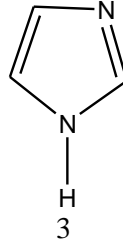
Buna en çarpıcı örnek, histamindeki imidazol halkası yerine biyoizoster olarak triazol çekirdeğinin getirilmesiyle elde edilen bileşikte de histamine benzer etkilerin elde edilebilmesidir [Ainworth C., Jones R.G., J. Am, 1954].



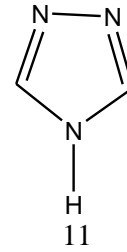
Triazol, pirazol ve imidazolle kıyaslandığında, ilave bir azot atomunun etkisi ile daha zayıf bir baz yani daha asidik bir özellik gösterir. pKa değerleri literatürden alınmıştır [Elguero J., Marzin C., Katritzky A., Linda P., Adv. 1976].



Pirazol



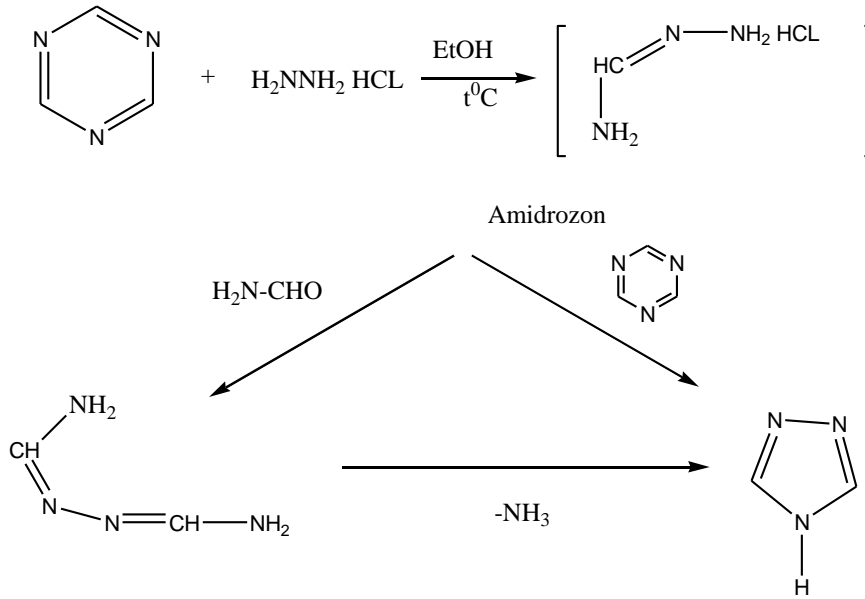
imidazol



Triazol

	Pirazol	İmidazol	Triazol
pKa ₁	2.5	6.95	2.2
pKa ₂	14.2	14.2	10.3

Çizelge 1.1. Pirazol, İmidazol ve Triazolün asitlik değerleri



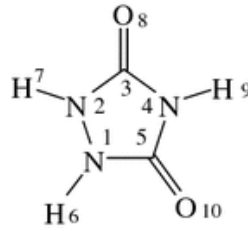
Triazoller başlıca fungusid ve herbisid olarak kullanılan ve ekonomik olarak önemli olan tarımsal kimyasallardandır. 1,2,4-triazol bileşikleri antibakteriyel ve antifungal etkilerine sahiptir. Amin,tiyon ve alkil sübtitüe triazoler antiülser ve kan basıncını düşürücü aktiviteler gözlenmiştir [Roblin R.O., Clapp P.M., 1950].

Ayrıca Azoller ilaç yapımında kullanılan doğal aromatik bileşiklerdir. Örneğin tiyazol halkası, vitamin B₁ (tiyamin)'in etkin halkasını oluşturur. Tiyamin pirofosfat (TPP), pirüvik asidi asetil-CoA'ya dönüştüren pirüvat dehidrojenaz enzim kompleksinin dekarboksilaz kısmının bir koenzimidir. Bir sülfonamid olan sülfatiyazol ile antibiyotik olan battromisin ve penisilinin yapısında da tiyazol halkası bulunmaktadır.

1.1.2. Urazol Hakkında Bilgiler

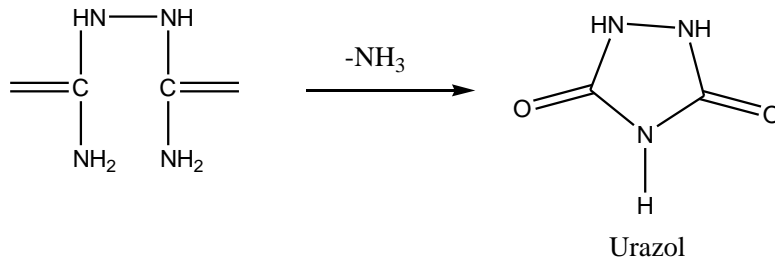
Bir triazol olan urazol (1,2,4-triazolidin-3,5-dion) de beş üyeli halkaya sahip bir bileşiktir. Ayrıca, 1,2,4-triazolün önemli bir türevidir. 1,2,4-Triazol Huckel kuralına uyar ve aromatik özellik gösterir. Buna karşın 1,2,4-triazol halkasının 3 ve 5 pozisyonunda karbonil grupları taşıyan urazol, Huckel kuralına tam uymadığı için 1,2,4-triazolden daha az karardır. Urazol labaratuvar ve endüstride kullanılan önemli bir kimyasaldır. Endüstriyel urazol otomobiller için hava yastığı üretiminde,

ilaç ve antifungal bileşiklerin üretiminde, tümör ilaçlarında ve süt üretiminde stabilizör olarak kullanılır. 1,2- diizopropilurazolün sodyum tuzunun antidepresan etki gösterdiği bulunmuştur, ayrıca urazol türevlerinin potasyum tuzlarının polimerlere eklenmesiyle polimerlerin ateşe dayanıklılığını artırmak mümkündür [Hara K., Kanzawa M., Forster N., Yoshida T., 1997]. Urazol kimyasal olarak urasile benzer.



Urazol (1,2,4-triazolidin-3,5-dion)

Urazol, N,N¹-dikarbonil hidrazinden elde edilir. Tepkime sentezi aşağıda gösterilmiştir [İkizler A., 1996].



1.2. Urazol Hakkında Yapılan Çalışmalar

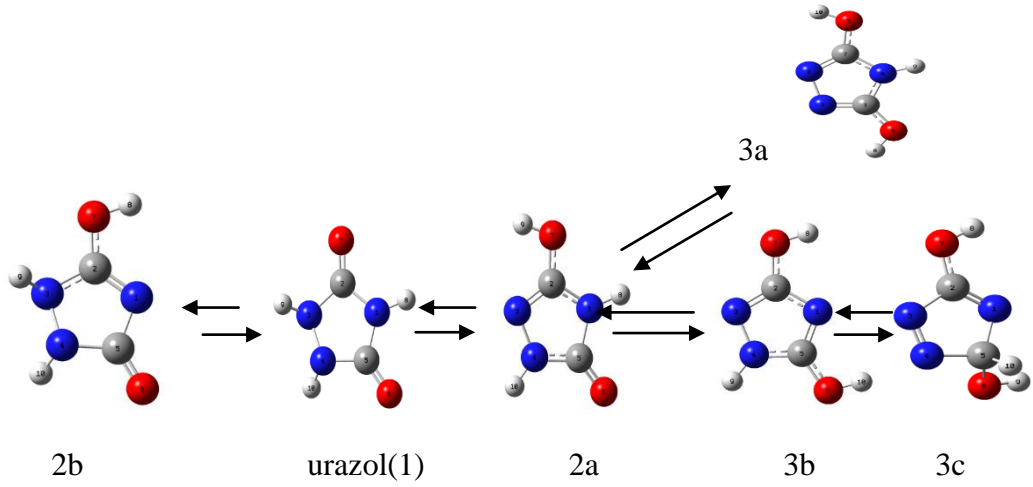
1991 yılında Bausch MJ ve ark. urazol, benzer yapıda imid, amid ve diaçil hidrazidlerin asitlikleri ile ilgili deneysel bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada dimetil sülfoksit (DMSO) ve sulu çözeltisinde urazol ve bazı süstitüe urazollerin asitlik sabitleri belirlenmiştir. DMSO içinde, urazolün pK_a değeri 13.1 su içinde pK_a değeri 5.8 dir. Ayrıca su içinde urazolün hidrazil protonunun(N1 veya N2 ye bağlı proton) imid protonundan daha asidik olduğu, DMSO içinde ise urazoldeki bu iki farklı protonun asitliklerin aynı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. [Bausch MJ, 1991]. Süstitüe urazoller ve benzer türlerin asitlikleriyle ilgili pek çok çalışma da yapılmış

ve süstitüentlerin asitlik üzerine etkileri araştırılmıştır [Gordon P. G., Autrieth L. F., 1995; Ohashi S., Leong K., matyjaszewski K., Butlar G.B. 1980; Gordon A.A., Katritzky A.R., Popp F.D., (a)Weber R., Hofer W. Heer W. Brenner M., 1961; (b) Woodruff M., Polya J.B., 1975; Branch G.E.K., Clayton J.O. 1928].

2002 yılında James O. Jensen'nin yaptığı çalışmada urazolun titreşim frekansı 6-311G** basis set kullanılarak B3LYP seviyesinde Hartree-Fock, MP2 ve DFT teorisiyle hesaplandı. Hesaplamalar sonucunda urazolun C₂ simetrisinde olduğu görüldü. Bu çalışma sonucunda urazoldeki iki azot atomunun piramidal (sp³), kalan diğer azot atomunun düzlemsel (sp²) olduğu belirlendi [James O. Jensen, 2002].

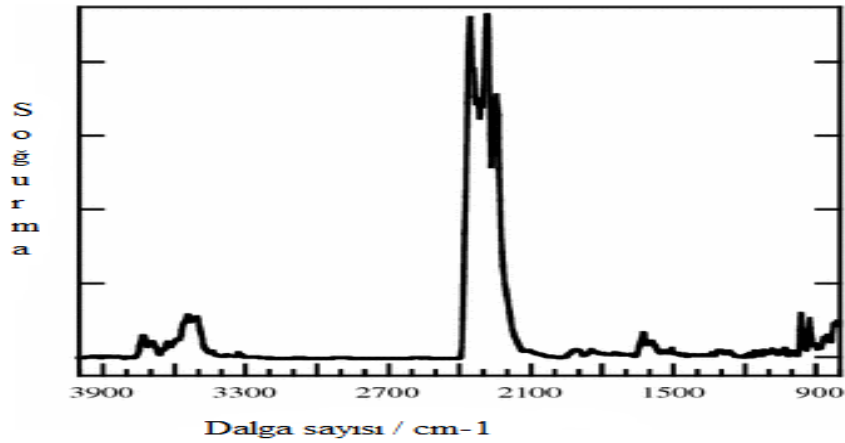
2003 yılında Jensen JO bir çalışmasında urazolun titreşim frekanları ve yapısının belirlenmesi hakkında çalışma yapmıştır. Bu çalışmada; urazol titreşim frekansları ve karşılık gelen normal mod atamaları teorik kuantum kimyası kodlarının set Gaussian98 kullanılarak incelenmiştir. Tüm normal modlar (N - H gerilme C-N gerilme, C = O gerilmesi, N-N eğilmesi, C = O eğilmesi, N-H eğilmesi) C₂ simetri kullanılarak incelenmiştir. [James O. Jensen, 2003].

2009 yılında Tokiwadai, Hodogaya-ku ve Yokohama Kanagawa'nın yaptığı çalışma ile urazolun, moleküler orbital (MO) hesaplamaları ve gaz analizi ile piroliz mekanizmasının anlaşılmasını sağlamayı hedeflemiştir. MO hesaplamalar Gaussian 03 tarafından 6-311++G(d,p) seviyesinde yoğunluk fonksiyonel metoduyla (B3LYP) kullanılarak yapılmış, aşağıdaki şekilde gösterilen urazol ve tautomerlerinin geometrik yapısı teorik olarak incelenmiştir. En kararlı yapının 1 yapısı olduğu ve urazolün düzlemsel bir yapıya sahip olmadığı belirlenmiştir.

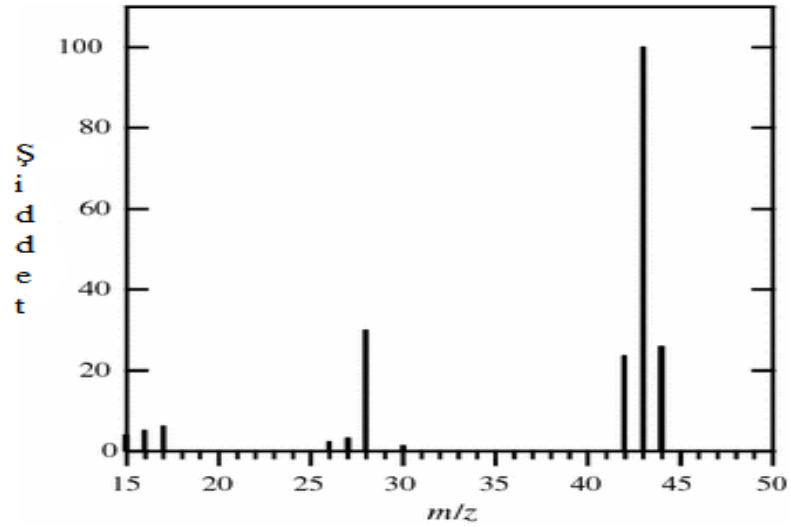


Urazol ve tautomerleri

Urazolden oluşan gazların tanımlanması ve gerçek zamanlı analiz termogravimetri kızılötesi spektroskopisi (TG-IR) ve termogravimetri-kütle spektrometresi (TG-MS) ile gerçekleştirilmiştir. 210-360 °C aralığında açığa çıkan gazların bir IR spektrum ve ortalama MS spektrumu sırasıyla şekil 1.1 ve 1.2’ de gösterilmiştir. IR spektrumunda pikler νCO_2 : 2,300–2,400 cm^{-1} , νHNCO : 2,250–2,275 cm^{-1} , $\nu\text{N}_2\text{O}$: 2,225 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$: 1,500–1,600 cm^{-1} , ve δNH_3 : 950 cm^{-1} bulunmuştur. Yükn kütleye karşı kütle spektrumu piklerinde m/z oranları 44, 43, 42, 28 ve 17 dir. $m/z=42$ pikinde iyonlaşmış HNCO ($m/z = 43$) bulunmuş ve yukarıdaki sonuçlardan 400 °C de urazolden açığa çıkan gazların HNCO, N_2 , CO_2 , NH_3 ve N_2O olduğu belirlenmiştir. Buna ek olarak HNCO en yüksek şiddet göstermesinden dolayı pik $m/z = 43$ dir.



Şekil 1.1. TR-IR kullanılarak urazolden açığa çıkan gazların IR spektrumu (10 K dk^{-1} ısı hızında) soğurma- dalga sayısı grafiği



Şekil 1.2. 10 K min⁻¹ ısıtma hızında TG-MS kullanılarak urazolden açığa çıkan gazların MS spektrumu (70 eV)

Urazolün endotermik termal bozunmasından dolayı $m/z = 43$ için MS ölçümlerinde ikinci pik 240–310 °C aralığındadır. 310–360 °C sıcaklık aralığında urazolün ürünlerinin bozunmuş olduğu düşünüldü. TG ölçümlerinde kırılma noktası 310 °C civarında ve $m/z = 17$ pikinin şiddeti daha küçük ve düşük sıcaklıkta (220–310 °C) urazolden açığa çıkan gazlar HNCO, NH₃, N₂, CO₂ ve N₂O ve yüksek sıcaklıkta (310–360 °C) HNCO, N₂, CO₂ ve N₂O olarak bulundu. [Tokiwadai, Hodogaya-ku ve Yokohama Kanagawa, 2009].

1.3. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmada, urazol (1,2,4-triazolidin-3,5-dion) tautomerlerinin yapısal özellikleri, molekül içi proton transfer tepkimeleri ve bu dönüşüme ait termodinamik parametrelerin nasıl değişim gösterdiği ab initio moleküler orbital yöntemi kullanılarak, hem gaz fazında hem de üç farklı çözücü ortamında incelenmiştir. Ayrıca urazolün bir su ve iki su varlığındaki komplekslerinin yapıları ve su molekülleri eşliğinde gerçekleşen proton transfer tepkimeleri de incelenmiştir. Çözücü olarak kloroform ($\epsilon=4.9$), metanol ($\epsilon=32.63$) ve su ($\epsilon=78.39$) gibi farklı dielektrik sabitine sahip çözücüler seçilmiş, çözücü ortamdaki hesaplamalarda, veri girişi olarak gaz fazındaki optimize geometriler alınmıştır. Gaz fazında ve farklı

çözücülü ortamlarda yapılan hesaplamalar sonunda, her bir yapının toplam enerjileri, optimize geometrilere ait parametreler (bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları, dipol moment) elde edilmiştir. Çalışmalar sonucunda, urazol tautomerlerinin ve ayrıca urazolün bir ve iki su varlığındaki komplekslerinin birbirine göre göreceli kararlılıkları, geometrik parametreleri ve geçiş hali enerjileri incelenmiştir.

Yapılan literatür çalışması sonucu, urazol ve su komplekslerinin proton transfer tepkimeleri ile ilgili herhangi bir teorik çalışmaya rastlanmamıştır. Bu anlamda yapılan çalışmanın literatürdeki boşluğu dolduracağı ve deneysel çalışmalara zemin hazırlayacağı düşünülmektedir.

2. YÖNTEM VE TEKNİKLER

Bu çalışma Eylül 2009-Haziran 2012 tarihleri arasında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yapılmıştır. Çalışmada, ab initio moleküler orbital yöntemlerini içeren GAUSSIAN 03W paket programından yararlanılmıştır [Frisch M.J., 2004]. Bilgisayar olarak kişisel imkanlarla alınmış olan Intel® Core(TM) i5 CPU M430 2.27Ghz, 4096 MB, 5000 GB HD kapasiteli IBM uyumlu diz üstü bilgisayar kullanılmıştır.

Geometri optimizasyonları, DFT yöntemiyle B3LYP düzeyinde 6-311++G** basis seti kullanılarak gaz fazında ve üç farklı çözücü ortamında yapılmıştır. Çözücü-çözünen etkileşimleri SCRF (Self-Consistent reaction field) yöntemi ile değerlendirilmiştir. Burada SCRF yöntemi olarak SCI-PCM (Self-Consistent Isodensity Polarized Continuum Model) yöntemi kullanılmıştır. Sıvı faz hesaplamaları, kloroform ($\epsilon=4.9$), metanol ($\epsilon=32.63$) ve su (78.39) gibi farklı dielektrik sabitine sahip çözücüler içerisinde yapılmıştır. Optimize edilmiş geometrilerin frekans değerleri hesaplandı. Yapılan frekans hesaplamaları sonucu, her bir yapıya ait ZPE (zero point energy), S (entropi), $H-H_0$ (thermal correction) ve E (enerji) değerleri elde edilmiştir. Her bir tepkime için ΔE^\ddagger bariyer enerjisi değerleri, ΔE reaksiyon enerjisi değerleri, ΔG^\ddagger Gibbs bariyer enerjisi değerleri ve ΔG Gibbs enerjisi değerleri hesaplanmıştır.

2.1. Moleküler Orbital (MO) Kuramı

Moleküler orbital kuramı, moleküler sistemlerin teorik olarak incelenmesinde, kimyasal olayların birçok yönünün aydınlatılmasında ve moleküllerin elektronik yapılarının incelenmesinde kullanılan önemli bir yöntemdir. MO kuramına göre; moleküler orbitallerin, atomik orbitallerin çizgisel bileşimden meydana geldiği ve atomik orbitallerin özelliklerini yitirdikleri varsayılır. Moleküler orbitaller dalga fonksiyonlarıyla tanımlanır ve farklı enerji değerlerine, farklı şekillere sahip olabilirler. Moleküler orbitallerin sayısı kendilerini oluşturan atomik orbitallerin sayısına eşittir. MO kuramı, bağ elektron çiftlerinin atomlar arasında ortaklaşa kullanılmasından ziyade bu elektron çiftlerinin farklı enerjilere sahip

moleküler orbitaller arasında dağıldığını kabul eder. Orbitalerin enerjilerini ve etkileşimlerini matematiksel olarak tanımlar. Teorik olarak bir molekülün enerjisi ve diğer ilgili özellikleri, matematiksel olarak ifade edilen Schrödinger eşitliğinin çözümünden elde edilir. Schrödinger eşitliği kısaca aşağıdaki gibi ifade edilir. Orbitalerin enerjilerini ve etkileşimlerini matematiksel olarak tanımlar.

$$H\Psi = E\Psi$$

Burada H ; hamiltonian işlemcisi, ψ sistemin dalga fonksiyonu, E ise tek elektronun enerjisidir.

Son yıllarda MO yöntemleriyle yapılan kimyasal hesaplamalar bilgisayar programlarıyla gerçekleştirilir. Bu konuda iki tür yaklaşım vardır.

- 1- Moleküler Mekanik Yöntemler
- 2- Elektronik Yapıya Dayalı Yöntemler

2.1.1.Moleküler Yapıya Dayalı Yöntemler

Moleküler mekanik yöntemler arasında AMBER, CHARM, MODEL ve MM gibi programları sayabiliriz. Bu yöntemler, moleküllerin özelliklerini ve yapılarını önermek için klasik fiziğin kurallarını kullanır ve moleküler sistemdeki elektronlara uygulanamaz. Buna karşılık bu yöntemlerde çekirdekler arası etkileşimlere dayalı hesaplamalar gerçekleştirilir. Elektronlar arası etkileşimlerin ihmal edilmesi elektronik etkilerin üstün olduğu bir sisteme, moleküler mekanik yöntemlerin uygulanamayacağını belirtir. Bu nedenle, moleküler mekanik yöntemleriyle yapılan hesaplamalarda güvenilir sonuçlar elde edilemez.

2.1.2.Elektronik Yapıya Dayalı Yöntemler

Elektronik yapıya bağlı yöntemler klasik fiziğin kurallarından çok kuantum mekaniğinin kurallarını kullanır. Kuantum mekaniği ile yapılan hesaplamalar, bir

molekülün enerjisinin ve diğer özelliklerinin Schrödinger denkleminin çözümüyle elde edilebileceğini ifade eder. Elektronik yapı yöntemleri iki kısma ayrılır.

- 1- Semiempirical (yarı deneysel) Moleküler Orbital Yöntemleri
- 2- Ab initio Moleküler Orbital Yöntemleri

2.1.2.1. Yarı deneysel Moleküler Orbital Yöntemleri

Yarı deneysel metodlar, Schrödinger denkleminin çözümünde yapılan yaklaşımları basitleştirmek için deneysel verilerinden türetilen parametreler kullanılır. Ayrıca yarı deneysel (semiempirical) MO yöntemlerinde ab initio yöntemlerinden farklı olarak, Fock matrisini oluşturan integrallerin büyük bir kısmı ihmal edilir. Hesaplamalarda sadece valans elektronlar dikkate alınır ve basis fonksiyonlarla Slater tipi orbitaller tanımlanır. Bu metodlar çok büyük pratik olarak uygulanır. Genellikle büyük sistemlerde ab initio veya DFT (yoğunluk fonksiyonel teori) optimizasyonları için başlangıç yapıyı oluşturmada kullanılır. Bir molekülün, moleküler orbitalleri, atomik yükleri ve substituent etkilerinde enerjinin öngörülmesinde kullanılabilir. Yarı deneysel MO yöntemlerde hesaplamalar MOPAC, AMPAC, HYPER, CHEM VE GAUSSIAN paket programları kullanılarak gerçekleştirilir. Ayrıca CNDO, INDO, MINDO/3, AMI, PM3 gibi bir çok hesaplama yöntemleri mevcuttur.

2.1.2.1.1 CNDO yöntemi

CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) yöntemi temel olarak, atomlar arasında bağ olup olmaması ile ilgilenmez. Atomun tipine ve ya konumuna bağlı olarak dalga fonksiyonunu (moleküler orbitali) hesaplar.

2.1.2.1.2 INDO yöntemi

INDO “intermediate Neglect of Differential Overlap” ın kısaltmasıdır. Buradaki “intermediate” kelimesi, elektron elektron itmelerinin bazılarının ihmal edilebildiğini gösterir. Ancak bu ihmal edilen itmeler aynı atom üzerinde

olmayanlardır. INDO yöntemi atom numarası dokuzdan büyük atomlar için herhangi bir parametreye sahip değildir. Bu nedenle böyle atomları içeren moleküller için kullanılamaz. MNDO/3 yöntemi de bir INDO yöntemidir.

2.1.2.1.3 MNDO Yöntemi

MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) yöntemi için parametreler, oluşum entalpilerinin istatistiksel analizinden ve iyi bilinen moleküler geometrilerden elde edilir. Bu yöntem atomlar arası itmeleri olduğundan fazla hesaplar.

2.1.2.1.4 AM1 Yöntemi

AM1 (Austin method1) yöntemi, fazla hesaplanan atomlar arası itmeleri hedeflemiştir ve atomlar arası kuvvetleri yeniden hesaplar. Bunu, bu kuvvetleri, Gaussian STO hesaplarının bir toplamı ile çarparak yapar. AM1 yönteminde, her bir atom için 10 ile 19 arasında parametre vardır.

2.1.2.1.5. PM3 yöntemi

PM3 (Parametrization Method3) yöntemi 1980'lerin sonunda J.P. Stewart tarafından geliştirilmiştir. 3 sayılı yöntemin 3.NDDO yöntemi (MNDO ve AM1' den sonra) olduğunu anlatır. PM3, AM1' deki ile aynı pek çok parametreye sahiptir. MNDO ile kıyaslanacak olursa parametreler oldukça farklıdır. Ancak hesaplamaların doğruluğu birbirine yakındır. PM3 yöntemi parametrize edilmiş atomlar için 18 farklı parametreye sahiptir (Hidrojen atomu için 11).

2.2. Ab Initio Moleküler Orbital Yöntemleri

Ab initio terimi Latince kökenlidir ve “baştan, başlangıçtan” anlamına gelir; fiziksel anlamda sistemin sahip olduğu tüm elektronları göz önüne alındığını belirtir.

Ab initio MO yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır ve bu yöntemler ile yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir [Foresman J.B, 1996; Frisch A., 2000]. Yarı deneysel yöntemlerden farklı olarak, hesaplamalarda deneysel parametreler kullanılmaz. Ab initio MO yöntemlerinde, zor matematiksel hesaplamaların bir serisini kullanarak, Schrödinger eşitliğini çözmeye çalışır ve doğrudan teorik prensiplere dayalı hesaplamalar gerçekleştirilir. Hesaplama süresi diğer yöntemlere göre binlerce kez daha fazladır. Buna karşılık gerçek değerler ile doğruluk hassasiyeti kıyaslandığında güvenilirliği oldukça yüksek bir yöntemdir. Bu yöntemde hem gaz fazı hemde sıvı faz hesaplamaları yapılabilmektedir.

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

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

Burada ∇^2 laplace işlemcisidir ve üç boyutlu uzayda,

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

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

$$\int |\Psi|^2 d\tau = n_{\text{tanecik}} \quad (3)$$

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

Hamiltonian, kinetik enerjisi işlemcisi ve potansiyel enerji işlemcisinin toplamıdır.

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

Kinetik enerji işlemcisi, moleküldeki tüm tanecikler için,

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

şeklinde ifade edilir.

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

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_j \left(\frac{e_j e_k}{\Delta r_{jk}} \right) \quad (6)$$

Burada Δr_{jk} iki tanecik arasındaki uzaklıktır. e_j ve e_k ve k taneciklerinin yükleridir.

Bir elektron için yük $-e$, bir çekirdek için yük Z_0 dır. (Z atomun, atom numarasıdır.)

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

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_i \sum_i \left(\frac{Z_i e^2}{\Delta r_n} \right) + \sum_i \sum_{1j} \left(\frac{e^2}{\Delta r_0} \right) + \sum_i \sum_{1j} \left(\frac{Z_i Z_j e^2}{\Delta r_n} \right) \right] \quad (7)$$

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

2.2.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born-oppenheimer yaklaşımı, Schrödinger eşitliğinin çözümü basitleştirmek için kullanılan birçok yaklaşımdan biridir. Çekirdek ve elektronların hareketlerini ayırmakla genel moleküler problemi basitleştirir. Bu yaklaşıma göre, bir çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden yüzlerce kere daha büyük olduğundan, çekirdekler elektronlara göre daha yavaş hareket ederler. Bu nedenle Schrödinger eşitliği çekirdek koordinatlarına bağlı bir denklemlerle elektron koordinatlarına bağlı bir denklemlerle ayrılabilir. Diğer bir ifade ile çekirdek elektronlarına göre sabit görülür ve

elektronik hareket sabit çekirdeğin alanında meydana gelir. Moleküler sistem için tam hamiltonian aşağıdaki gibi yazılabilir.

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

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

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

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

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

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

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

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

Born-oppenheimer yaklaşımıyla yapılan hesaplamalarda sadece elektronik Schrödinger eşitliği göz önünde tutulur. Buna rağmen Schrödinger eşitliğinin tam

çözümü ancak H_2^+ gibi tek elektronlu sistemler için mümkündür. Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger eşitliğinin tam çözümünü geliştirmek için kendisiyle uyumlu alan yöntemi (self-consistent field) geliştirilmiştir. Bu yöntem kısaca SCF yöntemi olarak bilinir. Bu yöntemde tanecik yöntemi esas alınır ve her elektronun diğer elektronların yarattığı elektrostatik alan içinde hareket ettiği kabul edilir. Bu yöntemin de uygulanması oldukça zordur. Çünkü incelenen elektron dışındaki diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilinmesi gerekir. 1928 yılında Hartree-Fock yöntemini geliştirilmiştir.

2.2.2. Hartree-Fock (HF) Teori

HF teorisi, SCF ve varyasyon yöntemlerini içeren ve ab initio yöntemlerinin başlangıç noktasını oluşturan bir yöntemdir. N elektronlu bir sistemin enerjisini ve diğer özelliklerini elde etmek için Schrödinger eşitliğindeki dalga fonksiyonu (Ψ) ve hamiltonian işlemcisinin (H) bilinmesi gerekir. HF teorisinde, bu nicelikleri bulmak için SCF ve değişim yöntemlerinden yararlanır.

HF teorisinde, N elektronlu bir sistemin Hartree-Fock dalga fonksiyonu, Ψ_{HF} , Slater determinantı ile tanımlanır. Ab initio hesaplamaları, incelenen sistemdeki elektronların spin yönelmelerine göre kapalı kabuk (closed shell) ve açık kabuk (open shell) olarak iki şekilde ifade edilir. Tüm orbitallerinde zıt spinli iki elektron bulunduran atom ya da moleküller kapalı kabuğa sahiptir denir. N elektronlu bir moleküler sistemin Slater determinantı, N tane tek elektron moleküler spin orbitallerinden ($X_{1,2,3,\dots,N}$) oluşur ve her elektronun iki tane moleküler spin orbitali vardır. Tek elektron moleküler spin orbitalleri α ve β spin fonksiyonlarına bağlı olarak tanımlanır. Genellikle α , yukarı spinli (\uparrow) elektronlar için β ise aşağı spinli (\downarrow) elektronlar için tanımlanan spin fonksiyonlarıdır. N elektronlu moleküler bir sistemin tek elektron moleküler spin orbitalleri aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$X_{1(1)} = X_1\alpha_1 \text{ ya da } X_{1(1)} = X_1\beta_1, X_{2(1)} = X_2\alpha_1 \text{ ya da } X_{2(1)} = X_2\beta_1$$

(12)

$$X_{1(2)} = X_1 \alpha_2 \text{ ya da } X_{1(2)} = X_1 \beta_2, X_{2(2)} = X_2 \alpha_2 \text{ ya da } X_{2(2)} = X_2 \beta_2$$

Determinanttaki her bir sıra, N elektronlu moleküler sistemdeki N tane tek elektron moleküler spin orbitaline olası tüm elektron yerleşmelerini belirtir. N elektronlu bir moleküler sistem için Ψ_{HF} dalga fonksiyonu Slater determinantı ile aşağıdaki şekilde gösterilir. $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ normalizasyon sabitini gösterir.

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} X_{1(1)} X_{2(1)} \dots \dots \dots X_{N(1)} \\ X_{1(2)} X_{2(2)} \dots \dots \dots X_{N(2)} \\ \cdot \\ \cdot \\ X_{1(N)} X_{2(N)} \dots \dots \dots X_{N(N)} \end{vmatrix} \quad (13)$$

Slater determinantı değişim yönteminden yararlanarak Hartree-Fock enerjisinin ve eşitliklerinin türetilmesinde kullanılır. Moleküler spin orbitalleri (Ψ_i) tek elektronlu sistemlerde olduğu gibi matematiksel olarak tek elektron moleküler spin orbitallerinin (tek elektron dalga fonksiyonları) doğrusal bileşimi olarak ifade edilir (LCAO).

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} X_{\mu} \quad (14)$$

Gaussian ve diğer elektronik yapı programları moleküler spin orbitallerini hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Eşitlik (14)'deki tek elektron moleküler spin orbitalleri X_{μ} , Slater veya Gaussian tipi orbitaller kullanılarak ifade edilir ve temel fonksiyonlar olarak bilinirler. Moleküler spin orbitalleri temel setlerle tanımlanır. Eşitlik (14)'deki $C_{\mu i}$ temel fonksiyonların söz konusu temel setin oluşumuna katkı payını gösteren bir sabit ve X_{μ} ise temel fonksiyondur.

Gaussian tipi temel fonksiyonlar genel olarak;

$$g(\alpha, \vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (15)$$

şeklinde gösterilir. \vec{r} x, y, z'ye bağlıdır. α Gaussian fonksiyonunun yarıçapa ait büyüklüğünü tanımlayan bir sabittir. $e^{-\alpha r^2}$ terimi normalizasyon sabitidir ve x, y, z'nin üssüyle çarpılır. Bu nedenle c α , l, m ve n 'ye bağlıdır. Gaussian tipi temel fonksiyonlar normalize şeklindedir.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g^2 d\tau = 1 \quad (16)$$

Örneğin; s , p_y ve d_{xy} gibi temel fonksiyonların Gaussian tipi temel fonksiyonları matematiksel olarak aşağıdaki eşitliklerle tanımlanır.

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad (17)$$

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} e^{-\alpha r^2} \quad (18)$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} e^{-\alpha r^2} \quad (19)$$

Bu Gaussian tipi temel fonksiyonlar ilkel Gaussianlar olarak da tanımlanır. Örneğin p-tipi temel fonksiyon, p-tipi Gaussianların doğrusal birleşiminden ibarettir.

$$X_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (20)$$

Bu tip temel fonksiyonlara kısaltılmış Gaussianlar adı verilir. Sonuç olarak bu eşitlikler birleştirildiğinde bir temel set matematiksel olarak aşağıdaki gibi tanımlanır [40].

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} x_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (21)$$

HF teorisinde, bir temel sete karşılık gelen moleküler spin orbitallerini (Ψ_i) elde etmek için eşitlik (21)'deki $c_{\mu i}$ katsayılarının hesaplanması gerekir. Her moleküler spin orbitali (moleküler orbital) için farklı olan bu katsayıların hesabında değişim yönteminden yararlanılır. Bu yöntemle göre; yaklaşık olarak bulunan moleküler spin orbitallerinden hesaplanan moleküler spin orbital enerjisi gerçek moleküler spin orbital enerjisinden daima büyüktür. Yapılan yaklaşımların doğruluğu ne kadar yüksek ise, bulunan moleküler spin orbitallerinin enerjisi gerçek değere o ölçüde yakın olur. Matematiksel olarak moleküler spin orbitallerinin (Ψ_i) hesabındaki $c_{\mu i}$ katsayıları moleküler spin orbitallerinin enerjisi en düşük olacak şekilde bulunmalıdır. Yani yaklaşık olarak bulunan moleküler spin orbital enerjisi E' ile gösterilirse, bu enerjinin $c_{\mu i}$ katsayılarının her birine göre birinci türevi sıfır olmalıdır. Buna bağlı olarak;

$$\frac{\partial E'}{\partial c_{\mu i}} = 0 \quad (\text{tüm } \mu, i) \quad (22)$$

eşitliklerin ortak çözümünden bilinmeyen $c_{\mu i}$ katsayılarının sayısı kadar eşitlik türetilir. Eşitliklerin ortak çözümünden bilinmeyen $c_{\mu i}$ katsayılarının değerleri hesaplanır. Bu katsayılardan yararlanarak $F_{\mu\nu}$ integralleri bulunur. $F_{\mu\nu}$ integrallerinin bulunması için $F_{\mu\nu}$ nin matris elemanlarının bilinmesi gerekir. $F_{\mu\nu}$ 'nin matris elemanları Lennord-Jones, Hall ve Roothaan tarafından türetilen bir ifade ile şu şekilde verilir:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{cores} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - 1/2 (\mu\lambda|v\sigma)] \quad (23)$$

$H_{\mu\nu}^{core}$ tek elektron için iç Hamiltonian' dır. Bu terim tek elektron kinetik enerji işlemcisi ve moleküldeki tüm atomik çekirdekler ile tek elektron arasındaki potansiyel enerjiden oluşmaktadır.

$$H_{\mu\nu}^{core} = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2 + \sum_A V_A \quad (24)$$

V_A , çekirdek-elektron potansiyel enerjisidir ve $-Z_A e^2/r_A$ 'ya eşittir. (24) nolu eşitlikteki $P_{\lambda\sigma}$ bağ derecesidir ve şu şekilde ifade edilir.

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{dolu} c_{\lambda i} c_{\sigma i} \quad (25)$$

Bununla birlikte, (24) nolu denklemdeki $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ terimi ise uzayda $\Phi_\mu \Phi_\nu$ (1) ve $\Phi_\lambda \Phi_\sigma$ (2) dağılımına sahip iki elektron arasındaki itmeyi fiziksel olarak ifade eder.

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \Phi_\mu(1) \Phi_\nu(1) \left(e^2/r_{12} \right) \Phi_\lambda(2) \Phi_\sigma(2) dv_1 dv_2 \quad (26)$$

(24) nolu eşitlik sadece kapalı kabuk elektron konfigürasyonuna sahip sistemler için yani tüm dolu moleküler orbitallerinde iki elektron içeren sistemler için uygulanır. Radikaller ve uyarılmış elektronik durumlar için farklı denklemler kullanılır.

HF teorisinde, her bir elektronun diğer elektronların oluşturduğu bir elektrik alanı içinde hareket ettiği düşünülür. Hesaplamaları kolaylaştırmak için elektronlar arasındaki etkileşmelerin ortalaması uygun bir şekilde alınarak küresel simetriye sahip bir elektrik alanı oluşturulur. Bu nedenle, N elektronlu bir sistemde, her bir elektron sadece kendi dalga fonksiyonu (tek elektron dalga fonksiyonu) ile tanımlanır ve diğer N-1 tane elektronun ve çekirdeğin yarattığı elektrik alanı içinde hareket eder. Diğer elektronların etkisi sadece potansiyel enerji fonksiyonunda görülür.

2.2.3. Hartree-Fock Sınırı ve Elektron Korelasyonu

Hartree-Fock teorisi, moleküler sistem içindeki zıt spinli elektronların hareketleri arasındaki ilişkileri açıklamakta yetersizdir. Elektronların hareketleri arasındaki ilişkiler elektron korelasyonu olarak bilinir. Bir moleküler sistemdeki elektronlar diğer elektronların hareketlerini etkiler. HF hesaplamaları bu etkiyi ortalama bir etki olarak kabul eder ve her bir elektronu göz önüne alır, fakat elektron çiftlerinin anlık etkileşimlerini göz önüne almaz. Bu nedenle, Hartree-Fock teorisi kullanılarak yapılan bir hesaplama da moleküler sistem için elde edilen toplam elektronik enerji (HF enerjisi) en doğru ya da en düşük enerji değildir. Temel setler büyütülerek HF enerjinin daha düşük bulunacağı açıktır. Ardışık iki temel set arasındaki HF enerjisi aynı olduğunda, incelenen sistem için doğru dalga fonksiyonunun (Ψ_{HF}) bulunduğu düşünülür; böylece en iyi HF enerjisine ulaşılmış olur. Bu aşamadan sonra temel setin büyütülmesi HF enerjisinin değerini değiştirmez. HF enerjisinin değişmediği bu nokta Hartree-Fock sınırı olarak ifade edilir.

Elektron korelasyonu hesaba katıldığında, Hartree-Fock sınırında elde edilen enerji değerinden daha düşük enerji değerine ulaşılır. Çünkü, elektron korelasyonu elektronların birbirleriyle etkileşmesinden kaynaklanan ekstra bir enerji meydana getirir ve bu enerji korelasyon enerjisi (E_C) olarak tanımlanır. E_C , sistemin deneysel enerjisiyle E_0 , Hartree-Fock sınırında elde edilen HF enerjisi arasındaki fark olarak aşağıdaki gibi ifade edilir .

$$E_C = E_0 - E_{HF} \quad (27)$$

Elektron korelasyonu içeren Møller-Plesset (MP) teorisi ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) geliştirilmiştir.

2.2.4. Møller-Plesset Pertürbasyon Teori (MP)

Møller ve Plesset, 1934 yılında elektron korelasyon probleminin çözümü için MP yöntemini geliştirmiştir. MP hesaplamaları zaman olarak çok uzun olduğundan genellikle daha düşük teori kullanılarak elde edilen bir geometri ile 'single-point'

hesaplamalarla sınırlandırılır. Möller-Plesset pertürbasyon teorisi bir elektronik korelasyon yöntemidir. Bu yöntemde Hartree-Fock (HF) teorisinde tanımlanan Hamiltonian'a λV düzeltilmesi eklenerek Hamiltonian iki kısımdan oluşur. V düzensizlik işlemcisi olarak bilinir.

$$H_{\lambda} = H_0 + \lambda V \quad (28)$$

λV terimi H_0 'a sistemdeki elektronlar tarafından uygulanan düzensizliği ifade eder. λ 'ya bağlı olarak elektronlar arasındaki ilişkileri içine alan bir sistemin enerjisi E_{λ} ve dalga fonksiyonu Ψ_{λ} yeniden tanımlanır ve Schrödinger eşitliğinde yerine yazılırsa, aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$\Psi_{\lambda} = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots$$

$$E_{\lambda} = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (29)$$

$$(H_0 + \lambda V)(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots)(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots)$$

Yeterli küçük pertürbasyonlar için sadece $\Psi^{(0)}$ (Hartree-Fock dalga fonksiyonu) ve $\Psi^{(1)}$

(ilk düzenlenen dalga fonksiyonu) çok önemlidir. Daha büyük pertürbasyonlar için, $\Psi^{(2)}$, $\Psi^{(3)}$, mutlaka hesaba katılmalıdır. λ 'ya bağlı olarak Möller-Plesset Pertürbasyon teorisi MP2,MP3,MP4 şeklinde tanımlanır. Bununla birlikte Möller Plesset pertürbasyon teorisi değişim yöntemi değildir ve bazen doğru enerjiden daha düşük enerjiler verebilir.

2.2.5. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT)

DFT, son yıllarda geniş bir şekilde kullanılmaya başlanan popüler bir elektronik korelasyon yöntemidir. Bu metod ab initio metodlarla birçok yönden benzerlik gösterir. DFT hesapları, bir ab initio metodu olan Hartree-Fock teorisi ile yaklaşık

aynı miktarda hesaplama kaynakları gerektirir. DFT yöntemleri, HF teoriden çok daha doğru sonuçlar verir. Alışılmış korelasyon yöntemlerinden daha az bilgisayar gücü gerektirir. DFT diğer ab initio yöntemlere kıyasla daha kısa sürede hesaplama yaptığından çok fazla atoma sahip sistemlerde yaygın olarak tercih edilmektedir [Foresman J.B, 1996; Frisch A., 2000].

Hartree-Fock hesapları elektronlar arasındaki etkileşimleri sadece ortalama bir etki olarak hesaba katarken DFT hesaplamalarında, toplam elektron yoğunluğu, tek elektronlu dalga fonksiyonlarından meydana gelen tek elektronlu yoğunluklara ayrıştırılır. DFT zıt spinli elektron çiftlerinin anlık etkileşimlerinin de hesaba katar. Hartree-Fock yönteminde sistemin elektronik enerjisi dalga fonksiyonu Ψ 'ya bağlı iken DFT yönteminde enerji elektron olasılık yoğunluğu ρ 'ya bağlıdır. 1964 yılında Hohenberg ve Walter Kohn toplam elektronik enerjiiyi elektron olasılık yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyonu olarak matematiksel olarak aşağıdaki gibi ifade etmişlerdir. Bu ifade Hohenberg-Kohn teoremi olarak bilinir.

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ce}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (30)$$

Hohenberg- Kohn teoremi toplam elektronik enerjiiyi, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade eder. Bu eşitlikteki birinci terim, birbirleriyle etkileşime girmeyen elektronlara ait kinetik enerji terimidir. İkinci terim, i elektronu ile çekirdek arasındaki etkileşme sonucu meydana gelen dış potansiyel olarak tanımlanır. Üçüncü ve dördüncü terim elektron korelasyon katkısını içeren terimlerdir; tüm elektron-elektron etkileşimlerini içine alır. Bu terimler 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından ileri sürülen ve Kohn–Sham (KS) teoremi olarak bilinen teoriye göre tanımlanır. Üçüncü terim, elektronlar arasındaki etkileşmeler kaynaklanan Coulomb itme terimini, dördüncü terim ise elektronlar arasındaki etkileşmelerin geriye kalan kısmını içeren ve değiş-tokuş korelasyon terimini ifade eder. Sonuçta 30 nolu eşitlikteki tüm terimler elektron olasılık yoğunluğunun bir fonksiyonudur [Hohenberg, W., 1964; Parr, R. G., 1989].

Toplam elektronik enerjiye en fazla katkı ilk üç terimden kaynaklanır. E_{XC} , değiş-tokuş (E_X) ve korelasyon (E_C) enerjisi şeklinde iki terime ayrılır; bu iki terimin toplamı şeklinde aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$E_{XC} = E_X + E_C = \int \rho(r) \varepsilon_X[\rho(r)] dr + \int \rho(r) \varepsilon_C[\rho(r)] dr \quad (31)$$

Bu eşitlikteki ε_X ve ε_C tanecik başına düşen enerjiyi ifade etmektedir. E_{XC} 'in tanımlanabilmesi için üç farklı yaklaşım geliştirilmiştir.

1. Lokal yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA)
2. Genelleştirilmiş gradient yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation, GGA)
3. Hibrit yaklaşımı

LDA yaklaşımında elektron yoğunluğu sabit kabul edilir. ve yük yoğunluğunun bir molekülde son derece yavaş değiştiği kabul edilir. GGA yaklaşımında ise değiş-tokuş korelasyon enerjisi hem elektron yoğunluğuna hem de elektron yoğunluğunun değişimine bağlı olarak tanımlanmıştır. . Bu yaklaşım lokal olmayan yoğunluk yaklaşımı olarak ta ifade edilir. Genellikle GGA, LDA üzerine yapılan iyileştirmelerle oluşturulmaktadır. Hibrit yaklaşımlarında ise E_{XC} 'in tanımlanması için LDA ve GGA'daki tanımlamalara ek olarak elektronların kendi aralarındaki Coulomb etkileşimlerinden kaynaklanan ve Hartree-Fock yöntemiyle hesaplanan değiş-tokuş enerjisini de (HF-değiş-tokuş, E_X^{HF}) hesaba katar. Bu nedenle değiş-tokuş enerjisi hibrit yaklaşımında tam olarak ifade edilmiş ve E_{XC} E_{XC}^{DFT} ile E_X^{HF} enerjisinin lineer kombinasyonundan oluşmuştur. E_{XC} genel olarak aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$E_{XC} \approx \frac{1}{2}(E_X^{HF} + E_{XC}^{DFT}) \quad (32)$$

32 nolu eşitlikteki E_{XC}^{DFT} terimi LDA ve GGA yaklaşımlarında ifade edilen elektron yoğunluğuna bağlı değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini ifade eder. Hibrit

yaklaşımı değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini (E_{XC}) daha iyi hesaplar ve böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT yaklaşımları yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller kombinasyon seçimine bağlı olarak değişik sembollerle ifade edilir. Bir karma model de E_{XC} için enerji ifadeleri birleştirilerek farklı şekilde enerji ifadeleri elde edilebilir.

Örneğin, hibrit yaklaşımında, BLYP sembolü ile gösterilen modelde E_{XC} , Becke tarafından tanımlanan değiş-tokuş ile Lee, Yang ve Parr (LYP) tarafından tanımlanan korelasyon terimlerinin lineer kombinasyonundan oluşur. Hibrit yaklaşımında en popüler model B3LYP sembolü ile gösterilen Becke tipi üç parametrelili değiş-tokuş ile LYP korelasyon terimlerinden oluşur ve aşığıdaki eşitlikle gösterilir.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^{B88} + (1-c)E_C^{LDA} + c\Delta E_C^{LYP} \quad (33)$$

(33) nolu eşitlikteki a, b, c parametreleri değiş-tokuş ve korelasyon terimlerinin B3LYP hibrit terimlerinin oluşumundaki katkılarını ifade eder. Becke, a, b, c parametrelerinin değerini atomizasyon enerjisi, iyonlaşma potansiyeli proton ilgisi gibi deneysel verilere göre ayarlamış ve değerlerini sırayla 0.20, 0.72 ve 0.81 olarak bulmuştur. Örneğin, B3LYP hibrit fonksiyonelinin oluşumunda en fazla katkı LYP korelasyon terimidir. Bu şekilde farklı hibrit fonksiyonelleri (B3PW91 gibi) tanımlanmıştır [Hohenberg, W., 1964].

2.3. Temel Setler

Temel setler, teorik hesaplamalarda 27 nolu eşitlikte bir sistemdeki moleküler orbitalleri matematiksel olarak ifade ederler. Slater tipi orbitallerin (STO) ya da Gaussian tipi orbitallerin (GTO) doğrusal bileşiminden temel setler elde edilir. Moleküler orbitallerin yaklaşık olarak oluşturulabilmesi için moleküldeki her atoma bir grup temel fonksiyonu karşılık getirilerek temel setler oluşturulur. Temel setler çeşitli sembollerle ifade edilir. Teorik bir hesaplama, teorik bir yöntem ve bir temel set kombinasyonundan oluşur. Elektronik yapı hesaplamalarında temel setler bir

moleküldeki moleküler orbitalleri oluşturmak için gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarını kullanır. Gaussian programı, içerdikleri fonksiyonların tipi ve sayısına göre sınıflandırılabilen bir çok temel seti bünyesinde bulundurur. Temel setler, bir molekül içindeki her bir atom için bir grup temel fonksiyonu tanımlar. Bir temel fonksiyon, gaussian tipi atomik fonksiyonların (ilkel) doğrusal bileşiminden oluşur ve bu tip fonksiyonlar kısaltılmış (contracted) gaussianlar olarak adlandırılır.

Temel setler, temel fonksiyonların sayısına ve türüne göre STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-311+G(d,p)...gibi çeşitli sembollerle gösterilir. Bir temel setteki temel fonksiyon sayısı ne kadar fazla ise yapılan hesaplamalarda o derece doğruya yakın sonuçlar elde edilir. Bununla birlikte temel fonksiyon sayısı arttıkça daha güçlü bilgisayarın kullanılması gerekmektedir. Temel setler aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır:

Minimal temel setler

Split valans temel setler

Polarize temel setler

Diffuse fonksiyonları içeren temel setler

2.3.1. Minimal temel setler

Minimal temel setler, moleküler bir sistemdeki her bir atom için gerekli olan temel fonksiyonların en az sayısını içerir. STO-2G, STO-3G sembolleriyile gösterilen temel setler minimal temel setlerdir. STO slater tipi orbitallerin kullanıldığını ifade eder. 2G ve 3G ise temel fonksiyon başına iki ve üç tane ilkel gaussian fonksiyonunun kullanıldığını ifade eder. STO-3G temel seti her bir slater orbitalinin 3 gaussian fonksiyonunun lineer kombinasyonundan oluştuğunu belirtir.

Örneğin etan molekülünde, STO-3G temel seti kullanılarak yapılan bir hesaplamada, 4 hidrojen atomunun her biri için 1 temel fonksiyon, karbon atomu için 5 tane temel fonksiyon kullanılacağından toplam temel fonksiyon sayısı 14 tanedir. STO-3G temel seti, her temel fonksiyon 3 tane ilkel Gaussian fonksiyonundan oluştuğu için ilkel Gaussian fonksiyon sayısı 42 tanedir. Bu temel setler değerlik

orbitallerini küresel ve küresel olmayan olarak iki şekilde tanımlar. Yani s ve p orbitalleri için birer tane temel fonksiyon tanımlar.

2.3.2. Split valans temel setler

Bu temel setler değerlik orbitallerinin sayısı kadar temel fonksiyonu hesaba katar. Yani minimal temel setlerdeki temel fonksiyon sayısı iki katına çıkarılır ve bu nedenle bu tür temel setler split valans çift zeta (double zeta) temel setler (3-21G, 4-21G, 6-31G, 6-311G....vb) olarak ifade edilir. Split valans çift zeta temel setlerin oluşumunda, bir atomun iç kabuk orbitalleri bir temel fonksiyon, değerlik orbitalleri iki temel fonksiyonla tanımlanır. Örneğin 3-21G temel seti, iç kabuk orbitallerinin üç ilkel gaussian fonksiyonunun kombinasyonundan oluştuğunu, valans orbitallerinin her biri için iki temel fonksiyonunun ve bu temel fonksiyonlarından birinin 2 diğerinin 1 ilkel gaussian fonksiyonundan oluştuğunu ifade eder.

Benzer şekilde triple split valans temel setler (6-311G gibi) de valans orbitallerinin her biri için üç temel fonksiyonun tanımlandığını ifade eder. Böyle temel setler elektron korelasyon metotlarında, elektronlar arasındaki etkileşimlerin tanımlanmasında yararlıdır.

2.3.3. Polarize temel setler

Polarize temel setler, ağır atomlara (C, N, O,.....) d-fonksiyonlarını, geçiş metallerine f-fonksiyonlarını ve hidrojen atomlarına ise p-fonksiyonlarını eklemek suretiyle oluşturulur. Örneğin, 6-31G(d) temel seti polarize bir temel settir ve ağır atomlara d-fonksiyonlarının eklendiğini belirtir. Bu temel set aynı zamanda 6-31G* sembolü ile de gösterilir ve orta boyutlu sistemleri içeren hesaplamalar için çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Başka bir popüler polarize temel set 6-31G(d,p) (6-31G**)’dir. Bazı büyük temel setler de atomların periyodik tabloda buldukları yerlere bağlı olarak farklı polarizasyon fonksiyonlarını kullanır. Örneğin 6-311G (3df,2df,p) temel seti, periyodik tabloda ikinci ve daha yüksek sıradaki ağır atomlara

3d fonksiyonu ve 1f fonksiyonu, ilk sıradaki ağır atomlara 1f ve 2d fonksiyonları, hidrojen atomlarına ise 1p fonksiyonu eklendiğini ifade eder.

2.3.4. Diffuse fonksiyonları içeren temel setler

Diffuse fonksiyonlu temel setler, genellikle elektronların çekirdekten uzak olduğu sistemler için (ortaklaşmamış elektronları olan moleküller, negatif yük içeren sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler, radikaller, düşük iyonizasyon potansiyeline sahip sistemler vb.) önemlidir. Temel setlere diffuse fonksiyonların dahil edilmesi "+" işaretiyle gösterilir ve diffuse fonksiyonların eklendiğini ifade eder. Özellikle polarize temel setlere "diffuse" fonksiyonların dahil edilmesi "+" veya "++" işaretleriyle temsil edilir. "+" işareti hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için diffuse fonksiyonlarının dahil edildiğini, "++" işareti ise hem ağır atomlar için hem de hidrojen atomu için diffuse fonksiyonlarının dahil edildiğini gösterir. Bizim hesaplamamızda kullandığımız 6-31++G(d,p) (6-31++G**) temel seti diffuse fonksiyonları içeren bir temel settir.

2.4. Çözücü Fazı Hesaplamalarında Kullanılan Yaklaşımlar

Şimdiye kadar anlatılan teorik bilgilerin hepsi gaz fazındaki sistemler için geçerlidir. Moleküler bir sistemin enerjisi ve diğer parametreleri gaz fazında ve çözücü fazında farklılık gösterir. Hesaplamalı kimyada çözücü fazında yapılan hesaplamalar kendi içinde uyumlu tepkime alanı (Self-Consistent Reaction Field, SCRF) yöntemleri olarak ifade edilir. Kimyasal olayların birçoğu sıvı fazda gerçekleşir. Bu nedenle gaz fazında yapılan hesaplamalar yetersiz kalır.

Çözünen molekül ile çözücü arasındaki etkileşimleri hesaplamak için dört farklı SCRF yöntemi geliştirilmiştir. Bu dört tane SCRF yöntemi çözücüyü her yerde aynı olan dielektrik sabitine bağlı olarak tanımlar. Dielektrik sabitinin her yerde aynı olduğu sistem tepkime alanı olarak ifade edilir. SCRF yöntemlerinde çözünen çözücü içinde bir boşluğa yerleştirilir. Bu yöntemlerde boşluk ve tepkime alanı farklı tanımlanmıştır.



Onsager Tepkime Alan Modeli Tomassi's Polarize Continuum Model (PCM) Isodensity PCM (IPCM)PCM Self-Consistent Isodensity (SCIPCM)

SCRF Yöntemleri

Bu yöntemlerden birincisi ve en basiti olan Onsager Tepkime Alan yaklaşımıdır. Onsager yaklaşımında çözünenin, çözücü içerisinde yarıçapı a_0 olan küresel bir kovukta bulunduğu kabul edilir. Çözünen molekülünün dipolü çözücüde de bir dipol indükler ve sonrada çözücü dipol tarafından uygulanan elektriksel alan moleküler dipolle etkileşerek net bir kararlılık sağlar. Bu model sınırlı sayıdaki model için geçerlidir ve dipol momentini sıfır olan moleküllerde her hangi bir etkileşim hesaplanamaz. Onsager modeli çok basit bir yaklaşımdır ve nicel olarak doğru sonuçlar vermez. Genellikle büyük biyolojik moleküller için kullanılır.

İkincisi ise Tomasi ve çalışma arkadaşları tarafından önerilen 'Polarized Continuum Model' (PCM) yaklaşımıdır. PCM yaklaşımı çözücü fazında yapılan hesaplamalarda en çok kullanılanıdır. Bu yaklaşım çözücü içinde molekülün kapladığı boşluğu birbirine kenetlenmiş atomik küreler olarak tanımlar. Çözücünün tepkime alanındaki polarizasyonu sayısal olarak ifade edilir. Bu yaklaşım çözünen molekül için bir moleküler yüzey tanımlar ve çözücü ile etkileşimini hesaplar. PCM yaklaşımı üzerine yeni yaklaşımlar kullanılarak farklı hesaplama yöntemleri geliştirilmiştir ve çözücü dielektrik ortam ya da bir iletken olarak kabul edilir. Yani, hesaplama yapılırken çözücü molekülleri değil çözücünün dielektrik sabiti, yüzey gerilimi ve yoğunluğu gibi özelliklerinin ortalama etkisi göz önüne alınır ve çözücü uç küreleri tanımlanır. Küreler çok küçük hayali uçlardır ve çözünenle bu uçların etkileşime girdikleri kabul edilir [Miertus S., 1981; Jensen F., 1999].

Üçüncüsü ise Foresman tarafından önerilen Isodensity PCM (IPCM) yaklaşımıdır. IPCM yaklaşımı çözücü içinde çözünen molekülünün kapladığı boşluğu molekülün eş yoğunluk yüzeyi olarak ifade eder. Eş yoğunluk tekrarlanan SCF (değişim) işlemleriyle belirlenir. SCF işleminden sonra bulunan uygun eş yoğunluğa bağlı olarak belirlenen yoğunluk yüzeyi tepkime alanında çözünen molekülünün kapladığı boşluğa karşılık gelir ve bu boşluk kullanarak hesaplama gerçekleşir. SCF işlemi ile bulunan dalga fonksiyonu daha iyi bir eş yoğunluk yüzeyi bulmak için kullanılır ve SCF işlemi boşluğun şeklinin değişmediği duruma kadar devam eder.

Dördüncüsü ise Self-Consistent Isodensity PCM (SCIPCM) yaklaşımıdır. Bu yaklaşım IPCM'e benzer. IPCM yaklaşımı çözünen molekülün elektron yoğunluğunu hesaplar ve çözücü etkisi için sabit parametreler kullanır, bu yaklaşıma statik eş yoğunluk-PCM de denir. SCIPCM yaklaşımı ise aynı biçimde elektron yoğunluğunu hesaplar ve çözücünün çözünen molekül üzerindeki polarizasyon etkisini SCF yöntemini kullanarak hesaba dahil eder. Başka bir ifadeyle, SCIPCM yaklaşımında eş yüzey ve elektron yoğunluğunun birlikte kullanıldığı bir boşluk tanımlamıştır. SCIPCM çözünme enerjisini içine alan ve enerjiyi minimize eden elektron yoğunluğunu hesaba katar [Li Hui, 2004; Foresman J.B, 1996]. Her iki metotta oldukça iyi sonuçlar vermelerine karşın hesaplama süreleri çok uzundur ve makromoleküller için kullanılması zordur. Bu zorluk son yıllarda mega bilgisayarların kurulduğu hesaplamalı kimya laboratuvarları sayesinde çözümlenerek makromoleküller için hesaplamalar gerçekleştirilmektedir.

2.5. Geçiş Hali Teorisi (GHT)

Hesaplamalı kimyada geçiş konumu yapılarının belirlenmesi ve doğru olarak karakterize edilmesi önemlidir. Geçiş hali kimyasal bir tepkimedeki tepken ve ürün moleküllerini birleştirmek suretiyle karakterize edilen tepkenler ve ürünler arasında yüksek enerjili ara bir yapı olarak tanımlanır. Hesaplamalı kimya çalışmalarında geçiş halini belirlemek zordur. GHT, yaklaşık 75 yıl önce Eyring ve Wigner adlı bilim adamları tarafından geliştirilen ve teorik olarak kimyasal bir tepkimenin hız

sabitinin yorumlanmasında kullanılan bir yöntem olarak geliştirilmiştir [Foresman J.B, 1996; Garrett B. C, 2005]. Bir tepkimedeki tepkenlerin ve geçiş hali yapısının termodinamik olarak dengede olduğu düşünülür. Kararlı moleküllerin geometrik yapıları ve diğer özellikleri çeşitli spektroskopik yöntemlerle deneysel olarak elde edilir. Geçiş hallerini belirlemek için deneysel yöntemler geliştirilmemiştir sadece tahmini geçiş halleri önerilir. Fakat hesaplamalı kimya yöntemleriyle geçiş halleri belirlenmektedir.

Bir reaksiyonun geçiş hali, reaksiyon koordinatı boyunca en yüksek enerjiye karşılık gelen özel bir haldir ve kararlı bir yapı değildir. Geçiş hali yapılarında moleküler sistem içinde bir dağılma (kopma) meydana gelmez. Geçiş halleri sadece sistemdeki atomların varlığını koruyarak maksimum enerjili yerleşimlerine karşılık gelen, son derece kısa ömürlü, birçok reaksiyon için gözlenemeyen geçici oluşumlardır. Bu sebeple geçiş halleri, doğrudan gözlenemez ve elde edilemezler. Bir geçiş hali, iki boyutlu potansiyel enerji-reaksiyon koordinatı grafiği boyunca en yüksek nokta ile temsil edilen maksimum enerjiye sahip moleküler yapıdır.

Hesaplamalı kimyada geçiş halleri bulunurken önce tepkenlerin ve ürünlerin yapıları aynı yöntem ve temel set kullanılarak ayrı ayrı elde edilir. Daha sonra bu yapılar kullanarak tepkenler ve ürünler arasındaki atomik yönelmelere göre enerji değişimini veren potansiyel enerji yüzeyi (Potential Energy Surface, PES) belirlenir ve bu yüzey üzerinde tepkenler ve ürünler arasında başlangıç yapısı bulunur. Gerçekte moleküler sistemin enerjisi, onun yapısındaki küçük değişimlerle değişir. Bir molekülün farklı geometrilerinin, enerji seviyelerindeki etkisini incelemenin yolu, potansiyel enerji yüzeylerini belirlemektir. Geometri ve geçiş konumu potansiyel enerji yüzeyinde, bir minimum noktaya karşılık gelir. Bu minimum noktaya saddle noktası denir. Saddle noktası tüm potansiyel enerji yüzeyindeki en yüksek enerjili, yüzeyin bir doğrultusunda maksimum iken, diğer kalan doğrultularda minimum enerjiye sahip noktadır.

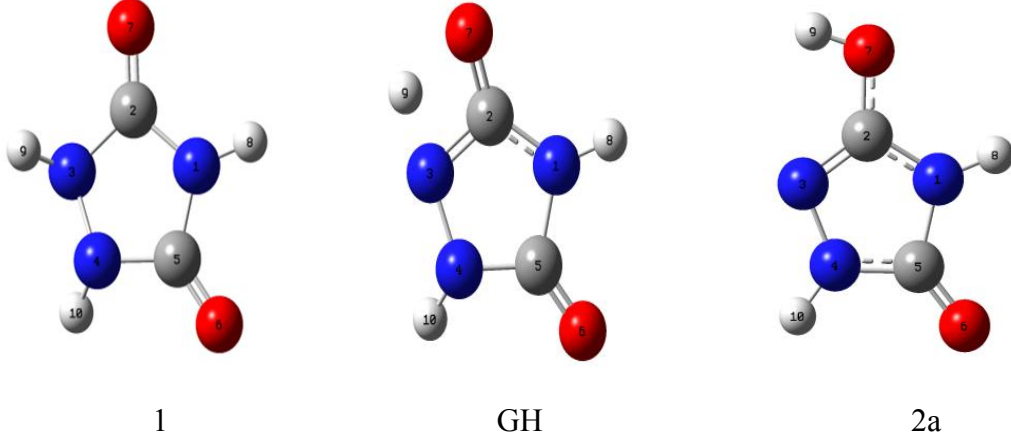
Potansiyel enerji yüzeylerini incelendiğinde kararlı ve kararsız noktalar belirlenir. Bu noktalar belirlendikten sonra noktaların bölgesel minimum, bölgesel maksimum veya saddle noktasına mı karşılık geldiği araştırılır. Bu noktaların enerjilerini veren Hessian matrisinde mevcuttur. Hessian matrisindeki değerlerin hepsi pozitifse PES'de bir kararlı yani minimum noktaya karşılık gelir. Eğer hepsi

negatifse kararsız yani maksimum noktaya karşılık gelir. Hessian matrisinde sadece bir tane negatif değeri olan ve kararlı nokta geçiş haline karşılık gelir. Hesaplamalı kimyada geçiş halini belirlemek için frekans hesaplamaları yapmak gerekir. Eğer frekans hesaplaması sonucu elde edilen frekans değerlerinde sadece bir tane negatif değer (imaginary) varsa geçiş hali yapısı olduğu sonucuna varılır [Bingham, R.C, 1975].

Hesaplamalı olarak her zaman kolay olmamasına rağmen yıllardır geçiş hali yapılarını tayin etmek mümkün olmuştur. Gaussian 03W paket programı geçiş hali yapılarını tayin etmek için Schlegel ve arkadaşları tarafından geliştirilen STQN (Synchronous Transit-Guided Quasi Newton) yöntemini bünyesinde bulundurur. Gaussian 03W paket programı STQN yöntemini kullanarak tepken ve ürünlere ait uygun başlangıç geometrileri tanımlanarak geçiş hali yapılarını araştırır. Geçiş hali hesaplamalarında Opt=QST2 ve Opt=QST3 opsiyonları (keywords) kullanılır [Peng C., 1993; Peng C., 1996]

3. BULGULAR

3.1. Urazol(1)↔GH↔ 2a için tüm bulgular



Şekil 3.1. Urazolün B3LYP/6-311++G** düzeyinde optimize edilmiş (1), GH ve 2a yapıları

Çizelge 3.1. Urazol(1), GH ve 2a için hesaplanan ZPE, S, H-H₀ ve μ değerleri

Gaz fazı	ZPE (kcal/mol)	S (cal/mol)	H-H ₀ (kcal/mol)	μ (D)
1	43.63	74.853	3.98	1.891
GH	39.74	74.462	3.93	0.636
2a	42.84	76.863	4.32	3.274
Kloroform fazı ($\epsilon=4.9$)				
1	43.48	74.817	3.99	2.540
GH	39.59	74.467	3.94	0.804
2a	42.78	76.500	4.28	4.086
Metanol fazı ($\epsilon=32.63$)				
1	43.39	74.850	4.00	2.823
GH	39.54	74.445	3.94	0.861
2a	42.73	76.392	4.27	4.392
Su fazı ($\epsilon=78.39$)				
1	43.38	74.856	4.01	2.858
GH	39.52	74.488	3.95	0.867
2a	42.73	76.391	4.27	4.426

Çizelge 3.2. Urazol (1) , GH ve 2a için gaz fazı ve çözücü fazındaki yapısal parametreler

Parametreler	Gaz fazı			Kloroform fazı ($\epsilon=4.9$)		
	1	GH	2a	1	GH	2a
Dipol momentler	1.891	0.636	3.274	2.540	0.804	4.086
$r(N_1C_2)$	1.390	1.356	1.366	1.388	1.354	1.366
$r(N_3C_2)$	1.404	1.319	1.290	1.394	1.318	1.293
$r(C_2O_7)$	1.204	1.275	1.337	1.211	1.281	1.333
$r(N_1H_8)$	1.008	1.008	1.007	1.009	1.009	1.008
$r(O_7H_9)$	2,619	1,388	0.967	2.637	1.386	0.968
$r(N_3H_9)$	1.014	1.340	2.407	1.018	1.340	2.432
$\langle(O_7C_2N_1)$	128.413	137.004	120.928	128.105	137.182	119.907
$\langle(O_7C_2N_3)$	126.844	110.807	126.507	126.897	110.473	126.921
$\langle(C_2N_3H_9)$	113.805	72.654	50.686	115.564	72.863	50.248
$\langle(C_2N_1H_8)$	123.656	127.655	127.375	123.872	127.615	127.033
$\langle(C_2N_3N_4)$	107.860	105.938	103.171	107.939	105.954	103.159
$\langle(C_2N_1C_5)$	112.687	107.987	108.091	112.253	107.764	108.030
$\tau(N_3N_4C_5N_1)$	11.927	9.999	0.017	11.251	9.384	0.021
$\tau(O_7C_2N_3H_9)$	-40.991	-8.491	-0.004	-39.604	-8.615	-0.005
$\tau(O_7C_2N_1H_8)$	-5.323	-7.809	-0.011	-4.451	-8.677	-0.008
$\tau(C_2N_3N_4C_5)$	-15.246	-13.536	-0,011	-14.383	-12.638	-0.014
	Metanol fazı ($\epsilon=32.63$)			Su fazı ($\epsilon=78.39$)		
Dipol momentler	2.823	0.861	4.392	2.858	0.867	4.426
$r(N_1C_2)$	1.387	1.353	1.367	1.387	1.353	1.367
$r(N_3C_2)$	1.390	1.318	1.294	1.390	1.318	1.295
$r(C_2O_7)$	1.213	1.282	1.331	1.214	1.283	1.331
$r(N_1H_8)$	1.009	1.010	1.009	1.001	1.010	1.009
$r(O_7H_9)$	2.645	1.385	0.969	2.647	1.373	0.963
$r(N_3H_9)$	1.013	1.340	2.440	1.014	1.341	2.462
$\langle(O_7C_2N_1)$	127.982	137.257	119.831	127.968	137.267	119.825
$\langle(O_7C_2N_3)$	126.939	110.343	127.081	126.946	110.331	127.097
$\langle(C_2N_3H_9)$	116.396	72.931	50.092	116.470	72.933	50.075
$\langle(C_2N_1H_8)$	123.952	127.590	126.885	123.962	127.583	126.871
$\langle(C_2N_3N_4)$	107.980	105.826	103.134	107.986	105.864	103.134
$\langle(C_2N_1C_5)$	112.093	107.611	108.022	112.073	107.652	108.019
$\tau(N_3N_4C_5N_1)$	11.006	9.157	-0.016	10.978	9.117	-0.016
$\tau(O_7C_2N_3H_9)$	-38.912	-8.671	-0.013	-38.820	-8.684	-0.013
$\tau(O_7C_2N_1H_8)$	-4.225	-8.890	-0.015	-4.198	-8.913	-0.015
$\tau(C_2N_3N_4C_5)$	-14.074	-12.294	0.014	-14.039	-12.261	0.014

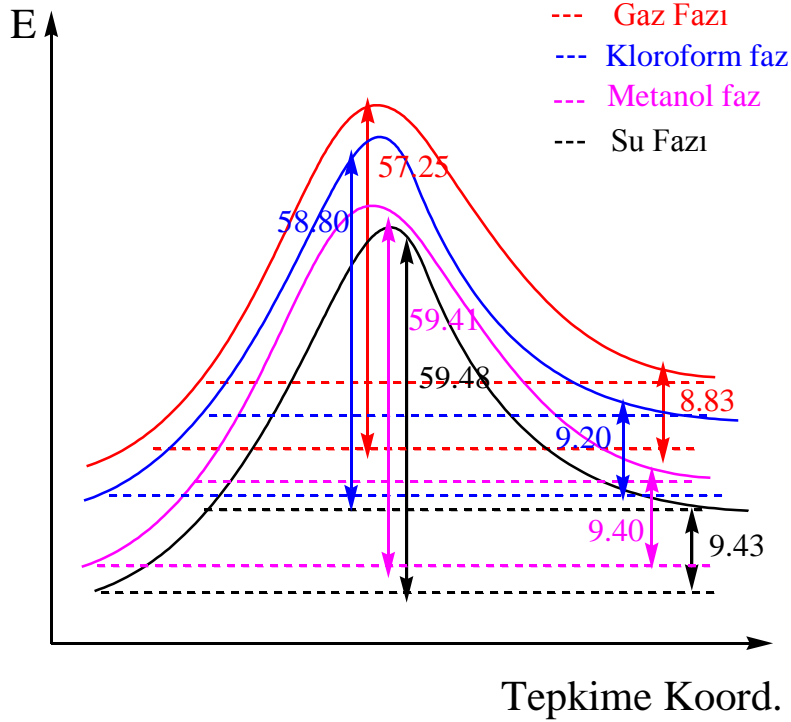
*Bu ve bundan sonraki çizelgelerde bağ uzunlukları, A^0 ; açılar ise derece olarak verilmiştir.

Çizelge 3.3. Urazol(1), GH ve 2a için hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri

	Gaz	Kloroform ($\epsilon=4.9$)	Metanol ($\epsilon=32.63$)	Su ($\epsilon=78.39$)
E_a (kcal/mol)	53.31	54.86	55.49	55.56
ΔH (kcal/mol)	8.37	8.80	9.01	9.04
ΔE^\ddagger (kcal/mol)	57.25	58.80	59.41	59.48
ΔE (kcal/mol)	8.83	9.20	9.40	9.43
ΔG^\ddagger (kcal/mol)	53.43	54.97	55.62	55.67
ΔG (kcal/mol)	7.77	8.29	8.55	8.58

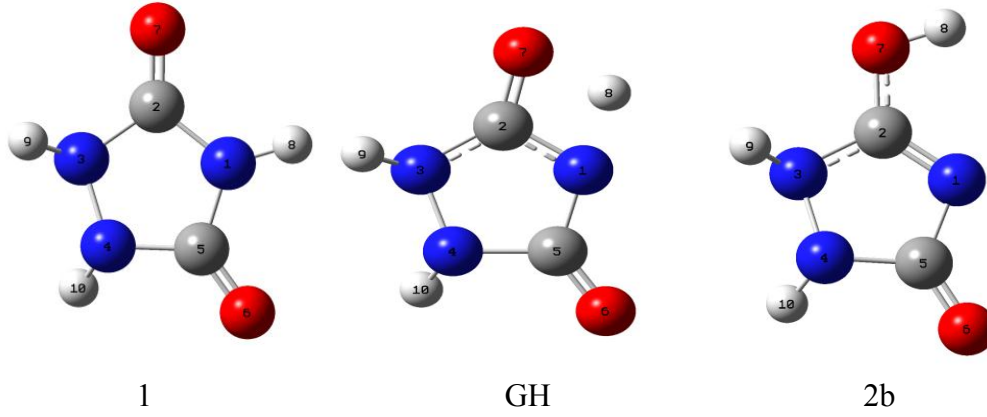
Çizelge 3.4. Urazol(1), GH ve 2a için hesaplanan enerji değerleri(Hartree)

	Gaz	Kloroform ($\epsilon=4.9$)	Metanol ($\epsilon=32.63$)	Su ($\epsilon=78.39$)
Urazol (1)	-392.8543302	-392.867247	-392.8719695	-392.8725258
GH	-392.7630888	-392.7735327	-392.7772869	-392.7777323
2a	-392.8402512	-392.8525728	-392.8569831	-392.8574993



Şekil 3.2. Urazol(1) ile 2a nin gaz, kloroform, metanol ve su fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği

3.2. Urazol(1) \rightleftharpoons GH \rightleftharpoons 2b nin tüm bulgular



Şekil 3.3. Urazol(1), GH ve 2b nin B3LYP/6-311++G** basis seti ile sonucu oluşan optimize yapıları

Çizelge 3.5. Urazol(1), GH ve 2b için hesaplanan ZPE, S, H- H_0 ve μ değerleri

Gaz fazı	ZPE (kcal/mol)	S (cal/mol)	H-Ho (kcal/mol)	μ (D)
1	43.63	74.853	3.98	1,891
GH	40.08	74.263	3.86	3,852
2b	43.43	74.587	3.97	5,110
Kloroform fazı				
1	43.48	74.817	3.99	2.540
GH	39.81	74.452	3.91	5.116
2b	43.24	74.675	4.00	6.665
Metanol fazı				
1	43.39	74.850	4.00	2.823
GH	39.76	74.438	3.91	5.622
2b	43.13	74.769	4.02	7.299
Su fazı				
1	43.38	74.856	4.01	2,858
GH	39.67	74.579	3.93	5,743
2b	43.12	74.795	4.03	7,376

Çizelge 3.6. Urazol (1) ile 2b arasındaki geçiş sırasındaki gaz, kloroform, metanol ve su fazındaki yapısal parametreleri

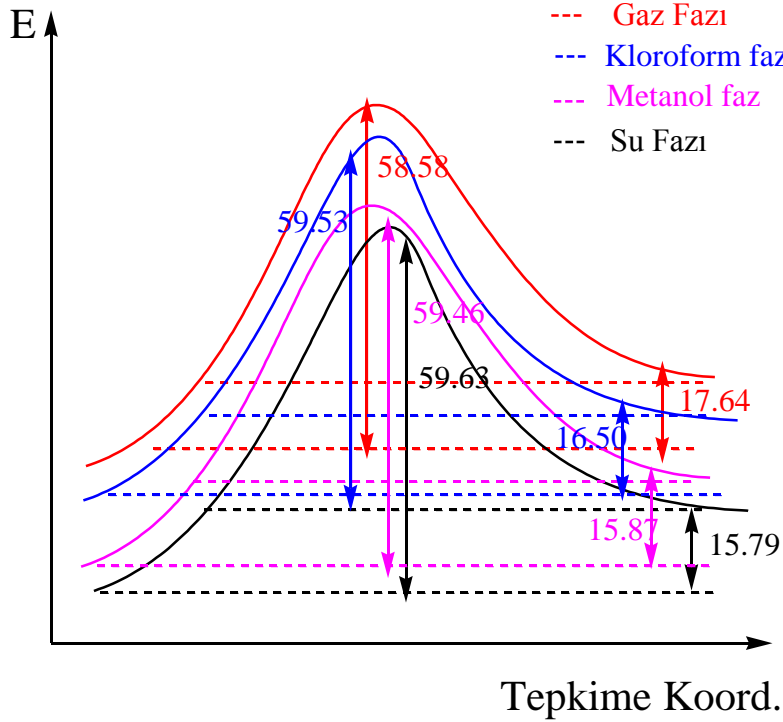
Parametreler	Gaz fazı			Kloroform fazı ($\epsilon=4.9$)		
	1	GH	2b	1	GH	2b
Dipol momentler	1,891	3,852	5,110	2,540	5,116	6,665
$r(C_2O_7)$	1,204	1,269	1,327	1,211	1,272	1,321
$r(C_2N_1)$	1,390	1,329	1,290	1,387	1,334	1,299
$r(C_2N_3)$	1,404	1,357	1,375	1,394	1,347	1,367
$r(N_3H_9)$	1,014	1,014	1,015	1,013	1,013	1,014
$r(N_1H_8)$	1,008	1,345	2,392	1,009	1,336	1,421
$r(O_7H_8)$	2,700	1,366	0,967	2,701	1,372	0,968
$\langle(O_7C_2N_1)\rangle$	128,413	110,739	126,484	128,105	110,303	126,814
$\langle(O_7C_2N_3)\rangle$	126,844	135,765	117,179	126,897	136,530	117,627
$\langle(C_2N_1H_8)\rangle$	123,656	72,043	50,752	115,564	121,619	118,636
$\langle(C_2N_1H_8)\rangle$	113,706	118,354	116,456	123,872	74,315	50,219
$\langle(C_2N_3N_4)\rangle$	107,860	103,738	103,006	107,939	104,272	103,524
$\langle(C_2N_1C_5)\rangle$	112,687	108,836	105,371	112,253	108,402	105,275
$\tau(N_3N_4C_5N_1)$	11,927	9,568	12,009	11,251	11,481	11,230
$\tau(O_7C_2N_3H_8)$	-5,026	0,603	0,499	-4,451	-1,505	0,631
$\tau(O_7C_2N_1H_9)$	-40,993	-37,777	-43,016	-39,604	-37,995	-40,185
$\tau(C_2N_3N_4C_5)$	-15,246	-12,729	-13,146	-14,384	-12,582	-12,495
	Metanol fazı ($\epsilon=32.63$)			Su fazı ($\epsilon=78.39$)		
Dipol momentler	2,823	5,642	7,299	2,858	5,743	7,376
$r(C_2O_7)$	1,213	1,274	1,319	1,214	1,274	1,319
$r(C_2N_1)$	1,387	1,335	1,303	1,387	1,337	1,304
$r(C_2N_3)$	1,390	1,342	1,363	1,390	1,342	1,363
$r(N_3H_9)$	1,013	1,013	1,014	1,014	1,013	1,015
$r(N_1H_8)$	1,009	1,340	2,432	1,010	1,333	2,433
$r(O_7H_8)$	2,701	1,368	0,969	2,701	1,373	0,969
$\langle(O_7C_2N_1)\rangle$	127,987	109,985	126,905	127,968	110,047	126,910
$\langle(O_7C_2N_3)\rangle$	126,939	137,070	117,858	126,946	136,998	117,889
$\langle(C_2N_1H_8)\rangle$	116,369	122,400	119,680	123,962	72,440	50,015
$\langle(C_2N_1H_8)\rangle$	123,952	72,437	50,035	116,470	123,227	119,820
$\langle(C_2N_3N_4)\rangle$	107,980	104,347	103,770	107,986	104,514	103,801
$\langle(C_2N_1C_5)\rangle$	112,093	108,465	105,235	112,073	108,292	105,226
$\tau(N_3N_4C_5N_1)$	11,006	8,741	10,906	10,978	11,046	10,872
$\tau(O_7C_2N_3H_8)$	-4,225	0,721	0,727	-4,198	-1,433	0,734
$\tau(O_7C_2N_1H_9)$	-38,912	-32,432	-38,679	-38,820	-35,381	-38,458
$\tau(C_2N_3N_4C_5)$	-14,074	-11,625	-12,197	-14,039	-12,054	-12,253

Çizelge 3.7. Urazol(1), GH ve 2b için hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri

	Gaz	Kloroform	Metanol	Su
E_a (kcal/mol)	54.91	55.76	55.73	55.85
ΔH (kcal/mol)	17.43	16.26	15.62	15.54
ΔE^\ddagger (kcal/mol)	58.58	59.53	59.46	59.63
ΔE (kcal/mol)	17.64	16.50	15.87	15.79
ΔG^\ddagger (kcal/mol)	55.09	55.87	55.86	55.93
ΔG (kcal/mol)	17.51	16.31	15.651	15.56

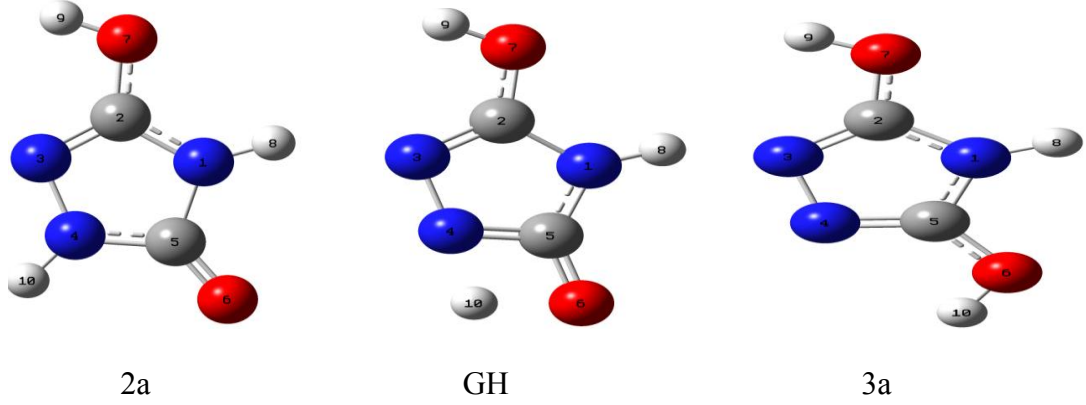
Çizelge 3.8. Urazol(1), GH ve 2b için hesaplanan enerji değerleri

	Gaz	Kloroform ($\epsilon=4.9$)	Metanol ($\epsilon=32.63$)	Su ($\epsilon=78.39$)
Urazol (1)	-392.8543302	-392.867247	-392.8719695	-392.8725258
GH	-392.760967	-392.7723831	-392.7772015	-392.7774919
2b	-392.8262145	-392.8409533	-392.8466784	-392.8473661



Şekil 3.4. Urazol(1) ile 2b nin gaz, kloroform, metanol ve su fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği

3.3. 2a ⇌ GH ⇌ 3a için tüm bulgular



Şekil 3.5. 2a, GH ve 3a'nın B3LYP/6-311++G** basis seti ile sonucu oluşan optimize yapıları

Çizelge 3.9. 2a, GH ve 3a için hesaplanan ZPE, S, H-H₀ ve μ değerleri

Gaz fazı	ZPE (kcal/mol)	S (cal/mol)	H-H ₀ (kcal/mol)	μ (D)
2a	42.84	76.863	4.32	3,274
GH	39.24	75.878	4.15	3,398
3a	42.63	75.912	4.24	3,001
Kloroform fazı				
2a	42.78	76.502	4.32	4.084
GH	39.10	76.003	4.16	4.258
3a	42.51	76.010	4.25	3.711
Metanol fazı				
2a	42.73	76.453	4.28	4.389
GH	39.01	76.156	4.17	4.587
3a	42.44	76.096	4.27	3.980
Su fazı				
2a	42.73	76.391	4.27	4,426
GH	39.01	76.131	4.17	4,631
3a	42.43	76.107	4.27	4,012

Çizelge 3.10. 2a ile 3a arasındaki geçiş sırasındaki gaz, kloroform, metanol ve su fazındaki yapısal parametreler

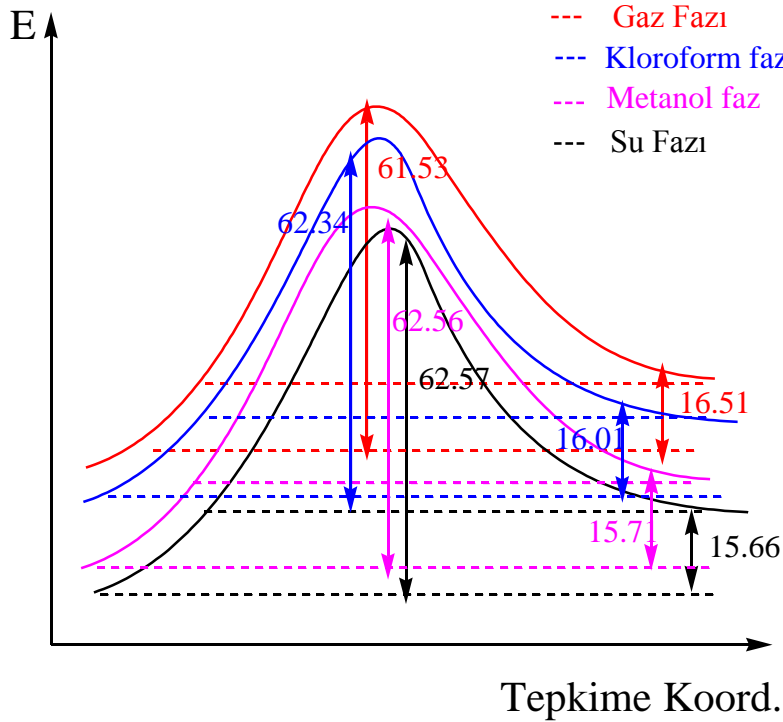
Parametreler	Gaz fazı			Kloroform fazı ($\epsilon=4.9$)		
	2a	GH	3a	2a	GH	3a
Dipol momentler	3,274	3,398	3,001	4.084	4.258	3.711
$r(C_5O_6)$	1.212	1.280	1.340	1.220	1.286	1.337
$r(C_5N_4)$	1.374	1.311	1.294	1.368	1.310	1.297
$r(C_5N_1)$	1.411	1.365	1.372	1.403	1.360	1.369
$r(N_4H_{10})$	1.005	1.335	2.428	1.006	1.333	2.451
$r(N_1H_8)$	1.007	1.007	1.008	1.008	1.009	1.009
$r(O_6H_{10})$	2,750	1,405	0,967	2.123	1.401	0.967
$\langle(O_6C_5N_4)\rangle$	130.484	111.020	127.988	130.053	110.549	128.215
$\langle(O_6C_5N_1)\rangle$	128.250	140.241	120.042	128.116	140.412	119.934
$\langle(C_5N_4H_{10})\rangle$	125.759	74.024	49.726	126.083	74.248	49.390
$\langle(C_5N_1H_8)\rangle$	124.533	129.179	128.533	124.922	129.157	128.350
$\langle(C_5N_1C_2)\rangle$	108.091	103.512	102.932	108.028	103.630	103.328
$\langle(C_5N_4N_3)\rangle$	114.070	110.924	106.564	113.810	110.728	106.486
$\tau(N_1C_5N_4N_3)$	0.017	-0.001	-0.007	0.068	0.074	-0.007
$\tau(O_6C_5N_4H_{10})$	0.011	0.000	-0.003	-0.027	-0.070	-0.003
$\tau(O_6C_5N_1H_8)$	0.003	0.000	-0.042	0.060	-0.050	-0.038
$\tau(C_2N_3N_4C_5)$	-0,011	0,001	0,003	-0.049	-0.058	0.004
	Metanol fazı ($\epsilon=32.63$)			Su fazı ($\epsilon=78.39$)		
Dipol momentler	4.389	4.587	3.980	4,426	4,631	4,012
$r(C_5O_6)$	1.223	1.288	1.336	1,224	1,289	1,366
$r(C_5N_4)$	1.366	1.310	1.299	1,366	1,310	1,229
$r(C_5N_1)$	1.399	1.357	1.368	1,399	1,358	1,368
$r(N_4H_{10})$	1.007	1.332	2.459	1,009	1,332	2,459
$r(N_1H_8)$	1.009	1.010	1.010	1,007	1,010	1,011
$r(O_6H_{10})$	2.749	1.401	0.968	2,749	1,401	0,968
$\langle(O_6C_5N_4)\rangle$	129.873	110.355	128.277	129,844	110,348	128,284
$\langle(O_6C_5N_1)\rangle$	128.077	140.495	119.915	128,095	140,487	119,914
$\langle(C_5N_4H_{10})\rangle$	126.237	74.375	49.284	126,275	74,356	49,273
$\langle(C_5N_1H_8)\rangle$	125.091	129.160	128.260	125,109	129,159	128,251
$\langle(C_5N_1C_2)\rangle$	108.015	103.734	103.478	108.019	103.668	103.496
$\langle(C_5N_4N_3)\rangle$	113.701	115.150	106.453	113.706	110.558	106.450
$\tau(N_1C_5N_4N_3)$	0.018	0.118	-0.007	-0.016	-0.005	-0.007
$\tau(O_6C_5N_4H_{10})$	0.011	-0.091	-0.003	0,036	0,004	-0,004
$\tau(O_6C_5N_1H_8)$	0.029	-0.212	-0.038	0,007	0,008	-0,004
$\tau(C_2N_3N_4C_5)$	-0.012	-0.034	0.004	0,014	0,004	0,004

Çizelge 3.11. 2a, GH ve 3a için hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri

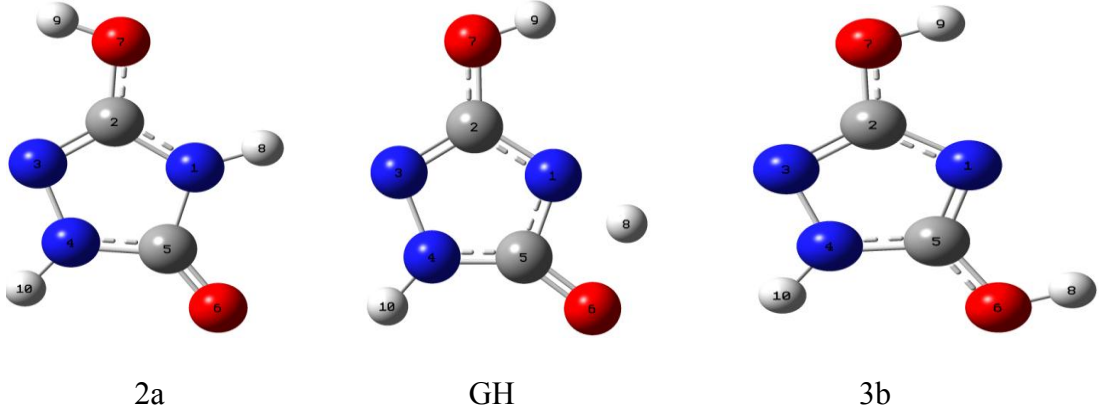
	Gaz	Kloroform	metanol	Su
E_a (kcal/mol)	57.76	58.53	58.73	58.75
ΔH (kcal/mol)	16.23	15.71	15.39	15.35
ΔE^\ddagger (kcal/mol)	61.53	62.34	62.56	62.57
ΔE (kcal/mol)	16.51	16.01	15.71	15.66
ΔG^\ddagger (kcal/mol)	58.05	58.68	58.82	58.83
ΔG (kcal/mol)	16.51	15.85	15.50	15.44

Çizelge 3.12. 2a, GH ve 3a için hesaplanan enerji değerleri

	Gaz	Kloroform ($\epsilon=4.9$)	Metanol ($\epsilon=32.63$)	Su ($\epsilon=78.39$)
2a	-392.8402512	-392.8525726	-392.8569836	-392.8574993
GH	-392.7421936	-392.7532194	-392.7572791	-392.7577759
3a	-392.8139313	-392.8270562	-392.8319613	-392.8325428

**Şekil 3.6.** 2a ile 3a nin gaz, kloroform, metanol ve su fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği

3.4. 2a ⇌ GH ⇌ 3b için tüm bulgular



Şekil 3.7. 2a, GH ve 3b nin B3LYP/6-311++G** basis seti ile sonucu oluşan optimize yapıları

Çizelge 3.13. 2a, GH ve 3b için hesaplanan ZPE, S, $H-H_0$ ve μ değerleri

Gaz fazı	ZPE (kcal/mol)	S (cal/mol)	H-H ₀ (kcal/mol)	μ (D)
2a	42.84	76.863	4.32	3,274
GH	39.42	76.112	4.17	1,081
3b	43.02	75.880	4.63	3,269
Kloroform fazı				
2a	42.78	76.499	4.29	4.086
GH	39.35	75.819	4.14	1.263
3b	42.87	75.990	4.25	3.927
Metanol fazı				
2a	42.74	76.392	4.27	4.392
GH	39.30	75.726	4.13	1.362
3b	42.79	76.061	4.25	4.186
Su fazı				
2a	42.73	76.391	4.27	4,426
GH	39.31	75.723	4.12	5,566
3b	42.78	76.071	4.25	4,866

Çizelge 3.14. 2a ile 3b arasındaki geçiş sırasındaki gaz, kloroform, metanol ve su fazındaki yapısal parametreler

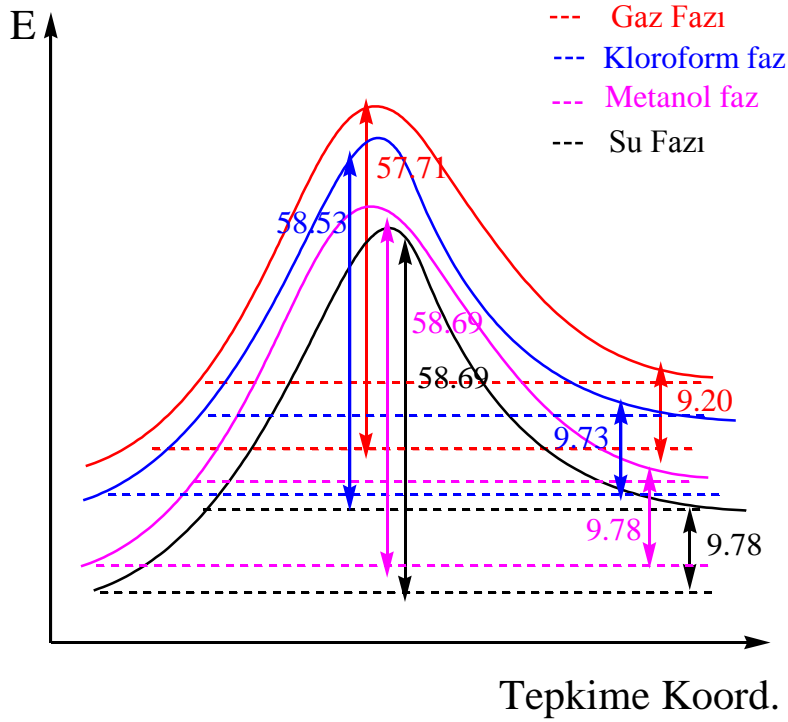
Parametreler	Gaz fazı			Kloroform fazı ($\epsilon=4.9$)		
	2a	GH	3b	2a	GH	3b
Dipol momentler	3,274	1,081	3,269	4.086	1.263	3.927
$r(C_5O_6)$	1,212	1,279	1,336	1.220	1.284	1.332
$r(C_5N_4)$	1,374	1,335	1,339	1.368	1.332	1.338
$r(C_5N_1)$	1,411	1,344	1,316	1.402	1.342	1.320
$r(N_4H_{10})$	1,005	1,006	1,007	1.006	1.007	1.008
$r(N_1H_8)$	1,007	1,307	2,433	1.008	1.312	2.454
$r(O_6H_8)$	2,735	1,414	0,966	2.737	1.404	0.967
$\langle(O_6C_5N_4)$	130,484	141,269	121,628	130.044	141.256	121.456
$\langle(O_6C_5N_1)$	128,250	110,350	127,282	128.117	109.905	127.469
$\langle(C_5N_4H_{10})$	125,759	129,874	129,440	126.095	129.921	129.257
$\langle(C_5N_1H_8)$	124,533	75,285	49,699	124.935	73.343	49.405
$\langle(C_5N_1C_2)$	108.091	105.062	101.802	108.030	104.989	101.804
$\langle(C_5N_4N_3)$	114.070	110.080	109.647	113.801	109.719	109.552
$\tau(N_1C_5N_4N_3)$	0.017	-0.033	-0.005	0.020	0.019	-0.009
$\tau(O_6C_5N_4H_{10})$	0,012	-0,093	-0,004	0.008	0.019	-0.001
$\tau(O_6C_5N_1H_8)$	0,030	-0,053	-0,032	0.030	0.018	-0.036
$\tau(C_2N_3N_4C_5)$	-0,011	-0,002	0,007	-0.014	-0.008	0.012
	Metanol fazı ($\epsilon=32.63$)			Su fazı ($\epsilon=78.39$)		
Dipol momentler	4.392	1.362	4.186	4,426	1.367	4,217
$r(C_5O_6)$	1.223	1.28	1.330	1,224	1,287	1,330
$r(C_5N_4)$	1.366	1.331	1.338	1,366	1,331	1,338
$r(C_5N_1)$	1.399	1.342	1.322	1,399	1,342	1,323
$r(N_4H_{10})$	1.007	1.008	1.008	1,007	1,008	1,009
$r(N_1H_8)$	1.009	1.314	2.460	1,009	1,316	2,462
$r(O_6H_8)$	4.738	1.401	0.967	2,738	1,400	0,968
$\langle(O_6C_5N_4)$	129.861	141.226	121.415	129,844	141,244	121,411
$\langle(O_6C_5N_1)$	128.100	109.763	127.522	128,095	109,735	127,528
$\langle(C_5N_4H_{10})$	126.259	129.929	129.182	126,275	129,930	129,173
$\langle(C_5N_1H_8)$	125.092	73.360	49.312	125,109	73,358	49,302
$\langle(C_5N_1C_2)$	108.022	105.091	101.815	108.019	104.970	101.817
$\langle(C_5N_4N_3)$	113.717	109.451	109.517	113.706	109.568	109.513
$\tau(N_1C_5N_4N_3)$	-0.016	-0.113	-0.011	-0.016	-0.025	-0.011
$\tau(O_6C_5N_4H_{10})$	0.035	-0.123	0.002	0,036	0,017	0,002
$\tau(O_6C_5N_1H_8)$	0.007	-0.026	-0.037	0,008	-0,020	-0,038
$\tau(C_2N_3N_4C_5)$	0.014	0.006	0.014	0,014	0,012	0,015

Çizelge 3.15. 2a, GH ve 3b için hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri

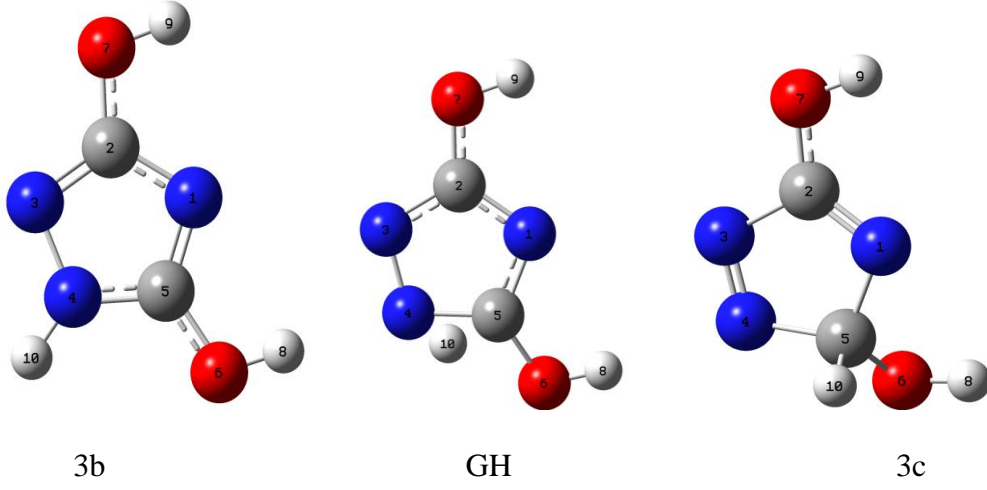
	Gaz	Kloroform	Metanol	Su
E_a (kcal/mol)	54.15	54.95	55.11	55.12
ΔH (kcal/mol)	9.29	9.78	9.81	9.81
ΔE^\ddagger (kcal/mol)	57.71	58.53	58.69	58.69
ΔE (kcal/mol)	9.20	9.73	9.78	9.78
ΔG^\ddagger (kcal/mol)	54.67	55.15	55.31	55.32
ΔG (kcal/mol)	9.58	9.93	9.91	9.90

Çizelge 3.16. 2a, GH ve 3b için hesaplanan enerji değerleri

	Gaz	Kloroform ($\epsilon=4.9$)	Metanol ($\epsilon=32.63$)	Su ($\epsilon=78.39$)
2a	-392.8402512	-392.8525728	-392.8569831	-392.8574993
GH	-392.748282	-392.7592998	-392.7634415	-392.763965
3b	-392.8255865	-392.8370579	-392.8413976	-392.8419149

**Şekil 3.8.** 2a ile 3b nin gaz, kloroform, metanol ve su fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği

3.5. 3b ⇌ GH ⇌ 3c için tüm bulgular



Şekil 3.9. 3b, GH ve 3c nin B3LYP/6-311++G** basis seti ile sonucu oluşan optimize yapıları

Çizelge 3.17. 3b, GH ve 3c için hesaplanan ZPE, S, $H-H_0$ ve μ değerleri

Gaz fazı	ZPE (kcal/mol)	S (cal/mol)	H-H ₀ (kcal/mol)	μ (D)
3b	43.02	75.880	4.23	3,269
GH	39.59	74.733	4.00	4,234
3c	41.93	77.034	4.30	3,974
Kloroform fazı				
3b	42.87	75.990	4.25	3.927
GH	38.49	74.812	4.01	5.135
3c	41.85	76.989	4.29	4.624
Metanol fazı				
3b	42.79	76.061	4.26	4.186
GH	39.45	74.797	4.01	5.517
3c	41.76	77.490	4.35	4.846
Su fazı				
3b	42.78	76.071	4.25	4,267
GH	39.54	74.814	4.01	5,566
3c	41.75	77.563	4.35	4,866

Çizelge 3.18. 3b ile 3c arasındaki geçiş sırasındaki gaz, kloroform, metanol ve su fazındaki yapısal parametreler

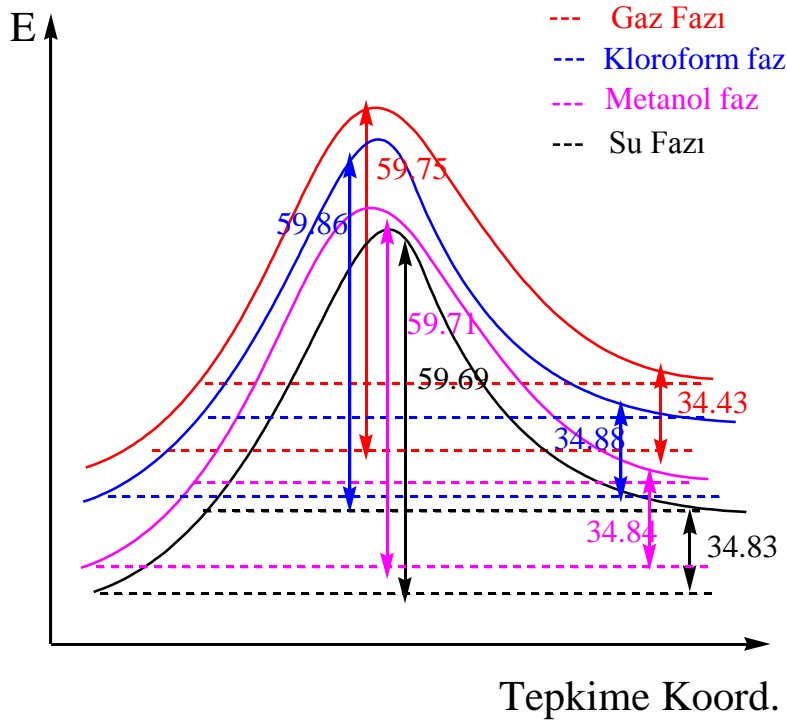
Parametreler	Gaz fazı			Kloroform fazı ($\epsilon=4.9$)		
	3b	GH	3c	3b	GH	3c
Dipol momentler	3,269	4,234	3,974	3,926	5,134	4,624
$r(C_5O_6)$	1,136	1,347	1,392	1.332	1.343	1.389
$r(C_5N_1)$	1,316	1,356	1,448	1.320	1.358	1.450
$r(C_5N_4)$	1,339	1,428	1,503	1.338	1.425	1.504
$r(N_4H_{10})$	1,007	1,378	2,086	1.008	1.384	2.085
$r(O_6H_8)$	0,966	0,965	0,964	0.967	0.967	.0964
$r(C_1H_8)$	2,126	1,292	1,101	2.125	1.287	1.099
$\langle(O_6C_5N_1)\rangle$	127,283	124,241	114,651	127.469	124.930	115.227
$\langle(O_6C_5N_4)\rangle$	121,628	120,434	107,939	121.456	119.772	107.816
$\langle(C_5N_4H_{10})\rangle$	129,440	54,828	30,565	129.257	54.539	30.539
$\langle(C_5O_6H_8)\rangle$	107,857	107,827	107,821	108.989	109.044	108.791
$\langle(C_5N_1C_2)\rangle$	101.802	101.286	103.413	101.804	101.476	103.693
$\langle(C_5N_4N_3)\rangle$	109.647	105.196	108.412	109.552	105.347	108.484
$\tau(C_5N_4N_3C_2)$	0.007	4.435	2.702	0.012	3.969	2.723
$\tau(O_6C_5N_4H_{10})$	-0,004	95,653	120,489	-0.001	96.456	120.436
$\tau(O_6C_5N_1C_2)$	179,993	59,689	122,303	-0.036	-13.126	-27.597
$\tau(H_8O_6C_5N_1)$	0,064	19,800	51,548	0.073	27.724	71.803
	Metanol fazı ($\epsilon=32.63$)			Su fazı ($\epsilon=78.39$)		
Dipol momentler	4,186	5,518	4,846	4,217	5,566	4,866
$r(C_5O_6)$	1.330	1.342	1.388	1,330	1,342	1,388
$r(C_5N_1)$	1.322	1.359	1.450	1,323	1,359	1,451
$r(C_5N_4)$	1.338	1.425	1.506	1,338	1,425	1,507
$r(N_4H_{10})$	1.008	1.386	2.085	1,009	1,386	2,085
$r(O_6H_8)$	0.967	0.967	0.964	0,968	0,968	0,964
$r(C_1H_8)$	2.124	1.285	1.098	2,125	1,285	1,098
$\langle(O_6C_5N_1)\rangle$	127.522	125.165	115.307	127,528	127,527	115,290
$\langle(O_6C_5N_4)\rangle$	121.415	119.535	108.093	121,411	119,505	108,151
$\langle(C_5N_4H_{10})\rangle$	129.182	54.414	30.547	129,173	54,396	30,540
$\langle(C_5O_6H_8)\rangle$	109.366	109.464	109.084	109,409	109,505	109,128
$\langle(C_5N_1C_2)\rangle$	101.815	101.585	103.899	101.817	101.557	103.903
$\langle(C_5N_4N_3)\rangle$	109.517	105.415	108.523	109.513	105.411	108.536
$\tau(C_5N_4N_3C_2)$	0.014	3.809	2.726	0.015	3.774	2.700
$\tau(O_6C_5N_4H_{10})$	0.002	96.778	120.382	0,002	96,818	120,414
$\tau(O_6C_5N_1C_2)$	-0.038	-14.872	-29.474	179,990	158,928	123,295
$\tau(H_8O_6C_5N_1)$	0.077	31.749	81.750	0,078	32,309	83,270

Çizelge 3.19. 3b, GH ve 3c için hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri

	Gaz	Kloroform	metanol	Su
E_a (kcal/mol)	56.08	56.25	56.72	56.11
ΔH (kcal/mol)	33.41	33.92	33.92	33.90
ΔE^\ddagger (kcal/mol)	59.75	59.86	59.71	59.69
ΔE (kcal/mol)	34.43	34.88	34.84	34.83
ΔG^\ddagger (kcal/mol)	56.42	56.66	56.51	56.48
ΔG (kcal/mol)	33.06	33.62	33.48	33.43

Çizelge 3.20. 3b, GH ve 3c için hesaplanan enerji değerleri

	Gaz	Kloroform ($\epsilon=4.9$)	Metanol ($\epsilon=32.63$)	Su ($\epsilon=78.39$)
3b	-392.8255865	-392.8370579	-392.8413976	-392.8419149
GH	-392.7303715	-392.7416539	-392.7462313	-392.7467926
3c	-392.770708	-392.7814708	-392.7858622	-392.7864001

**Şekil 3.10.** 3b ile 3c nin gaz, kloroform, metanol ve su fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği

Çizelge 3.22. Urazol(1) ile 2a'nın bir su varlığındaki geçişi sırasındaki gaz fazındaki yapısal parametreler

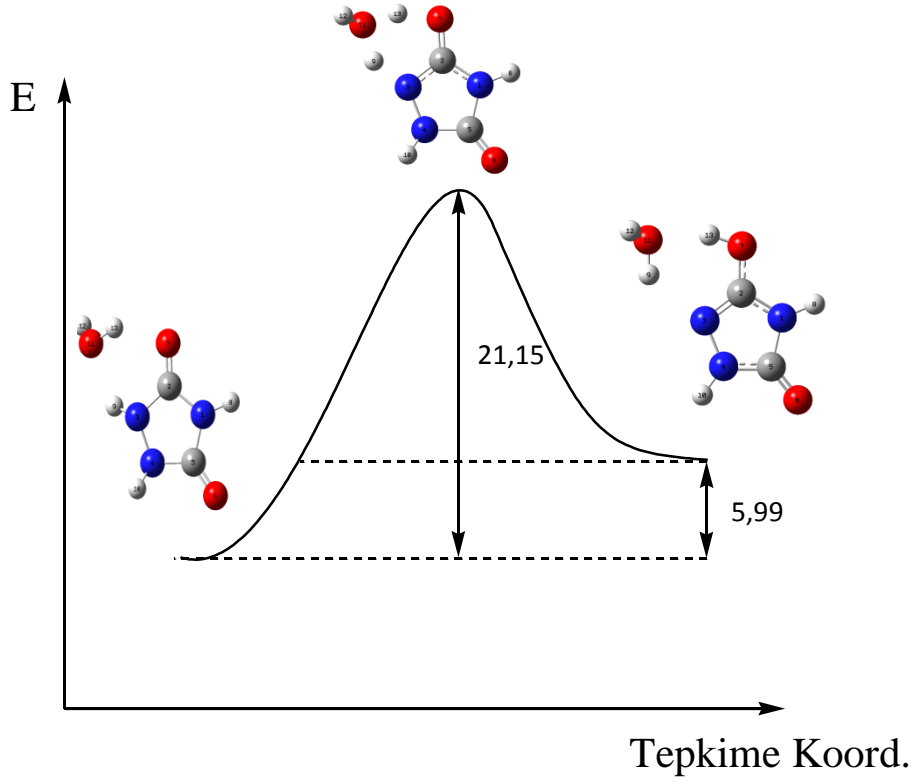
Parametreler	Gaz fazı		
	Urazol(1)	GH	2a
$r(C_2O_7)$	1,216	1.271	1,323
$r(C_2N_1)$	1,387	1.374	1,367
$r(C_2N_3)$	1,385	1.332	1,300
$r(N_1H_8)$	1,008	1.007	1,007
$r(N_3H_9)$	1,021	1.348	2,076
$r(O_{11}H_{13})$	0,972	1.141	1,756
$r(O_{11}H_{12})$	0,961	0,964	0,962
$r(O_7H_{13})$	2,025	1,324	0,989
$r(O_{11}H_9)$	2,014	1,165	0,974
$\langle(O_7C_2N_1)\rangle$	127,685	126,308	120,587
$\langle(O_7C_2N_3)\rangle$	127,003	124,433	126,952
$\langle(C_2N_1H_8)\rangle$	123,962	125,603	126,734
$\langle(C_2N_3H_9)\rangle$	114,885	104,486	104,395
$\langle(H_{12}O_{11}H_{13})\rangle$	106,801	111,449	126,758
$\tau(C_2N_3N_4C_5)$	15,021	9,305	-0,748
$\tau(O_7C_2N_1H_8)$	5,268	3,632	-0,889
$\tau(O_7C_2N_3H_9)$	35,330	11,344	0,793

Çizelge 3.23. Urazol(1), GH ve 2a'nın bir su varlığında hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri

	Gaz
E_a (kcal/mol)	16.62
ΔH (kcal/mol)	5.77
ΔE^\ddagger (kcal/mol)	21.15
ΔE (kcal/mol)	5.99
ΔG^\ddagger (kcal/mol)	18.93
ΔG (kcal/mol)	5.52

Çizelge 3.24. Urazol(1), GH ve 2a nın bir su varlığında hesaplanan enerji değerleri

	Gaz
Urazol (1)	-469.327329
GH	-469.2936183
2a	-469.3177674



Şekil 3.12. Urazol(1), GH ve 2a nın bir su varlığında gaz fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği

Çizelge 3.26. Urazol(1) ile 2b'nin bir su varlığındaki geçişi sırasındaki gaz fazındaki yapısal parametreler

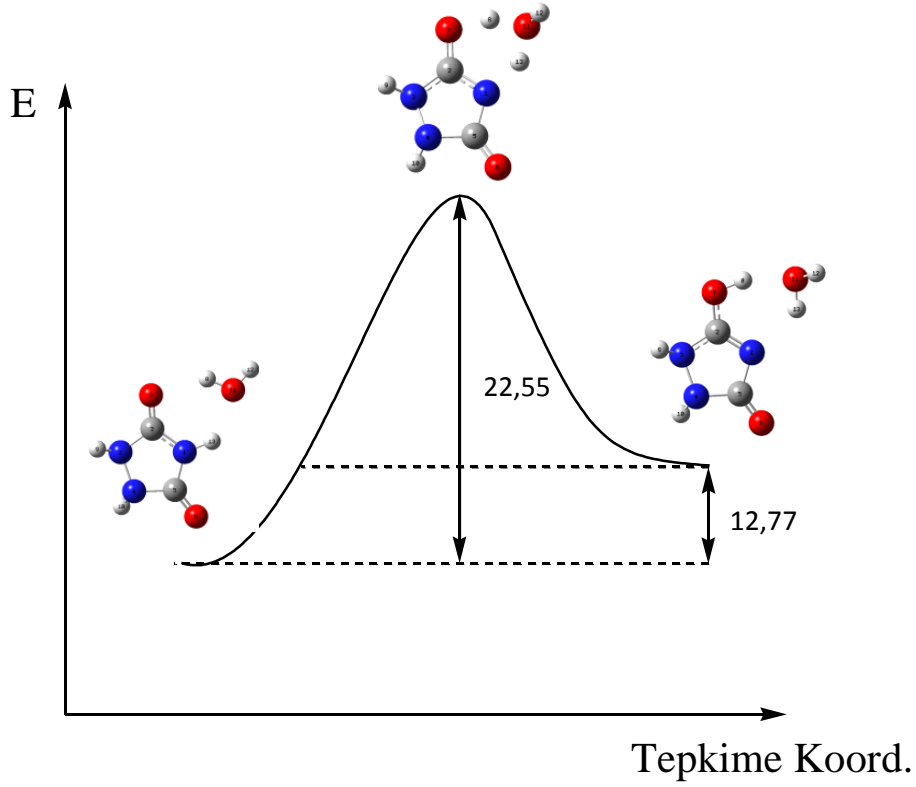
Parametreler	Gaz fazı		
	Urazol(1)	GH	2b
$r(C_2O_7)$	1,215	1,266	1,310
$r(C_2N_1)$	1,380	1,341	1,304
$r(C_2N_3)$	1,397	1,337	1,375
$r(N_1H_{13})$	1,018	1,409	2,022
$r(N_3H_9)$	1,013	1,013	1,015
$r(O_{11}H_8)$	0,972	1,155	1,669
$r(O_{11}H_{12})$	0,961	0,964	0,961
$r(O_7H_8)$	2,026	1,299	0,997
$r(O_{11}H_{13})$	2,003	1,127	0,977
$\langle(O_7C_2N_1)\rangle$	128,128	124,539	126,818
$\langle(O_7C_2N_3)\rangle$	126,137	124,108	118,314
$\langle(C_2N_1H_{13})\rangle$	121,532	103,377	103,620
$\langle(C_2N_3H_9)\rangle$	114,213	116,270	116,509
$\langle(H_8O_{11}H_{12})\rangle$	107,141	112,963	128,578
$\tau(C_2N_3N_4C_5)$	-14,964	-13,982	-13,392
$\tau(O_7C_2N_1H_{13})$	-4,000	-2,276	-2,328
$\tau(O_7C_2N_3H_9)$	-40,545	-39,618	-41,453

Çizelge 3.27. Urazol(1), GH ve 2b'nin bir su varlığında hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri

	Gaz
E_a (kcal/mol)	18.33
ΔH (kcal/mol)	12.55
ΔE^\ddagger (kcal/mol)	22.55
ΔE (kcal/mol)	12.77
ΔG^\ddagger (kcal/mol)	20.93
ΔG (kcal/mol)	13.52

Çizelge 3.28. Urazol(1), GH ve 2b nin bir su varlığında hesaplanan enerji değerleri

	Gaz
Urazol (1)	-469.3276102
GH	-469.3072497
2b	-469.2916718



3.14. Urazol(1), GH ve 2b nin bir su varlığında gaz fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği **Şekil**

Çizelge 3.30. 2a ile 3a nın bir su varlığındaki geçişi sırasındaki gaz fazındaki yapısal parametreler

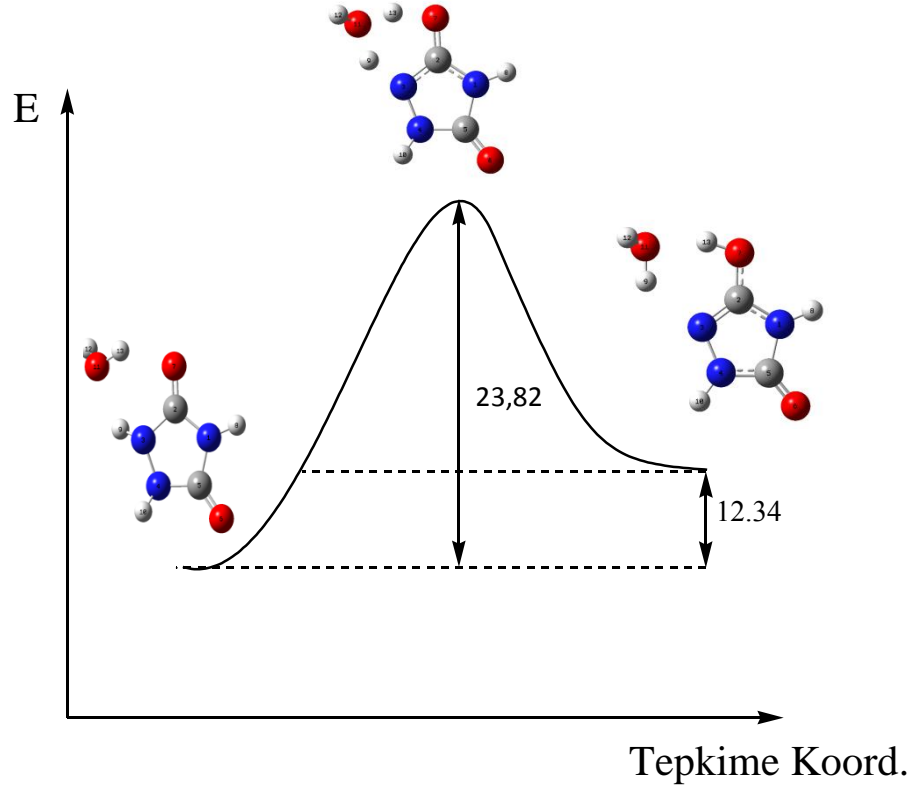
Parametreler	Gaz fazı		
	2a	GH	3a
$r(O_6C_1)$	1,224	1,280	1,325
$r(C_1N_4)$	1,402	1,337	1,371
$r(C_1N_3)$	1,364	1,330	1,304
$r(N_3H_{13})$	1,013	1,338	1,950
$r(O_{11}H_8)$	0,975	1,196	1,762
$r(O_{11}H_{12})$	0,961	0,963	0,961
$r(O_6H_8)$	1,945	1,255	0,990
$r(O_{11}H_{13})$	2,095	1,175	0,981
$\langle(O_6C_1N_4)\rangle$	127,694	127,006	120,947
$\langle(O_6C_1N_3)\rangle$	130,103	125,557	128,321
$\langle(C_1N_3H_{13})\rangle$	124,010	104,648	103,355
$\langle(H_{12}O_{11}H_8)\rangle$	106,707	112,885	126,873
$\tau(C_7N_2N_3C_1)$	-0.042	0.177	0.002
$\tau(O_6C_1N_3H_{13})$	-0,088	1,256	1,805
$\tau(O_6C_1N_4H_9)$	0,179	-0,764	-0,586

Çizelge 3.31. 2a, GH ve 3a nın bir su varlığında hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri

	Gaz
$E_a(\text{kcal/mol})$	19.16
$\Delta H(\text{kcal/mol})$	12.17
$\Delta E^\ddagger(\text{kcal/mol})$	23.82
$\Delta E(\text{kcal/mol})$	12.34
$\Delta G^\ddagger(\text{kcal/mol})$	21.81
$\Delta G(\text{kcal/mol})$	13.07

Çizelge 3.32. 2a, GH ve 3a nın bir su varlığında hesaplanan enerji değerleri

	Gaz
2a	-469.3139302
GH	-469.2759576
3a	-469.2942677



Şekil 3.16. 2a, GH ve 3a nın bir su varlığında gaz fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği

Çizelge 3.34. 2a ile 3b nın bir su varlığındaki geçişi sırasındaki gaz fazındaki yapısal parametreler

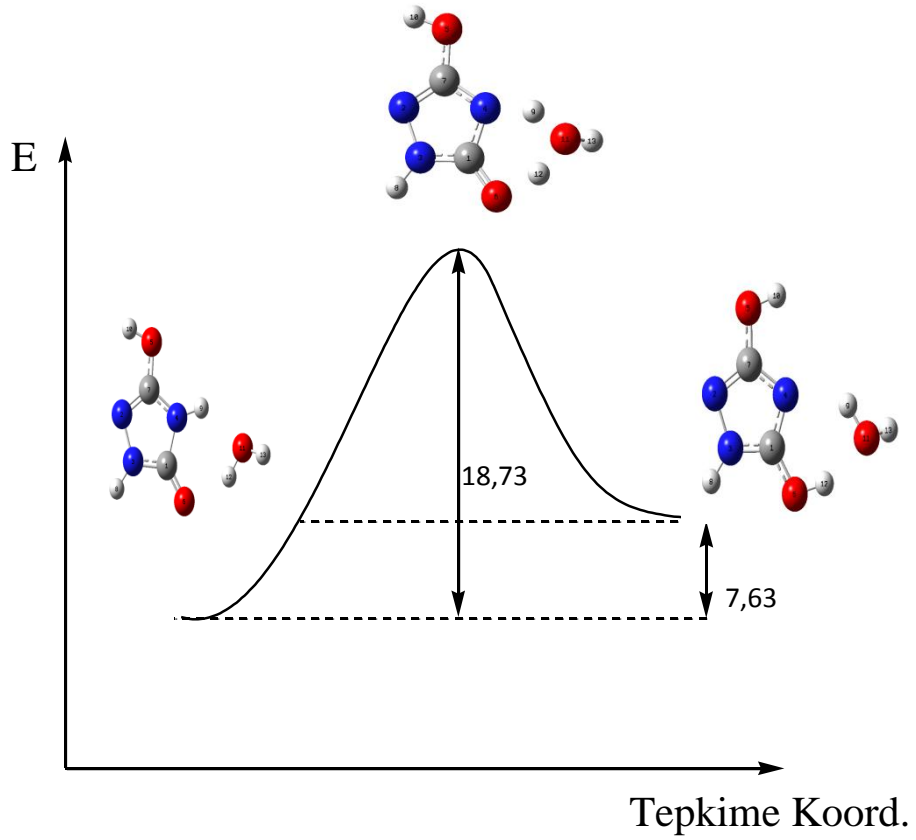
Parametreler	Gaz fazı		
	2a	GH	3b
$r(O_6C_1)$	1,224	1,274	1,332
$r(C_1N_4)$	1,398	1,363	1,330
$r(C_1N_3)$	1,366	1,347	1,339
$r(N_4H_9)$	1,018	1,344	2,018
$r(O_{11}H_{13})$	0,960	1,964	0,962
$r(O_{11}H_{12})$	0,976	1,156	1,749
$r(O_{11}H_9)$	2,011	1,343	0,976
$r(O_6H_{12})$	1,934	1,300	0,989
$\langle(O_6C_1N_4)$	127,837	124,314	127,663
$\langle(O_6C_1N_3)$	129,880	128,640	122,344
$\langle(C_1N_4H_9)$	122,178	103,815	102,180
$\langle(H_{12}O_{11}H_{13})$	106,987	112,112	125,811
$\tau(C_7N_2N_3C_1)$	-0.180	0.079	0.132
$\tau(O_6C_1N_3H_8)$	-0,844	0,752	0,599
$\tau(O_6C_1N_4H_9)$	-0,004	-1,046	-0,256

Çizelge 3.35. 2a, GH ve 3b nın bir su varlığında hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri

	Gaz
$E_a(\text{kcal/mol})$	14.52
$\Delta H(\text{kcal/mol})$	7.77
$\Delta E^\ddagger(\text{kcal/mol})$	18.73
$\Delta E(\text{kcal/mol})$	7.63
$\Delta G^\ddagger(\text{kcal/mol})$	17.11
$\Delta G(\text{kcal/mol})$	8.37

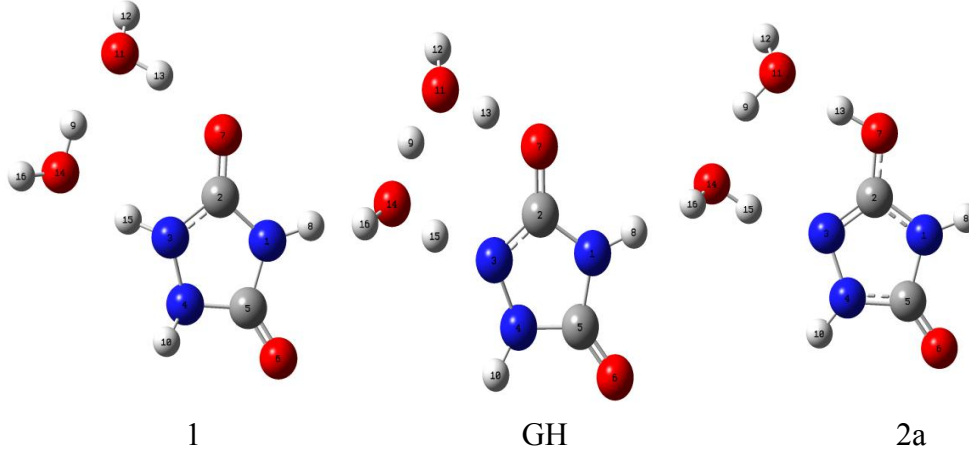
Çizelge 3.36. 2a, GH ve 3b nin bir su varlığında hesaplanan enerji değerleri

	Gaz
2a	-469.3156575
GH	-469.2858077
3b	-469.3034903



Şekil 3.18. 2a, GH ve 3b nin bir su varlığında gaz fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği

3.10. Urazol(1) ⇌ GH ⇌ 2a'nın iki su varlığındaki tüm parametreleri



Şekil 3.19. Urazol(1), GH ve 2a'nın iki su varlığındaki B3LYP/6-311++G** basis seti ile sonucu oluşan optimize yapıları

Çizelge 3.37. Urazol(1), GH ve 2a'nın iki su varlığında hesaplanan ZPE, S, $H-H_0$ ve μ değerleri

Gaz fazı	ZPE (kcal/mol)	S (cal/mol)	H-H ₀ (kcal/mol)	μ (D)
1	74.94	103.722	7.54	2.209
GH	70.36	94.276	6.30	4.680
2a	74.55	103.121	7.49	3.270

Çizelge 3.38. Urazol(1) ile 2a nın iki su varlığındaki geçişi sırasındaki gaz fazındaki yapısal parametreler

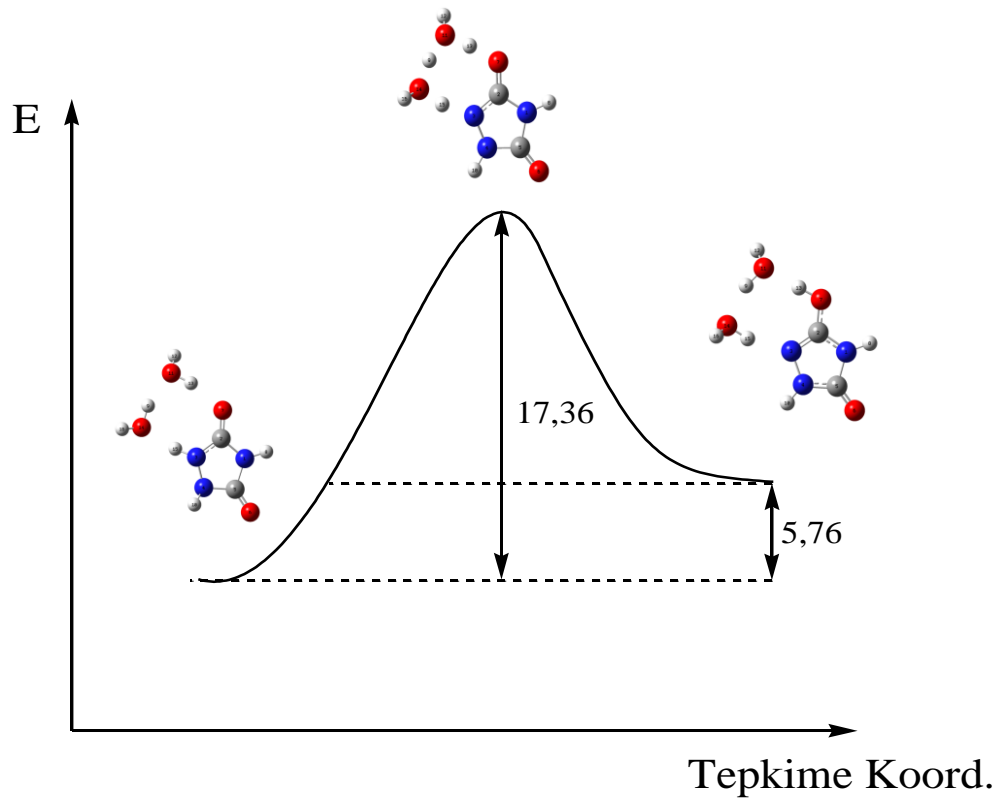
Parametreler	Gaz fazı		
	Urazol(1)	GH	2a
$r(C_2O_7)$	1.221	1.266	1.313
$r(C_2N_1)$	1.386	1.383	1.369
$r(C_2N_3)$	1.375	1.330	1.303
$r(N_1H_8)$	1.007	1.007	1.007
$r(N_3H_{15})$	1.033	1.397	1.855
$r(O_{11}H_{13})$	0.979	1.140	1.621
$r(O_7H_{13})$	1.824	1.339	1.004
$r(O_{11}H_9)$	1.776	1.195	0.986
$r(O_{14}H_9)$	0.983	1.216	1.735
$r(O_{14}H_{15})$	1.808	1.119	0.984
$\langle(O_7C_2N_1)\rangle$	126.575	123.028	119.641
$\langle(O_7C_2N_3)\rangle$	127.842	128.214	128.441
$\langle(C_2N_1H_8)\rangle$	123.919	124.812	126.185
$\langle(C_2N_3H_{15})\rangle$	118.312	123.475	129.526
$\langle(H_{12}O_{11}H_{13})\rangle$	106.368	110.094	120.207
$\langle(H_9O_{14}H_{16})\rangle$	106.536	112.418	121.809
$\tau(C_2N_3N_4C_5)$	13.967	8.145	-3.868
$\tau(O_7C_2N_1H_8)$	4.795	3.225	-1.750
$\tau(O_7C_2N_3H_{15})$	34.361	10.900	-5.006

Çizelge 3.39. Urazol(1) ile 2a nın iki su varlığında hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri

	Gaz
E_a (kcal/mol)	11.55
ΔH (kcal/mol)	5.34
ΔE^\ddagger (kcal/mol)	17.36
ΔE (kcal/mol)	5.76
ΔG^\ddagger (kcal/mol)	14.37
ΔG (kcal/mol)	5.52

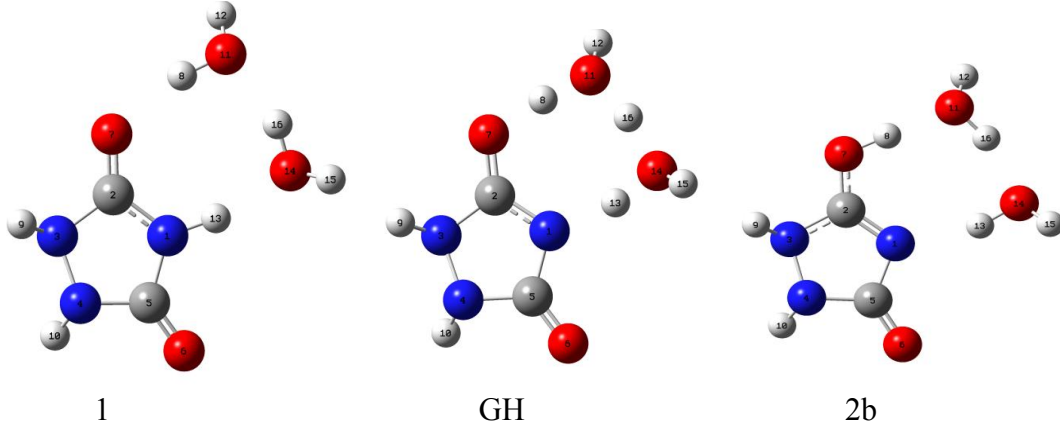
Çizelge 3.40. Urazol(1) ile 2a nın iki su varlığında hesaplanan enerji değerleri

	Gaz
Urazol (1)	-545.8058169
GH	-545.7781406
2a	-545.796624



Şekil 3.20. Urazol(1) ile 2a nın iki su varlığında gaz fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği

3.11. Urazol(1)↔GH↔2b nın iki su varlığındaki tüm parametreleri



Şekil 3.21. Urazol(1), GH ve 2b nın iki su varlığındaki B3LYP/6-311++G** basis seti ile sonucu oluşan optimize yapıları

Çizelge 3.41. Urazol(1), GH ve 2b nın iki su varlığında hesaplanan ZPE, S, $H-H_0$ ve μ değerleri

Gaz fazı	ZPE (kcal/mol)	S (cal/mol)	H-Ho (kcal/mol)	μ (D)
1	75.00	103.535	7.51	2.520
GH	71.21	92.970	6.14	3.533
2b	74.95	100.437	7.16	3.385

Çizelge 3.42. Urazol(1) ile 2b nin iki su varlığındaki geçişi sırasındaki gaz fazındaki yapısal parametreler

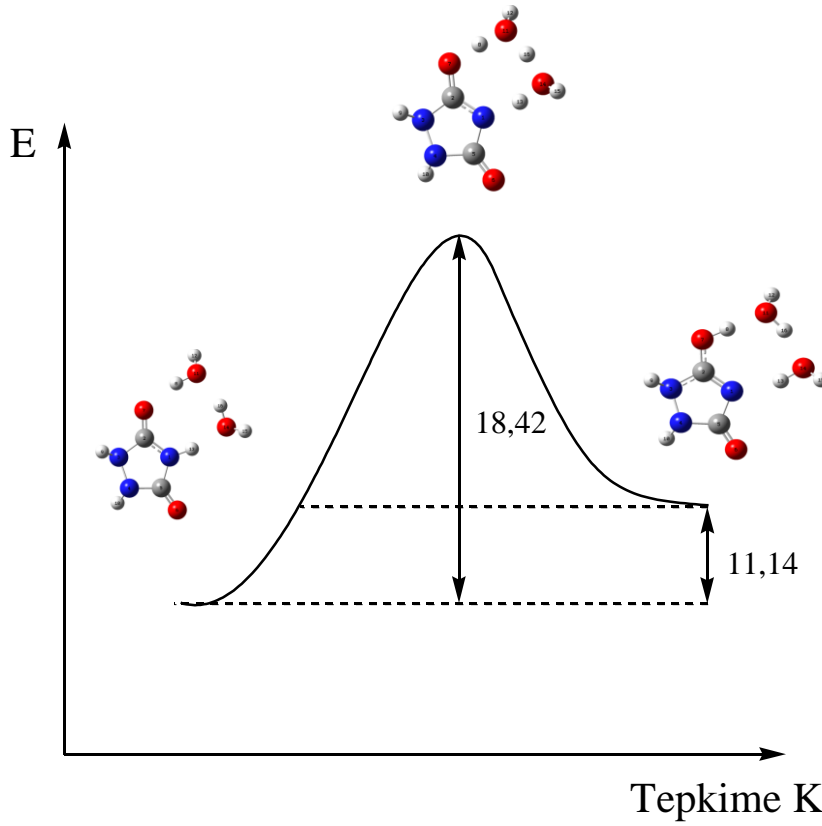
Parametreler	Gaz fazı		
	Urazol(1)	GH	2b
$r(C_2O_7)$	1.219	1.259	1.300
$r(C_2N_1)$	1.373	1.340	1.308
$r(C_2N_3)$	1.396	1.389	1.378
$r(N_1H_{13})$	1.034	1.476	1.856
$r(N_3H_9)$	1.013	1.013	1.014
$r(O_{11}H_8)$	0.978	1.104	1.573
$r(O_7H_8)$	1.835	1.338	1.015
$r(O_{11}H_{16})$	1.786	1.166	0.991
$r(O_{14}H_{16})$	0.981	1.247	1.699
$r(O_{14}H_{13})$	1.778	1.079	0.985
$\langle(O_7C_2N_1)\rangle$	128.805	128.221	128.443
$\langle(O_7C_2N_3)\rangle$	124.957	121.045	117.565
$\langle(C_2N_1H_{13})\rangle$	123.556	123.988	130.676
$\langle(C_2N_3H_9)\rangle$	124.225	114.907	116.039
$\langle(H_{12}O_{11}H_8)\rangle$	106.397	110.149	118.732
$\langle(H_{16}O_{14}H_{15})\rangle$	107.166	115.959	128.117
$\tau(C_2N_3N_4C_5)$	-14.953	-14.395	-13.460
$\tau(O_7C_2N_1H_{13})$	-5.592	-5.882	-7.784
$\tau(O_7C_2N_3H_9)$	-40.272	-40.775	-41.376

Çizelge 3.43. Urazol(1) ile 2b nin iki su varlığında hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri

	Gaz
$E_a(\text{kcal/mol})$	13.26
$\Delta H(\text{kcal/mol})$	10.74
$\Delta E^\ddagger(\text{kcal/mol})$	18.42
$\Delta E(\text{kcal/mol})$	11.14
$\Delta G^\ddagger(\text{kcal/mol})$	16.41
$\Delta G(\text{kcal/mol})$	11.66

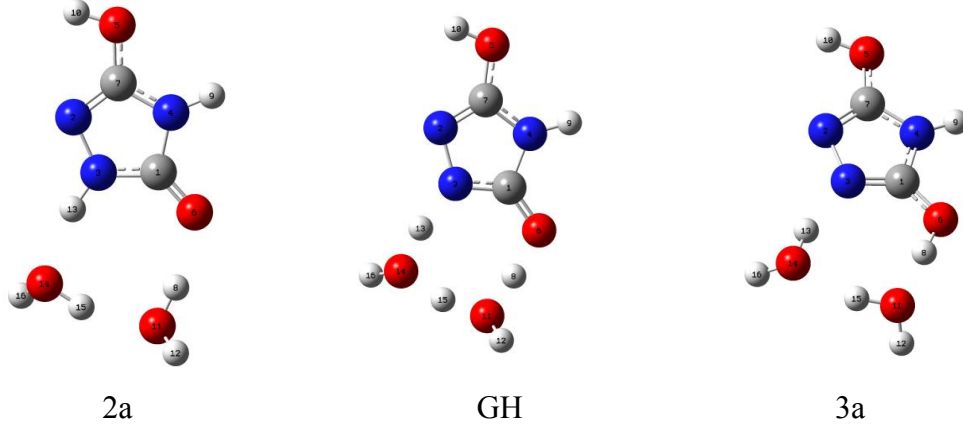
Çizelge 3.44. Urazol(1) ile 2b'nin iki su varlığında hesaplanan enerji değerleri

	Gaz
Urazol (1)	-545.8059629
GH	-545.7766117
2b	-545.7882118



Şekil 3.22. Urazol(1) ile 2b'nin iki su varlığında gaz fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği

3.12. $2a \rightleftharpoons GH \rightleftharpoons 3a$ nın iki su varlığındaki tüm parametreleri



Şekil 3.23. 2a ve 3a nın iki su varlığındaki B3LYP/6-311++G** basis seti ile sonucu oluşan optimize yapıları

Çizelge 3.45. 2a ve 3a nın iki su varlığında hesaplanan ZPE, S, $H-H_0$ ve μ değerleri

Gaz fazı	ZPE (kcal/mol)	S (cal/mol)	H-H ₀ (kcal/mol)	μ (D)
2a	74.57	104.109	7.64	2.138
GH	69.61	93.754	6.31	0.807
3a	74.28	102.158	7.42	2.729

Çizelge 3.46. 2a ve 3a nın iki su varlığındaki geçişi sırasındaki gaz fazındaki yapısal parametreler

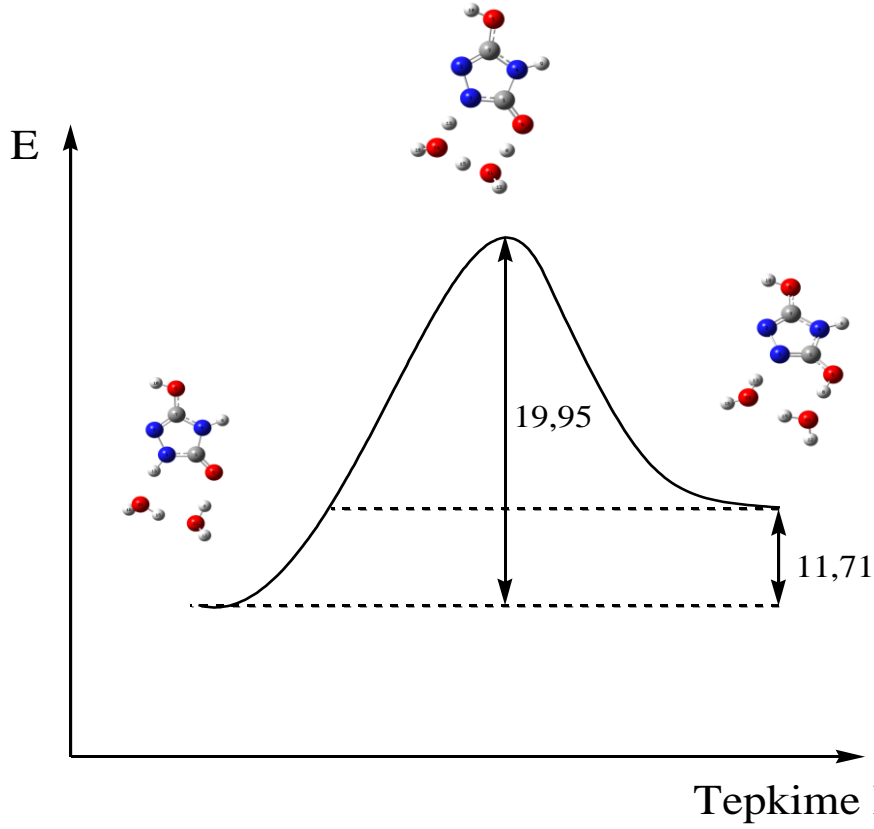
Parametreler	Gaz fazı		
	2a	GH	3a
$r(C_1O_6)$	1.229	1.275	1.316
$r(C_1N_3)$	1.358	1.330	1.307
$r(C_1N_4)$	1.401	1.384	1.374
$r(N_3H_{13})$	1.027	1.364	1.794
$r(N_4H_9)$	1.007	1.007	1.007
$r(O_{11}H_8)$	0.982	1.159	1.624
$r(O_{11}H_{15})$	1.777	1.165	0.988
$r(O_{14}H_{15})$	0.982	1.250	1.722
$r(O_{14}H_{13})$	1.825	1.141	0.992
$r(O_6H_8)$	1.784	1.259	1.004
$\langle(O_6C_1N_4)\rangle$	126.524	123.202	119.917
$\langle(O_6C_1N_3)\rangle$	130.776	129.796	129.990
$\langle(C_1N_4H_9)\rangle$	124.825	126.189	127.385
$\langle(C_1N_3H_{13})\rangle$	125.866	124.436	129.788
$\langle(H_{12}O_{11}H_8)\rangle$	106.341	110.959	120.441
$\langle(H_{16}O_{14}H_{15})\rangle$	116.516	114.094	130.006
$\tau(C_7N_2N_3C_1)$	0.061	0.024	-0.003
$\tau(O_6C_1N_3H_{13})$	0.290	0.567	3.906
$\tau(O_6C_1N_4H_9)$	0.182	0.205	-0.897

Çizelge 3.47. 2a ve 3a nın iki su varlığında hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri

	Gaz
E_a (kcal/mol)	13.66
ΔH (kcal/mol)	11.19
ΔE^\ddagger (kcal/mol)	19.95
ΔE (kcal/mol)	11.71
ΔG^\ddagger (kcal/mol)	16.75
ΔG (kcal/mol)	11.78

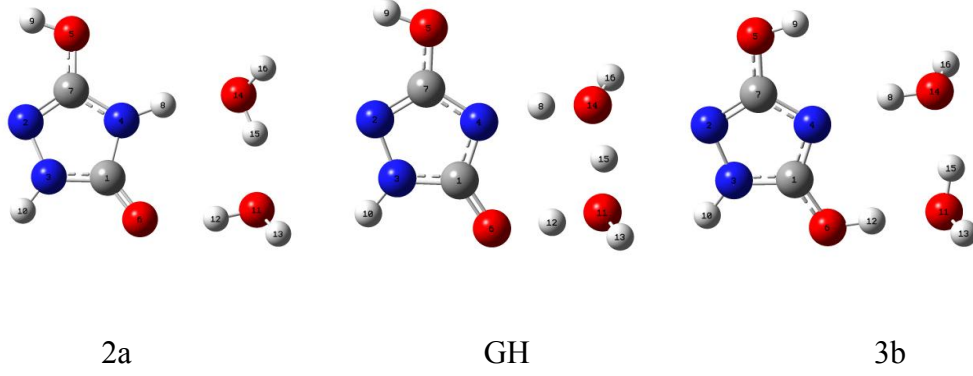
Çizelge 3.48. 2a ve 3a'nın iki su varlığında hesaplanan enerji değerleri

	Gaz
2a	-545.7927798
GH	-545.7609843
3a	-545.7741216



Şekil 3.24. 2a ile 3a'nın iki su varlığında gaz fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği

3.13. $2a \rightleftharpoons GH \rightleftharpoons 3b$ nin iki su varlığındaki tüm parametreleri



Şekil 3.25. 2a ve 3b nin iki su varlığındaki B3LYP/6-311++G** basis seti ile sonucu oluşan optimize yapıları

Çizelge 3.49. 2a ve 3b nin iki su varlığında hesaplanan ZPE, S, H- H_0 ve μ değerleri

Gaz fazı	ZPE (kcal/mol)	S (cal/mol)	H- H_0 (kcal/mol)	μ (D)
2a	74.30	105.752	7.79	2.237
GH	70.231	93.972	6.32	1.264
3b	74.65	102.405	7.43	2.730

Çizelge 3.50. 2a ve 3b nin iki su varlığındaki geçişi sırasındaki gaz fazındaki yapısal parametreler

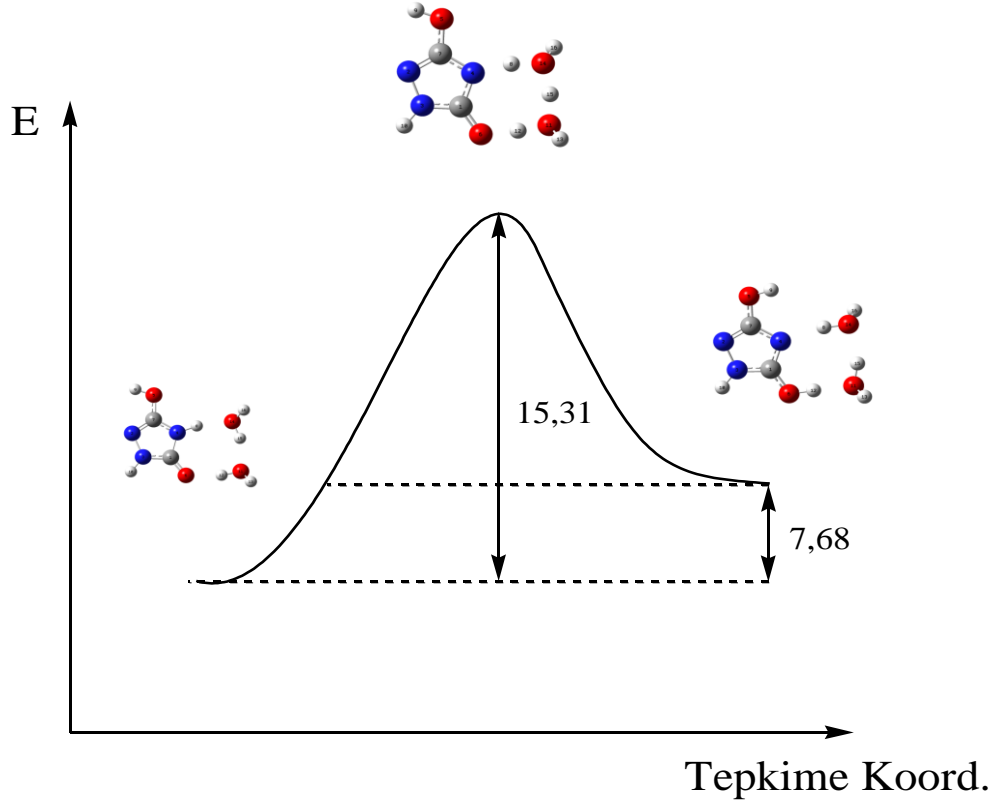
Parametreler	Gaz fazı		
	2a	GH	3b
$r(C_1O_6)$	1.229	1.269	1.313
$r(C_1N_3)$	1.365	1.354	1.341
$r(C_1N_4)$	1.393	1.364	1.333
$r(N_3H_{10})$	1.005	1.006	1.006
$r(N_4H_8)$	1.032	1.399	1.826
$r(O_{11}H_{12})$	0.982	1.117	1.625
$r(O_{11}H_{15})$	1.778	1.194	0.986
$r(O_{14}H_{15})$	0.982	1.216	1.743
$r(O_{14}H_8)$	1.779	1.119	0.988
$r(O_6H_{12})$	1.774	1.315	1.002
$\langle(O_6C_1N_3)\rangle$	128.525	124.983	121.444
$\langle(O_6C_1N_4)\rangle$	128.754	128.460	129.194
$\langle(C_1N_4H_8)\rangle$	124.641	123.090	126.013
$\langle(C_1N_3H_{10})\rangle$	126.052	127.240	128.319
$\langle(H_{12}O_{11}H_{13})\rangle$	106.670	110.121	120.269
$\langle(H_{16}O_{14}H_{15})\rangle$	107.141	113.649	118.883
$\tau(C_7N_2N_3C_1)$	-0.223	-0.151	0.357
$\tau(O_6C_1N_4H_8)$	0.541	-1.213	9.314
$\tau(O_6C_1N_3H_{10})$	-1.270	-0.492	0.552

Çizelge 3.51. 2a ve 3b nin iki su varlığında hesaplanan E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger ve ΔG değerleri

	Gaz
$E_a(\text{kcal/mol})$	9.96
$\Delta H(\text{kcal/mol})$	7.67
$\Delta E^\ddagger(\text{kcal/mol})$	15.31
$\Delta E(\text{kcal/mol})$	7.68
$\Delta G^\ddagger(\text{kcal/mol})$	13.48
$\Delta G(\text{kcal/mol})$	8.67

Çizelge 3.52. 2a ve 3b nin iki su varlığında hesaplanan enerji değerleri

	Gaz
2a	-545.7942009
GH	-545.7694989
3b	-545.7819676



Şekil 3.26. 2a ile 3b nin iki su varlığında gaz fazındaki geçişi sırasındaki enerji grafiği

4.TARTIŞMA ve SONUÇ

4.1. Urazol ve tautomerleri

4.1.a. Urazol ve tautomerlerinin gaz fazında ve çözücü fazında yapısal parametrelerinin değerlendirilmesi

Bu bölümde öncelikle urazol ve tautomerlerin arasındaki proton transferi sırasında atomlar arasındaki bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açılardaki değişimler ele alınmıştır. İlk olarak 1 \rightleftharpoons 2a arasındaki geçişte N₃ e bağlı proton O₇ üzerine göçmüştür. Yani N₃H₉ bağı kırılarak O₇H₉ bağı oluşmuştur. Böylece, halkada bağ uzunlukları ve açılarında değişimler olmaktadır. Bu proton geçişi ile C₂O₇ ikili bağı tekli bağ, C₂N₃ tekli bağı ise ikili bağ karakteri kazanmıştır (Bakınız çizelge 3.2). Buna bağlı olarak N₁C₂O₇ açısı daralmış O₇C₂N₃ açısı sabit kalmıştır. Ayrıca C₂N₃ bağı 0.10 Å civarında kısalmış ve bu değişime paralel olarak C₂N₃N₄ ve C₂N₁C₅ açıları ise 4° civarında daralmıştır. Dihedral açılar incelendiğinde, 1 yapısının düzlemsel olmadığını (gaz fazında -15.25° lik açıyla düzlemsellikten sapar) ancak 2a yapısının düzlemsel olduğu görülür. İkinci olarak 1 \rightleftharpoons 2b arasındaki geçişte N₁ e bağlı proton O₇ üzerine göçmüştür ve N₁H₈ bağı kırılarak O₇H₈ bağı oluşmuştur. Bu proton geçişi ile C₂O₇ ikili bağı tekli bağ, C₂N₁ tekli bağı ise ikili bağ karakteri kazanmıştır (Bakınız çizelge 3.6). Buna bağlı olarak N₁C₂O₇ ve O₇C₂N₃ açısı daralmıştır. Ayrıca C₂N₁ bağı 0.10 Å civarında kısalmış ve bu değişime paralel olarak C₂N₁C₅ açısı ise 7° civarında daralmıştır. Dihedral açılar incelendiğinde, 1 yapısının (gaz fazında -15.25° lik açıyla düzlemsellikten sapar) ve 2b yapısının (gaz fazında -13.15° lik açıyla düzlemsellikten sapar) düzlemsel olmadığı görülür. 2a \rightleftharpoons 3a arasındaki geçişte ise N₄ e bağlı proton O₆ üzerine göçmüştür ve N₄H₁₀ bağı kırılarak O₆H₁₀ bağı oluşmuştur. Bu proton geçişi ile C₅O₆ ikili bağı tekli bağ, C₅N₄ tekli bağı ise ikili bağ karakteri kazanmış (Bakınız çizelge 3.10) ve buna bağlı olarak N₄C₅O₆ ve O₆C₅N₁ açısı daralmıştır. Ayrıca C₅N₁ bağı 0.08 Å civarında kısalmış ve bu değişime paralel olarak C₅N₄N₃ açısı ise 8° civarında daralmıştır. Dihedral açılar incelendiğinde, 2a yapısının ve 3a yapısının düzlemsel olduğu görülür. 2a \rightleftharpoons 3b arasındaki geçişte N₁ e bağlı proton O₆ üzerine göçmüştür ve N₁H₈ bağı kırılarak O₆H₈ bağı oluşmuştur. Bu nedenle halkada bağ uzunlukları ve açılarında bazı

değişmeler olmaktadır. Bu proton geçişi ile C_5O_6 ikili bağı tekli bağ, C_5N_1 tekli bağı ise ikili bağ karakteri kazanmıştır (Bakınız çizelge 3.14). Buna bağlı olarak $N_1C_5O_6$ ve $O_6C_5N_3$ açısı daralmıştır. Ayrıca C_5N_1 bağı 0.10 Å civarında kısalmış ve bu değişime paralel olarak $C_5N_1C_7$ açısı ise 6° civarında daralmıştır. Dihedral açılar incelendiğinde, 2a yapısının ve 3b yapısının düzlemsel olduğu görülür. Son olarak $3b \rightleftharpoons 3c$ arasındaki geçişte N_4 e bağlı proton C_5 üzerine göçmüştür ve N_4H_{10} bağı kırılarak C_5H_{10} bağı oluşmuştur. $N_4C_5O_6$ ve $O_6C_5N_1$ açısı daralmıştır, ayrıca C_5N_1 bağı 0.02 Å civarında uzamış ve bu değişime paralel olarak $C_5N_4C_2$ açısı ise 6° civarında daralmıştır. Dihedral açılar incelendiğinde, 3b yapısının düzlemsel olduğu fakat 3c yapısının (gaz fazında 2.72° lik açıyla düzlemsellikten sapar) düzlemsel olmadığı görülür.

4.1.b. Urazol ve tautomerlerinin gaz, kloroform, metanol ve su fazındaki enerji parametrelerinin değerlendirilmesi

Urazol ve tautomerlerinin enerjileri gaz fazında, kloroform ($\epsilon=4.9$), metanol ($\epsilon=32.63$) ve su ($\epsilon=78.39$) gibi farklı dielektrik sabitine sahip çözücülerde hesaplandı ve kararlılıkları belirlendi. Kararlılık sıralamasının tüm fazlarda $3c < 3a < 3b < 2b < 2a < 1$ (Urazol) şeklinde olduğu görüldü. (Bakınız çizelge 3.4, 3.8, 3.12, 3.16, ve 3.20) [Tokiwadai, Hodogaya-ku ve Yokohama Kanagawa, 2009]. Tautomer yapıları çözücü fazında, gaz fazındakine göre daha kararlı hale gelmiştir. Çözücü polarlığı arttıkça moleküllerin kararlılıkları da artmıştır. (Bakınız çizelge 3.4, 3.8, 3.12, 3.16 ve 3.20).

Urazol ve tautomerlerinin proton transferi sırasında gaz fazında, kloroform ($\epsilon=4.9$), metanol ($\epsilon=32.63$) ve su ($\epsilon=78.39$) gibi farklı dielektrik sabitine sahip çözücülerde E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger , ΔG , ZPE, S, $H-H_0$ ve μ değerleri hesaplandı. (Bakınız çizelge 3.1, 3.3, 3.5, 3.7, 3.9, 3.11, 3.13, 3.15, 3.17, 3.19). Bu enerji hesaplamaları dikkate alınarak şekil 3.2, 3.4, 3.6, 3.8, 3.10 çizilmiştir. Grafikler incelendiğinde urazol ve tautomerleri arasındaki proton transferi en kolay gaz fazında gerçekleştiği, çözücü polarlığı arttıkça proton transferinin zorlaştığı görülmüştür. Şimdi urazol ve tautomerleri arasında her bir dönüşüm için tepkime

enerjilerini inceleyelim. İlk olarak 1, GH ve 2a proton transferi göz önüne alındığında ΔG^\ddagger değerinin gaz fazında 53,43 kcal/mol, kloroform ($\epsilon=4.9$) 54,97 kcal/mol, metanol ($\epsilon=32.63$) 55,62 kcal/mol ve su ($\epsilon=78.39$) 55,67 kcal/mol olduğu belirlendi. Bu verilere göre 1, GH ve 2a proton transferi en kolay gaz fazında gerçekleştiği görüldü. Ayrıca ΔG değerlerinin de gaz fazında 7,77 kcal/mol, kloroform ($\epsilon=4.9$) 8,29 kcal/mol, metanol ($\epsilon=32.63$) 8,55 kcal/mol ve su ($\epsilon=78.39$) 8,58 kcal/mol şeklinde arttığı belirlendi.(Bakınız çizelge 3.3). İkinci olarak 1, GH ve 2b proton transferi göz önüne alındığında ΔG^\ddagger değerinin gaz fazında 55,09 kcal/mol, kloroform ($\epsilon=4.9$) 55,87 kcal/mol, metanol ($\epsilon=32.63$) 55,86 kcal/mol ve su ($\epsilon=78.39$) 55,93 kcal/mol olduğu belirlendi. Bu verilere göre 1, GH ve 2b proton transferi en kolay gaz fazında gerçekleştiği görüldü. Ayrıca ΔG değerlerinin de gaz fazında 17,51 kcal/mol, kloroform ($\epsilon=4.9$) 16,31 kcal/mol, metanol ($\epsilon=32.63$) 15,65 kcal/mol ve su ($\epsilon=78.39$) 15,56 kcal/mol şeklinde azaldığı belirlendi.(Bakınız çizelge 3.7). 1 ve 2b yapılarının dipol moment değerleri sırasıyla 1.891D, 5.11D'dir. Çözücü polarlığı arttıkça 2b daha kararlı hale geldiğinden gaz fazından su fazına doğru tepkimenin kolaylaştığı görülür. 2a, GH ve 3a proton transferinde ΔG^\ddagger değeri gaz fazında 58,05 kcal/mol, kloroform ($\epsilon=4.9$) 58,68 kcal/mol, metanol ($\epsilon=32.63$) 58,82 kcal/mol ve su ($\epsilon=78.39$) 58,83 kcal/mol dür. ΔG değerleri ise gaz fazında 16,51 kcal/mol, kloroform ($\epsilon=4.9$) 15,85 kcal/mol, metanol ($\epsilon=32.63$) 15,50 kcal/mol ve su ($\epsilon=78.39$) 15,44 kcal/mol şeklinde azalmıştır (Bakınız çizelge 3.11). Bu durumda tepkime kinetik olarak gaz fazında, termodinamik olarak su fazında en kolaydır. 2a, GH ve 3b proton transferinde ΔG^\ddagger değerinin gaz fazında 54,67 kcal/mol, kloroform ($\epsilon=4.9$) 55,15 kcal/mol, metanol ($\epsilon=32.63$) 55,31 kcal/mol ve su ($\epsilon=78.39$) 55,32 kcal/mol olduğu belirlendi. Ayrıca ΔG değerleri de gaz fazında 9,58 kcal/mol, kloroform ($\epsilon=4.9$) 9,93 kcal/mol, metanol ($\epsilon=32.63$) 9,91 kcal/mol ve su ($\epsilon=78.39$) 9,90 kcal/mol şeklindedir (Bakınız çizelge 3.15). 3b, GH ve 3c proton transferi göz önüne alındığında ΔG^\ddagger değerinin gaz fazında 56,42 kcal/mol, kloroform ($\epsilon=4.9$) 56,66 kcal/mol, metanol ($\epsilon=32.63$) 56,51 kcal/mol ve su ($\epsilon=78.39$) 56,48 kcal/mol olduğu belirlendi. Bu verilere göre 3b, GH ve 3c proton transferi en kolay gaz fazında gerçekleştiği görüldü. Ayrıca ΔG değerlerinin de gaz fazında 33,06 kcal/mol, kloroform ($\epsilon=4.9$) 33,62 kcal/mol, metanol ($\epsilon=32.63$) 33,48 kcal/mol ve su ($\epsilon=78.39$)

33,43 kcal/mol şeklinde olduğu belirlendi. (Bakınız çizelge 3.19). Tüm bu hesaplamalar incelendiğinde urazol ve tautomerleri arasında proton transfer tepkimelerinin ΔG değerlerine göre tepkime kolaylık sıralaması gaz fazında 1-GH-2a, 2a-GH-3b, 1-GH-2b, 3b-GH-3c, 2a-GH-3a şeklindedir. Sonuç olarak hem gaz hem çözücü fazında termodinamik olarak en kolay tepkime $1 \rightleftharpoons 2a$ dır. Gaz fazında kinetik olarak en kolay tepkime yine $1 \rightleftharpoons 2a$ iken su fazına gelindiğinde ise kinetik olarak en kolay tepkime $2a \rightleftharpoons 3b$ dır.

4.2.Urazol ve tautomerlerinin bir su varlığındaki yapıları

4.2.a. Urazol ve tautomerlerinin bir su varlığındaki yapısal parametrelerinin değerlendirilmesi

Bu bölümde öncelikle urazol ve tautomerlerin bir su varlığındaki proton transferi sırasında atomlar arasındaki bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açılardaki değişimler ele alınacaktır. İlk olarak $1 \rightleftharpoons 2a$ arasındaki geçişte N_3 e bağlı proton O_{11} üzerine, O_{11} üzerindeki proton ise O_7 üzerine göçmüştür. Yani N_3H_9 ve $O_{11}H_{13}$ bağı kırılarak $O_{11}H_9$ ve O_7H_{13} bağı oluşmuştur. Bu proton geçişleri ile C_2O_7 ikili bağı tekli bağ, C_2N_3 tekli bağı ise ikili bağ karakteri kazanmıştır (Bakınız çizelge 3.22). Buna bağlı olarak $N_1C_2O_7$ açısı daralmış $O_7C_2N_3$ açısı sabit kalmıştır. Ayrıca C_2N_3 bağı 0.08 Å civarında kısalmıştır. Dihedral açılar incelendiğinde, 1 yapısının düzlemsel olmadığını (gaz fazında 15.021° lik açıyla düzlemsellikten sapar) ancak 2a yapısının düzlemsel olduğu görülür. $1 \rightleftharpoons 2b$ arasındaki geçişte N_1 e bağlı proton O_{11} üzerine, O_{11} üzerindeki proton ise O_7 üzerine göçmüştür. Yani N_1H_{13} ve $O_{11}H_8$ bağı kırılarak $O_{11}H_{13}$ ve O_7H_8 bağı oluşmuştur. Bu proton geçişleri ile C_2O_7 ikili bağı tekli bağ, C_2N_1 tekli bağı ise ikili bağ karakteri kazanmıştır (Bakınız çizelge 3.26). Böylece $N_1C_2O_7$ açısı 1° civarında $O_7C_2N_3$ açısı ise 14° civarında daralmıştır. Ayrıca C_2N_1 bağı 0.08 Å civarında kısalmıştır. Dihedral açılar incelendiğinde, 1 yapısının (gaz fazında -14.964° lik açıyla düzlemsellikten sapar) ve 2b (gaz fazında -13.392° lik açıyla düzlemsellikten sapar) yapısının düzlemsel olmadığını görülür. $2a \rightleftharpoons 3a$ arasındaki geçişte N_3 e bağlı proton O_{11} üzerine, O_{11} üzerindeki proton ise O_6 üzerine

göçmüştür. Yani N_3H_{13} ve $O_{11}H_8$ bağı kırılarak $O_{11}H_{13}$ ve O_6H_8 bağı oluşmuştur. Bu proton geçişleri ile C_1O_6 ikili bağı tekli bağ, C_1N_3 tekli bağı ise ikili bağ karakteri kazanmış (Bakınız çizelge 3.30) ve $N_3C_1O_6$ açısı 2° civarında $O_6C_1N_4$ açısı ise 7° civarında daralmıştır. Ayrıca C_1N_3 bağı 0.06 \AA civarında kısalmıştır. Dihedral açılar incelendiğinde, 2a yapısının ve 3a yapısının düzlemsel olduğu görülür. Dördüncü olarak $2a \rightleftharpoons 3b$ arasındaki geçişte N_4 e bağlı proton O_{11} üzerine, O_{11} üzerindeki proton ise O_6 üzerine göçmüştür. Yani N_4H_9 ve $O_{11}H_{12}$ bağı kırılarak $O_{11}H_9$ ve O_6H_{12} bağı oluşmuştur. Böylece, halkada bağ uzunlukları ve açılarında değişimler olmaktadır. Bu proton geçişleri ile C_1O_6 ikili bağı tekli bağ, C_1N_4 tekli bağı ise ikili bağ karakteri kazanmıştır (Bakınız çizelge 3.34). Buna bağlı olarak $N_4C_1O_6$ açısının sabit kaldığı, $O_6C_1N_3$ açısının ise 7° civarında daraldığı görülür. Ayrıca C_1N_4 bağı 0.07 \AA civarında kısalmıştır. Dihedral açılar incelendiğinde, 2a yapısının ve 3b yapısının düzlemsel olduğu görülür.

4.2.b. Urazol ve tautomerlerinin bir su varlığındaki enerji parametrelerinin değerlendirilmesi

Urazol ve tautomerlerinin bir su varlığındaki enerjileri gaz fazında hesaplandı ve kararlılıkları belirlendi. Kararlılık sıralamasının gaz fazında $3c < 3a < 3b < 2b < 2a < 1$ (Urazol) şeklinde olduğu görüldü. (Bakınız çizelge 3.24, 3.28, 3.32, 3.36). Urazol ve tautomerlerinin bir su varlığındaki yapıları urazol ve tautomerlerinin normal yapılarından çok daha kararlı yapılardır. Çünkü urazol ve tautomerleri su molekülü ile hidrojen bağı oluşturması nedeniyle yapıların daha kararlı hale gelmesini sağlamıştır.

Urazol ve tautomerlerinin bir su varlığındaki proton transferi sırasında gaz fazında E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger , ΔG , ZPE, S, $H-H_0$ ve μ değerleri hesaplandı. (Bakınız çizelge 3.21, 3.23, 3.25, 3.27, 3.29, 3.31, 3.33, 3.35). Bu enerji hesaplamaları dikkate alınarak şekil 3.12, 3.14, 3.16, 3.18 çizildi. Şimdi urazol ve tautomerlerinin bir su varlığındaki proton transferi için tepkime enerjilerini inceleyelim. İlk olarak 1, GH ve 2a proton transferi göz önüne alındığında ΔG^\ddagger değerinin $18,93 \text{ kcal/mol}$ olduğu belirlendi. ΔG değerlerinin ise $5,52 \text{ kcal/mol}$

şeklinde olduğu belirlendi.(Bakınız çizelge 3.23). 1, GH ve 2b proton transferinde ΔG^\ddagger değeri 20,93 kcal/mol ΔG değeri ise 13,52 kcal/mol dür (Bakınız çizelge 3.27). 2a, GH ve 3a proton transferi göz önüne alındığında ΔG^\ddagger değerinin 21,81 kcal/mol olduğu belirlendi. ΔG değerlerinin ise 13,07 kcal/mol şeklinde olduğu belirlendi. (Bakınız çizelge 3.31). 2a, GH ve 3b proton transferi göz önüne alındığında ΔG^\ddagger değerinin gaz fazında 17,11 kcal/mol olduğu belirlendi. ΔG değerlerinin ise gaz fazında 8,37 kcal/mol şeklinde olduğu belirlendi. (Bakınız çizelge 3.35). Tüm bu hesaplamalar incelendiğinde urazol ve tautomerlerinin bir su varlığındaki proton transfer tepkimelerinin kolaylık sıralaması ΔG değerlerine göre, 1-GH-2a, 2a-GH-3a, 1-GH-2b, 2a-GH-3b şeklindedir. Yani bir su molekülünün varlığı termodinamik olarak 1-GH-2a geçişini, kinetik olarak ise 2a-GH-3b geçişini kolaylaştırmıştır.

4.3. Urazol ve tautomerlerinin iki su varlığındaki yapıları

4.3.a. Urazol ve tautomerlerinin iki su varlığındaki yapısal parametrelerinin değerlendirilmesi

Bu bölümde öncelikle urazol ve tautomerlerin iki su varlığındaki proton transferi sırasında atomlar arasındaki bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açılardaki değişimler ele alınacaktır. İlk olarak $1 \rightleftharpoons 2a$ arasındaki geçişte N_3 e bağlı proton O_{14} üzerine, O_{14} üzerindeki proton O_{11} üzerine, O_{11} üzerindeki proton ise O_7 üzerine göçmüştür. Yani N_3H_{15} , $O_{14}H_9$ ve $O_{11}H_{13}$ bağı kırılarak $O_{14}H_{15}$, $O_{11}H_9$ ve O_7H_{13} bağı oluşmuştur. Bu proton geçişleri ile C_2O_7 ikili bağı tekli bağ, C_2N_3 tekli bağı ise ikili bağ karakteri kazanmıştır (Bakınız çizelge 3.38). Buna bağlı olarak $N_1C_2O_7$ açısı daralmış $O_7C_2N_3$ açısı sabit kalmıştır. Ayrıca C_2N_3 bağı 0.07 Å civarında kısalmıştır. Dihedral açılar incelendiğinde, 1 yapısının (gaz fazında 13.967° lik açıyla düzlemsellikten sapar) ve 2a yapısının (gaz fazında -3.868° lik açıyla düzlemsellikten sapar) düzlemsel olmadığını görülür. İkinci olarak $1 \rightleftharpoons 2b$ arasındaki geçişte N_1 e bağlı proton O_{14} üzerine, O_{14} üzerindeki proton O_{11} üzerine, O_{11} üzerindeki proton ise O_7 üzerine göçmüştür. Yani N_1H_{13} , $O_{14}H_{16}$ ve $O_{11}H_8$ bağı kırılarak $O_{14}H_{13}$, $O_{11}H_{16}$ ve O_7H_8 bağı oluşmuştur. Böylece, halkada bağ uzunlukları

ve açılarında değişmeler olmaktadır. Bu proton geçişleri ile C_2O_7 ikili bağı tekli bağ, C_2N_1 tekli bağı ise ikili bağ karakteri kazanmıştır (Bakınız çizelge 3.42). Buna bağlı olarak $N_1C_2O_7$ açısı 0.5° civarında $O_7C_2N_3$ açısı ise 7° civarında daralmıştır. Ayrıca C_2N_1 bağı 0.07 \AA civarında kısalımıştır. Dihedral açılar incelendiğinde, 1 yapısının (gaz fazında -14.953° lik açıyla düzlemsellikten sapar) ve 2b yapısının (gaz fazında -13.460° lik açıyla düzlemsellikten sapar) düzlemsel olmadığını görülür. Üçüncü olarak $2a \rightleftharpoons 3a$ arasındaki geçişte N_3 e bağlı proton O_{14} üzerine, O_{14} üzerindeki proton O_{11} üzerine, O_{11} üzerindeki proton ise O_6 üzerine göçmüştür. Yani N_3H_{13} , $O_{14}H_{15}$ ve $O_{11}H_8$ bağı kırılarak $O_{14}H_{13}$, $O_{11}H_{15}$ ve O_6H_8 bağı oluşmuştur. Böylece, halkada bağ uzunlukları ve açılarında değişmeler olmaktadır. Bu proton geçişleri ile C_1O_6 ikili bağı tekli bağ, C_1N_3 tekli bağı ise ikili bağ karakteri kazanmıştır (Bakınız çizelge 3.46). Buna bağlı olarak $N_3C_1O_6$ açısı 1° civarında $O_6C_1N_4$ açısı ise 7° civarında daralmıştır. Ayrıca C_1N_3 bağı 0.05 \AA civarında kısalımıştır. Dihedral açılar incelendiğinde, 2a yapısının ve 3a yapısının düzlemsel olduğu görülür. Dördüncü olarak $2a \rightleftharpoons 3b$ arasındaki geçişte N_4 e bağlı proton O_{14} üzerine, O_{14} üzerindeki proton O_{11} üzerine, O_{11} üzerindeki proton ise O_6 üzerine göçmüştür. Yani N_4H_8 , $O_{14}H_{15}$ ve $O_{11}H_{12}$ bağı kırılarak $O_{14}H_8$, $O_{11}H_{15}$ ve O_6H_{12} bağı oluşmuştur. Böylece, halkada bağ uzunlukları ve açılarında değişmeler olmaktadır. Bu proton geçişleri ile C_1O_6 ikili bağı tekli bağ, C_1N_4 tekli bağı ise ikili bağ karakteri kazanmıştır (Bakınız çizelge 3.50). Buna bağlı olarak $N_4C_1O_6$ açısının sabit kaldığı, $O_6C_1N_3$ açısının ise 7° civarında daraldığı görülür. Ayrıca C_1N_4 bağı 0.06 \AA civarında kısalımıştır. Dihedral açılar incelendiğinde, 2a yapısının ve 3b yapısının düzlemsel olduğu görülür.

4.3.b. Urazol ve tautomerlerinin iki su varlığındaki enerji parametrelerinin değerlendirilmesi

Urazol ve tautomerlerinin iki su varlığındaki enerjileri gaz fazında hesaplandı ve kararlılıkları belirlendi. Kararlılık sıralamasının gaz fazında $3c < 3a < 3b < 2b < 2a < 1$ (Urazol) şeklinde olduğu görüldü. (Bakınız çizelge 3.44, 3.48, 3.52, 3.56). Urazol ve tautomerlerinin iki su varlığındaki yapıları hem bir sulu

yapılarından hemde urazol ve tautomerlerinin normal yapılarından çok daha kararlı yapılardır. Çünkü urazol ve tautomerleri iki su molekülü ile hidrojen bağı oluşturması nedeniyle yapıların çok daha kararlı hale gelmesini sağlamıştır.

Urazol ve tautomerlerinin iki su varlığındaki proton transferi sırasında gaz fazında E_a , ΔH , ΔE^\ddagger , ΔE , ΔG^\ddagger , ΔG , ZPE, S, $H-H_0$ ve μ değerleri hesaplandı.(Bakınız çizelge 3.41, 3.43, 3.45, 3.47, 3.49, 3.51, 3.53, 3.55). Bu enerji hesaplamaları dikkate alınarak şekil 3.20, 3.22, 3.24, 3.26 çizildi. Şimdi urazol ve tautomerlerinin iki su varlığındaki proton transferi için tepkime enerjilerini inceleyelim. İlk olarak 1, GH ve 2a proton transferi göz önüne alındığında ΔG^\ddagger değerinin 14,37 kcal/mol olduğu belirlendi. ΔG değeri ise 5,52 kcal/mol dür.(Bakınız çizelge 3.43). 1, GH ve 2b proton transferi için ΔG^\ddagger değerinin 16,41 kcal/mol, ΔG değeri ise 11,66 kcal/mol şeklindedir (Bakınız çizelge 3.47). 2a, GH ve 3a proton transferi göz önüne alındığında ΔG^\ddagger değerinin 16,75 kcal/mol olduğu, ΔG değerinin ise 11,78 kcal/mol şeklinde olduğu belirlendi. (Bakınız çizelge 3.51). 2a, GH ve 3b proton transferi için ΔG^\ddagger değeri 13,48 kcal/mol, ΔG değeri ise 8,67 kcal/mol dür (Bakınız çizelge 3.35). Tüm bu hesaplamalar incelendiğinde urazol ve tautomerlerinin iki su varlığındaki proton transfer tepkimelerinin ΔG değerlerine göre, kolaylık sıralaması 1-GH-2a, 2a-GH-3b, 1-GH-2b, 2a-GH-3a şeklindedir. Bu durumda iki su eşliğinde proton transferinin termodinamik olarak en kolay olduğu tepkime 1-GH-2a iken, kinetik olarak en kolay tepkime ise 2a-GH-3b dir.

SONUÇLAR

1- Urazol ve tautomerlerinin enerjileri gaz fazında, kloroform ($\epsilon=4.9$), metanol ($\epsilon=32.63$) ve su ($\epsilon=78.39$) gibi farklı dielektrik sabitine sahip çözücülerde incelendiğinde kararlılığın SU>METANOL>KLOROFORM>GAZ şeklinde olduğu görüldü. Sonuç olarak çözücünün dielektrik sabiti arttıkça molekülün kararlılığı da artmaktadır.

2- Urazol ve tautomerlerinin proton transferinde enerji değerleri göz önüne alındığında hem gaz fazında hem de diğer çözücülerde urazol ve tautomerlerinin kararlılık sıralaması aşağıdaki gibidir:

$3c < 3a < 3b < 2b < 2a < 1$ (Urazol)

3- Urazol ve tautomerlerinin bir su ve iki su varlığında enerji değerleri incelendiğinde urazol ve tautomerlerinin kararlılık sıralaması aşağıdaki gibidir:

$3c < 3a < 3b < 2b < 2a < 1$ (Urazol)

4- Urazol ve tautomerlerinin bir ve iki su varlığındaki yapıları normal yapılarına göre oldukça kararlılıkları fazla olduğu görülmüştür. Bunun nedeni sulu yapılarda su molekülleri ile urazol ve tautomerlerin oluşturduğu güçlü hidrojen bağları olduğu belirlenmiştir.

5- Urazol ve tautomerleri arasında proton transfer tepkimelerinin ΔG değerlerine göre tepkime kolaylık sıralaması gaz fazında 1-GH-2a, 2a-GH-3b, 1-GH-2b, 3b-GH-3c, 2a-GH-3a şeklindedir. Sonuç olarak hem gaz hem çözücü fazında termodinamik olarak en kolay tepkime $1 \rightleftharpoons 2a$ dır. Gaz fazında kinetik olarak en kolay tepkime yine $1 \rightleftharpoons 2a$ iken su fazına gelindiğinde ise kinetik olarak en kolay tepkime $2a \rightleftharpoons 3b$ dır.

6- Urazol ve tautomerlerinin bir su varlığındaki proton transfer tepkimelerinin kolaylık sıralaması ΔG değerlerine göre, 1-GH-2a, 2a-GH-3a, 1-GH-2b, 2a-GH-3b şeklindedir. Yani bir su molekülünün varlığı termodinamik olarak 1-GH-2a geçişini, kinetik olarak ise 2a-GH-3b geçişini kolaylaştırmıştır.

7- Urazol ve tautomerlerinin iki su varlığındaki proton transfer tepkimelerinin ΔG değerlerine göre, kolaylık sıralaması 1-GH-2a, 2a-GH-3b, 1-GH-2b, 2a-GH-3a şeklindedir. Bu durumda iki su eşliğinde proton transferinin termodinamik olarak en kolay olduğu tepkime 1-GH-2a iken, kinetik olarak en kolay tepkime ise 2a-GH-3b dir.

5-KAYNAKLAR

1. Andreocci A., 1989. Ber.,22,737.
2. Ainworth C., Jones R.G., J. Am, 1954,Chem, soc., 75,4915.
3. Atkinson M.R. and Poyla J.B., 1954. N-Substituon of some 1,2,4-triazoles, J. Chem. Soc., 12 141-145.
4. Badea M, Olar R, Marinescu D, Basile G., 2008. Thermal behavior of some new triazole derivative complexes. J Therm Anal Calorim. 92:209–14.
5. Bausch MJ, 1991. Proton-Transfer Chemistry of Urazoles and Related Imides, Amides and Diacyl hydrazides, Journal of Organic Chemistry,5643-5651.
6. Bladin J.A., Ber., 18, 1544 (1885).
7. Bingham, R.C., Dewar, M.J.S. ve LO, D.C., 1975, J. Am.Chem. Soc.,97,1285.
8. Branch G.E.K., Clayton J.O. 1928. J. Am. Chem. Soc. 50, 1680-1686.
- 9-Briggs P.R., Perker W.L. and Shannnon T.W., Chem. Comm., (1968), 727.
10. Elguero J., Marzin C., Katritzky A., Linda P., Adv. 1976, Hterocyclic Chem., Supp. 1, Ed. A.R. Katritzky, A.J. Boulton, Acedemic Pres.
11. Fessenden and Fessenden, Organic Chemistry (1992).
12. Foresman, J.B. and Frisch, A., 1996, Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods, Gaussian Inc., Pittsburgh.
13. Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B., Snoonian J., Frisch M.J., 1996, Solvent Effects. 5. Influence of Cavity Shape, Truncation of Electrostatics, and Electron Correlation on ab Initio Reaction Field Calculations, J. Phys. Chem. 100(40):16098-16104.
14. Garrett, B. C., and Truhlar, D. G., 2005., Variational Transition State Theory, Theory and Applications if Computational Chemistry, Elsevier B.V., Chapter 5, s. 67-87.
15. Gordon A.A., Katritzky A.R., Popp F.D., Tetrahedron Suppl. No: 7, 213-217.
16. Gordon P. G., Autrieth L. F., 1995. J. Org. Chem. 20,603-605.
17. Gordon PG, Audrieth LF., 1955. Hydrazine derivatives of the carbonic and thiocarbonic acids. VI. A new synthesis of urazole. J Org Chem. 20:603–5.
18. Hara K., Kanzawa M., Forster N., Yoshida T., 1997. J. Pyrotech. 5 11.

19. Hara Y, Taniguchi H, Ikeda Y, Takayama S, Nakamura H.,1994. The thermal decomposition and hazards evaluation for 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one. *Sci Tech Energ Mater.* 55:183–7.
20. İkizler A., 1996. Hetero halkalı bileşikler, K.A.T.Ü Fen Fakültesi Yayınları No:38, 236-241, Trabzon.
21. James O. Jensen, 2002. Vibrational frequencies and structural determinations of urazole, *Spectrochimica Acta Part A* 59, 637- 650.
22. James O. Jensen, 2003. Vibrational frequencies and structural determinations of urazole, *Spectrochimica Acta Part A* ,59:637-650.
23. Li Hui, Jensen Jan H., 2004, Improving the Efficiency and Convergence of Geometry Optimization with the Polarizable Continuum Model: New Energy Gradients and Molecular Surface Tessellation, *J Comput Chem* 25(12): 1449-1462.
24. Li N, Chen SP, Gao SL.,2007. Crystal structure and thermal analysis of diaquadi (1, 2, 4-triazol-5-one)zinc(II) ion nitrate. *J Therm Anal Calorim.* 89:583–8.
25. Miertus S., Scrocco E. and Tomasi J., 1981, Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects, *Chemical Physics* 55(1): 117-129.
26. Ohashi S., Leong K., matyjaszewski K., Butlar G.B. 1980. *J. Org. Chem.* 45, 3467-3471.
27. Peng C. and Schlegel H. B., 1993, Combining Synchronous Transit and Quasi-NewtonMethods to Find Transition States, *Israel J. of Chem.*, 33, 449 454.
28. Peng C., Ayala P. Y., H. B. Schlegel and M. J. Frisch, 1996, Using Redundant InternalCoordinates to Optimize Equilibrium Geometries and Transition States, *J. Comp.Chem.*,17, 49 56.
29. Potts K.T., *Chem. Rews.*, 60,87,(1960).
30. Roblin R.O., Clapp P.M., 1950. The preparation of Heterocyclic Sulfonamides, *J. Amec. Chem. Soc.* 72, 4890
31. Temple C., 1981. *The Chemist of Heterocyclic Compoundsi V.37 Triazoles 1,2,4*,John Wiley and Sons Inc., New York.
32. Temple, C., Montgomery,J.a., *The Chemist of Heterocyclic Compounds, Triazoles-1,2,4-*, John Wileyand Sons, Newyork (1981)

- 33.** Tokiwadai, Hodogaya-ku ve Yokohama Kanagawa, 2009. Pyrolysis mechanism of urazole by evolved gas analysis. Yokohama National University , 240-8501, Hungary.
- 34.** (a)Weber R., Hofer W. Heer W. Brenner M., 1961. *Helv. Chim. Acta.* 44,2154-2159.(b) Woodruff M., Polya J.B., 1975. *Aust. J. Chem.* 28, 1583- 1587.

6. KİŞİSEL BİLGİLER

1. Özgeçmiş

Adı Soyadı: ŞabanERDOĞAN

Doğum Yeri ve Yılı: Tortum, 1990

Lisans: Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Sivas/
2005-2009

Yüksek Lisans: Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas / 2009-2012

Medeni Durumu: Bekar