## 3-HİDROKSİTROPOLONUN PROTON TRANSFER TEPKİMESİ ÜZERİNE BAĞLI GRUP VE ÇÖZÜCÜ ETKİLERİNİN AB İNİTİO MOLEKÜLER ORBİTAL YÖNTEMLERİ İLE İNCELENMESİ

VEDAT GÜL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

# 3-HİDROKSİTROPOLONUN PROTON TRANSFER TEPKİMESİ ÜZERİNE BAĞLI GRUP VE ÇÖZÜCÜ ETKİLERİNİN AB İNİTİO MOLEKÜLER ORBİTAL YÖNTEMLERİ İLE İNCELENMESİ

VEDAT GÜL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

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 (Danışman) | Yrd. Doç. Dr. Dilara ÖZBAKIR IŞIN |  |
| Üye            | Yrd. Doç. Dr. Pınar BAŞER         |  |

## ONAY

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

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜ MÜDÜRÜ Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu 'nun 24.09.2008 tarihli ve 009 sayılı kararı ile kabul edilen Fen/Sağlık Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

## ÖZET

## 3-HİDROKSİTROPOLONUN PROTON TRANSFER TEPKİMESİ ÜZERİNE BAĞLI GRUP VE ÇÖZÜCÜ ETKİLERİNİN AB İNİTİO MOLEKÜLER ORBİTAL YÖNTEMLERİ İLE İNCELENMESİ

## Vedat GÜL

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd Doç. Dr. Dilara ÖZBAKIR IŞIN

### 2012, 93 sayfa

Bu çalışmada, 3-hidroksitropolonun proton transfer tepkimesi 3, 4, 5 veya 6 konumlarına bağlanan -NH2, -OH, -CH3, -NO2 ve -CN gruplarının etkisi incelenmiştir. Geometri optimizasyonları B3LYP/6-31+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 Isodensty Polarized Continuum Model) modeli kullanıldı. Tüm SCRF hesaplamaları,  $\varepsilon$ =4.9 (kloroform),  $\varepsilon$ =32.63 (metanol), ve  $\varepsilon$ =78.39 (su) 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. Sonuç olarak, hesaplanan ( $\Delta G$ ) ve( $\Delta G^{\#}$ ) değerlerine bakıldığında gaz fazında halkanın 3 konumuna bağlanan –NH<sub>2</sub> grubunun proton transferini kinetik olarak en kolaylaştıran, 6 konumuna bağlanan –OH grubunun ise en zorlaştıran grup olduğu görülmüştür. Su fazında ise 5 konumuna –NH<sub>2</sub> grubu bağlandığında proton transferinin en kolay aynı konuma –NO<sub>2</sub> grubu bağlandığında ise en zordur. Hem gaz hem de su fazında, 5 konumundaki –NO<sub>2</sub> grubunun proton transferini termodinamik olarak en kolaylaştıran, 6 konumundaki –NH<sub>2</sub> grubu ise en zorlaştıran gruptur.

**Anahtar kelimeler:** 3-hidroksitropolon, hidrojen bağı, proton transfer tepkimesi, yoğunluk fonksiyonel teori, geçiş hali

#### ABSTRACT

## THE INVESTIGATION OF THE SUBSTITUENT AND SOLVENT EFFECTS ON THE PROTON TRANSFER REACTION OF 3-HYDROXYTROPOLONE BY AB INITIO MOLECULAR ORBITAL THEORY

Vedat GÜL

Master of Science Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Yrd Doç. Dr. Dilara ÖZBAKIR IŞIN

## 2012, 93 pages

In this study, , -CN, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -OH and  $-CH_3$  groups have been attached to 3, 4, 5 and 6 positions of 3-hydroxytropolone (3-OHTRN) in order to investigate the influence of these groups on the proton transfer reaction of 3-OHTRN. The proton transfer reaction was investigated using DFT (Density Functional Theory) method at the B3LYP/6-31+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  $\varepsilon$ =4.9 (chloroform),  $\varepsilon$ =32.63 (methanol), and  $\varepsilon$ =78.39 (water). 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 vibratonal frequenies which were real at same level. As a result, by looking at the calculated relative free energies  $(\Delta G)$  and activation free energy barriers  $(\Delta G^{\#})$  for the proton transfer reaction of substitue 3-OHTRN, it releaved that when -NH<sub>2</sub> group is attached to position-3, the proton transfer reaction of 3-OHTRN is kinetically the easiest in the gas phase, but when -OH group is attached to position-6, that is the most difficult. The proton transfer reaction is the easiest by substitution of the -NH<sub>2</sub> group on position-5, whereas it is the most difficult by substitution of -NO<sub>2</sub> group on same position in water. The proton transfer reaction of 3-OHTRN is thermodynamically the easiest by substitution of  $-NO_2$  group to position-5, but it is thermodynamically the most difficult by substitution of  $-NH_2$  group to position-6 in the gas phase and in solution.

**Keywords:** 3-Hydroxytropolone, hydrogen bonding, proton transfer reaction, density functional theory, transition state

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Dilara ÖZBAKIR IŞIN'a teşekkür ederim.

Çalışmamda bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Nihat KARAKUŞ'a teşekkür ederim.

Yardımlarından ötürü Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yardıma ihtiyaç duyduğum her konuda elinden gelen her şeyi severek yapan aileme sonsuz teşekkürler.

# İÇİNDEKİLER

| ÖZETI  |
|--|
| ABSTRACTII   |
| TEŞEKKÜR III   |
| ŞEKİLLER DİZİNİVI  |
| ÇİZELGELER DİZİNİ VIII   |
| 1. GİRİŞ 1   |
| 1.1. 3-Hidroksitropolonun Yapısı ve Daha Önce Yapılmış Çalışmalar 1                  |
| 1.2. Bu Çalışmanın Amacı ve Kapsamı 4  |
| 2. YÖNTEM VE TEKNİKLER   |
| 2.1. Materyal ve Metot   |
| 2.2. Moleküler Orbital Kuramı 5  |
| 2.2.1. Moleküler Mekanik Yöntemler 8   |
| 2.2.2. Elektronik Yapıya Dayalı Yöntemler9   |
| 2.2.2.1. Semiempirical (yarı-deneysel) Moleküler Orbital Yöntemleri                  |
| 2.2.2.2. Ab Initio Moleküler Orbital Yöntemleri 10                                   |
| 2.2.2.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı 11   |
| 2.2.2.2. Hartree-Fock (HF) Teori 12  |
| 2.2.2.3. Hartree-Fock Sınırı ve Elektron Korelasyonu 16                              |
| 2.2.2.4. Moller-Plesset (MP) Teori   |
| 2.2.2.5. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) 17   |
| 2.2.2.2.6. Temel Setler  |
| 2.2.2.2.7. Çözücü Fazı Hesaplamaları 22  |
| 2.3. Geçiş Hali Teorisi  |
| 3. BULGULAR  |
| 3.1. 3-OHTRN'un 3, 4, 5 ve 6 Konumlarına Bağlı Gruplar İçin Elde Edilen Bulgular. 26 |
| 3.2. Gaz Fazına Ait Elde Edilen Bulgular   |
| 3.3. Kloroform Fazına Ait Elde Edilen Bulgular                                       |

|    | 3.4. Metanol Fazına Ait Elde Edilen Bulgular  | . 56 |
|----|---|------|
|    | 3.5. Su Fazına Ait Elde Edilen Bulgular       | . 66 |
| 4. | TARTIŞMA VE SONUÇ                             | . 76 |
|    | 4.1. Yapısal Parametrelerin Değerlendirilmesi | . 76 |
|    | 4.2. Enerjilerin Değerlendirilmesi            | . 81 |
| 5. | KAYNAKLAR                                     | . 90 |
| 6. | ÖZGEÇMİŞ                                      | . 93 |

# ŞEKİLLER DİZİNİ

| Şekil 1.1. Tropolon bileşiğinin sentezi 1  |
|--|
| Şekil 1.2. 3-Hidroksitropolonun tautomerik yapıları 2  |
| Şekil 1.3. Tautomerlik dengesi   |
| Şekil 1.4. 3-OHTRN' un proton transfer tepkimesi   |
| Şekil 2.1. SCRF yöntemleri   |
| Şekil 3.1. 3 –NH <sub>2</sub> -3-OHTRN'un gaz fazında B3LYP/6-31+G**düzeyinde optimize edilmiş<br>II, GH, I yapıları |
| Şekil 3.2. 4 –NH <sub>2</sub> -3-OHTRN'un gaz fazında B3LYP/6-31+G**düzeyinde optimize edilmiş<br>II, GH, I yapıları |
| Şekil 3.3. 5 –NH <sub>2</sub> -3-OHTRN'un gaz fazında B3LYP/6-31+G**düzeyinde optimize edilmiş<br>II, GH, I yapıları |
| Şekil 3.4. 6 –NH <sub>2</sub> -3-OHTRN'un gaz fazında B3LYP/6-31+G**düzeyinde optimize edilmiş<br>II, GH, I yapıları |
| Şekil 3.5. 3–OH-3-OHTRN'un gaz fazında B3LYP/6-31+G** düzeyinde optimize edilmiş<br>II, GH, I yapıları               |
| Şekil 3.6. 4–OH-3-OHTRN'un gaz fazında B3LYP/6-31+G** düzeyinde optimize edilmiş<br>II, GH, I yapıları               |
| Şekil 3.7. 5–OH-3-OHTRN'un gaz fazında B3LYP/6-31+G** düzeyinde optimize edilmiş<br>II, GH, I yapıları               |
| Şekil 3.8. 6–OH-3-OHTRN'un gaz fazında B3LYP/6-31+G** düzeyinde optimize edilmiş<br>II, GH, I yapılar                |
| Şekil 3.9. 3–CH <sub>3</sub> -3-OHTRN'un gaz fazında B3LYP/6-31+G**düzeyinde optimize edilmiş<br>II, GH, I yapıları  |
| Şekil 3.10. 4–CH <sub>3</sub> -3-OHTRN'un gaz fazında B3LYP/6-31+G*düzeyinde optimize edilmiş<br>II, GH, I yapıları  |
| Şekil 3.11. 5–CH <sub>3</sub> -3-OHTRN'un gaz fazında B3LYP/6-31+G*düzeyinde optimize edilmiş<br>II, GH, I yapıları  |
| Şekil 3.12. 6–CH <sub>3</sub> -3-OHTRN'un gaz fazında B3LYP/6-31+G*düzeyinde optimize edilmiş<br>II, GH, I yapıları  |
| Şekil 3.13. 3–NO <sub>2</sub> -3-OHTRN'un gaz fazında B3LYP/6-31+G*düzeyinde optimize edilmiş<br>II, GH, I yapıları  |
| Şekil 3.14. 3–NO <sub>2</sub> -3-OHTRN'un gaz fazında B3LYP/6-31+G*düzeyinde optimize edilmiş<br>II, GH, I yapıları  |
| Şekil 3.15. 3–NO <sub>2</sub> -3-OHTRN'un gaz fazında B3LYP/6-31+G*düzeyinde optimize edilmiş<br>II, GH, I yapıları  |

| Şekil 3.16  | . 6–NO <sub>2</sub> -3-OHTRN'un gaz fazında B3LYP/6-31+G*düzeyinde optimize edilmiş<br>II, GH, I yapıları |
|-------------|---|
| Şekil 3.17. | . 3–CN-3-OHTRN'un gaz fazında B3LYP/6-31+G*düzeyinde optimize edilmiş<br>II, GH, I yapıları               |
| Şekil 3.18  | . 4 –CN-3-OHTRN'un gaz fazında B3LYP/6-31+G*düzeyinde optimize edilmiş<br>II, GH, I yapıları              |
| Şekil 3.19. | . 5–CN-3-OHTRN'un gaz fazında B3LYP/6-31+G*düzeyinde optimize edilmiş<br>II, GH, I yapıları               |
| Şekil 3.20  | . 6–CN-3-OHTRN'un gaz fazında B3LYP/6-31+G*düzeyinde optimize edilmiş<br>II, GH, I yapıları               |

# ÇİZELGELER DİZİNİ

| Çizelge 3.       | .1. Gaz fazında 3 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri  |
|------------------|---|
| Çizelge 3.       | .2. Gaz fazında 4 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri  |
| Çizelge 3.       | .3. Gaz fazında 5 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri  |
| Çizelge 3.       | .4. Gaz fazında 6 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri  |
| Çizelge 3.<br>de | .5. Gaz fazında 3,4,5 ve 6 konumlarına bağlı grupların ZPE, S, H-H <sub>0</sub> ve μ<br>eğerleri  |
| Çizelge 3.<br>(h | .6. Gaz fazında 3,4,5 ve 6 konumlarına bağlı grupların enerji değerleri<br>nartree)   |
| Çizelge 3.<br>de | .7. Gaz fazında 3,4,5 ve 6 konumlarına bağlı grupların $\Delta E^{\#}$ , $\Delta E$ , $\Delta G^{\#}$ ve $\Delta G$ eğerleri (kcalmol <sup>-1</sup> ) |
| Çizelge 3.       | .8. Kloroform fazında 3 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri 46   |
| Çizelge 3.       | .9. Kloroform fazında 4 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri 48   |
| Çizelge 3.       | .10. Kloroform fazında 5 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri . 50  |
| Çizelge 3.       | .11. Kloroform fazında 6 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri . 52  |
| Çizelge 3.<br>ve | .12. Kloroform fazında 3,4,5 ve 6 konumlarına bağlı grupların ZPE, S, H-H $_0$ e $\mu$ değerleri  |
| Çizelge 3.<br>de | .13. Kloroform fazında 3,4,5 ve 6 konumlarına bağlı grupların enerji<br>eğerleri  |
| Çizelge 3.<br>∆  | .14. Kloroform fazında 3,4,5 ve 6 konumlarına bağlı grupların $\Delta E^{\#}, \Delta E, G^{\#}$ ve $\Delta G$ değerleri (kcalmol <sup>-1</sup> )      |
| Çizelge 3.       | .15. Metanol fazında 3 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri 56  |
| Çizelge 3        | 3.16. Metanol fazında 4 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri 58   |
| Çizelge 3.       | .17. Metanol fazında 5 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri 60  |
| Çizelge 3.       | .18. Metanol fazında 6 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri 62  |
| Çizelge 3.<br>µ  | .19. Metanol fazında 3,4,5 ve 6 konumlarına bağlı grupların ZPE, S, H-H <sub>0</sub> ve değerleri   |
| Çizelge 3.       | .20. Metanol fazında 3, 4, 5 ve 6 konumlarına bağlı grupların enerji değerleri  |
| (h               | nartree)  |
| Çizelge 3.<br>∆  | .21. Metanol fazında 3,4,5 ve 6 konumlarına bağlı grupların $\Delta E^{\#}$ , $\Delta E$ , $\Delta G^{\#}$ ve G değerleri (kcalmol <sup>-1</sup> )    |
| Çizelge 3.       | .22. Su fazında 3 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri  |

| Çizelge | 3.23. Su fazında 4 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri   | 68 |
|---------|---|----|
| Çizelge | 3.24. Su fazında 5 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri   | 70 |
| Çizelge | 3.25. Su fazında 6 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri   | 72 |
| Çizelge | 3.26. Su fazında 3,4,5 ve 6 konumlarına bağlı grupların ZPE, S, H-H $_0$ ve $\mu$ değerleri                     | 74 |
| Çizelge | 3.27. Su fazında 3,4,5 ve 6 konumlarına bağlı grupların enerji değerleri (hartree)                              | 75 |
| Çizelge | e 3.28. Su fazında 3,4,5 ve 6 konumlarına bağlı grupların $\Delta E$ #, $\Delta E$ , $\Delta G$ # ve $\Delta G$ |    |
|         | değerleri   | 75 |

## 1.GİRİŞ

### 1.1. 3-Hidroksitropolonun Yapısı ve Daha Önce Yapılmış Çalışmalar

Tautomerik denge ve proton transferinin mekanizması ile ilgili bilgileri zenginleştirmek amacıyla pek çok deneysel ve teorik çalışmalar yapılmaktadır. Moleküller arası ve molekül içi proton transferi çoğu kimyasal ve biyolojik proseslerde önemli rol oynar [1-15]. Tropolon (2hidroksi-2,4,6-sikloheptatrien-1-on) yedi üyeli halkaya ve  $C_7O_2H_5$  formülüne sahip bir bileşiktir. Tropolon bileşiğini aşağıda gösterildiği gibi sentezlenebilmektedir [16].



Şekil 1.1. Tropolon bileşiğinin sentezi

Tropolon ve türevleri hem deneysel [17-26] hem de teorik olarak [27-30] araştırılmıştır. Yapılan deneysel bir çalışmada halkalı aminler (piperidin, piperazin ve pirolidin) kullanılarak yeni tropolon türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu tropolon türevlerinin anti hepatit C virüsü üzerindeki etkisi incelenmiştir [31]. Diğer bir deneysel çalışmada ise asit katalizörlü tepkimeler sonucunda tropolon türevleri X-ışını kırınımı yöntemi kullanılarak yapıları tayin edilmiştir. Bunun sonucunda β-tropolonların tautomerlerinin (OH) ve (NH) yapılarının enerjileri birbirlerine yakın olduğu tespit edilmiştir [32]. Yarı deneysel moleküler orbital yöntem ile bazı tropolon türevlerinin antimikrobiyal etkinlik dahil biyolojik etkinliklerin bir geniş spektrumu olduğu görülmüştür [33]. Yine yapılan bir deneysel çalışmada, bir tropolon türevi olan 2,5-dihidroksisiklohepta-2,4,6-trien-1-on (AD-4) yangı gidermeye karşı etkisi incelenmiştir. (AD-4) türevinin daha düşük toksitite ve yangı gidermeye karşı bir etkisinin olduğu bulunmuştur [34]. Bir tropolon türevi olan 3-Hidroksitropolonun 2,7-dihidroksisiklohepta-2,4,6-trien-1-on (I) ve 2,3-dihidroksisiklohepta-2,4,6-trien-1-on (II) olmak üzere iki tautomer yapısı mevcuttur [35].



2,7-dihidroksisiklohepta-2,4,6-trien-1-on(I)

2,3-dihidroksisiklohepta-2,4,6-trien-1-on(II)

Şekil 1.2. 3-Hidroksitropolonun tautomerik yapıları

**Tautomerlik**, bir molekül içinde C=C çift bağındaki karbonlardan birine karbon atomuyla çift bağ yapabilen ve üzerinde hidrojen olan bir hetero-atom (-OH, -SH, -NH örneklerindeki gibi) bağlı ise, çift bağ, karbon ile hetero-atom arasına kayarken hetero-atom üzerindeki hidrojen de çift bağın diğer karbonu üzerine geçerek başka bir molekül meydana getirir:



Şekil 1.3. Tautomeriklik dengesi

Burada çift bağ kaymaları ve hidrojen geçişleri tersinirdir (geri dönüşümlü); rezonans veya mezomeri denen özellik gösterirler. Oluşan bileşiklere birbirinin tautomerleri denir ve bunlar sıvı veya gaz halinde iseler kararlılıklarına göre bir denge gelir ki buna da tautomerlik dengesi denir. Keto- (C–C=O) ile enol (C=C–OH) arasında keto-enol tautomerliği; tiyon (C–C=S) ile tiyol (C=C–SH) arasında tiyon-tiyol tautomerliği; imin(C–C=NH) ile amin(C=C–NH<sub>2</sub>) arasında imin-amin tautomerliği olabilir.

Kubo ve diğ. (2007) [36] tarafından 3-hidroksitropolon (3-OHTRN) ile ilgili deneysel bir çalışma yapılmıştır. Bu deneysel çalışmada 3-OHTRN' un yapısı X-ışını difraksiyonu yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Çalışma sonucunda 3-OHTRN' un iki tautomerinin olduğu ve bu iki tautomerden I nolu (2,7-dihidroksisiklohepta-2,4,6-trien-1-on) tautomerin daha çok bulunduğu ve daha kararlı olduğu gözlenmiştir.

Özbakır Işın ve Karakuş (2010) [37] tarafından 3-OHTRN' un molekül içi proton transfer tepkimesi DFT (Density Functioanl Theory) yöntemi ile teorik olarak incelenmiştir. Bu tepkime için tüm optimizasyonlar B3LYP metoduyla 6-31+G\*\* temel set kullanılarak hesaplanmıştır. Sıvı faz hesaplamaları için SCI-PCM (Self-Consistant Isodensity Polarized Continuum Model) kullanılmıştır. Bütün hesaplamalar Gaussian 03W paket programı ile yapılmıştır.



Şekil 1.4. 3-OHTRN' un proton transfer tepkimesi

Bu proton transferinde II $\rightarrow$ GH $\rightarrow$ I yönü dikkate alınmıştır. Proton transferi O<sub>8</sub> atomu ile O<sub>9</sub> atomu arasında gerçekleşmektedir. Proton transferi sonucunda halkada yeni bir düzenleme meydana gelmiştir. Karbon oksijen ve oksijen hidrojen bağlarında önemli değişmeler gözlenmiştir. O<sub>9</sub>-H<sub>15</sub> arasındaki uzaklık azalmıştır. Ayrıca C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> ve C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> bağı kısalırken, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> ve C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> bağı uzamıştır. Bu proton transfer tepkimesi, çeşitli çözücüler kullanılarak çözücü fazında ve gaz fazında incelenmiştir. Çözücü olarak kloroform, metanol ve su kullanılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda  $\Delta$ G (serbest enerji),  $\Delta$ G<sup>#</sup> (aktivasyon serbest enerji bariyeri), µ (dipol moment),  $\Delta$ E<sub>s</sub> (solvasyon enerjisi) ( $\Delta$ E<sub>s</sub>=E<sub>gaz</sub>-E<sub>solv</sub>.),  $\Delta$ G<sub>s</sub> (solvasyon serbest enerjisi ( $\Delta$ G<sub>s</sub>=G<sub>gaz</sub>-G<sub>solv</sub>.) değerleri hesaplanmıştır. Gaz fazı, sıvı faz ( kloroform, metanol ve su) serbest enerji değişim ( $\Delta$ G) değerleri sıra ile -5.52, -4.73, -4.42, -4.38' dir. Gaz fazı ve çözücü fazında tautomer I tautomer II' den daha karalı olduğu gözlenmiştir. I ve II tautomer yapılar arasındaki moleküler içi proton transferi tepkimesi gaz fazında daha kolay gerçekleşmektedir. Ayrıca proton transferi tepkimesi sıvı fazda çözücü polarlığının artmasıyla giderek zorlaşmıştır.

### 1.2. Bu Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmada, 3-OHTRN' un tautomerlerinin yapısal özellikleri, molekül içi proton transfer tepkimesi ve bu dönüşüme ait termodinamik parametrelerin, 3-OHTRN halkasının 3,4,5 veya 6 konumlarına bağlı –NH<sub>2</sub>, –OH, –CH<sub>3</sub>, –NO<sub>2</sub> ve –CN grupları ile nasıl bir değişim gösterdiğini ab initio moleküler orbital yöntemlerini kullanarak, gaz fazında ve üç farklı çözücü ortamında incelenecektir. Çözücü olarak kloroform ( $\varepsilon$ =4.9), metanol ( $\varepsilon$ =32.63) ve su ( $\varepsilon$ =78.39) gibi farklı dielektrik sabitli çözücüler seçilmiştir. Çalışmalar sonucunda, sübstitüe 3-OHTRN tautomerlerinin birbirine göre göreceli kararlılıkları, geometrik parametreleri, geçiş hali enerjileri incelenecektir.

Yapılan detaylı literatür çalışması sonucu, sübstitüe 3-hidroksitropolonların ve proton transfer tepkimeleri ile ilgili herhangi bir deneysel ya da teorik çalışmaya rastlanamamıştır. Bu anlamda yapılan çalışmanın literatürdeki boşluğu dolduracağı ve deneysel çalışmalara zemin oluşturacağı düşünülmektedir.

## 2. YÖNTEM VE TEKNİKLER

#### 2.1. Materyal ve Metot

Bu çalışma Şubat 2009 - Ocak 2012 tarihleri arasında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Bilim Dalında yapılmıştır. Çalışmada, ab initio moleküler orbital yöntemleri içeren Gaussian 03 [38] paket programı ve ayrıca moleküllerin başlangıç geometrilerini elde etmek için GausView [39] programı kullanılmıştır. Bilgisayar olarak kişisel imkânlarla alınmış olan Pentium (R) Dual-Core CPU T4400 2.20 GHz, 2000 MB, 500 GB taşınabilir bilgisayar kullanılmıştır.

Geometri optimizasyonları, DFT yöntemiyle B3LYP düzeyinde 6-31+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 SCI-PCM (Self-Consistent Isodensity Polarized Contiuum Model) yöntemi kullanılmıştır. Sıvı faz hesaplamaları, kloroform ( $\varepsilon$ =4.9), metanol ( $\varepsilon$ =32.63), su ( $\varepsilon$ =78.39) dielektrik sabitli çözücüler içinde yapılmıştır. Optimize edilmiş geometrilerin gerçek minimum noktası olup olmadığı, yine aynı düzeyde yapılan frekans hesaplamalarıyla tespit edilmiştir. Yani geometrinin doğru olup olmadığı hayali (imaginary) frekansla anlaşılır. Hesaplanan titreşim frekanslarında negatif değer yoksa optimize edilen yapının doğru geometriye sahip olduğu sonucuna varılır. Yapılan frekans hesaplamaları sonucu, her bir yapıya ait ZPE (zero point energy), S (entropi), H-H<sub>0</sub> (thermal correction) ve E (enerji) değerleri elde edilmiştir. Her bir tepkime için;  $\Delta E^{\#}$  bariyer enerjisi değerleri  $\Delta E^{\#} = E_{GH}-E_{II}$  eşitliğinden,  $\Delta E$  reaksiyon enerjisi değerleri  $\Delta E=E_{I}-E_{II}$  eşitliğinden  $\Delta G^{\#}$  Gibbs bariyer enerjisi değerleri  $\Delta G^{\#}=G_{GH}-G_{II}$  eşitliğinden  $\Delta G$  Gibbs enerjisi değerleri  $\Delta G=G_{I}-G_{II}$  eşitliğinden ve  $\Delta G$  değeri,  $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$  (T=298.15K, 1 atm) eşitliğinden hesaplanmıştır.

## 2.2. Moleküler Orbital Kuramı

Moleküler orbital (MO) kuramı, organik kimyada moleküler özellikleri açıklamak için kullanılan en yaygın yöntemlerden birisidir. Moleküler orbital kuramına göre molekül oluşumunda, molekülü oluşturan atomların atomik orbitalleri etkileşerek moleküle özgü orbitaller oluşturur. Moleküler orbitaller olarak adlandırılan bu orbitaller, atomik orbitallerin doğrusal bileşiminden 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. Bu kuram, bağ elektron çiftlerinin atomlar arasında ortaklaşa kullanılmasından

çok bu elektron çiftlerinin farklı enerjilere sahip moleküler orbitaller arasında dağıldığını kabul eder.

Moleküler orbitallerin dalga fonksiyonları için Schödinger denkleminden atomlar için elde edilen yaklaşık dalga fonksiyonları kullanılır. Elektronların hareketlerini, orbitallerin enerjilerini ve etkileşimlerini tanımlamak için Schrödinger denkleminden yararlanılır ve bu denklemin çözümünden dalga fonksiyonları bulunur. Schrödinger eşitliği kısaca aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$H\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

Bu eşitlikteki H; moleküler sistemin Hamiltonian işlemcisi (kinetik ve potansiyel enerji işlemcisi),  $\Psi$ ; sistemin dalga fonksiyonu, E ise elektronik enerjisidir.

$$\left\{\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V(x, y, z)\right\}\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$$
(2.2)

$$H = T + V \tag{2.3}$$

T; kinetik enerji işlemcisi, V; ise potansiyel enerji işlemcisi

Kinetik enerji işlemcisi şu şekilde tanımlanır.

$$\mathbf{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mathbf{m}}\nabla^2 \tag{2.4}$$

Burada m; parçacığın kütlesini,  $\hbar$  Planck sabitini  $\left(\hbar = \frac{h}{2\pi}\right)$  ve  $\nabla^2$  ise Laplace işlemcisidir.

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$
(2.5)

Kinetik enerji işlemcisi, moleküldeki tüm tanecikler için şu şekilde ifade edilir.

$$T = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_{k} \frac{1}{m_k} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$
(2.6)

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

$$V = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{j} \sum_{k \ge j} \frac{e_j e_k}{\Delta r_{jk}}$$
(2.7)

Burada  $\Delta r_{jk}$  iki tanecik arasındaki uzaklıktır.  $e_j ve e_k$ , j ve k taneciklerinin yükleridir. Bir elektron için yük –e, bir çekirdek için yük Z<sub>e</sub> dir. (Z atomun atom numarasıdır.) Moleküldeki

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

$$V = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left[ -\sum_{i} \sum_{I} \left( \frac{Z_I e^2}{\Delta r_{iI}} \right) + \sum_{i} \sum_{j \neq i} \left( \frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) + \sum_{I} \sum_{J \neq I} \left( \frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta R_{IJ}} \right) \right]$$
(2.8)

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

Moleküler orbital kuramı, kimyasal olayların birçok yönünü aydınlatmak, moleküllerin elektronik yapılarını çalışmak için kullanılan bir yöntemdir. En basit MO yöntemi olan Hückel yöntemi, sadece  $\pi$  elektronu içeren konjuge sistemlere uygulanır. Hückel moleküler orbital yönteminde  $\Psi$  ile gösterilen dalga fonksiyonlarıyla ifade edilir.  $\Psi$  matematiksel olarak atomik orbitallerin ( $\Phi_v$ ) doğrusal bileşiminden oluşmuştur. (LCAO-atomik orbitallerin doğrusal bileşimi)

$$\Psi = \sum_{v} C_{v} \Phi_{v}$$
(2.9)

Çeşitli yaklaşımlar kullanılarak Schrödinger denkleminin çözümü gerçekleştirilir. Bu yaklaşımları iki kısımda incelemek mümkündür.

<u>**Tek Elektronlu Sistemler:**</u> Tek elektronlu sistemler için Schrödinger eşitliğinin tam çözümü kolaydır. (2.9) no'lu eşitlik (2.1) no'lu eşitlikte yerine konursa (2.10) no'lu eşitlik elde edilir.

$$\sum_{v} C_{v} (H - E) \Phi_{v} = 0$$
(2.10)

Bu eşitlik  $\Phi_{\mu}$ , atomik orbitalleriyle çarpılır ve üç boyutlu uzayda integrali alınırsa, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\sum_{\nu} C_{\nu} \int \Phi_{\mu} \left( \mathbf{H} - \mathbf{E} \right) \Phi_{\nu} d\nu = 0$$
(2.11)

$$H_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} H \Phi_{\nu} d\nu \tag{2.12}$$

$$\int \Phi_{\mu} E \Phi_{\nu} d\nu = E \int \Phi_{\mu} \Phi_{\nu} d\nu = E S_{\mu\nu}$$
(2.13)

$$\sum_{\nu} C_{\nu} (H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}) = 0$$
(2.14)

$$|H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}| = 0$$
 (2.15)

(2.11) no'lu eşitlik sekuler eşitlik olarak adlandırılır ve  $H_{\mu\nu}$  ve  $S_{\mu\nu}$  nicelikleri tek elektron integralleridir. (2.15) no'lu eşitlik sekuler determinanat olarak bilinir ve bu determinantın çözümü ile tek elektronlu bir sistemin (H,  $H_2^+$ .....vb.) enerjisi hesaplanabilir.

**Cok Elektronlu Sistemler:** Bir moleküldeki elektronların davranışlarını incelemek için yazılan Schrödinger denklemindeki potansiyel enerji ifadesinin çıkarılışı oldukça zordur. Çünkü böyle bir potansiyel enerji ifadesi elektron-elektron, elektron-çekirdek ve çekirdek-çekirdek etkileşimleri dikkate alınarak yazılmalıdır. Ayrıca çekirdek ve elektronların kinetik enerji operatörleri ile çekirdek ve elektronların orbital ve spin hareketlerinden oluşan magnetik momentler arasındaki etkileşimler de dikkate alınmalıdır. Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denkleminin kesin çözümü mümkün değildir. Ancak bazı yaklaşımlar yapılarak doğruya yakın çözümler bulunabilir. Kimyacılar için çok uygun MO dalga fonksiyonları veren yaklaşımlardan biri Hückel teorisinde de belirtildiği gibi LCAO yöntemidir. Diğer bir yaklaşım ise; Alman fizikçi M.Born ve Amerikalı fizikçi J.Robert Oppenheimer (1904-1967) tarafından ileri sürülen, elektron ve çekirdek hareketlerini birbirinden ayıran Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Tam hamiltonian'ın çözümü karmaşık ve zordur. Bu nedenle son yıllarda MO yöntemleri ile yapılan kimyasal hesaplamalar çeşitli bilgisayar paket programları yardımıyla gerçekleştirilir. Bilgisayar programları kullanılarak yapılan ve Schrödinger eşitliğinin çözümüne dayanan kimyasal işlemler hesaplamalı kimya olarak adlandırılır. Hesaplamalı kimyada iki temel yöntem vardır:

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

### 2.2.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Moleküler mekanik yöntemleri, molekülün yapı ve özelliklerini yorumlamada klasik fiziğin kanunlarını kullanır. Moleküler mekanik yöntemlerin çoğu bilgisayar programında mevcuttur. Her biri özel kuvvet alanı ile karakterize edilen çok farklı moleküler mekanik yöntemleri vardır.

Bir moleküle ait atomların yerleştirilmesi ile molekülün potansiyel enerjisinin nasıl değiştiğini tanımlayan eşitliklerin bir serisi. Belirli kimyasal şartlar altında, bir elementin

karakteristik özelliklerini tanımlayan bir atom tipi serisi. Atom tipleri, bir elementin çevresine bağlı olarak bir elementin farklı karakteristik özelliklerini ve davranışlarını tanımlar. Örneğin, karbonildeki C atomu, üç hidrojen bağlı olan C atomundan farklı bir şekilde değerlendirilir. Atom tipi hibritleşmeye, yüke ve ona bağlı olan diğer atom tiplerine bağlıdır. Atom tipleri ve eşitlikleri deneysel verilere uygulayan bir veya daha fazla parametre serisidir.

Elektronların ihmalinden dolayı, moleküler mekanik yöntemleri elektronik etkilerin ön planda olduğu kimyasal problemlerle uğraşmaz. Örneğin, bağ oluşumu ve bağ kırılmasını içeren prosesleri moleküler mekanik tanımlayamaz. İnce elektronik detaylara bağlı olan moleküler özellikler, moleküler mekanik yöntemleriyle elde edilemez. AMBER, CHARM, MODEL, MM3 ve HYPERCHEM moleküler mekanik yöntemlerden bazılarıdır.

### 2.2.2. Elektronik Yapıya Dayalı Yöntemler

Elektronik yapı yöntemleri, hesaplamalar için temel olarak klasik fizikten daha fazla kuantum mekanik kurallarını kullanır. Bu yöntemlerde hesaplamayı basitleştirmek için, deneysel verilerden çıkarılan parametreler mevcuttur. İncelenen kimyasal sistem için uygun mevcut parametrelere bağlı olarak Schrödinger eşitliği yaklaşık olarak çözülür. Schrödinger eşitliğinin çözümü için, elektronik yapıya dayalı yöntemler, değişik yaklaşımlarla karakterize edilir ve iki kısma ayrılır:

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

### 2.2.2.1. Semiempirical (yarı-deneysel) Moleküler Orbital Yöntemleri

Semiempirical metotlar, Schrödinger denkleminin çözümünde yapılan yaklaştırmaları basitleştirmek için deneysel verilerden türetilen parametreler kullanılır. Ayrıca semiempirical MO yöntemlerinde ab initio yöntemlerinden farklı olarak, Fock matrisini oluşturan iki elektron integrallerinin büyük bir kısmı ihmal edilir. Hesaplamalarda sadece valans elektronları dikkate alınır ve basis fonksiyonlar Slater tipi orbitallerle tanımlanır. Bu metotlar çok büyük moleküllere 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 titreşim modları gibi kalitatif bilgileri de elde etmekte ve ayrıca konformasyon ve sübstitüent etkilerinde enerjinin öngörülmesinde kullanılabilir.

Basit Hückel Yöntemi, Extended Hückel Yöntemi, PPP (Pariser-Parr-pople), PM3 (Parametrik metot) gibi birçok yarı deneysel yöntem vardır. MOPAC, AMPAC, HYPERCHEM ve GAUSSIAN paket programları kullanılarak bu yöntemlerle hesaplama yapılabilir. Bu yöntemler büyük moleküllere kolaylıkla uygulanabilir.

## 2.2.2.2. Ab Initio Moleküler Orbital Yöntemleri

Ab initio terimi baştan, başlangıçtan anlamına gelir. Fiziksel olarak ise tüm elektronları göz önüne alan yöntemdir. Ab initio yöntemleri moleküler orbital teorisini, atomik ve moleküler sistemlerin özelliklerini yorumlamayla ilgilidir. Ab initio yöntemi, kuantum mekaniğinin temel kanunlarına dayanır ve temel eşitlikleri çözmek için yaklaşık teknikleri ve matematiksel yaklaşımın bir değişimini kullanır. Moleküler mekanik veya yarı deneysel yöntemlere benzemeyen ab initio yöntemleri hesaplamalarında deneysel parametre kullanmaz. Bunun yerine ab initio hesaplamaları, kuantum mekanik kavramlarına ve fiziksel sabitlerin küçük bir sayı değerine sahiptir.

Ab initio yöntemleri, zor matematiksel hesaplamaların bir serisini kullanarak, Scrödinger eşitliğinin çözümünü arar. Yarı deneysel ve ab initio yöntemleri hesaplama fiyatı ve sonucun hassasiyeti arasında birbirinden ayrılır. Yarı deneysel hesaplama oldukça ucuz ve moleküler sistemin uygun kalitatif tanımlarını sağlar ve iyi parametreler kullanıldığı zaman sistemin yapısı ve enerjinin kantitatif yorumu hassas olur. Tersine, ab inintio hesaplamaları, geniş aralıktaki sistem için yüksek kaliteli kantitatif yorumlar sağlar ve herhangi bir spesifik sistemle sınırlandırılmamıştır.

Çok elektronlu sistemlerde Scrödinger eşitliğinin tam çözümünü gerçekleştirmek için Born-Oppenheimer yaklaşımının dışında kendisiyle uyumlu alan yöntemi (Self Consistent Field, SCF) geliştirilmiştir.

Bu yöntemde serbest tanecik yöntemi esas alınır ve incelenen sistemdeki her elektronun, diğer elektronların ve çekirdeğin yarattığı bir elektrostatik alan içerisinde hareket ettiği kabul edilir. Bu yaklaşımın da uygulanması çok zordur. Çünkü incelenen elektronlar dışındaki diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilinmesi gerekir.

Ab initio MO yöntemleri, HF hesaplamalarıyla başlar, daha sonra elektron korelasyonu olarak adlandırılan elektron-elektron itmelerini hesaba katan düzeltme faktörleri eklenerek devam eder.

### 2.2.2.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımı, Schrödinger eşitliğinin çözümünü basitleştirmek için kullanılan birçok yaklaşımdan ilkidir. Çekirdek ve elektron hareketlerini ayırmakla genel moleküler problemi basitleştirir. Bu yaklaşıma göre, bir çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden yüzlerce kez daha büyük olduğundan, çekirdekler elektronlara göre daha yavaş hareket ederler. Bu nedenle Schrödinger eşitliği çekirdek koordinatlarına bağlı bir denklemle elektron koordinatlarına bağlı bir denkleme ayrılabilir. Diğer bir ifadeyle çekirdek elektronlara göre sabit görülür ve elektronik hareket sabit çekirdeğin alanında meydana gelir. Moleküldeki çekirdekler ( $\alpha$ , $\beta$ ), elektronlar ise (i,j) ile gösterilirse, molekülün tam Hamiltonian işlemcisi atomik birimlerde aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{\overline{r_{\alpha}^2}}{\mu_{\alpha}} - \frac{1}{2} \sum_{i} \overline{r_i^2} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta>0} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{i} \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i} \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}$$
(2.16)

Bu eşitlik deki ilk terim çekirdeğin kinetik enerji  $(T_{c})$  işlemcisidir. İkinci terim elektronun kinetik enerji  $(T_{e})$  işlemcisidir. Üçüncü terim atom numarası  $Z\alpha$  ve  $Z_{\beta}$  olan,  $r_{\alpha\beta} \alpha$  ve  $\beta$  çekirdeği arasındaki uzaklığı göstermek üzere çekirdekler arasındaki itme potansiyel enerji  $(V_{cc})$  işlemcisidir. Dördüncü terim, i elektronu ile  $\alpha$  çekirdeğinin arasındaki uzaklık  $r_{ij}$  olmak üzere çekirdek ve elektronlar arasındaki çekme potansiyel enerji  $(V_{ec})$  işlemcisidir. Son terim, i ve j elektronları arasındaki uzaklık  $r_{ij}$ , olmak üzere elektronlar arasındaki itme potansiyel enerji  $(V_{ec})$  işlemcisidir. Tam hamiltonian kısaca aşağıdaki gibi gösterilir.

$$H = T_{\varsigma} + T_{e} + V_{\varsigma\varsigma} + V_{e\varsigma} + V_{ee}$$
(2.17)

Çok elektronlu sistem için, tam elektronik hamiltonian çekirdeğin kinetik enerji işlemcisi ve çekirdekler arasındaki itme potansiyel enerji işlemcisi ihmal edilerek atomik birimlerde aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i} \nabla_{i}^{2} - \sum_{i} \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i} \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}$$
(2.18)

Tam hamiltonian'nın çözümü karmaşık ve zordur. Bu nedenle son yıllarda MO yöntemleri ile yapılan kimyasal hesaplamalar çeşitli bilgisayar paket programları yardımıyla gerçekleştirilir. Bilgisayar programları kullanılarak yapılan ve Schröndinger eşitliğinin çözümüne dayanan kimyasal işlemler hesaplamalı kimya olarak adlandırılır.

### 2.2.2.2. Hartree-Fock (HF) Teori

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

HF teorisinde, N elektronlu bir sistemin Hartree-Fock dalga fonksiyonu,  $\Psi_{HF}$ , 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 <sub>1,2,3</sub>,...,N <sub>(1,2,3</sub>,)) oluşur ve her elektronun iki tane moleküler spin orbitali vardır. Tek elektron moleküler spin orbitalleri  $\alpha$  ve  $\beta$  spin fonksiyonlarına bağlı olarak tanımlanır. Genellikle  $\alpha$ , yukarı spinli ( $\uparrow$ ) elektronlar için  $\beta$  ise aşağı spinli ( $\downarrow$ ) elektronlar için tanımlanan spin fonksiyonlarıdır. N elektronlu moleküler bir sistemin tek elektron moleküler spin orbitalleri aşağıdaki şekilde ifade edilir.

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

$$X_{1(2)} = X_1 \alpha_2 \text{ ya da } X_{1(2)} = X_1 \beta_2, X_{2(2)} = X_2 \alpha_2 \text{ ya da } X_{2(2)} = X_2 \beta_2$$
(2.19)

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  $\Psi_{HF}$  dalga fonksiyonu Slater determinantı ile aşağıdaki şekilde gösterilir.  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ normalizasyon sabitini gösterir.

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} X_{1(1)}X_{2(1)} & \dots & \dots & X_{N(1)} \\ X_{1(2)}X_{2(2)} & \dots & \dots & X_{N(2)} \\ \vdots \\ \vdots \\ X_{1(N)}X_{2(N)} & \dots & \dots & X_{N(N)} \end{vmatrix}$$
(2.20)

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

$$\Psi_{i} = \sum_{\mu=1}^{N} C_{\mu i} X_{\mu}$$
(2.21)

Gaussian ve diğer elektronik yapı programları moleküler spin orbitallerini hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Eşitlik (2.21)'deki tek elektron moleküler spin orbitalleri  $X_{\mu}$ , Slater veya Gaussian tipi orbitaller kullanılarak ifade edilir ve temel fonksiyonlar olarak bilinirler. Moleküler spin orbitalleri temel setlerle tanımlanır. Eşitlik (2.21)'deki C<sub>µi</sub> temel fonksiyonların söz konusu temel setin oluşumuna katkı payını gösteren bir sabit ve  $X_{\mu}$  ise temel fonksiyondur. Gaussian tipi temel fonksiyonlar genel olarak;

$$g(\alpha, \vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2}$$
(2.22)

Şeklinde gösterilir.  $\vec{r}$  x, y, z'ye bağlıdır.  $\alpha$  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  $\alpha$ , l, m ve n 'ye bağlıdır. Gaussian tipi temel fonksiyonlar normalize şeklindedir.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g^2 d\tau = 1$$
(2.22)

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

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}$$
(2.23)

$$g_{y}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^{5}}{\pi^{3}}\right)^{1/4} e^{-\alpha r^{2}}$$
(2.24)

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} e^{-\alpha r^2}$$
(2.25)

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

$$X_{\mu} = \sum_{p} d_{\mu p} g_{p} \tag{2.26}$$

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

$$\Psi_{\rm i} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \, x_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left( \sum_{p} d_{\mu p} \mathbf{g}_{p} \right) \tag{2.27}$$

HF teorisinde, bir temel sete karşılık gelen moleküler spin orbitallerini ( $\Psi_i$ ) elde etmek için eşitlik (2.27)'deki  $c_{\mu i}$  katsayılarının hesaplanması gerekir. Her moleküler spin orbitali (moleküler orbital) için farklı olan bu katsayıların hesabında değişim yönteminden yararlanılır. Bu yönteme göre; yaklaşık olarak bulunan moleküler spin orbitallerinden hesaplanan moleküler spin orbital enerjisi gerçek moleküler spin orbital enerjisinden daima büyüktür. Yapılan yaklaştırmaların doğruluğu ne kadar yüksek ise, bulunan moleküler spin orbitallerinin enerjisi gerçek değere o ölçüde yakın olur. Matematiksel olarak moleküler spin orbitallerinin ( $\Psi_i$ ) 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;

$$\frac{\partial E'}{\partial c_{\mu i}} = 0 \qquad (\operatorname{tüm} \mu, i) \tag{2.28}$$

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:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^{N} \sum_{\sigma=1}^{N} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\nu\sigma) \right]$$
(2.29)

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

$$H_{\mu\nu}^{core} = -\left(\frac{h^2}{2m}\right)\nabla^2 + \sum_A V_A \tag{2.30}$$

 $V_A$ , çekirdek-elektron potansiyel enerjisidir ve  $-Z_A e^2/r_A$ 'ya eşittir. (2.29) nolu eşitlikteki  $P_{\lambda\sigma}$  bağ derecesidir ve şu şekilde ifade edilir.

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{dolu} c_{\lambda i} c_{\sigma i}$$
(2.31)

Bununla birlikte, (2.29) nolu denklemdeki ( $\mu\nu|\lambda\sigma$ ) terimi ise uzayda  $\Phi_{\mu} \Phi_{\nu}$  (1) ve  $\Phi_{\mu} \Phi_{\sigma}$  (2) dağılımına sahip iki elektron arasındaki itmeyi fiziksel olarak ifade eder.

$$(\mu v | \lambda \sigma) = \iint \Phi_{\mu} (1) \Phi_{\nu}(1) \left( \frac{e^2}{r_{12}} \right) \Phi_{\lambda}(2) \Phi_{\sigma}(2) dv_1 dv_2$$
(2.32)

(2.29) 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.

### 2.2.2.3. 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 büyültülerek HF enerjinin daha düşük bulanacağı açıktır. Ardışık iki temel set arasındaki HF enerjisi aynı olduğunda, incelenen sistem için doğru dalga fonksiyonunun ( $\Psi_{HF}$ ) 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 [41].

$$E_c = E_0 - E_{HF} (2.33)$$

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

#### 2.2.2.2.4. Møller-Plesset (MP) Teori

Bu yönteme göre moleküler Hamiltonian ikiye ayrılır:

$$H_{\lambda} = H_0 + \lambda V \tag{2.34}$$

Eşitlik (2.34)'deki  $H_0$  tek elektron için yazılan Fock işlemcilerinin toplamına eşittir.

$$\lambda V = \lambda (H - H_0) \tag{2.35}$$

*V* düzensizlik operatörüdür ve potansiyel enerjiye bağlı değildir.  $\lambda$ ' ya bağlı olarak elektronlar arasındaki ilişkileri içine aln bir sistemin enerjisi  $E_{\lambda}$  ve dalga fonksiyonu  $\Psi_{\lambda}$  tekrar tanımlanır ve Schrödinger eşitliğinde yerine yazılırsa, aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

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

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

$$(2.36)$$

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

Eşitlikteki  $\Psi^{(0)}$  Hartree-Fock dalga fonksiyonunu, E<sup>(0)</sup> ise tek elektron enerjisini ifade eder. Bu nedenle birinci derecedeki Møller-Plesset enerjisi aynı zamanda Hartree-Fock enerjisine karşılık gelir.  $\lambda$ 'ya bağlı olarak Møller-Plesset (MP) yöntemi MP2, MP3, MP4 şeklinde tanımlanır. Örneğin MP2, (second-older Møller-Plesset Perturbatiaon Theory) ikinci dereceden Møller-Plesset düzensizlik yöntemi olarak ifade edilir. MP yöntemleri ile yapılan moleküler orbital hesaplamalarında bir sistem için daha güvenilir sonuçlar elde edilir. Kısaca, SCF-MO yöntemleri ile yapılan hesaplamalarda, başlangıçta integrallerin kaba bir tahmini yapılarak hesaplanan integraller disk üzerinde saklanır ve her bir tekrarlama da bu integraller okunarak Fock matrsisi oluşturulur. Başka bir deyişle, başlangıçta moleküler orbital katsayıları hesaplanır ve buna bağlı olarak bağ derecesi ile  $F_{\mu\nu}$  integralleri bulunur. Her bir tekrarlama da enerji hesaplanır ve bulunan enerji değerleri birbirine eşit olduğunda hesaplama tamamlanır.

#### 2.2.2.5. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory, DFT)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinde sıkça kullanılan üç temel kavram şunlardır:

1) Elektron yoğunluğu  $\rho = \rho(\vec{r})$  ile verilir ve herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğudur.

2) Tek düze elektron gazı modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun ( $\rho$ = n/V) sabit kabul edilmiştir.

3) Fonksiyonel: bağımsız bir x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve f(x) ile gösterilir. Bir F fonksiyonu f(x)'e bağımlı ise F x'e bağımlı bir fonksiyoneldir ve F[f] ile gösterilir.

Yoğunluk fonksiyonel teori dalga fonksiyonuyla açıklanamaz, ama elektron olasılık yoğunluk fonksiyonu ve elektron yoğunluk fonksiyonu  $\rho(x,y,z)$  tarafından tanımlanan yük yoğunluğu veya basit elektron yoğunluğu olarak adlandırılır. Hacim elemanları dx, dy, dz'de

elektronun bulunma olasılığı, x,y,z koordinatlarının  $\rho(x,y,z)$  dx, dy, dz olmasıyla mümkündür.  $\rho$ 'nın birimleri mantık olarak hacim<sup>-1</sup>'dır.

DFT'nin ab initio metodunun özel bir türü olarak göz önünde tutulmalıdır. DFT fonksiyonelinin, geleneksel ab initio teorinin aksine doğru matematiksel formu tam olarak bilinmemektedir. Ab inito teoride temel eşitliklerin doğru matematiksel formları ve Schrödinger eşitliği tam olarak bilinmektedir. Geleneksel ab initio teorisinde, dalga fonksiyonu yüksek korelasyon seviyesine ve büyük temel setlere gitmek için geliştirilmiştir. DFT'de bu fonksiyonel ilerlemek için şimdiye kadar hiç yol olduğu bilinmiyordu. Yüksek seviyeli ab initio hesaplamalarının ve deneyle sonuçların karşılaştırılmasının ve sezginin yardımıyla ilerlemenin bir yolu olduğunu bulunmuştur. DFT bir yarı deneyseldir, ama deneysel parametreleri çok az kullanır.

Born yorumunda her hangi bir X noktasında bir dalga fonksiyonun ( $\psi$ ) karesi o noktadaki dalga fonksiyonu için olasılık yoğunluğudur.  $|\psi|^2 dx$ , dy, dz bu nokta etrafındaki sonsuz hacimdeki dx, dy, dz' deki bulunan elektronun bir momentteki mümkünlüğüdür. Çoklu elektron dalga fonksiyonu için dalga fonksiyonu  $\psi$  ve elektron yoğunluğu  $\rho$  arasındaki ilişki çok karmaşıktır, ama bu  $\rho(x, y, z)$  tek-determinant dalga fonksiyonun ( $\psi$ ) tek elektron spatial dalga fonksiyonlarıyla ( $\psi_i$ ) olan bağıntısı şu şekilde gösterir.

$$\rho = \sum_{i=1}^{n} n_i |\psi_i|^2 \tag{2.37}$$

2n elektronlarının toplamı için kapalı kabuk moleküllerinin her biri için  $n_i=2$  ve n dolu moleküler orbitallerin ( $\psi_i$ ) toplamıdır. Eşitlik (2.37)'de sadece tek-determinant dalga fonksiyonu ( $\psi_i$ ) uygulanmaktadır, ama çoklu-determinant dalga fonksiyonları için konfigürasyon etkileşim uygulamalarından meydana gelmektedir. Bunlar benzer eşitliklerdir.  $\rho(x, y, z) dx dy dz için <math>\rho(r) dr'dir$ , burada r koordinat (x, y, z) ile noktanın vektörüdür.

Elektron yoğunluğu  $\rho$ 'dan ziyade dalga fonksiyonu moleküler geometriyi bulmak için ve enerjisini hesaplanmak için kullanılır. Bu dalga fonksiyonu yaklaşımı üzerinden geliştirilmiştir, çünkü n-elektronlu molekülerde elektron yoğunluğu sadece üç spatial koordinatın (x, y, z) fonksiyonudur, ama dalga fonksiyonu 4n koordinatın fonksiyonudur. Yoğunluk fonksiyonel teori elektron yoğunluğundan atom ve moleküllerin tüm özelliklerini hesapladığı görülmektedir[42].

## 2.2.2.2.6. Temel Setler

Temel setler, teorik hesaplamalarda bir sistemdeki orbitalleri matematiksel olarak ifade ederler [Eşitlik (2.27)]. Moleküler bir sistemde, moleküler orbitallerin oluşturulması için, molekülü oluşturan her bir atom bir grup temel fonksiyonla tanımlanarak temel setler oluşturulur. Başka bir ifadeyle; molekülü oluşturan atomlara ait atomik orbitaller temel fonksiyonlarla tanımlanır. Temel fonksiyonlar, Slater tipi orbitaller (STO) ya da Gaussian tipi orbitaller (GTO) kullanılarak tanımlanır; bunların doğrusal bileşiminden temel setler elde edilir. Slater tipi orbitaller moleküler orbital hesaplamalarında kullanmak için matematiksel olarak uygun olmadıklarından daha fazla fonksiyon gerektirse de Gaussian tipi orbitaller tercih edilir. Bir temel fonksiyon, gaussian tipi atomik fonksiyonların doğrusal bileşiminden oluşur ve bu tip fonksiyonlar kısaltılmış Gaussianlar olarak adlandırılır. Elektronik yapıya dayalı hesaplamaların gerçekleştirildiği Gaussian paket programı, içerdiği temel fonksiyon türü ve sayısına göre birçok temel seti yapısında bulundurur.

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.

Temel setler aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır:

Minimal temel setler Split valans temel setler

Polarize temel setler

Diffuse fonksiyonları içeren temel setler

Yüksek açısal momentumlu temel setler

<u>Minimal temel setler</u>: Minimal temel setler, moleküler bir sistemdeki her bir atom için gerekli olan temel fonksiyonların minimum sayısını içerir. Örneğin; metan molekülü 1 tane karbon ve 4 tane hidrojen atomundan meydana gelir.

H: 1s

C: 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz

Hidrojen atomu 1 tane temel fonksiyondan oluşurken, karbon atomu 5 tane temel fonksiyondan oluşmaktadır. Sonuçta metan molekülü 6 tane temel fonksiyondan meydana gelmektedir. Minimal bir temel set olan STO-3G temel setindeki "3G" terimi temel fonksiyon başına üç tane ilkel gaussian fonksiyonunun kullanıldığını, "STO" terimi ise Slater tipi orbitallerin kullanıldığını ifade eder. Metan 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 9 tanedir. STO-3G

temel seti, her temel fonksiyon 3 tane ilkel Gaussian fonksiyonundan oluştuğu için ilkel Gaussian fonksiyon sayısı 27 tanedir.

Minimal temel setlerin belirgin iki eksik yönü vardır. Birincisi moleküler bir sistemdeki elektron dağılımının küresel olmayan yönlerini açıklamakta yetersiz olmasıdır. Molekülü oluşturan atomlara ait bütün temel fonksiyonları ya tek başına küresel (s-tipi fonksiyon) ya da toplamını (p-tipi fonksiyonlar) küresel olarak ifade ederler. Yani peryodik tabloda ikinci sıradaki bir element için  $2p_x$ ,  $2p_y$  ve  $2p_z$  temel fonksiyonlarını eşdeğer kabul eder. Fakat bu doğru bir yaklaşım değildir. Örneğin, asetilen (H-C=C-H) molekülünde C-H  $\sigma$  bağları, hidrojen atomlarının s orbitalleri ile karbon atomlarının  $p_z$  orbitallerinden oluşurken, karbon atomları arasındaki  $\pi$  bağları karbon atomlarının  $p_x$  ve  $p_y$  orbitallerinden meydana gelir.  $\pi$  bağları,  $\sigma$  bağlarından daha fazla elektron içerir. Bu nedenle, asaetilen molekülünde  $2p_x$ ,  $2p_y$  ve  $2p_z$  orbitalleri eşdeğer değildir ve birçok bileşikte bu durum söz konusudur.

İkinci eksik yönü ise, molekülde bağlar arasındaki elektron dağılımını tanımlamada yetersiz olmasıdır. Bunun nedeni, temel fonksiyonların atom merkezli olmasından kaynaklanmaktadır. Temel fonksiyonlar için başka açık yerleştirme yoktur. Bu eksikler molekülü oluşturan atomlara ait her bir orbital için temel fonksiyon sayısını artırmak suretiyle giderilebilir.

**Split valans temel setler:** Minimal temel setlerin birinci eksiği, valans orbitallerinin sayısı kadar temel fonksiyonu hesaba katmak suretiyle giderilebilir. 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, 6-31G....) olarak ifade edilir. Split valans çift zeta temel setlerin oluşumunda, bir atomun iç kabuk orbitalleri bir temel fonksiyon, valans orbitalleri iki temel fonksiyonla tanımlanır. Örneğin, 6-31G temel seti, her bir iç kabuk (s-tipi) temel fonksiyonun altı tane ilkel Gaussian fonksiyonunun doğrusal bileşiminden oluştuğunu, her bir valans orbitalinin iki temel fonksiyonla tanımlandığını ve bunlardan birinin üç diğerinin bir ilkel gaussian fonksiyonun doğrusal bileşiminden oluştuğunu ifade eder. Her bir valans orbitali için üç temel fonksiyonun tanımlandığı temel setlerde (6-311G gibi) mevcuttur ve bu tür temel setler split valans üçlü zeta (triple zeta) temel setler olarak tanımlanır.

Metan molekülünde, 3-21G temel seti kullanılarak yapılan bir hesaplamada, 4 hidrojen atomunun her biri için 2 temel fonksiyon, karbon atomu için 9 tane temel fonksiyon kullanılacağından toplam temel fonksiyon sayısı 17 tanedir. 3-21G temel seti, her iç kabuk temel fonksiyon 3 tane ilkel gaussian fonksiyonundan oluştuğunu, valans orbitallerinin her biri için iki temel tanımların, bunların birinin 2 diğerinin 1 ilkel gaussian fonksiyonundan meydana geldiği için toplam ilkel gaussian fonksiyon sayısı 27 tanedir.

Metan molekülü (CH<sub>4</sub>) 3-21G temel seti için:

| H: 1s,1s                          | ,  |       | (2 tane temel fonksiyon)   |
|-----------------------------------|--|-------|----------------------------|
| C: 1s, 2s                         | ,2s' 2p <sub>x</sub> , 2p <sub>y</sub> , 2p <sub>z</sub> , 2p <sub>x</sub> ', 2p <sub>y</sub> ', 2p <sub>z</sub> ' |       | (9 tane temel fonksiyon)   |
| 3x4=12                            | (4, hidrojen atomlarının sayısı)   | 2x4=8 | (4, valans orbital sayısı) |
| 3x1=3                             | (1, karbon atomunun sayısı)  | 1x4=4 | (1, valans orbital sayısı) |
| 15 + 12 = 27 tane temel fonksiyon |  |       |                            |

**Polarize temel setler:** Minimal temel setlerin ikinci eksiği, bir atomun temel hali için gerekli olan temel fonksiyonların dışındaki orbitalleri de hesaba katmak suretiyle giderilebilir. Split valans temel setler, orbitalin boyutunun değişmesine izin verirken, şeklini değiştirmez. Polarize temel setler, ağır atomlara (C, N, O,.....) d-fonksiyonlarını, geçiş metallerine f-fonksiyonlarını ve hidrojen atomlarına ise p-fonksiyonlarını eklemek suretiyle bu sınırlamayı ortadan kaldırır. 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. Bu temel set ağır atomlara d-fonksiyonlarını, hidrojen atomlarına p-fonksiyonlarını ekler. Temel fonksiyon sayısı artırılarak çoklu polarize temel setler olarak bilinen [6-31G(2d), 6-31(2p), 6-31G(2d,2p)...] temel setlerde mevcuttur. Örneğin; 6-31G(2d,2p) temel seti, her bir ağır atom başına bir yerine iki d-fonksiyonu, her bir hidrojen atomu başına bir yerine iki p-fonksiyonu eklendiğini belirtir.

**Diffuse fonksiyonları içeren temel setler:** Diffuse fonksiyonlar s ve p tipi temel fonksiyonların büyük boyutlu versiyonlarıdır. Orbitallerin uzayın daha büyük bölgesinde bulunmasına izin verirler. Diffuse fonksiyonlu temel setler, genellikle elektronların çekirdekten uzak olduğu sistemler için (ortaklaşmamış elektronları olan moleküller, negatif yük içeren sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler, radikaller vb.) önemlidir. Temel setlere diffuse fonksiyonların dahil edilmesi "+" işaretiyle gösterilir ve diffuse fonksiyonların eklendiğini ifade eder. Örneğin; 6-31+G(d,p) (6-31+G\*\*) temel seti 6-31G(d,p) temel setinin ağır atomlarına diffuse fonksiyonların eklendiğini belirtir. Bu temel setin çift "+" işaretli versiyonu (6-31+G(d,p) hidrojen atomlarına da diffuse fonksiyonların eklendiğini gösterir. Hidrojen atomlarına diffuse fonksiyonların eklendiğini gösterir. Hidrojen atomlarına diffuse fonksiyonların eklendiğini eklendiğini belirtir.

<u>Yüksek açısal momentumlu temel setler:</u> Gaussian programı hem polarize hem de diffuse fonksiyonlarını içeren birçok temel seti bünyesinde bulundurur. Diffuse fonksiyonları içeren temel setlerde polarize fonksiyon sayısı artırılarak çoklu polarize fonksiyonları içeren temel setler elde edilir. Bu tür temel setler yüksek açısal momentumlu temel setler olarak bilinir. Yüksek açısal momentumlu temel setler genellikle üçlü zeta (triple zeta) temel setlere (6-311G gibi) diffuse ve polarize fonksiyonlar eklenerek elde edilir. Örneğin, 6-311++G(2df,2pd) temel seti yüksek açısal momentumlu bir temel settir. Bu temel set her bir ağır atoma 2 tane d ve 1 tane f-fonksiyonunun eklendiğini, hidrojen atomlarına ise 2 tane p ve 1 tane d-fonksiyonlarının eklendiğini gösterir. Yüksek açısal momentumlu temel setler, özellikle elektron korelasyon metotlarını içeren hesaplamalarda, elektronlar arasındaki ilişkileri ve etkileşimleri açıklamakta tercih edilir. Bu tür temel setlere Hartree- Fock hesaplamalarında genellikle gerek duyulmaz. Bazı büyük temel setler, atomların peryodik tabloda bulundukları sıraya bağlı olarak ağır atomlar için polarize fonksiyonların farklı setlerini kullanır. Örneğin, 6-311+G(3df,2df,p) temel seti; peryodik tablonun ikinci ve daha yüksek sıralarında bulunan ağır atomların her birine 3 tane d-fonksiyonunun ve 1 tane f-fonksiyonunun eklendiğini, birinci sıradaki ağır atomların her birine 2 tane d-fonksiyonunun ve 1 tane f-fonksiyonunun eklendiğini, hidrojen atomlarına ise p fonksiyonlarını eklendiğini belirtir. Peryodik tablonun üçüncü sırasından sonraki atomlar için kullanılan temel setler oldukça farklıdır ve farklı sembollerle gösterilirler. Örneğin; LANL2DZ temel seti bu temel setlerden birisidir.

### 2.2.2.7. Çözücü Fazı Hesaplamaları

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

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

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

Discrete modelde, sınırlı sayıda çözücü molekülü çözünen molekülünü sarar. Bu modelde yakın alan etkileşmelerinin tanımlanması üzerinde yoğunlaşılmıştır. Sonuçlar, kullanılan çözücü moleküllerinin sayısına bağlıdır. Model çözücü-çözünen arasında yük transferinin olduğu veya hidrojen bağının oluştuğu durumlar için uygun olabilir. Bununla birlikte, bu modelin

kullanılması, çok sayıda molekülün oluşturduğu alan etkilerinin, polar sistemlerdeki yakın alan etkileşimlerinin etkilediği durumlarda problem yaratabilir. Bu modelde ilk önce çözünen molekül çözücü molekülleri ile bir kat sarılarak hesap yapılır. Daha sonra oluşan bu yapı tekrar çözücü moleküleriyle sarılır ve hesap yapılır. Bu işlem sistemin özeliklerinden değişime olmayıncaya kadar devem eder.

Continuum modelde çözücü, polarlığın bir ölçüsü olan dielektrik sabiti ile ifade edilen sürekli bir homojen ortam olarak tanımlanır. Çözücü molekül yük dağılımından dolayı ortamda indüklenen yüklerden meydana gelen bir tepkime alanı yoluyla çevresini saran polarlanabilir dielektrik ortam ile etkileşir. Continuum model, uzak alan etkileşimlerini hesaba katar. Bununla birlikte, çözünmüş iyonlara yakın su molekülerinin değil su moleküllerinden farklı davrandığı, sulu iyonik çözeltilerdeki dielektrik doyum etkileri gibi yakın alan etkileşimlerini tanımlayamaz.

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

Bir çözücü olarak suyun etkisini modellemek için bir yaklaşım, ilgilenilen özelliklerde bir değişime olmayana kadar bir su molekülü eklemektir. Ne yazık ki su molekülleri ve çözücü çözünen molekülleri arasındaki etkileşimleri hesaba katmak oldukça karmaşık yöntemler gerekir. Bunun için elektron korelasyonu içeren ab initio yöntemler kullanılmalıdır.

Çözücü fazı hesaplamaları SCRF (Self-Consistent Reaction Field) yöntemi kullanılarak yapılır. Bu yöntem de hesaplamalar molekülün etrafındaki boşluklara göre değişen 4 modelde yapılmaktadır.



Şekil 2.1. SCRF yöntemleri

Bu 4 modelden ilki ve en basit hesaplama yapanı Onsager Tepkime Alan modelidir. Bu model çözünen ile çözücü arasında  $a_0$  yarıçapına sahiptir. Bu yöntem molekülleri saran küresel
bir boşluk olduğunu varsaymaktadır. Molekülün dipolü, tepkime ortamında bir dipol momentte neden olur ve bu çözünen madde ters yönde bir dipol momentte sahiptir.

İkinci model Polarize Continuum model (PCM)'dir. Bu modelde Tomasi ve arkadaşları PCM hesaplamalarının üç terimin toplamından oluştuğunu ve bu üç terimin toplamı moleküler serbest enerjiyi meydana getirdiğini söylemiştir.

$$G = G_{es} + G_{dr} + G_{cav}$$
(2.38)

Bu terimler sırasıyla es elektrostatik enerjiyi ifade etmektedir, dr ise serbest enerjiye itme-çekme katkısını ve son olarak cav ise boşluk (cavity) enerjisi olarak tanımlanmaktadır. Bu model birbiriyle kesişen atomik kürelerden oluşmaktadır. Bu atomik küreler atomların yarıçaplarından büyüktür.

Üçüncü model ise İsodensity (PCM) modelidir. Bu model moleküllerin sabit bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu bir yüzey olartak tanımlanır.

Dördüncü ve en son geliştirilen model ilk üç modelin yetersizliğinden geliştirilmiştir. Üçüncü model olan İsodensity PCM (IPCM) modeli isodensity yüzeyiyle elektron yoğunluğunun boşluğuyla etkileşir. Bu etkileşmeyi gidermek için Self-Consistent İsodensity PCM (SCIPCM) modeli geliştirilmiştir. Bir eş yüzey ve elektron yoğunluğu olarak tanımlanan boşluğu birleştirir. SCIPCM bu etkiyi tam olarak dikkate almak için tasarlanmıştır. Bu model SCF sorununun çözümünde çözücünün etkisini içermektedir. Bu yöntem elektron yoğunluğuna bağlı olan çözücü enerjisini içerir ve en düşük enerjideki elektron yoğunluğunu çözer. Başka bir deyişle, çözücü etkileri fazladan bir basamak yerine tekrarlı SCF hesaplamalarını içine alacak şekilde sarar. Sonuçta SCI-PCM boşluk ve elektron yoğunluğu arasında tam olarak bağlı IPCM de ihmal edilen terimlerin önemini içerir.

#### 2.3. Geçiş Hali Teorisi

Geçiş Hali Teorisi, yaklaşık 70 yıl önce Eyring ve Wigner adlı bilim adamları tarafından geliştirilen ve teorik olarak kimyasal bir tepkimenin hız sabitinin yorumlanmasında kullanılan bir yöntemdir [43]. Geçiş hali kimyasal bir tepkimede tepken moleküllerini birleştirmek suretiyle karakterize edilen tepkenler ve ürünler arasında ara bir yapıdır. Bu yapı kararsız bir denge noktası olarak ta düşünülebilir. Geçiş Hali Teorisinde, bir tepkimedeki tepkenlerin ve geçiş hali yapısının termodinamik olarak dengede düşünülür. Kararlı moleküllerin geometrileri ve enerjileri deneysel olarak elde edilirken geçiş halleri sadece hesaplamalı yöntemler kullanılarak çalışılabilir.

Bir tepkimenin geçiş hali yapısı bulunmadan önce tepkinlerin ve ürünlerin yapıları ayrı ayrı optimize edilir. Daha sonra bu optimize yapılarak kullanarak tepkenler ve ürünler arasındaki atomik yönelmelere göre enerji değişimini veren potansiyel enerji yüzeyi (PES) üzerinde tepkenler ve ürünler arasında başlangıç yapısı bulunur. Geçiş hali sistemin yapısının PES üzerinde birinci derece saddle noktası bulunduğunda meydana gelir. Geçiş halini tanımlamak için iki tane matematiksel ifade vardır. İnternal koordinatlara göre elektronik enerjinin tüm birinci türevleri sıfır olmalıdır ve ikinci türevlerinin biri negatif olmalı diğerleri ise pozitif olmalıdır. Bunu anlamak için frekans hesaplaması yapılması gerekir. Eğer frekans hesaplaması sonucu elde edilen frekans değerlerinde sadece bir tane negatif değer (imaginary) varsa geçiş hali yapısı olduğu sonucuna varılır.

Hesaplamalı olarak her zaman kolay olmamasına rağmen yıllardır geçiş hali yapılarını tayin etmek mümkün olmuştur. Gaussian paket programı geçiş hali yapılarını tayin etmek için Schlegel ve arkadaşları tarafından geliştirilen STQN (Synchronous Transit-Guided Quasi Newton) yöntemini bünyesinde bulundurur. Gaussian 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.

#### **3. BULGULAR**



#### 3.1. 3-OHTRN' un 3, 4, 5 ve 6 konumlarına bağlı gruplar için elde edilen bulgular

**Şekil 3.1.** 3-NH<sub>2</sub> -3-OHTRN' un gaz fazında B3LYP/6-31+G\*\* düzeyinde optimize edilmiş II, GH, I yapıları. (Bu ve bundan sonraki şekillerde bağ uzunluklarına ( $A^0$ ) ait ilk değer gaz fazına parantez içindeki değer ise su fazına aittir.)



**Şekil 3.2.** 4-NH<sub>2</sub> -3-OHTRN' un gaz fazında B3LYP/6-31+G\*\* düzeyinde optimize edilmiş II, GH, I yapıları



**Şekil 3.3.** 5-NH<sub>2</sub> -3-OHTRN' un gaz fazında B3LYP/6-31+G\*\* düzeyinde optimize edilmiş II, GH, I yapıları



**Şekil 3.4.** 6-NH<sub>2</sub> -3-OHTRN' un gaz fazında B3LYP/6-31+G\*\* düzeyinde optimize edilmiş II, GH, I yapıları



**Şekil 3.5.** 3-OH -3-OHTRN' un gaz fazında B3LYP/6-31+G\*\* düzeyinde optimize edilmiş II, GH, I yapıları



**Şekil 3.6.** 4-OH -3-OHTRN' un gaz fazında B3LYP/6-31+G\*\* düzeyinde optimize edilmiş II, GH, I yapıları



Şekil 3.7. 5-OH -3-OHTRN' un gaz fazında B3LYP/6-31+G\*\* düzeyinde optimize edilmiş II, GH, I yapıları



**Şekil 3.8.** 6-OH -3-OHTRN' un gaz fazında B3LYP/6-31+G\*\* düzeyinde optimize edilmiş II, GH, I yapıları



**Şekil 3.9.** 3-CH<sub>3</sub> -3-OHTRN' un gaz fazında B3LYP/6-31+G\*\* düzeyinde optimize edilmiş II, GH, I yapıları



**Şekil 3.10.** 4-CH<sub>3</sub> -3-OHTRN' un gaz fazında B3LYP/6-31+G\*\* düzeyinde optimize edilmiş II, GH, I yapıları



**Şekil 3.11.** 5-CH<sub>3</sub> -3-OHTRN' un gaz fazında B3LYP/6-31+G\*\* düzeyinde optimize edilmiş II, GH, I yapıları



**Şekil 3.12.** 6-CH<sub>3</sub> -3-OHTRN' un gaz fazında B3LYP/6-31+G\*\* düzeyinde optimize edilmiş II, GH, I yapıları



**Şekil 3.13.** 3-NO<sub>2</sub> -3-OHTRN' un gaz fazında B3LYP/6-31+G\*\* düzeyinde optimize edilmiş II, GH, I yapıları



Şekil 3.14. 4-NO<sub>2</sub> -3-OHTRN' un gaz fazında B3LYP/6-31+G\*\* düzeyinde optimize edilmiş II, GH, I yapıları



**Şekil 3.15.** 5-NO<sub>2</sub> -3-OHTRN' un gaz fazında B3LYP/6-31+G\*\* düzeyinde optimize edilmiş II, GH, I yapıları



Şekil 3.16. 6-NO<sub>2</sub> -3-OHTRN' un gaz fazında B3LYP/6-31+G\*\* düzeyinde optimize edilmiş II, GH, I yapıları



**Şekil 3.17.** 3-CN -3-OHTRN' un gaz fazında B3LYP/6-31+G\*\* düzeyinde optimize edilmiş II, GH, I yapıları



**Şekil 3.18.** 4-CN -3-OHTRN' un gaz fazında B3LYP/6-31+G\*\* düzeyinde optimize edilmiş II, GH, I yapıları



**Şekil 3.19.** 5-CN -3-OHTRN' un gaz fazında B3LYP/6-31+G\*\* düzeyinde optimize edilmiş II, GH, I yapıları



**Şekil 3.20.** 6-CN -3-OHTRN' un gaz fazında B3LYP/6-31+G\*\* düzeyinde optimize edilmiş II, GH, I yapıları

# 3.2. Gaz fazına ait elde edilen bulgular

|   |         | -NH <sub>2</sub> |         |         | -OH     |         |        | -CH3    |        |
|---|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|--------|
| Parametreler <sup>a</sup>                     | II      | GH               | Ι       | II      | GH      | I       | II     | GH      | Ι      |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> ) | 1.473   | 1.470            | 1.457   | 1.470   | 1.468   | 1.455   | 1.462  | 1.458   | 1.447  |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> ) | 1.374   | 1.384            | 1.426   | 1.374   | 1.386   | 1.430   | 1.384  | 1.398   | 1.446  |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )     | 1.262   | 1.293            | 1.344   | 1.258   | 1.290   | 1.344   | 1.259  | 1.292   | 1.346  |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> ) | 1.351   | 1.315            | 1.274   | 1.349   | 1.312   | 1.270   | 1.352  | 1.313   | 1.270  |
| $r (C_2 O_{10})$                              | 1.372   | 1.370            | 1.360   | 1.372   | 1.371   | 1.361   | 1.365  | 1.362   | 1.350  |
| <b>r</b> (O <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )   | 0.971   | 0.974            | 0.985   | 0.971   | 0.973   | 0.984   | 0.972  | 0.974   | 0.985  |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )    | 1.761   | 1.280            | 0.987   | 1.788   | 1.285   | 0.985   | 1.797  | 1.280   | 0.984  |
| $r (O_8 H_{15})$                              | 1.000   | 1.192            | 1.878   | 0.998   | 1.190   | 1.906   | 0.996  | 1.193   | 1.908  |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{16}$ )               | 2.040   | 2.091            | 1.904   | 2.083   | 2.145   | 1.935   | 2.017  | 2.066   | 1.874  |
| <b>r</b> (C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )     | 1.436   | 1.421            | 1.403   | 1.429   | 1.414   | 1.394   | 1.430  | 1.413   | 1.395  |
| $r(C_{3}C_{14})$                              | -       | -                | -       | -       | -       | -       | 1.511  | 1.511   | 1.513  |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> N <sub>14</sub> )    | 1.368   | 1.366            | 1.376   | -       | -       | -       | -      | -       | -      |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> O <sub>14</sub> )    | -       | -                | -       | 1.356   | 1.355   | 1.358   | -      | -       | -      |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | -       | -                | -       | -       | -       | -       | 1.095  | 1.095   | 1.095  |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )   | -       | -                | -       | -       | -       | -       | -      | -       | -      |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | 1.007   | 1.007            | 1.009   | -       | -       | -       | -      | -       | —      |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )   | -       | -                | -       | -       | -       | -       | -      | -       | —      |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | —       | I                | —       | 0.972   | 0.972   | 0.972   | -      | -       | —      |
| $<(O_8C_1C_7)$                                | 111.46  | 109.00           | 116.67  | 112.04  | 109.26  | 117.40  | 111.75 | 109.07  | 117.14 |
| $<(O_8C_1C_2)$                                | 115.66  | 119.76           | 117.53  | 115.97  | 120.29  | 117.60  | 115.70 | 119.91  | 117.27 |
| $<(C_1C_2O_{10})$                             | 117.62  | 116.73           | 113.06  | 118.40  | 117.58  | 113.63  | 116.66 | 115.52  | 111.80 |
| $< (C_1 C_7 O_9)$                             | 113.61  | 108.56           | 112.22  | 113.83  | 108.52  | 112.41  | 114.63 | 109.00  | 112.78 |
| $<(C_7 O_9 H_{15})$                           | 88.07   | 92.00            | 104.41  | 87.89   | 92.05   | 104.93  | 87.40  | 91.73   | 104.91 |
| $<(C_2 O_{10}H_{16})$                         | 108.11  | 106.98           | 104.16  | 108.88  | 107.90  | 104.76  | 108.30 | 107.21  | 104.51 |
| $<(C_1 O_8 H_{15})$                           | 101.84  | 92.18            | 85.02   | 102.28  | 92.26   | 84.54   | 102.63 | 92.27   | 84.82  |
| $< (O_8 H_{15} O_9)$                          | 125.02  | 138.26           | 121.68  | 123.96  | 137.91  | 120.72  | 123.60 | 137.92  | 120.34 |
| $<(O_{10}C_2C_3)$                             | 113.63  | 114.93           | 115.71  | 112.97  | 114.40  | 115.42  | 114.41 | 116.20  | 117.12 |
| $<(C_2C_3C_{14})$                             | _       | -                | —       | -       | —       | -       | 115.72 | 115.80  | 116.03 |
| $<(C_2C_3N_{14})$                             | 114.90  | 115.35           | 116.08  | -       | _       | _       | _      | _       | _      |
| $<(C_2C_3O_{14})$                             | _       | -                | —       | 116.09  | 116.53  | 117.25  | _      | -       | —      |
| $\tau(O_8 C_1 C_2 C_3)$                       | -179.97 | -179.97          | -179.84 | -180.00 | 180.00  | -180.00 | 180.00 | -180.00 | 180.00 |
| $\tau(O_8C_1C_7O_9)$                          | -0.14   | -0.06            | -0.25   | -0.001  | 0.01    | -0.001  | 0.022  | -0.001  | 0.001  |
| $\tau(C_1C_2O_{10}H_{16})$                    | -0.15   | -0.10            | -0.16   | -0.01   | -0.003  | -0.001  | -0.003 | 0.003   | -0.001 |
| $\tau(C_1C_7O_9H_{15})$                       | 0.10    | 0.04             | 0.04    | 0.00    | 0.01    | -0.001  | -0.03  | 0.01    | 0.001  |
| $\tau(H_{16}O_{10}C_2C_3)$                    | 179.78  | 179.85           | 179.68  | 180.00  | -180.00 | 180.00  | 180.00 | 180.00  | 180.00 |
| $\tau(O_{10}C_2C_3C_{14})$                    | -       | _                | -       | -       | -       | -       | -0.002 | 0.003   | 0.00   |
| $\tau(O_{10}C_2C_3N_{14})$                    | 1.30    | 0.81             | 2.011   | -       | -       | -       | -      | -       | -      |
| $\tau(O_{10}C_2C_3O_{14})$                    | -       | -                | -       | 0.00    | -0.001  | 0.001   | -      | -       | -      |

Çizelge 3.1. Gaz fazında 3 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri

|   |         | -NO <sub>2</sub> |         |         | -CN    |         |
|---|---------|------------------|---------|---------|--------|---------|
| Parametreler                                  | II      | GH               | I       | II      | GH     | I       |
| $r(C_1C_7)$                                   | 1.466   | 1.462            | 1.451   | 1.463   | 1.460  | 1.448   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> ) | 1.385   | 1.400            | 1.454   | 1.385   | 1.401  | 1.455   |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )     | 1.254   | 1.287            | 1.343   | 1.255   | 1.288  | 1.344   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> ) | 1.346   | 1.310            | 1.262   | 1.348   | 1.308  | 1.263   |
| $r(C_2O_{10})$                                | 1.353   | 1.350            | 1.336   | 1.354   | 1.350  | 1.335   |
| $r (O_{10}H_{16})$                            | 0.971   | 0.974            | 0.985   | 0.972   | 0.974  | 0.985   |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )    | 1.821   | 1.287            | 0.983   | 1.825   | 1.285  | 0.982   |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{15}$ )               | 0.994   | 1.190            | 1.936   | 0.994   | 1.191  | 1.937   |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{16}$ )               | 2.070   | 2.122            | 1.904   | 2.055   | 2.106  | 1.894   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> ) | 1.421   | 1.405            | 1.386   | 1.432   | 1.416  | 1.397   |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> C <sub>14</sub> )    | -       | -                | -       | 1.434   | 1.440  | 1.440   |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> N <sub>14</sub> )    | 1.491   | 1.491            | 1.491   | -       | -      | -       |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> O <sub>14</sub> )    | -       | -                | -       | -       | -      | -       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | -       | -                | -       | -       | -      | -       |
| $r(C_{14}N_{17})$                             | -       | -                | -       | 1.163   | 1.163  | 1.163   |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | -       | _                | _       | -       | -      | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )   | 1.224   | 1.224            | 1.224   | -       | -      | -       |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | -       | -                | -       | -       | -      | -       |
| $<(O_8C_1C_7)$                                | 112.31  | 109.28           | 117.72  | 112.25  | 109.21 | 117.62  |
| $<(O_8C_1C_2)$                                | 115.43  | 119.78           | 116.63  | 115.47  | 119.80 | 116.68  |
| $<(C_1C_2O_{10})$                             | 118.52  | 117.32           | 113.00  | 117.96  | 116.71 | 112.60  |
| $<(C_1C_7 O_9)$                               | 114.50  | 108.78           | 112.82  | 114.77  | 108.91 | 112.95  |
| $<(C_7 O_9 H_{15})$                           | 87.51   | 91.98            | 105.82  | 87.33   | 91.90  | 105.81  |
| $<(C_2 O_{10}H_{16})$                         | 108.87  | 107.92           | 105.12  | 108.98  | 108.03 | 105.25  |
| $<(C_1 O_8 H_{15})$                           | 103.30  | 92.50            | 84.60   | 103.34  | 92.50  | 84.65   |
| $< (O_8 H_{15} O_9)$                          | 122.38  | 137.46           | 119.05  | 122.31  | 137.50 | 118.97  |
| $<(O_{10}C_2C_3)$                             | 115.79  | 117.85           | 119.32  | 114.78  | 116.82 | 118.04  |
| $<(C_2C_3C_{14})$                             | -       | -                | -       | 115.84  | 115.93 | 116.18  |
| $<(C_2C_3N_{14})$                             | 114.63  | 114.77           | 115.37  | -       | -      | -       |
| $<(C_2C_3O_{14})$                             | -       | -                | -       | -       | -      | -       |
| $\tau(O_8 C_1 C_2 C_3)$                       | 179.56  | 179.63           | 179.45  | -180.00 | 180.00 | -179.92 |
| $\tau(O_8C_1C_7O_9)$                          | 0.71    | 0.27             | 0.51    | -0.003  | 0.01   | -0.08   |
| $\tau(C_1C_2O_{10}H_{16})$                    | -0.66   | -0.46            | -0.29   | 0.00    | -0.001 | 0.02    |
| $\tau(C_1C_7O_9H_{15})$                       | -0.49   | -0.16            | -0.09   | 0.00    | 0.003  | -0.01   |
| $\tau(H_{16}O_{10}C_2C_3)$                    | -179.55 | -179.48          | -179.35 | -180.00 | 180.00 | -179.97 |
| $\tau(O_{10}C_2C_3C_{14})$                    | -       | -                | -       | -0.001  | -0.001 | 0.00    |
| $\tau(O_{10}C_2C_3N_{14})$                    | -3.76   | -2.47            | -1.82   | -       | -      | -       |
| $\tau(O_{10}C_2C_3O_{14})$                    | -       | -                | -       | -       | _      | _       |

<sup>a</sup>Bu ve bundan sonraki çizelgelerde bağ uzunlukları angstrom (Å), bağ açıları ise derece olarak verilmiştir.

|   |         | -NH <sub>2</sub> |         |        | -OH    |        |         | -CH <sub>3</sub> |        |
|---|---------|------------------|---------|--------|--------|--------|---------|------------------|--------|
| Parametreler                                  | II      | GH               | I       | П      | GH     | Ι      | II      | GH               | Ι      |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> ) | 1.443   | 1.438            | 1.430   | 1.448  | 1.446  | 1.437  | 1.455   | 1.451            | 1.443  |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> ) | 1.387   | 1.403            | 1.457   | 1.388  | 1.404  | 1.457  | 1.383   | 1.398            | 1.450  |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )     | 1.261   | 1.298            | 1.356   | 1.260  | 1.296  | 1.354  | 1.258   | 1.294            | 1.350  |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )     | 1.360   | 1.317            | 1.270   | 1.355  | 1.313  | 1.267  | 1.354   | 1.312            | 1.267  |
| <b>r</b> (C <sub>2</sub> O <sub>10</sub> )    | 1.364   | 1.358            | 1.345   | 1.361  | 1.357  | 1.344  | 1.364   | 1.360            | 1.348  |
| $r (O_{10}H_{16})$                            | 0.971   | 0.975            | 0.987   | 0.971  | 0.974  | 0.986  | 0.971   | 0.973            | 0.984  |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )    | 1.870   | 1.284            | 0.980   | 1.855  | 1.289  | 0.981  | 1.847   | 1.277            | 0.983  |
| $r(O_8H_{15})$                                | 0.990   | 1.197            | 1.972   | 0.991  | 1.190  | 1.959  | 0.992   | 1.201            | 1.940  |
| $r(O_8H_{16})$                                | 2.044   | 2.102            | 1.872   | 2.054  | 2.111  | 1.891  | 2.067   | 2.123            | 1.912  |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> )     | 1.383   | 1.400            | 1.415   | 1.376  | 1.392  | 1.408  | 1.376   | 1.392            | 1.412  |
| $r(C_4C_{14})$                                | -       | -                | -       | -      | -      | _      | 1.516   | 1.519            | 1.517  |
| <b>r</b> (C <sub>4</sub> N <sub>14</sub> )    | 1.393   | 1.395            | 1.390   | -      | -      | -      | -       | -                | -      |
| <b>r</b> (C <sub>4</sub> O <sub>14</sub> )    | -       | -                | -       | 1.372  | 1.374  | 1.370  | -       | -                | -      |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | -       | -                | -       | -      | -      | -      | 1.096   | 1.092            | 1.096  |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )   | -       | -                | -       | -      | -      | -      | -       | -                | -      |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | 1.010   | 1.010            | 1.010   | -      | -      | -      | -       | -                | -      |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )   | -       | -                | -       | -      | -      | -      | -       | -                | -      |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | -       | -                | -       | 0.966  | 0.966  | 0.966  | -       | -                | -      |
| $<(O_8C_1C_7)$                                | 113.18  | 109.84           | 118.98  | 112.88 | 109.63 | 118.49 | 112.80  | 109.60           | 118.11 |
| $<(O_8C_1C_2)$                                | 116.10  | 120.75           | 116.97  | 116.05 | 120.60 | 117.10 | 116.38  | 121.06           | 117.69 |
| $<(C_1C_2O_{10})$                             | 117.12  | 115.95           | 111.87  | 117.39 | 116.24 | 112.16 | 117.64  | 116.39           | 112.41 |
| $<(C_1C_7O_9)$                                | 116.02  | 109.41           | 113.63  | 115.66 | 109.30 | 113.41 | 115.23  | 109.03           | 113.04 |
| $<(C_7O_9H_{15})$                             | 86.02   | 91.15            | 105.08  | 86.37  | 91.25  | 105.24 | 86.75   | 91.66            | 105.15 |
| $<(C_2O_{10}H_{16})$                          | 108.33  | 107.27           | 104.30  | 108.58 | 107.60 | 104.76 | 108.62  | 107.59           | 104.98 |
| $<(C_1O_8H_{15})$                             | 103.04  | 91.56            | 83.21   | 103.12 | 91.97  | 83.74  | 103.08  | 91.79            | 84.07  |
| $< (O_8 H_{15} O_9)$                          | 121.73  | 138.04           | 119.03  | 121.97 | 137.85 | 113.10 | 122.13  | 137.93           | 119.63 |
| $<(O_{10}C_2C_3)$                             | 113.62  | 115.88           | 117.28  | 113.83 | 116.06 | 117.44 | 113.74  | 115.92           | 117.40 |
| $<(C_3C_4C_{14})$                             | -       | -                | -       | -      | -      | -      | 118.53  | 130.49           | 115.83 |
| $<(C_3C_4N_{14})$                             | 118.57  | 117.18           | 116.18  | -      | -      | -      | -       | -                | -      |
| $<(C_3C_4O_{14})$                             | -       | -                | -       | 114.41 | 113.10 | 112.37 | -       | -                | -      |
| $\tau(O_8C_1C_2C_3)$                          | -179.61 | -180.00          | 179.87  | 180.00 | 180.00 | 179.94 | -180.00 | -180.00          | 180.00 |
| $\tau(O_8C_1C_7O_9)$                          | 0.11    | 0.01             | -0.01   | -0.004 | 0.02   | 0.01   | 0.001   | 0.001            | 0.01   |
| $\tau(C_1C_2O_{10}H_{16})$                    | -0.01   | 0.09             | 0.06    | 0.01   | -0.01  | -0.01  | -0.003  | -0.002           | -0.004 |
| $\tau(C_1C_7O_9H_{15})$                       | -0.09   | 0.001            | -0.02   | 0.001  | -0.02  | -0.01  | 0.000   | -0.009           | 0.001  |
| $\tau(H_{16}O_{10}C_2C_3)$                    | 179.60  | 179.87           | -180.00 | -180.0 | -180.0 | 179.97 | 180.00  | -180.00          | 180.00 |
| $\tau(C_2C_3C_4C_{14})$                       | -       | -                | -       | -      | -      | -      | -180.00 | 180.00           | 180.00 |
| $\tau(C_2C_3C_4N_{14})$                       | -176.90 | -177.30          | -177.88 | -      | -      | -      | -       | -                | -      |
| $\tau(C_2C_3C_4O_{14})$                       | -       | -                | -       | -180.0 | -180.0 | 179.93 | -       | -                | -      |

Çizelge 3.2. Gaz fazında 4 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri

|   |         | -NO <sub>2</sub> |         | -CN     |         |         |  |  |
|---|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|--|--|
| Parametreler                                  | II      | GH               | Ι       | II      | GH      | Ι       |  |  |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )     | 1.489   | 1.468            | 1.457   | 1.465   | 1.463   | 1.453   |  |  |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> ) | 1.386   | 1.402            | 1.450   | 1.386   | 1.402   | 1.451   |  |  |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )     | 1.252   | 1.284            | 1.338   | 1.253   | 1.287   | 1.341   |  |  |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> ) | 1.340   | 1.302            | 1.260   | 1.343   | 1.304   | 1.261   |  |  |
| $r (C_2 O_{10})$                              | 1.360   | 1.356            | 1.345   | 1.361   | 1.356   | 1.344   |  |  |
| <b>r</b> (O <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )   | 0.971   | 0.973            | 0.982   | 0.971   | 0.973   | 0.983   |  |  |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )    | 1.828   | 1.284            | 0.984   | 1.380   | 1.283   | 0.984   |  |  |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{15}$ )               | 0.995   | 1.194            | 1.921   | 0.994   | 1.195   | 1.930   |  |  |
| <b>r</b> ( $O_8 H_{16}$ )                     | 2.093   | 2.152            | 1.951   | 2.087   | 2.144   | 1.940   |  |  |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> )     | 1.373   | 1.388            | 1.403   | 1.383   | 1.400   | 1.415   |  |  |
| $r (C_4 C_{14})$                              | -       | -                | -       | 1.440   | 1.440   | 1.440   |  |  |
| $r (C_4 N_{14})$                              | 1.495   | 1.497            | 1.498   | -       | —       | —       |  |  |
| $r (C_4 O_{14})$                              | -       | -                | -       | -       | -       | -       |  |  |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | -       | -                | -       | -       | -       | -       |  |  |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )   | -       | -                | -       | 1.164   | 1.164   | 1.164   |  |  |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | -       | -                | -       | -       | —       | -       |  |  |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )   | 1.230   | 1.230            | 1.231   | -       | —       | —       |  |  |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | _       | _                | _       | -       | —       | _       |  |  |
| $<(O_8C_1C_7)$                                | 112.48  | 109.25           | 117.28  | 112.52  | 109.32  | 117.51  |  |  |
| $<(O_8C_1C_2)$                                | 116.24  | 120.89           | 118.03  | 116.25  | 120.79  | 117.79  |  |  |
| $<(C_1C_2O_{10})$                             | 118.27  | 117.01           | 112.98  | 118.13  | 116.90  | 112.88  |  |  |
| $<(C_1C_7O_9)$                                | 114.40  | 108.70           | 112.70  | 114.60  | 108.78  | 112.82  |  |  |
| $<(C_7O_9H_{15})$                             | 87.55   | 92.10            | 105.66  | 87.38   | 92.01   | 105.61  |  |  |
| $<(C_2O_{10}H_{16})$                          | 109.29  | 108.44           | 105.97  | 109.17  | 108.30  | 105.71  |  |  |
| $<(C_1O_8H_{15})$                             | 103.57  | 92.57            | 84.92   | 103.45  | 92.45   | 84.71   |  |  |
| $<(O_8H_{15}O_9)$                             | 121.98  | 137.37           | 119.45  | 122.04  | 137.44  | 119.34  |  |  |
| $<(O_{10}C_2C_3)$                             | 114.06  | 106.08           | 117.23  | 113.91  | 116.04  | 117.24  |  |  |
| $<(C_3C_4C_{14})$                             | -       | -                | -       | 129.24  | 115.68  | 115.59  |  |  |
| $<(C_3C_4N_{14})$                             | 114.87  | 114.48           | 114.62  | -       | -       | -       |  |  |
| $<(C_3C_40_{14})$                             | -       | -                | -       | -       | —       | -       |  |  |
| $\tau(O_8C_1C_2C_3)$                          | -180.00 | 180.00           | -179.94 | -179.98 | 180.00  | -180.00 |  |  |
| $\tau(O_8C_1C_7O_9)$                          | -0.02   | 0.01             | -0.01   | -0.07   | 0.01    | -0.004  |  |  |
| $\tau(C_1C_2O_{10}H_{16})$                    | 0.001   | -0.003           | -0.02   | 0.01    | -0.003  | 0.002   |  |  |
| $\tau(C_1C_7O_9H_{15})$                       | 0.02    | -0.01            | 0.01    | 0.09    | -0.03   | -0.002  |  |  |
| $\tau(H_{16}O_{10}C_2C_3)$                    | 180.00  | -180.00          | 179.95  | 180.00  | -180.00 | -180.00 |  |  |
| $\tau(C_2C_3C_4C_{14})$                       | -       | -                | -       | -180.00 | 180.00  | -180.00 |  |  |
| $\tau(C_2C_3C_4N_{14})$                       | -180.00 | 180.00           | 179.97  | -       | -       | -       |  |  |
| $\tau(C_2C_3C_4O_{14})$                       | -       | -                | -       | -       | -       | -       |  |  |

|  |         | $-NH_2$ |         |        | -OH     |         |         | -CH <sub>3</sub> |         |
|--|---------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|------------------|---------|
| Parametreler   | II      | GH      | Ι       | II     | GH      | Ι       | II      | GH               | Ι       |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )            | 1.469   | 1.468   | 1.457   | 1.469  | 1.467   | 1.457   | 1.461   | 1.458            | 1.450   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )        | 1.374   | 1.388   | 1.430   | 1.378  | 1.392   | 1.437   | 1.380   | 1.395            | 1.443   |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )            | 1.262   | 1.294   | 1.345   | 1.258  | 1.291   | 1.343   | 1.258   | 1.293            | 1.348   |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )            | 1.350   | 1.311   | 1.270   | 1.347  | 1.309   | 1.266   | 1.351   | 1.310            | 1.266   |
| $r (C_2 O_{10})$                                     | 1.368   | 1.366   | 1.356   | 1.366  | 1.363   | 1.353   | 1.364   | 1.360            | 1.349   |
| <b>r</b> (O <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )          | 0.970   | 0.972   | 0.981   | 0.970  | 0.972   | 0.981   | 0.971   | 0.973            | 0.982   |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )           | 1.794   | 1.271   | 0.987   | 1.797  | 1.282   | 0.985   | 1.823   | 1.275            | 0.984   |
| <b>r</b> (O <sub>8</sub> H <sub>15</sub> )           | 0.996   | 1.200   | 1.872   | 0.996  | 1.191   | 1.891   | 0.993   | 1.200            | 1.912   |
| $r(O_8H_{16})$                                       | 2.106   | 2.165   | 1.972   | 2.099  | 2.157   | 1.960   | 2.088   | 2.145            | 1.940   |
| <b>r</b> (C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> )            | 1.436   | 1.423   | 1.402   | 1.428  | 1.413   | 1.392   | 1.431   | 1.416            | 1.392   |
| <b>r</b> (C <sub>5</sub> C <sub>14</sub> )           | -       | -       | -       | -      | -       | -       | 1.517   | 1.517            | 1.517   |
| <b>r</b> (C <sub>5</sub> N <sub>14</sub> )           | 1.386   | 1.383   | 1.390   | -      | -       | -       | -       | -                | -       |
| <b>r</b> (C <sub>5</sub> O <sub>14</sub> )           | -       | -       | -       | 1.369  | 1.367   | 1.371   | -       | -                | -       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )          | -       | -       | -       | -      | -       | -       | 1.096   | 1.096            | 1.096   |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )          | -       | -       | _       | -      | -       | -       | -       | -                | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )          | 1.008   | 1.008   | 1.008   | -      | -       | -       | -       | -                | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )          | -       | -       | -       | -      | -       | -       | -       | -                | -       |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )          | -       | -       | -       | 0.966  | 0.966   | 0.966   | -       | -                | -       |
| $<(O_8C_1C_7)$                                       | 112.27  | 109.37  | 116.97  | 112.21 | 109.27  | 117.10  | 112.64  | 109.57           | 117.70  |
| $<(O_8C_1C_2)$                                       | 117.02  | 121.65  | 118.98  | 116.73 | 121.22  | 118.50  | 116.62  | 121.22           | 118.11  |
| $<(C_1C_2O_{10})$                                    | 118.67  | 117.52  | 113.68  | 118.52 | 117.38  | 113.41  | 118.25  | 117.02           | 113.03  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$                                    | 113.73  | 108.34  | 111.87  | 113.91 | 108.50  | 112.16  | 114.47  | 108.65           | 112.40  |
| $<(C_7 O_9 H_{15})$                                  | 87.84   | 92.10   | 104.28  | 87.79  | 92.01   | 104.76  | 87.34   | 91.94            | 104.98  |
| $< (C_2 O_{10}H_{16})$                               | 108.40  | 107.43  | 105.06  | 108.58 | 107.67  | 105.24  | 108.62  | 107.64           | 105.16  |
| $< (C_1 O_8 H_{15})$                                 | 102.30  | 91.91   | 84.94   | 102.51 | 92.27   | 84.91   | 102.82  | 91.88            | 84.50   |
| $<(O_8H_{15}O_9)$                                    | 123.86  | 138.27  | 121.93  | 123.57 | 137.95  | 121.05  | 122.72  | 137.96           | 120.42  |
| $<(O_{10}C_2C_3)$                                    | 114.18  | 116.10  | 117.40  | 114.24 | 116.20  | 117.46  | 114.35  | 116.44           | 117.82  |
| $<(C_4C_5C_{14})$                                    | -       | -       | -       | -      | -       | -       | 115.08  | 115.68           | 118.36  |
| $<(C_4C_5N_{14})$                                    | 114.88  | 115.95  | 117.67  | -      | -       | -       | -       | -                | -       |
| $< (C_4 C_5 O_{14})$                                 | -       | -       | -       | 117.01 | 117.88  | 119.56  | -       | -                | -       |
| $\boldsymbol{\tau}\left(O_{8}C_{1}C_{2}C_{3}\right)$ | 179.88  | -179.99 | -179.95 | 179.99 | -179.99 | 179.95  | 180.00  | 180.00           | 179.98  |
| $\boldsymbol{\tau}\left(O_{8}C_{1}C_{7}O_{9}\right)$ | 0.05    | 0.04    | -0.02   | -0.03  | -0.002  | -0.05   | -0.001  | -0.0004          | -0.01   |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$                       | 0.04    | 0.03    | 0.05    | -0.002 | 0.001   | 0.01    | 0.001   | 0.00             | 0.00    |
| $\tau \left( C_1 C_7 O_9 H_{15} \right)$             | -0.07   | -0.04   | -0.03   | 0.03   | -0.002  | 0.02    | -0.002  | 0.00             | 0.004   |
| $\tau (H_{16}O_{10}C_2C_3)$                          | -179.85 | -179.94 | 179.98  | 180.00 | -180.00 | -179.95 | -180.00 | -180.00          | -179.98 |
| $\tau (C_3 C_4 C_5 C_{14})$                          | -       | -       | -       | -      | -       | -       | -180.00 | -180.00          | 179.97  |
| $\tau (C_3 C_4 C_5 N_{14})$                          | -178.11 | -178.11 | -177.51 | -      | -       | -       | -       | -                | -       |
| $\tau (C_3 C_4 C_5 O_{14})$                          | -       | -       | -       | 179.93 | 179.98  | 179.92  | -       | -                | -       |

Çizelge 3.3. Gaz fazında 5 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri

|  |         | -NO <sub>2</sub> |         | -CN     |         |         |
|--|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|
| parametreler   | II      | GH               | I       | п       | GH      | Ι       |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )                          | 1.460   | 1.458            | 1.450   | 1.461   | 1.460   | 1.451   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )                      | 1.386   | 1.403            | 1.456   | 1.385   | 1.401   | 1.453   |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )                          | 1.254   | 1.287            | 1.345   | 1.255   | 1.288   | 1.344   |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )                          | 1.345   | 1.305            | 1.260   | 1.345   | 1.305   | 1.261   |
| $r (C_2 O_{10})$   | 1.357   | 1.352            | 1.338   | 1.358   | 1.354   | 1.341   |
| $r (O_{10}H_{16})$   | 0.971   | 0.973            | 0.984   | 0.971   | 0.974   | 0.984   |
| $r (O_9 H_{15})$   | 1.840   | 1.296            | 0.981   | 1.832   | 1.290   | 0.982   |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{15}$ )                                    | 0.993   | 1.183            | 1.950   | 0.993   | 1.187   | 1.939   |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{16}$ )                                    | 2.084   | 2.140            | 1.920   | 2.086   | 2.142   | 1.927   |
| <b>r</b> (C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> )                          | 1.417   | 1.403            | 1.384   | 1.431   | 1.416   | 1.397   |
| $r(C_5C_{14})$   | -       | -                | -       | 1.444   | 1.443   | 1.440   |
| $r (C_5 N_{14})$   | 1.515   | 1.510            | 1.498   | -       | -       | -       |
| $r (C_5O_{14})$  | -       | -                | -       | -       | -       | -       |
| $r (C_{14}H_{17})$   | -       | -                | -       | -       | -       | -       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )                        | -       | -                | -       | 1.162   | 1.163   | 1.164   |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                        | _       | _                | _       | _       | _       | _       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )                        | 1.227   | 1.230            | 1.231   | -       | -       | —       |
| $r (O_{14}H_{17})$   | _       | _                | _       | _       | _       | _       |
| $<(O_8C_1C_7)$   | 112.61  | 109.36           | 118.03  | 112.53  | 109.32  | 117.80  |
| $<(O_8C_1C_2)$   | 116.25  | 120.63           | 117.28  | 116.32  | 120.73  | 117.50  |
| $< (C_1 C_2 O_{10})$   | 118.07  | 116.92           | 112.68  | 118.14  | 116.96  | 112.82  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$  | 114.10  | 108.98           | 112.98  | 114.82  | 108.88  | 112.89  |
| $<(C_7 O_9 H_{15})$  | 87.06   | 91.69            | 105.97  | 87.18   | 91.80   | 105.70  |
| $< (C_2 O_{10}H_{16})$   | 109.21  | 108.40           | 105.66  | 109.14  | 108.30  | 105.62  |
| $<(C_1 O_8 H_{15})$  | 103.55  | 92.66            | 84.37   | 103.39  | 92.58   | 84.49   |
| $< (O_8 H_{15} O_9)$   | 121.78  | 137.30           | 118.65  | 122.07  | 137.42  | 119.11  |
| $<(O_{10}C_2C_3)$  | 114.26  | 116.41           | 117.69  | 114.23  | 116.35  | 117.61  |
| $< (C_4 C_5 C_{14})$   | -       | -                | -       | 114.78  | 151.04  | 116.12  |
| $< (C_4 C_5 N_{14})$   | 114.08  | 114.27           | 115.08  | -       | _       | _       |
| $<(C_4C_5O_{14})$  | -       | -                | -       | -       | _       | _       |
| $\tau (O_8 C_1 C_2 C_3)$   | -179.99 | 179.97           | -179.99 | -179.99 | 179.99  | 180.00  |
| $\tau \left(O_8 C_1 C_7 \ O_9\right)$                              | 0.01    | 0.07             | 0.004   | -0.04   | 0.01    | -0.001  |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$                                     | -0.003  | -0.01            | -0.002  | 0.01    | -0.001  | 0.001   |
| $\tau (C_1 C_7 O_9 H_{15})$  | -0.01   | -0.033           | 0.00    | 0.05    | 0.002   | -0.002  |
| $\tau (H_{16}O_{10}C_2C_3)$  | 179.98  | -180.00          | 180.00  | 180.00  | -180.00 | -180.00 |
| $\tau (C_3 C_4 C_5 C_{14})$  | —       | —                | —       | -180.00 | 180.00  | -180.00 |
| $\tau (C_3 C_4 C_5 N_{14})$  | -179.97 | -179.97          | -180.00 | -       | _       | -       |
| $\boldsymbol{\tau} \left( C_3  C_4 \overline{C_5  O_{14}} \right)$ | _       | _                | _       | _       | _       | _       |

|  |        | $-\mathbf{NH}_2$ |         |        | -OH     |         | -CH <sub>3</sub> |        |         |
|--|--------|------------------|---------|--------|---------|---------|------------------|--------|---------|
| Parametreler   | II     | GH               | Ι       | II     | GH      | Ι       | II               | GH     | Ι       |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )                              | 1.430  | 1.428            | 1.425   | 1.428  | 1.430   | 1.428   | 1.457            | 1.453  | 1.448   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )                          | 1.395  | 1.410            | 1.456   | 1.394  | 1.410   | 1.455   | 1.385            | 1.400  | 1.447   |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )                              | 1.268  | 1.309            | 1.360   | 1.269  | 1.310   | 1.360   | 1.261            | 1.296  | 1.350   |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )                              | 1.363  | 1.316            | 1.274   | 1.360  | 1.310   | 1.269   | 1.353            | 1.312  | 1.270   |
| <b>r</b> (C <sub>2</sub> O <sub>10</sub> )                             | 1.360  | 1.355            | 1.343   | 1.358  | 1.354   | 1.343   | 1.362            | 1.358  | 1.346   |
| $\mathbf{r} (O_{10}H_{16})$  | 0.971  | 0.975            | 0.986   | 0.971  | 0.974   | 0.985   | 0.971            | 0.974  | 0.984   |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )                             | 1.876  | 1.245            | 0.984   | 1.936  | 1.239   | 0.984   | 1.801            | 1.272  | 0.985   |
| $r (O_8 H_{15})$   | 0.986  | 1.228            | 1.904   | 0.983  | 1.240   | 1.935   | 0.994            | 1.198  | 1.874   |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{16}$ )  | 2.021  | 2.080            | 1.877   | 2.042  | 2.115   | 1.906   | 2.057            | 2.106  | 1.908   |
| <b>r</b> (C <sub>6</sub> C <sub>7</sub> )                              | 1.465  | 1.421            | 1.403   | 1.455  | 1.409   | 1.394   | 1.453            | 1.418  | 1.395   |
| $r(C_6C_{14})$   | -      | -                | -       | -      | -       | -       | 1.507            | 1.508  | 1.513   |
| $r(C_6N_{14})$   | 1.358  | 1.368            | 1.375   | -      | -       | -       | -                | -      | -       |
| $r (C_6 O_{14})$   | -      | -                | -       | 1.343  | 1.354   | 1.358   | -                | -      | -       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                            | -      | -                | -       | -      | -       | -       | 1.095            | 1.095  | 1.095   |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )                            | -      | -                | -       | -      | -       | -       | -                | -      | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                            | 1.005  | 1.006            | 1.007   | -      | -       | -       | -                | -      | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )                            | -      | -                | -       | -      | -       | -       | -                | -      | -       |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                            | -      | -                | -       | 0.985  | 0.974   | 0.971   | -                | -      | -       |
| $<(O_8C_1C_7)$   | 118.86 | 109.71           | 117.53  | 113.63 | 109.70  | 117.58  | 112.21           | 109.49 | 117.27  |
| $<(O_8C_1C_2)$   | 114.95 | 120.02           | 116.67  | 115.40 | 120.98  | 117.41  | 115.67           | 120.08 | 117.14  |
| $<(C_1C_2O_{10})$  | 117.02 | 115.71           | 112.22  | 117.25 | 116.00  | 112.40  | 117.86           | 116.55 | 112.78  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$  | 116.53 | 109.57           | 113.06  | 117.61 | 109.71  | 113.63  | 114.24           | 108.66 | 111.80  |
| $<(C_7 O_9 H_{15})$  | 85.73  | 91.34            | 104.15  | 84.62  | 91.36   | 104.77  | 87.67            | 91.92  | 104.51  |
| $< (C_2 O_{10} H_{16})$  | 108.48 | 107.15           | 104.40  | 108.87 | 107.57  | 104.92  | 108.58           | 107.53 | 104.91  |
| $<(C_1 O_8 H_{15})$  | 103.77 | 91.22            | 84.60   | 104.79 | 91.33   | 84.64   | 102.70           | 91.96  | 84.94   |
| $< (O_8 H_{15} O_9)$   | 121.07 | 138.14           | 120.65  | 119.33 | 137.88  | 119.35  | 123.17           | 137.96 | 121.48  |
| $<(O_9C_7C_6)$   | 118.77 | 121.23           | 115.70  | 117.38 | 120.95  | 115.40  | 120.90           | 122.78 | 117.12  |
| $< (C_7 C_6 C_{14})$   | -      | -                | -       | -      | -       | -       | 113.83           | 115.47 | 116.04  |
| $< (C_7 C_6 N_{14})$   | 111.80 | 114.64           | 116.07  | -      | -       | -       | -                | -      | -       |
| $< (C_7 C_6 O_{14})$   | -      | -                | -       | 112.40 | 116.00  | 117.25  | -                | -      | -       |
| $\tau (O_8 C_1 C_2 C_3)$   | 179.99 | -179.57          | -179.56 | 179.99 | -179.99 | -179.99 | -180.00          | 179.98 | -180.00 |
| $\tau (O_8 C_1 C_7 O_9)$   | 0.003  | 0.03             | -0.02   | 0.004  | 0.003   | -0.004  | -0.06            | 0.02   | -0.001  |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$   | -0.01  | 0.01             | -0.06   | -0.001 | 0.002   | 0.002   | 0.004            | -0.003 | -0.001  |
| $\overline{\tau} (C_1 C_7 O_9 H_{15})$                                 | 0.002  | -0.02            | 0.17    | -0.003 | -0.01   | 0.002   | 0.07             | -0.02  | 0.00    |
| $\tau$ (H <sub>15</sub> O <sub>9</sub> C <sub>7</sub> C <sub>6</sub> ) | 179.99 | -179.83          | -179.63 | 179.99 | 180.00  | 179.99  | -179.98          | 179.99 | -180.00 |
| $\tau (O_9C_7C_6C_{14})$   | -      | -                | -       | -      | -       | -       | 0.044            | -0.007 | 0.000   |
| $\tau (O_9 C_7 C_6 N_{14})$  | 0.002  | -1.696           | -2.014  | -      | -       | -       | -                | -      | -       |
| $\tau (O_9 C_7 C_6 O_{14})$  | -      | -                | -       | 0.002  | 0.001   | 0.002   | -                | -      | -       |

Çizelge 3.4. Gaz fazında 6 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri

|  |         | -NO <sub>2</sub> | 1       |        | -CN     | 1       |
|--|---------|------------------|---------|--------|---------|---------|
| Parametreler   | II      | GH               | I       | II     | GH      | I       |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )                          | 1.461   | 1.465            | 1.453   | 1.464  | 1.463   | 1.454   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )                          | 1.386   | 1.403            | 1.450   | 1.386  | 1.402   | 1.448   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )                          | 1.249   | 1.282            | 1.335   | 1.250  | 1.284   | 1.335   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )                          | 1.346   | 1.303            | 1.261   | 1.345  | 1.304   | 1.262   |
| $r (C_2 O_{10})$   | 1.358   | 1.355            | 1.343   | 1.359  | 1.355   | 1.344   |
| <b>r</b> (O <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )                            | 0.971   | 0.973            | 0.982   | 0.971  | 0.973   | 0.982   |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )                             | 1.841   | 1.274            | 0.985   | 1.821  | 1.275   | 0.985   |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{15}$ )  | 0.992   | 1.197            | 1.903   | 0.993  | 1.198   | 1.894   |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{16}$ )  | 2.072   | 2.125            | 1.935   | 2.075  | 2.130   | 1.936   |
| <b>r</b> (C <sub>6</sub> C <sub>7</sub> )                              | 1.445   | 1.411            | 1.386   | 1.455  | 1.419   | 1.397   |
| $r (C_6 C_{14})$   | -       | -                | -       | 1.438  | 1.437   | 1.439   |
| <b>r</b> (C <sub>6</sub> N <sub>14</sub> )                             | 1.486   | 1.485            | 1.491   | -      | -       | -       |
| $r (C_6 O_{14})$   | -       | -                | -       | -      | -       | -       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                            | -       | -                | -       | -      | -       | -       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )                            | -       | -                | -       | 1.163  | 1.163   | 1.163   |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                            | -       | -                | -       | -      | -       | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )                            | 1.229   | 1.231            | 1.228   | -      | -       | -       |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                            | -       | -                | _       | _      | _       | _       |
| $<(O_8C_1C_7)$   | 112.05  | 108.83           | 116.64  | 112.05 | 109.02  | 116.68  |
| $<(O_8C_1C_2)$   | 115.92  | 120.28           | 117.71  | 115.90 | 120.43  | 117.62  |
| $<(C_1C_2O_{10})$  | 117.91  | 116.67           | 112.81  | 118.06 | 116.78  | 112.95  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$  | 115.49  | 109.00           | 113.00  | 114.76 | 108.94  | 112.59  |
| $<(C_7 O_9 H_{15})$  | 86.93   | 92.07            | 105.11  | 87.51  | 92.10   | 105.26  |
| $<(C_2 O_{10}H_{16})$  | 109.18  | 108.28           | 105.82  | 109.12 | 108.23  | 105.81  |
| $<(C_1 O_8 H_{15})$  | 103.92  | 92.59            | 85.25   | 103.55 | 92.48   | 85.30   |
| $< (O_8 H_{15} O_9)$   | 121.58  | 137.48           | 119.98  | 122.12 | 137.45  | 120.16  |
| $<(O_9C_7C_6)$   | 122.88  | 125.10           | 119.32  | 121.93 | 124.17  | 118.05  |
| $< (C_7 C_6 C_{14})$   | -       | -                | -       | 114.42 | 116.07  | 116.17  |
| $<(C_7 C_6 N_{14})$  | 113.32  | 116.02           | 115.38  | -      | -       | -       |
| $<(C_7 C_6 O_{14})$  | -       | _                | -       | -      | -       | -       |
| $\boldsymbol{\tau}\left(O_{8}C_{1}C_{2}C_{3}\right)$                   | -178.76 | -178.75          | -179.93 | 179.99 | 179.99  | -179.94 |
| $\tau \left(O_8 C_1 C_7 O_9\right)$                                    | 1.43    | 0.71             | 0.50    | 0.003  | 0.01    | -0.07   |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$   | 0.09    | 0.12             | -0.09   | -0.001 | -0.01   | 0.01    |
| $\tau (C_1 C_7 O_9 H_{15})$  | -1.04   | -0.39            | -0.27   | -0.003 | 0.004   | -0.01   |
| $\tau$ (H <sub>15</sub> O <sub>9</sub> C <sub>7</sub> C <sub>6</sub> ) | 179.54  | -178.78          | -179.32 | 179.99 | -179.99 | 179.98  |
| $\tau (O_9 C_7 C_6 C_{14})$  | -       | -                | -       | -0.002 | 0.001   | 0.000   |
| $\tau (O_9 C_7 C_6 N_{14})$  | -3.67   | -2.89            | -1.82   | -      | -       | -       |
| $\tau (O_9 C_7 C_6 O_{14})$  | -       | _                | -       | -      | -       | -       |

|   |                  | -NH <sub>2</sub> |       |       |       | -OH   |       | -CH <sub>3</sub> |       |       |
|---|------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|-------|-------|
|   |                  | Π                | GH    | Ι     | II    | GH    | Ι     | II               | GH    | Ι     |
|   | ZPE              | 85.29            | 83.04 | 87.74 | 77.79 | 75.58 | 78.09 | 92.44            | 90.17 | 92.67 |
| 3 | S                | 94.74            | 93.82 | 93.18 | 92.20 | 90.46 | 91.67 | 94.57            | 92.94 | 94.44 |
| 5 | H-H <sub>0</sub> | 6.04             | 5.83  | 5.84  | 5.66  | 5.38  | 5.57  | 5.98             | 5.71  | 5.93  |
|   | μ                | 5.35             | 5.23  | 4.58  | 2.56  | 2.66  | 2.11  | 3.67             | 3.96  | 3.33  |
|   | ZPE              | 85.36            | 83.06 | 85.58 | 77.39 | 75.15 | 77.77 | 92.24            | 89.91 | 92.44 |
| 4 | S                | 94.28            | 92.35 | 93.56 | 93.59 | 91.48 | 92.46 | 95.86            | 95.13 | 96.04 |
| 4 | H-H <sub>0</sub> | 5.99             | 5.69  | 5.89  | 5.84  | 5.52  | 5.68  | 6.11             | 5.87  | 6.06  |
|   | μ                | 5.31             | 5.80  | 5.32  | 3.45  | 4.14  | 4.05  | 3.78             | 4.27  | 3.69  |
|   | ZPE              | 85.33            | 83.02 | 85.58 | 77.38 | 75.20 | 77.77 | 92.23            | 89.88 | 92.44 |
| _ | S                | 94.22            | 92.55 | 93.55 | 93.45 | 91.39 | 92.46 | 95.90            | 95.34 | 95.95 |
| 5 | H-H <sub>0</sub> | 5.98             | 5.73  | 5.89  | 5.82  | 5.50  | 5.68  | 6.11             | 5.89  | 5.89  |
|   | μ                | 4.83             | 5.57  | 5.32  | 4.55  | 4.75  | 4.05  | 3.56             | 4.12  | 3.69  |
|   | ZPE              | 85.44            | 83.12 | 85.74 | 78.20 | 75.63 | 78.20 | 92.35            | 90.04 | 92.67 |
|   | S                | 94.70            | 92.45 | 93.17 | 91.67 | 90.32 | 91.67 | 94.99            | 93.59 | 94.44 |
| 0 | H-H <sub>0</sub> | 6.01             | 5.70  | 5.84  | 5.57  | 5.34  | 5.57  | 6.02             | 5.78  | 5.93  |
|   | μ                | 3.31             | 4.37  | 4.58  | 2.10  | 2.52  | 2.10  | 2.82             | 3.44  | 3.33  |

**Çizelge 3.5.** Gaz fazında 3, 4, 5 ve 6 konumlarına bağlı grupların ZPE (kcalmol<sup>-1</sup>) S (calmol<sup>-1</sup>), H-H<sub>0</sub> (kcalmol<sup>-1</sup>) ve  $\mu$  (D) değerleri (kcalmol<sup>-1</sup>)

|   |                  |        | -NO <sub>2</sub> |        |       | -CN   |       |
|---|------------------|--------|------------------|--------|-------|-------|-------|
|   |                  | II     | GH               | Ι      | II    | GH    | Ι     |
|   | ZPE              | 76.18  | 73.95            | 76.53  | 73.97 | 71.70 | 74.27 |
| 3 | S                | 103.04 | 101.20           | 102.33 | 96.99 | 95.13 | 96.34 |
|   | H-H <sub>0</sub> | 6.75   | 6.46             | 6.63   | 6.16  | 5.87  | 6.06  |
|   | μ                | 2.50   | 3.20             | 4.26   | 2.74  | 3.77  | 4.43  |
|   | ZPE              | 76.32  | 74.06            | 76.63  | 73.94 | 71.68 | 74.22 |
| 4 | S                | 102.42 | 100.50           | 101.81 | 97.22 | 95.31 | 96.52 |
| 4 | H-H <sub>0</sub> | 6.64   | 6.35             | 6.54   | 6.18  | 5.89  | 6.08  |
|   | μ                | 2.48   | 1.99             | 2.95   | 2.11  | 1.62  | 2.63  |
|   | ZPE              | 76.27  | 74.04            | 76.63  | 73.91 | 71.66 | 74.22 |
| _ | S                | 104.08 | 101.49           | 101.82 | 97.24 | 95.29 | 96.52 |
| 5 | H-H <sub>0</sub> | 6.67   | 6.36             | 6.52   | 6.18  | 5.88  | 6.08  |
|   | μ                | 4.06   | 3.57             | 2.95   | 4.00  | 3.42  | 2.63  |
|   | ZPE              | 76.27  | 74.00            | 76.52  | 73.97 | 71.71 | 74.27 |
|   | S                | 103.34 | 100.76           | 102.34 | 97.10 | 95.24 | 96.34 |
| 0 | H-H <sub>0</sub> | 6.74   | 6.41             | 6.63   | 6.16  | 5.88  | 6.06  |
|   | μ                | 5.84   | 5.59             | 4.26   | 6.06  | 5.76  | 4.43  |

|                  |    | 3           | 4           | 5           | 6           |
|------------------|----|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                  | Π  | -551.407746 | -551.401585 | -551.404796 | -551.413575 |
| $-NH_2$          | GH | -551.403127 | -551.394387 | -551.399205 | -551.403607 |
|                  | Ι  | -551.415685 | -551.411260 | -551.411260 | -551.415685 |
|                  | Π  | -571.269524 | -571.262305 | -571.264446 | -571.278440 |
| -OH              | GH | -571.264539 | -571.255825 | -571.259171 | -571.266410 |
|                  | Ι  | -571.278440 | -571.272672 | -571.272672 | -571.278440 |
|                  | Π  | -535.359690 | -535.358761 | -535.359246 | -535.361257 |
| -CH <sub>3</sub> | GH | -535.354170 | -535.351876 | -535.352924 | -535.355127 |
|                  | Ι  | -535.368381 | -535.367401 | -535.367401 | -535.368381 |
|                  | Π  | -700.529259 | -700.542260 | -700.539488 | -700.532413 |
| -NO <sub>2</sub> | GH | -700.523428 | -700.536294 | -700.533688 | -700.525778 |
|                  | Ι  | -700.539303 | -700.550998 | -700.550998 | -700.539303 |
|                  | II | -588.273458 | -588.277467 | -588.275912 | -588.276131 |
| -CN              | GH | -588.267507 | -588.271311 | -588.270017 | -588.269738 |
|                  | Ι  | -588.283447 | -588.286341 | -588.286341 | -588.283447 |

Çizelge 3.6. Gaz fazında 3, 4, 5 ve 6 konumlarına bağlı grupların enerji değerleri (hartree)

**Çizelge 3.7.** Gaz fazında 3, 4, 5 ve 6 konumlarına bağlı grupların  $\Delta E^{\#}$ ,  $\Delta E$ ,  $\Delta G^{\#}$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcalmol<sup>-1</sup>)

|   |                          | -NH <sub>2</sub> | -OH   | -CH <sub>3</sub> | -NO <sub>2</sub> | -CN   |
|---|--------------------------|------------------|-------|------------------|------------------|-------|
|   | $\Delta \mathbf{E}^{\#}$ | 2.90             | 3.13  | 3.46             | 3.66             | 3.73  |
| 3 | $\Delta \mathbf{E}$      | -4.98            | -5.59 | -5.45            | -6.30            | -6.27 |
|   | $\Delta \mathbf{G}^{\#}$ | 0.71             | 1.16  | 1.42             | 1.68             | 1.73  |
|   | $\Delta \mathbf{G}$      | -4.26            | -5.21 | -5.23            | -5.86            | -5.87 |
|   | $\Delta \mathbf{E}^{\#}$ | 4.52             | 4.07  | 4.32             | 3.74             | 3.86  |
| 4 | $\Delta \mathbf{E}$      | -6.07            | -6.50 | -5.42            | -5.48            | -5.57 |
|   | $\Delta \mathbf{G}^{\#}$ | 2.49             | 2.13  | 1.96             | 1.77             | 1.88  |
|   | $\Delta \mathbf{G}$      | -5.73            | -5.95 | -5.33            | -5.09            | -5.17 |
|   | $\Delta \mathbf{E}^{\#}$ | 3.51             | 3.31  | 3.97             | 3.64             | 3.70  |
| 5 | $\Delta \mathbf{E}$      | -4.05            | -5.16 | -5.12            | -7.22            | -6.54 |
|   | $\Delta \mathbf{G}^{\#}$ | 1.45             | 1.43  | 1.56             | 1.87             | 1.73  |
|   | $\Delta \mathbf{G}$      | -3.70            | -4.62 | -4.98            | -6.32            | -6.12 |
|   | $\Delta \mathbf{E}^{\#}$ | 6.26             | 7.55  | 3.85             | 4.16             | 4.01  |
| 6 | $\Delta \mathbf{E}$      | -1.32            | 0.00  | -4.47            | -4.32            | -4.59 |
|   | $\Delta \mathbf{G}^{\#}$ | 4.29             | 5.27  | 1.71             | 2.34             | 2.03  |
|   | $\Delta \mathbf{G}$      | -0.74            | 0.00  | -4.45            | -3.87            | -4.17 |

# 3.3. Kloroform Fazına Ait Elde Edilen Bulgular

|  |         | -NH <sub>2</sub> |         |         | -OH     |        |         | -CH <sub>3</sub> |         |
|--|---------|------------------|---------|---------|---------|--------|---------|------------------|---------|
| Parametreler                                       | II      | GH               | Ι       | II      | GH      | Ι      | II      | GH               | Ι       |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )      | 1.470   | 1.467            | 1.455   | 1.468   | 1.465   | 1.453  | 1.459   | 1.456            | 1.445   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )      | 1.376   | 1.385            | 1.422   | 1.378   | 1.388   | 1.428  | 1.387   | 1.399            | 1.445   |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )          | 1.269   | 1.302            | 1.349   | 1.265   | 1.298   | 1.347  | 1.265   | 1.300            | 1.350   |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )          | 1.354   | 1.319            | 1.280   | 1.350   | 1.314   | 1.273  | 1.354   | 1.316            | 1.273   |
| $r (C_2 O_{10})$                                   | 1.369   | 1.369            | 1.363   | 1.368   | 1.366   | 1.360  | 1.363   | 1.361            | 1.352   |
| <b>r</b> (O <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )        | 0.971   | 0.973            | 0.983   | 0.972   | 0.973   | 0.982  | 0.972   | 0.974            | 0.985   |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )         | 1.776   | 1.268            | 0.986   | 1.811   | 1.273   | 0.984  | 1.820   | 1.271            | 0.983   |
| $r (O_8 H_{15})$                                   | 0.997   | 1.198            | 1.879   | 0.995   | 1.197   | 1.914  | 0.993   | 1.198            | 1.918   |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{16}$ )                    | 2.056   | 2.115            | 1.916   | 2.107   | 2.180   | 1.956  | 2.028   | 2.087            | 1.883   |
| <b>r</b> (C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )          | 1.438   | 1.425            | 1.407   | 1.430   | 1.415   | 1.396  | 1.430   | 1.414            | 1.397   |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> C <sub>14</sub> )         | -       | _                | -       | _       | _       | _      | 1.511   | 1.511            | 1.513   |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> N <sub>14</sub> )         | 1.361   | 1.360            | 1.368   | -       | -       | -      | -       | -                | -       |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> O <sub>14</sub> )         | -       | -                | -       | 1.355   | 1.354   | 1.358  | -       | -                | -       |
| $r (C_{14}H_{17})$                                 | -       | -                | -       | -       | -       | -      | 1.095   | 1.095            | 1.095   |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )        | -       | -                | -       | -       | -       | -      | -       | -                | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )        | 1.008   | 1.008            | 1.008   | -       | -       | -      | -       | -                | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )        | -       | -                | -       | -       | -       | -      | -       | -                | -       |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )        | -       | -                | -       | 0.972   | 0.972   | 0.972  | -       | -                | -       |
| $<(O_8C_1C_7)$                                     | 111.67  | 109.02           | 116.58  | 112.37  | 109.29  | 117.35 | 112.13  | 109.15           | 117.19  |
| $<(O_8C_1C_2)$                                     | 115.48  | 119.87           | 117.63  | 115.75  | 120.43  | 117.71 | 115.49  | 120.02           | 117.32  |
| $< (C_1 C_2 O_{10})$                               | 117.83  | 117.01           | 113.25  | 118.75  | 118.06  | 113.90 | 116.73  | 115.70           | 111.89  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$                                  | 113.69  | 108.43           | 112.22  | 114.00  | 108.40  | 112.49 | 114.77  | 108.88           | 112.90  |
| $<(C_7 O_9 H_{15})$                                | 87.82   | 91.83            | 104.46  | 87.61   | 91.90   | 105.22 | 87.13   | 91.62            | 105.20  |
| $< (C_2 O_{10}H_{16})$                             | 109.08  | 107.84           | 104.47  | 110.10  | 109.04  | 105.40 | 109.11  | 107.99           | 104.79  |
| $< (C_1 O_8 H_{15})$                               | 102.19  | 91.86            | 85.06   | 102.92  | 91.96   | 84.62  | 103.16  | 91.98            | 84.78   |
| $< (O_8 H_{15} O_9)$                               | 124.63  | 138.86           | 121.68  | 123.09  | 138.45  | 120.32 | 122.81  | 138.36           | 119.93  |
| $<(O_{10}C_2C_3)$                                  | 113.40  | 114.66           | 115.43  | 122.77  | 114.21  | 115.25 | 114.32  | 116.08           | 116.97  |
| $< (C_2 C_3 C_{14})$                               | -       | -                | -       | -       | -       | -      | 115.86  | 115.93           | 116.19  |
| $< (C_2 C_3 N_{14})$                               | 115.23  | 115.71           | 116.35  | -       | -       | -      | -       | -                | -       |
| $<(C_2C_3O_{14})$                                  | -       | -                | -       | 116.19  | 116.67  | 117.37 | -       | -                | -       |
| $\tau (O_8 C_1 C_2 C_3)$                           | -179.99 | 180.00           | -179.86 | 180.00  | -179.99 | 179.94 | -180.00 | 179.99           | -179.99 |
| $\tau (O_8 C_1 C_7 O_9)$                           | -0.01   | 0.004            | -0.20   | 0.01    | -0.001  | 0.07   | -0.02   | 0.01             | -0.01   |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$                     | 0.02    | -0.01            | -0.24   | 0.01    | 0.00    | -0.01  | 0.003   | 0.001            | 0.002   |
| $\tau (C_1 C_7 O_9 H_{15})$                        | 0.00    | -0.001           | 0.03    | -0.01   | -0.001  | 0.01   | 0.03    | -0.01            | -0.002  |
| $\tau(H_{16}O_{10}C_2C_3)$                         | -179.99 | 179.99           | 179.68  | -180.00 | -180.00 | 179.98 | -180.00 | -180.00          | -180.00 |
| $\tau(O_{10}C_2C_3C_{14})$                         | -       | —                | -       | -       | -       | —      | 0.002   | -0.001           | 0.00    |
| $\tau(O_{10}C_2C_3N_{14})$                         | -0.001  | 0.01             | 1.43    | -       | -       | -      | -       | -                | -       |
| $\overline{\boldsymbol{\tau}}(O_{10}C_2C_3O_{14})$ | -       | -                | -       | -0.004  | 0.002   | -0.001 | -       | -                | -       |

|   |         | -NO <sub>2</sub> |         |        | -CN     |        |
|---|---------|------------------|---------|--------|---------|--------|
| Parametreler  | П       | GH               | Ι       | II     | GH      | Ι      |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )                         | 1.464   | 1.460            | 1.450   | 1.461  | 1.458   | 1.448  |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )                     | 1.386   | 1.401            | 1.454   | 1.386  | 1.402   | 1.454  |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )                         | 1.258   | 1.293            | 1.345   | 1.258  | 1.294   | 1.346  |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )                         | 1.345   | 1.307            | 1.263   | 1.348  | 1.308   | 1.264  |
| $r (C_2 O_{10})$  | 1.352   | 1.348            | 1.337   | 1.353  | 1.348   | 1.337  |
| $r (O_{10}H_{16})$  | 0.972   | 0.974            | 0.985   | 0.972  | 0.974   | 0.985  |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )                        | 1.849   | 1.278            | 0.982   | 1.854  | 1.276   | 0.981  |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{15}$ )                                   | 0.991   | 1.195            | 1.957   | 0.991  | 1.197   | 1.958  |
| <b>r</b> (O <sub>8</sub> H <sub>16</sub> )                        | 2.088   | 2.156            | 1.915   | 2.072  | 2.138   | 1.910  |
| <b>r</b> (C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )                         | 1.421   | 1.405            | 1.387   | 1.432  | 1.416   | 1.397  |
| $r(C_{3}C_{14})$  | -       | -                | -       | 1.440  | 1.441   | 1.440  |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> N <sub>14</sub> )                        | 1.491   | 1.491            | 1.491   | -      | -       | -      |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> O <sub>14</sub> )                        | -       | -                | -       | -      | -       | -      |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                   | -       | -                | -       | -      | -       | -      |
| $r (C_{14}N_{17})$  | -       | -                | -       | 1.163  | 1.163   | 1.163  |
| $r (N_{14}H_{17})$  | -       | -                | -       | -      | -       | -      |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )                       | 1.226   | 1.226            | 1.226   | -      | -       | -      |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                       | -       | -                | -       | -      | -       | -      |
| $<(O_8C_1C_7)$  | 112.79  | 109.39           | 117.94  | 112.74 | 109.34  | 117.90 |
| $<(O_8C_1C_2)$  | 115.28  | 120.00           | 116.61  | 115.32 | 120.04  | 116.71 |
| $< (C_1 C_2 O_{10})$  | 118.76  | 117.73           | 113.14  | 118.17 | 117.08  | 112.77 |
| $< (C_1 C_7 O_9)$   | 114.61  | 108.61           | 113.01  | 114.91 | 108.74  | 113.13 |
| $< (C_7 O_9 H_{15})$  | 87.34   | 91.96            | 106.47  | 87.13  | 91.88   | 106.37 |
| $< (C_2 O_{10}H_{16})$  | 109.78  | 108.90           | 105.56  | 109.84 | 108.97  | 105.74 |
| $< (C_1 O_8 H_{15})$  | 104.06  | 92.27            | 84.47   | 104.11 | 92.23   | 84.46  |
| $< (O_8 H_{15} O_9)$  | 121.21  | 137.76           | 118.10  | 121.12 | 137.81  | 118.14 |
| $<(O_{10}C_2C_3)$   | 115.57  | 117.58           | 119.16  | 114.50 | 116.58  | 117.86 |
| $< (C_2 C_3 C_{14})$  | _       | —                | -       | 115.53 | 115.55  | 115.71 |
| $<(C_2C_3N_{14})$   | 114.35  | 114.42           | 115.14  | -      | -       | -      |
| $< (C_2 C_3 O_{14})$  | -       | -                | -       | -      | -       | -      |
| $\boldsymbol{\tau}\left(O_8C_1C_2C_3\right)$                      | 179.56  | 179.59           | 179.34  | 180.00 | -180.00 | 179.99 |
| $\tau\left(O_8C_1C_7O_9\right)$                                   | 0.74    | 0.27             | 0.52    | 0.001  | -0.001  | 0.01   |
| $\boldsymbol{\tau}\left(C_{1}\overline{C_{2}O_{10}}H_{16}\right)$ | -0.38   | -0.15            | -0.09   | -0.001 | 0.00    | 0.00   |
| $\boldsymbol{\tau}\left(C_{1}C_{7}O_{9}H_{15}\right)$             | -0.53   | -0.17            | -0.09   | -0.002 | 0.00    | 0.00   |
| $\tau(H_{16}O_{10}C_2C_3)$  | -179.26 | -179.14          | -179.02 | 180.00 | 180.00  | 180.00 |
| $\tau(O_{10}C_2C_3C_{14})$  | -       | -                | -       | -0.001 | 0.00    | 0.00   |
| $\tau(O_{10}C_2C_3N_{14})$  | -3.62   | -2.28            | -1.66   | -      | -       | -      |
| $\tau(O_{10}C_2C_3O_{14})$  | -       | -                | -       | -      | -       | -      |

|   |         | $-NH_2$ |         |         | -OH     |         |         | -CH <sub>3</sub> |         |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------------------|---------|
| Parametreler                                  | П       | GH      | Ι       | II      | GH      | I       | II      | GH               | Ι       |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )     | 1.437   | 1.432   | 1.424   | 1.445   | 1.442   | 1.434   | 1.452   | 1.448            | 1.441   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> ) | 1.391   | 1.405   | 1.456   | 1.390   | 1.404   | 1.455   | 1.385   | 1.400            | 1.448   |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )     | 1.269   | 1.308   | 1.362   | 1.266   | 1.303   | 1.357   | 1.264   | 1.301            | 1.353   |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )     | 1.364   | 1.323   | 1.277   | 1.357   | 1.317   | 1.271   | 1.355   | 1.315            | 1.270   |
| $r (C_2 O_{10})$                              | 1.365   | 1.360   | 1.349   | 1.361   | 1.357   | 1.347   | 1.363   | 1.360            | 1.351   |
| <b>r</b> (O <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )   | 0.972   | 0.974   | 0.987   | 0.972   | 0.974   | 0.985   | 0.972   | 0.974            | 0.983   |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )    | 1.888   | 1.276   | 0.980   | 1.876   | 1.280   | 0.980   | 1.867   | 1.268            | 0.982   |
| $r (O_8 H_{15})$                              | 0.988   | 1.201   | 1.984   | 0.990   | 1.196   | 1.970   | 0.989   | 1.205            | 1.951   |
| <b>r</b> (O <sub>8</sub> H <sub>16</sub> )    | 2.050   | 2.120   | 1.875   | 2.065   | 2.136   | 1.901   | 2.078   | 2.148            | 1.923   |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> )     | 1.388   | 1.402   | 1.417   | 1.378   | 1.394   | 1.408   | 1.377   | 1.393            | 1.411   |
| <b>r</b> (C <sub>4</sub> C <sub>14</sub> )    | -       | -       | -       | -       | -       | -       | 1.515   | 1.518            | 1.516   |
| <b>r</b> (C <sub>4</sub> N <sub>14</sub> )    | 1.382   | 1.384   | 1.379   | -       | -       | -       | -       | -                | -       |
| <b>r</b> (C <sub>4</sub> O <sub>14</sub> )    | -       | -       | -       | 1.367   | 1.369   | 1.366   | -       | -                | -       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | -       | -       | -       | -       | -       | -       | 1.096   | 1.092            | 1.096   |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )   | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -                | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | 1.010   | 1.010   | 1.010   | -       | -       | -       | -       | -                | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )   | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -                | -       |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | -       | -       | -       | 0.967   | 0.967   | 0.968   | -       | -                | -       |
| $<(O_8C_1C_7)$                                | 113.56  | 109.99  | 119.19  | 113.30  | 109.75  | 118.64  | 113.16  | 109.68           | 118.21  |
| $<(O_8C_1C_2)$                                | 115.92  | 120.87  | 116.99  | 115.90  | 120.80  | 117.21  | 116.21  | 121.23           | 117.78  |
| $<(C_1C_2O_{10})$                             | 116.96  | 115.96  | 111.82  | 117.45  | 116.46  | 112.27  | 117.69  | 116.60           | 112.51  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$                             | 116.18  | 109.36  | 113.86  | 115.74  | 109.16  | 113.52  | 115.33  | 108.91           | 113.17  |
| $<(C_7 O_9 H_{15})$                           | 85.71   | 90.88   | 105.20  | 86.16   | 91.13   | 105.51  | 86.55   | 91.53            | 105.46  |
| $< (C_2 O_{10} H_{16})$                       | 109.02  | 107.95  | 104.40  | 109.32  | 108.37  | 105.00  | 109.40  | 108.38           | 105.28  |
| $<(C_1 O_8 H_{15})$                           | 103.31  | 91.12   | 82.98   | 103.58  | 91.61   | 83.61   | 103.60  | 91.49            | 83.98   |
| $< (O_8H_{15}O_9)$                            | 121.23  | 138.65  | 118.76  | 121.21  | 138.36  | 118.72  | 121.36  | 138.38           | 119.17  |
| $< (O_{10}C_2C_3)$                            | 113.57  | 115.72  | 117.07  | 113.70  | 115.84  | 117.18  | 113.62  | 115.71           | 117.15  |
| $<(C_3C_4C_{14})$                             | -       | -       | -       | -       | -       | -       | 130.24  | 117.70           | 115.91  |
| $<(C_3C_4N_{14})$                             | 118.64  | 117.30  | 116.47  | -       | -       | -       | -       | -                | -       |
| $<(C_3C_4O_{14})$                             | -       | -       | -       | 114.43  | 113.17  | 112.53  | -       | -                | -       |
| $\tau (O_8 C_1 C_2 C_3)$                      | -179.80 | -179.89 | 179.93  | 179.97  | 180.00  | -179.97 | -179.99 | -180.00          | -180.00 |
| $\tau \left(O_8 C_1 C_7 O_9\right)$           | 0.04    | -0.00   | -0.001  | 0.00    | 0.00    | 0.01    | 0.001   | 0.00             | -0.004  |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$                | -0.01   | 0.03    | 0.03    | 0.01    | 0.00    | -0.01   | -0.01   | 0.00             | 0.001   |
| $\tau (C_1 C_7 O_9 H_{15})$                   | -0.03   | -0.01   | -0.02   | -0.004  | 0.00    | -0.01   | -0.001  | 0.00             | -0.001  |
| $\tau (H_{16}O_{10}C_2C_3)$                   | 179.75  | 179.89  | -179.92 | -179.98 | -180.00 | 180.00  | 180.00  | -180.00          | -180.00 |
| $\tau (C_2 C_3 C_4 C_{14})$                   | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -179.99 | -180.00          | 179.99  |
| $\tau (C_2 C_3 C_4 N_{14})$                   | -178.39 | -177.58 | -178.01 | -       | -       | -       | -       | -                | -       |
| $\tau (C_2 C_3 C_4 O_{14})$                   | -       | -       | -       | -180.00 | -180.00 | 180.00  | -       |                  | -       |

Çizelge 3.9. Kloroform fazında 4 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri

|   |             | -NO <sub>2</sub> | -          |             | -CN     | -          |
|---|-------------|------------------|------------|-------------|---------|------------|
| Parametreler  | II<br>1.4(0 | GH               | I<br>1 459 | II<br>1 464 | GH      | I<br>1 454 |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )                           | 1.469       | 1.467            | 1.458      | 1.464       | 1.462   | 1.454      |
| $\mathbf{r}(C_1C_2)$  | 1.389       | 1.404            | 1.450      | 1.388       | 1.403   | 1.450      |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )                               | 1.255       | 1.289            | 1.338      | 1.257       | 1.291   | 1.341      |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )                           | 1.339       | 1.301            | 1.260      | 1.342       | 1.304   | 1.262      |
| $r (C_2 O_{10})$  | 1.359       | 1.355            | 1.346      | 1.359       | 1.355   | 1.346      |
| $r (O_{10}H_{16})$  | 0.972       | 0.973            | 0.981      | 0.972       | 0.973   | 0.982      |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )                              | 1.856       | 1.275            | 0.983      | 1.859       | 1.274   | 0.983      |
| $\mathbf{r}$ (O <sub>8</sub> H <sub>15</sub> )                          | 0.992       | 1.200            | 1.942      | 0.991       | 1.199   | 1.944      |
| $r (O_8 H_{16})$  | 2.109       | 2.183            | 1.968      | 2.100       | 2.173   | 1.956      |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> )                           | 1.374       | 1.390            | 1.403      | 1.384       | 1.400   | 1.414      |
| $r (C_4 C_{14})$  | -           | -                | -          | 1.440       | 1.440   | 1.440      |
| <b>r</b> (C <sub>4</sub> N <sub>14</sub> )                              | 1.488       | 1.491            | 1.491      | -           | -       | -          |
| <b>r</b> (C <sub>4</sub> O <sub>14</sub> )                              | -           | -                | -          | -           | -       | -          |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                             | -           | -                | -          | -           | -       | -          |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )                             | -           | -                | -          | 1.164       | 1.164   | 1.164      |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                             | -           | -                | -          | -           | -       | -          |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )                             | 1.233       | 1.233            | 1.233      | -           | -       | -          |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                             | -           | -                | -          | -           | -       | -          |
| $<(O_8C_1C_7)$  | 112.91      | 109.29           | 117.38     | 112.95      | 109.77  | 117.56     |
| $<(O_8C_1C_2)$  | 116.08      | 121.13           | 118.12     | 116.00      | 120.98  | 117.88     |
| $< (C_1 C_2 O_{10})$  | 118.43      | 117.34           | 113.16     | 118.30      | 117.23  | 113.07     |
| $< (C_1 C_7 O_9)$   | 114.50      | 108.53           | 112.90     | 114.70      | 108.61  | 112.96     |
| $< (C_7 O_9 H_{15})$  | 87.42       | 92.16            | 106.41     | 87.23       | 92.02   | 106.23     |
| $< (C_2 O_{10}H_{16})$  | 110.17      | 109.40           | 106.54     | 110.00      | 109.21  | 106.26     |
| $< (C_1 O_8 H_{15})$  | 104.47      | 92.47            | 84.92      | 104.32      | 92.30   | 84.73      |
| $< (O_8 H_{15} O_9)$  | 120.70      | 137.55           | 118.40     | 120.79      | 137.70  | 118.51     |
| $< (O_{10}C_2C_3)$  | 113.89      | 115.87           | 116.95     | 113.78      | 115.83  | 117.00     |
| $<(C_3C_4C_{14})$   | _           | —                | _          | 116.10      | 115.49  | 115.47     |
| $<(C_3C_4N_{14})$   | 114.89      | 114.46           | 114.64     | -           | _       | _          |
| $<(C_3C_4O_{14})$   | -           | -                | _          | -           | _       | _          |
| $\tau (O_8 C_1 C_2 C_3)$  | 180.00      | -180.00          | 179.96     | 180.00      | 180.00  | -179.98    |
| $\tau (O_8 C_1 C_7 O_9)$  | 0.01        | -0.01            | 0.05       | 0.01        | 0.002   | -0.02      |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$  | -0.001      | 0.001            | -0.01      | 0.001       | 0.00    | 0.003      |
| $\tau (C_1 C_7 O_9 H_{15})$   | -0.01       | 0.01             | 0.01       | 0.01        | -0.001  | -0.003     |
| $\tau$ (H <sub>16</sub> O <sub>10</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> ) | 180.00      | -180.00          | 179.98     | 180.00      | -180.00 | -180.00    |
| $\tau (C_2 C_3 C_4 C_{14})$   | -           | -                | -          | -180.00     | 180.00  | -180.00    |
| $\tau (C_2 C_3 C_4 N_{14})$   | 180.00      | -180.00          | 180.00     | -           | -       | -          |
| $\tau (C_2 C_3 C_4 O_{14})$   | -           | _                | -          | -           | -       | _          |

|  |         | $-NH_2$ |         |         | -OH     |         |         | -CH <sub>3</sub> |         |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------------------|---------|
| Parametreler   | П       | GH      | Ι       | II      | GH      | Ι       | II      | GH               | Ι       |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )                          | 1.468   | 1.466   | 1.456   | 1.466   | 1.464   | 1.454   | 1.458   | 1.455            | 1.448   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )                          | 1.375   | 1.386   | 1.424   | 1.380   | 1.392   | 1.434   | 1.381   | 1.395            | 1.441   |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )                              | 1.269   | 1.303   | 1.349   | 1.265   | 1.299   | 1.347   | 1.264   | 1.300            | 1.351   |
| $r(C_1O_8)$  | 1.353   | 1.317   | 1.277   | 1.350   | 1.319   | 1.271   | 1.353   | 1.214            | 1.270   |
| $r (C_2 O_{10})$   | 1.369   | 1.368   | 1.362   | 1.367   | 1.364   | 1.357   | 1.363   | 1.360            | 1.353   |
| <b>r</b> (O <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )                            | 0.971   | 0.972   | 0.980   | 0.971   | 0.973   | 0.981   | 0.971   | 0.973            | 0.982   |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )                             | 1.801   | 1.262   | 0.987   | 1.823   | 1.270   | 0.985   | 1.843   | 1.267            | 0.983   |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{15}$ )  | 0.995   | 1.204   | 1.879   | 0.993   | 1.199   | 1.901   | 0.991   | 1.204            | 1.923   |
| $r (O_8 H_{16})$   | 2.122   | 2.189   | 1.984   | 2.112   | 2.181   | 1.970   | 2.102   | 2.170            | 1.951   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> )                          | 1.438   | 1.427   | 1.407   | 1.427   | 1.414   | 1.394   | 1.431   | 1.416            | 1.393   |
| <b>r</b> (C <sub>5</sub> C <sub>14</sub> )                             | -       | -       | -       | -       | -       | -       | 1.516   | 1.516            | 1.516   |
| <b>r</b> (C <sub>5</sub> N <sub>14</sub> )                             | 1.375   | 1.370   | 1.379   | -       | -       | -       | -       | -                | -       |
| $r (C_5 O_{14})$   | -       | -       | -       | 1.365   | 1.363   | 1.366   | -       | -                | -       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                            | -       | -       | -       | -       | -       | -       | 1.092   | 1.096            | 1.096   |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )                            | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -                | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                            | 1.010   | 1.010   | 1.010   | -       | -       | -       | -       | -                | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )                            | -       | -       | _       | -       | -       | -       | -       | -                | _       |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                            | -       | -       | -       | 0.967   | 0.968   | 0.968   | -       | _                | _       |
| $<(O_8C_1C_7)$   | 112.48  | 109.42  | 116.99  | 112.61  | 109.37  | 117.19  | 112.97  | 109.64           | 117.78  |
| $<(O_8C_1C_2)$   | 117.03  | 121.91  | 119.19  | 116.62  | 121.50  | 118.65  | 116.48  | 121.41           | 118.21  |
| $< (C_1 C_2 O_{10})$   | 118.81  | 117.81  | 113.86  | 118.61  | 117.58  | 113.52  | 118.34  | 117.27           | 113.17  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$  | 113.59  | 108.13  | 111.82  | 114.08  | 108.36  | 112.27  | 114.54  | 108.52           | 112.50  |
| $<(C_7 O_9 H_{15})$  | 87.78   | 91.99   | 104.39  | 87.53   | 91.92   | 105.05  | 87.18   | 91.84            | 105.29  |
| $< (C_2 O_{10} H_{16})$  | 109.06  | 107.99  | 105.20  | 109.36  | 108.41  | 105.48  | 109.40  | 108.43           | 105.46  |
| $<(C_1 O_8 H_{15})$  | 102.43  | 91.54   | 84.87   | 103.09  | 91.89   | 84.84   | 103.32  | 91.60            | 84.43   |
| $< (O_8H_{15}O_9)$   | 123.72  | 138.91  | 121.94  | 122.69  | 138.46  | 120.66  | 121.98  | 138.41           | 120.00  |
| $< (O_{10}C_2C_3)$   | 114.02  | 115.78  | 117.08  | 114.07  | 115.95  | 117.22  | 114.20  | 116.21           | 117.56  |
| $<(C_4C_5C_{14})$  | -       | -       | -       | -       | -       | -       | 115.16  | 115.78           | 118.39  |
| $<(C_4C_5N_{14})$  | 115.15  | 116.19  | 117.75  | -       | -       | -       | -       | -                | -       |
| $< (C_4 C_5 O_{14})$   | -       | -       | -       | 117.27  | 118.14  | 119.66  | -       | -                | -       |
| $\tau (O_8 C_1 C_2 C_3)$   | 179.93  | -179.95 | -179.89 | 179.99  | 180.00  | -179.97 | 179.98  | -180.00          | -180.00 |
| $\tau \left(O_8 C_1 C_7 O_9\right)$                                    | 0.04    | -0.01   | 0.05    | 0.06    | -0.01   | -0.03   | 0.02    | 0.00             | -0.01   |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$   | 0.01    | 0.02    | 0.02    | -0.003  | 0.003   | 0.004   | -0.02   | 0.001            | 0.001   |
| $\tau (C_1 C_7 O_9 H_{15})$  | -0.05   | -0.01   | -0.03   | -0.07   | 0.03    | -0.01   | -0.02   | -0.001           | -0.00   |
| $\tau (H_{16}O_{10}C_2C_3)$  | -179.94 | -180.00 | 179.95  | -180.00 | 180.00  | -179.99 | 179.98  | -180.00          | -180.00 |
| $\tau$ (C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>14</sub> ) | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -180.00 | -180.00          | -180.00 |
| $\tau$ (C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> N <sub>14</sub> ) | -178.44 | -178.75 | -177.84 | -       | -       | -       | -       | -                | -       |
| $\tau \left( C_3 C_4 C_5 O_{14} \right)$                               | -       | -       | -       | 180.00  | -180.00 | 180.00  | -       | -                | -       |

Çizelge 3.10. Kloroform fazında 5 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri

|   |         | -NO <sub>2</sub> |         |         | -CN     |         |
|---|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|
| Parametreler  | II      | GH               | Ι       | II      | GH      | Ι       |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )             | 1.457   | 1.457            | 1.450   | 1.458   | 1.458   | 1.450   |
| $r(C_1C_2)$   | 1.390   | 1.406            | 1.458   | 1.388   | 1.404   | 1.454   |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )             | 1.259   | 1.293            | 1.347   | 1.260   | 1.295   | 1.346   |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )             | 1.344   | 1.305            | 1.260   | 1.345   | 1.306   | 1.262   |
| $r (C_2O_{10})$                                       | 1.355   | 1.349            | 1.338   | 1.356   | 1.352   | 1.341   |
| <b>r</b> (O <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )           | 0.972   | 0.974            | 0.983   | 0.972   | 0.974   | 0.983   |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )            | 1.870   | 1.290            | 0.981   | 1.863   | 1.282   | 0.982   |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{15}$ )                       | 0.990   | 1.187            | 1.969   | 0.991   | 1.192   | 1.956   |
| <b>r</b> ( $O_8 H_{16}$ )                             | 2.100   | 2.172            | 1.942   | 2.097   | 2.170   | 1.944   |
| <b>r</b> (C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> )             | 1.415   | 1.401            | 1.386   | 1.429   | 1.414   | 1.397   |
| $r(C_5C_{14})$  | -       | -                | —       | 1.445   | 1.443   | 1.440   |
| $r (C_5 N_{14})$                                      | 1.509   | 1.505            | 1.491   | -       | -       | -       |
| $r (C_5O_{14})$                                       | -       | -                | -       | -       | -       | -       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )           | -       | -                | -       | -       | -       | -       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )           | -       | -                | -       | 1.163   | 1.163   | 1.164   |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )           | -       | -                | —       | -       | -       | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )           | 1.230   | 1.231            | 1.233   | -       | -       | -       |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )           | -       | -                | —       | -       | -       | -       |
| $<(O_8C_1C_7)$  | 113.05  | 109.41           | 118.13  | 112.96  | 109.38  | 117.88  |
| $<(O_8C_1C_2)$  | 116.04  | 120.82           | 117.37  | 116.06  | 120.89  | 117.56  |
| $< (C_1 C_2 O_{10})$                                  | 118.20  | 117.23           | 112.90  | 118.21  | 117.21  | 112.96  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$                                     | 115.21  | 108.87           | 113.18  | 115.05  | 108.77  | 113.07  |
| $< (C_7 O_9 H_{15})$                                  | 86.79   | 91.59            | 106.55  | 86.92   | 91.71   | 106.26  |
| $< (C_2 O_{10} H_{16})$                               | 110.16  | 109.48           | 106.41  | 110.02  | 109.30  | 106.24  |
| $< (C_1 O_8 H_{15})$                                  | 104.42  | 92.55            | 84.38   | 104.27  | 92.42   | 84.52   |
| $< (O_8H_{15}O_9)$                                    | 120.52  | 137.57           | 117.76  | 120.80  | 137.72  | 118.28  |
| $<(O_{10}C_2C_3)$                                     | 114.09  | 116.19           | 117.40  | 114.08  | 116.14  | 117.36  |
| $< (C_4 C_5 C_{14})$                                  | -       | -                | -       | 114.89  | 105.08  | 116.01  |
| $< (C_4 C_5 N_{14})$                                  | 114.18  | 114.39           | 115.15  | -       | -       | -       |
| $< (C_4 C_5 O_{14})$                                  | -       | -                | -       | -       | -       | -       |
| $\tau (O_8 C_1 C_2 C_3)$                              | -179.91 | -179.95          | 180.00  | -180.00 | 180.00  | -180.00 |
| $\tau \left(O_8 C_1 C_7 O_9\right)$                   | 0.08    | 0.033            | 0.02    | -0.02   | 0.001   | -0.01   |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$                        | 0.010   | 0.01             | -0.002  | 0.002   | -0.00   | 0.00    |
| $\boldsymbol{\tau}\left(C_{1}C_{7}O_{9}H_{15}\right)$ | -0.06   | -0.03            | -0.00   | 0.02    | 0.001   | -0.00   |
| $\tau (H_{16}O_{10}C_2C_3)$                           | 179.97  | 179.99           | 179.99  | 180.00  | -180.00 | -180.00 |
| $\boldsymbol{\tau}\left(C_{3}C_{4}C_{5}C_{14}\right)$ | -       | -                | -       | -180.00 | 180.00  | -180.00 |
| $\tau (C_3 C_4 C_5 N_{14})$                           | -179.89 | -179.88          | -179.98 | -       | -       | -       |
| $\boldsymbol{\tau}\left(C_{3}C_{4}C_{5}O_{14}\right)$ | _       | _                | -       | _       | _       | _       |

|  |         | -NH <sub>2</sub> |         |         | -OH     |         | -CH <sub>3</sub> |         |         |
|--|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|---------|---------|
| Parametreler   | П       | GH               | Ι       | II      | GH      | I       | II               | GH      | I       |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )                              | 1.430   | 1.425            | 1.422   | 1.429   | 1.430   | 1.429   | 1.456            | 1.452   | 1.445   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )                          | 1.398   | 1.411            | 1.455   | 1.396   | 1.410   | 1.454   | 1.387            | 1.401   | 1.445   |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )                              | 1.272   | 1.315            | 1.363   | 1.273   | 1.314   | 1.360   | 1.265            | 1.302   | 1.352   |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )                              | 1.366   | 1.322            | 1.280   | 1.360   | 1.314   | 1.273   | 1.354            | 1.316   | 1.273   |
| <b>r</b> (C <sub>2</sub> O <sub>10</sub> )                             | 1.362   | 1.358            | 1.350   | 1.359   | 1.355   | 1.347   | 1.362            | 1.358   | 1.350   |
| $r (O_{10}H_{16})$   | 0.972   | 0.975            | 0.986   | 0.972   | 0.974   | 0.984   | 0.972            | 0.974   | 0.983   |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )                             | 1.884   | 1.243            | 0.983   | 1.956   | 1.236   | 0.983   | 1.817            | 1.267   | 0.985   |
| $r(O_8H_{15})$   | 0.986   | 1.227            | 1.916   | 0.983   | 1.239   | 1.955   | 0.992            | 1.200   | 1.883   |
| $r(O_8H_{16})$   | 2.032   | 2.100            | 1.879   | 2.056   | 2.140   | 1.914   | 2.070            | 2.130   | 1.918   |
| <b>r</b> (C <sub>6</sub> C <sub>7</sub> )                              | 1.465   | 1.423            | 1.407   | 1.454   | 1.410   | 0.396   | 1.452            | 1.417   | 1.397   |
| $r(C_6C_{14})$   | -       | -                | -       | -       | -       | -       | 1.508            | 1.501   | 1.513   |
| $r(C_6N_{14})$   | 1.355   | 1.361            | 1.368   | -       | -       | -       | -                | -       | _       |
| $r (C_6 O_{14})$   | -       | -                | -       | 1.347   | 1.355   | 1.359   | -                | -       | _       |
| $r (C_{14}H_{17})$   | -       | -                | -       | -       | -       | -       | 1.095            | 1.095   | 1.095   |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )                            | -       | -                | _       | -       | _       | -       | _                | -       | _       |
| $r (N_{14}H_{17})$   | 1.007   | 1.007            | 1.008   | _       | -       | -       | -                | -       | _       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )                            | -       | -                | _       | _       | -       | -       | -                | -       | _       |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub>                              | -       | -                | -       | 0.984   | 0.974   | 0.972   | -                | -       | -       |
| $<(O_8C_1C_7)$   | 113.02  | 109.71           | 117.63  | 113.90  | 109.65  | 117.66  | 112.47           | 109.52  | 117.32  |
| $<(O_8C_1C_2)$   | 114.79  | 119.99           | 116.58  | 115.26  | 121.05  | 117.38  | 115.55           | 120.20  | 117.19  |
| $<(C_1C_2O_{10})$  | 117.05  | 115.89           | 112.22  | 117.37  | 116.29  | 112.49  | 117.95           | 116.78  | 112.90  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$  | 116.49  | 109.54           | 113.25  | 117.66  | 109.62  | 113.89  | 114.25           | 108.55  | 111.89  |
| $< (C_7 O_9 H_{15})$   | 85.72   | 91.14            | 104.48  | 84.53   | 91.24   | 105.43  | 87.58            | 91.82   | 104.80  |
| $< (C_2 O_{10} H_{16})$  | 109.10  | 107.76           | 104.46  | 109.62  | 108.38  | 105.20  | 109.31           | 108.29  | 105.20  |
| $< (C_1 O_8 H_{15})$   | 104.04  | 90.98            | 84.44   | 105.45  | 91.20   | 84.54   | 103.13           | 91.74   | 84.88   |
| $< (O_8 H_{15} O_9)$   | 120.73  | 138.63           | 120.21  | 118.46  | 138.30  | 118.48  | 122.57           | 138.37  | 121.21  |
| $< (O_9C_7C_6)$  | 118.75  | 121.11           | 115.44  | 117.36  | 121.05  | 115.26  | 120.82           | 122.68  | 116.97  |
| $<(C_7C_6C_{14})$  | -       | -                | _       | -       | _       | -       | 114.11           | 115.76  | 116.19  |
| $<(C_7C_6N_{14})$  | 112.39  | 115.16           | 116.36  | -       | _       | -       | _                | -       | _       |
| $< (C_7 C_6 O_{14})$   | -       | -                | -       | 112.48  | 116.32  | 117.37  | -                | -       | _       |
| $\boldsymbol{\tau}\left(O_{8}C_{1}C_{2}C_{3}\right)$                   | -179.98 | 179.85           | -179.70 | -179.97 | 180.00  | -179.99 | -180.00          | 179.99  | -180.00 |
| $\boldsymbol{\tau}\left(O_{8}C_{1}C_{7}O_{9}\right)$                   | -0.01   | -0.01            | -0.05   | -0.03   | -0.004  | -0.01   | -0.02            | 0.01    | -0.01   |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$   | 0.01    | -0.012           | -0.05   | 0.004   | 0.002   | 0.003   | 0.002            | -0.001  | 0.001   |
| $\tau (C_1 C_7 O_9 H_{15})$  | 0.003   | -0.003           | 0.25    | 0.024   | 0.012   | -0.002  | 0.020            | 0.001   | -0.001  |
| $\tau (H_{15}O_9C_7C_6)$   | -179.98 | 179.94           | -179.68 | -179.98 | -180.00 | 179.99  | -180.00          | -180.00 | 180.00  |
| $\tau$ (O <sub>9</sub> C <sub>7</sub> C <sub>6</sub> C <sub>14</sub> ) | -       | -                | -       | -       | -       | -       | 0.01             | 0.001   | 0.00    |
| $\tau (O_9 C_7 C_6 N_{14})$  | -0.01   | 0.71             | -1.46   | -       | -       | -       | -                | -       | -       |
| $\tau (O_9 C_7 C_6 O_{14})$  | -       | -                | -       | -0.03   | 0.001   | -0.001  | -                | -       | -       |
|  | 1       | i                | 1       | 1       |         | 1       |                  | 1       | 1       |

Çizelge 3.11. Kloroform fazında 6 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri

|  |         | -NO <sub>2</sub> |         |        | -CN     |         |
|--|---------|------------------|---------|--------|---------|---------|
| Parametreler   | II      | GH               | I       | II     | GH      | I       |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )                          | 1.459   | 1.465            | 1.454   | 1.461  | 1.461   | 1.454   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )                          | 1.389   | 1.405            | 1.450   | 1.388  | 1.404   | 1.448   |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )                              | 1.254   | 1.288            | 1.337   | 1.255  | 1.291   | 1.337   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )                          | 1.346   | 1.303            | 1.263   | 1.345  | 1.305   | 1.264   |
| <b>r</b> (C <sub>2</sub> O <sub>10</sub> )                             | 1.357   | 1.353            | 1.345   | 1.358  | 1.354   | 1.346   |
| <b>r</b> (O <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )                            | 0.972   | 0.974            | 0.982   | 0.972  | 0.974   | 0.981   |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )                             | 1.879   | 1.262            | 0.985   | 1.859  | 1.263   | 0.985   |
| $r(O_8H_{15})$   | 0.989   | 1.206            | 1.915   | 0.990  | 1.208   | 1.910   |
| $r (O_8 H_{16})$   | 2.087   | 2.153            | 1.957   | 2.090  | 2.162   | 1.957   |
| <b>r</b> (C <sub>6</sub> C <sub>7</sub> )                              | 1.444   | 1.410            | 1.387   | 1.454  | 1.416   | 1.397   |
| $r(C_6C_{14})$   | -       | -                | —       | 1.438  | 1.437   | 1.440   |
| $r(C_6N_{14})$   | 1.486   | 1.483            | 1.491   | —      | -       | -       |
| $r (C_6 O_{14})$   | -       | -                | -       | -      | -       | -       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                            | -       | -                | -       | -      | -       | -       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )                            | -       | -                | -       | 1.164  | 1.164   | 1.163   |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                            | -       | -                | -       | -      | -       | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )                            | 1.230   | 1.233            | 1.230   | -      | -       | -       |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub>                              | -       | -                | -       | -      | -       | -       |
| $<(O_8C_1C_7)$   | 112.56  | 108.89           | 116.60  | 112.57 | 109.10  | 116.73  |
| $<(O_8C_1C_2)$   | 115.72  | 120.47           | 117.94  | 115.74 | 120.80  | 117.90  |
| $<(C_1C_2O_{10})$  | 118.02  | 116.92           | 113.02  | 118.16 | 117.02  | 113.13  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$  | 115.79  | 108.78           | 113.14  | 115.08 | 108.83  | 112.77  |
| $<(C_7 O_9 H_{15})$  | 86.60   | 92.16            | 105.55  | 87.16  | 92.08   | 105.75  |
| $<(C_2 O_{10}H_{16})$  | 110.13  | 109.25           | 106.48  | 110.01 | 109.18  | 106.37  |
| $<(C_1 O_8 H_{15})$  | 104.96  | 92.40            | 85.36   | 104.56 | 92.24   | 85.35   |
| $< (O_8 H_{15} O_9)$   | 120.07  | 137.77           | 119.34  | 120.63 | 137.75  | 119.40  |
| $<(O_9C_7C_6)$   | 122.57  | 125.84           | 119.17  | 121.59 | 123.92  | 117.87  |
| $<(C_7C_6C_{14})$  | -       | -                | -       | 113.97 | 115.65  | 115.69  |
| $<(C_7C_6N_{14})$  | 112.98  | 116.08           | 115.13  | -      | -       | -       |
| $<(C_7C_6O_{14})$  | -       | -                | -       | -      | -       | -       |
| $\tau (O_8 C_1 C_2 C_3)$   | -178.73 | -178.84          | -178.90 | 180.00 | -180.00 | -180.00 |
| $\tau \left(O_8 C_1 C_7 O_9\right)$                                    | 1.43    | 0.57             | 0.46    | 0.00   | -0.001  | -0.01   |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$   | 0.13    | 0.134            | -0.08   | 0.00   | 0.00    | 0.002   |
| $\tau$ (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> ) | -1.01   | -0.23            | -0.08   | 0.00   | -0.003  | -0.002  |
| $\tau (H_{15}O_9C_7C_6)$   | 179.65  | -178.42          | -179.04 | 180.00 | 180.00  | 180.00  |
| $\tau (O_9 C_7 C_6 C_{14})$  | -       | -                | -       | 0.002  | -0.002  | 0.00    |
| $\tau$ (O <sub>9</sub> C <sub>7</sub> C <sub>6</sub> N <sub>14</sub> ) | -3.406  | -2.37            | -1.64   | -      | —       | -       |
| $\tau (O_9 C_7 C_6 O_{14})$  | -       | -                | -       | -      | -       | -       |

|   |                  |       | -NH <sub>2</sub> |       |       | -OH   |       |       | -CH <sub>3</sub> |       |
|---|------------------|-------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|-------|
|   |                  | II    | GH               | Ι     | II    | GH    | Ι     | II    | GH               | Ι     |
|   | ZPE              | 85.03 | 82.87            | 85.34 | 77.46 | 75.23 | 77.71 | 92.20 | 89.93            | 92.39 |
| 3 | S                | 95.44 | 93.18            | 94.09 | 92.64 | 92.80 | 92.07 | 94.82 | 93.12            | 94.68 |
|   | H-H <sub>0</sub> | 6.11  | 5.79             | 5.96  | 5.73  | 5.43  | 5.64  | 6.02  | 5.74             | 5.97  |
|   | μ                | 7.09  | 7.28             | 6.02  | 3.46  | 3.55  | 2.67  | 4.61  | 5.02             | 4.19  |
|   | ZPE              | 85.08 | 82.82            | 85.26 | 77.23 | 75.00 | 77.56 | 92.00 | 89.66            | 92.13 |
| 4 | S                | 94.65 | 92.54            | 93.96 | 93.65 | 91.47 | 92.59 | 96.32 | 95.88            | 96.67 |
| 4 | H-H <sub>0</sub> | 6.05  | 5.67             | 5.96  | 5.85  | 5.52  | 5.70  | 6.17  | 5.92             | 6.12  |
|   | μ                | 7.09  | 7.81             | 7.17  | 4.50  | 5.46  | 5.31  | 4.71  | 5.39             | 4.62  |
|   | ZPE              | 85.08 | 82.65            | 85.26 | 77.26 | 75.05 | 77.55 | 91.99 | 89.63            | 92.13 |
| _ | S                | 94.89 | 93.64            | 93.95 | 93.52 | 91.43 | 92.60 | 9.35  | 9.21             | 96.69 |
| 5 | H-H <sub>0</sub> | 6.08  | 5.87             | 5.96  | 5.83  | 5.51  | 5.70  | 6.16  | 5.93             | 6.18  |
|   | μ                | 6.43  | 7.54             | 7.17  | 5.89  | 6.23  | 5.31  | 4.46  | 5.21             | 4.62  |
|   | ZPE              | 85.17 | 82.69            | 85.38 | 77.72 | 75.30 | 77.71 | 92.11 | 89.80            | 92.39 |
|   | S                | 94.63 | 94.51            | 94.07 | 92.07 | 90.63 | 92.07 | 95.18 | 93.77            | 94.69 |
| 0 | H-H <sub>0</sub> | 6.03  | 5.88             | 5.96  | 5.64  | 5.40  | 5.63  | 6.06  | 5.81             | 5.97  |
|   | μ                | 4.13  | 5.64             | 6.02  | 2.66  | 3.16  | 2.66  | 3.53  | 4.36             | 4.19  |

**Çizelge 3.12.** Kloroform fazında 3, 4, 5 ve 6 konumlarına bağlı grupların ZPE (kcalmol<sup>-1</sup>) S (calmol<sup>-1</sup>), H-H<sub>0</sub> (kcalmol<sup>-1</sup>) ve  $\mu$  (D) değerleri (kcalmol<sup>-1</sup>)

|   |                  |        | -NO <sub>2</sub> |        |       | -CN   |       |
|---|------------------|--------|------------------|--------|-------|-------|-------|
|   |                  | II     | GH               | Ι      | II    | GH    | Ι     |
|   | ZPE              | 75.94  | 73.71            | 76.24  | 73.76 | 71.52 | 74.03 |
| 2 | S                | 103.48 | 101.48           | 102.65 | 97.26 | 95.20 | 96.51 |
| 3 | $H-H_0$          | 6.80   | 6.47             | 6.67   | 6.20  | 5.89  | 6.09  |
|   | μ                | 2.88   | 3.84             | 5.21   | 3.20  | 4.08  | 5.44  |
|   | ZPE              | 76.05  | 73.80            | 76.31  | 73.75 | 71.49 | 73.99 |
|   | S                | 103.25 | 101.21           | 102.54 | 97.44 | 95.41 | 96.74 |
| 4 | $H-H_0$          | 6.70   | 6.39             | 6.60   | 6.21  | 5.91  | 6.11  |
|   | μ                | 3.19   | 2.40             | 3.73   | 2.58  | 1.78  | 3.19  |
|   | ZPE              | 76.02  | 73.77            | 76.31  | 73.72 | 71.48 | 73.99 |
| - | S                | 104.08 | 102.84           | 102.57 | 97.44 | 95.39 | 96.74 |
| 5 | $H-H_0$          | 6.72   | 6.41             | 6.60   | 6.21  | 5.90  | 6.11  |
|   | μ                | 5.18   | 4.58             | 3.74   | 5.05  | 4.31  | 3.19  |
|   | ZPE              | 76.04  | 73.79            | 76.24  | 73.80 | 71.54 | 74.03 |
|   | S                | 103.76 | 100.77           | 102.60 | 97.27 | 95.30 | 96.50 |
| 0 | H-H <sub>0</sub> | 6.78   | 6.43             | 6.67   | 6.20  | 5.89  | 6.09  |
|   | μ                | 7.38   | 7.04             | 5.21   | 7.69  | 7.25  | 5.44  |

|                  |    | 3           | 4           | 5           | 6           |
|------------------|----|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                  | II | -551.417003 | -551.412306 | -551.415332 | -551.421178 |
| -NH <sub>2</sub> | GH | -551.411913 | -551.404712 | -551.409523 | -551.411522 |
|                  | Ι  | -551.423436 | -551.420672 | -551.420672 | -551.423436 |
|                  | II | -571.277140 | -571.272557 | -571.274810 | -571.284508 |
| -OH              | GH | -571.271470 | -571.265546 | -571.268840 | -571.272494 |
|                  | Ι  | -571.284507 | -571.281482 | -571.281482 | -571.284508 |
|                  | II | -535.365917 | -535.365557 | -535.365990 | -535.366908 |
| -CH <sub>3</sub> | GH | -535.359838 | -535.358158 | -535.359175 | -535.360535 |
|                  | Ι  | -535.373334 | -535.372894 | -535.372894 | -535.373334 |
|                  | II | -700.539129 | -700.551350 | -700.548475 | -700.543309 |
| -NO <sub>2</sub> | GH | -700.532509 | -700.544510 | -700.542038 | -700.535631 |
|                  | Ι  | -700.548010 | -700.559011 | -700.559011 | -700.548010 |
|                  | II | -588.283486 | -588.286847 | -588.285220 | -588.287051 |
| -CN              | GH | -588.276689 | -588.280022 | -588.278677 | -588.279462 |
|                  | Ι  | -588.292204 | -588.294587 | -588.294587 | -588.292204 |

**Çizelge 3.13.** Kloroform fazında 3, 4, 5 ve 6 konumlarına bağlı grupların enerji değerleri (hartree)

**Çizelge 3.14.** Kloroform fazında 3, 4, 5 ve 6 konumlarına bağlı grupların  $\Delta E^{\#}$ ,  $\Delta E$ ,  $\Delta G^{\#}$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcalmol<sup>-1</sup>)

|   |                          | -NH <sub>2</sub> | -OH   | -CH <sub>3</sub> | -NO <sub>2</sub> | -CN   |
|---|--------------------------|------------------|-------|------------------|------------------|-------|
| 3 | $\Delta \mathbf{E}^{\#}$ | 3.19             | 3.56  | 3.81             | 4.15             | 4.27  |
|   | $\Delta \mathbf{E}$      | -4.04            | -4.62 | -4.65            | -5.57            | -5.74 |
|   | $\Delta \mathbf{G}^{\#}$ | 1.39             | 1.59  | 1.77             | 2.20             | 2.32  |
|   | $\Delta \mathbf{G}$      | -3.47            | -4.29 | -4.47            | -5.16            | -5.09 |
|   | $\Delta \mathbf{E}^{\#}$ | 4.77             | 4.40  | 4.64             | 4.29             | 4.28  |
|   | $\Delta \mathbf{E}$      | -5.25            | -5.60 | -4.60            | -4.81            | -4.86 |
| 4 | $\Delta \mathbf{G}^{\#}$ | 2.80             | 2.48  | 2.19             | 2.28             | 2.32  |
|   | $\Delta \mathbf{G}$      | -4.96            | -5.11 | -4.62            | -4.44            | -4.51 |
|   | $\Delta \mathbf{E}^{\#}$ | 3.65             | 3.75  | 4.28             | 4.04             | 4.11  |
| _ | $\Delta \mathbf{E}$      | -3.35            | -4.19 | -4.33            | -6.61            | -5.88 |
| 5 | $\Delta \mathbf{G}^{\#}$ | 1.44             | 1.84  | 1.73             | 1.85             | 2.16  |
|   | $\Delta \mathbf{G}$      | -2.94            | -3.74 | -4.33            | -6.00            | -5.50 |
|   | $\Delta \mathbf{E}^{\#}$ | 6.06             | 7.54  | 4.00             | 4.82             | 4.76  |
| 6 | $\Delta \mathbf{E}$      | -1.42            | 0.00  | -4.03            | -2.95            | -3.23 |
|   | $\Delta \mathbf{G}^{\#}$ | 3.47             | 5.32  | 1.87             | 3.09             | 2.78  |
|   | $\Delta \mathbf{G}$      | -1.14            | 0.00  | -3.69            | -2.52            | -2.88 |
|   |                          |                  |       |                  |                  |       |

# 3.4. Metanol Fazına Ait Elde Edilen Bulgular

|   | -NH <sub>2</sub> |         |         | -OH     |         |        | -CH3    |         |         |
|---|------------------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|
| Parametreler  | II               | GH      | Ι       | Π       | GH      | Ι      | II      | GH      | Ι       |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )                           | 1.469            | 1.466   | 1.455   | 1.467   | 1.464   | 1.453  | 1.458   | 1.454   | 1.445   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )                           | 1.376            | 1.385   | 1.421   | 1.378   | 1.389   | 1.428  | 1.388   | 1.400   | 1.444   |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )                               | 1.272            | 1.306   | 1.350   | 1.267   | 1.301   | 1.349  | 1.267   | 1.303   | 1.351   |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )                               | 1.355            | 1.321   | 1.282   | 1.350   | 1.314   | 1.274  | 1.354   | 1.317   | 1.275   |
| <b>r</b> (C <sub>2</sub> O <sub>10</sub> )                              | 1.368            | 1.368   | 1.363   | 1.365   | 1.364   | 1.360  | 1.362   | 1.360   | 1.353   |
| $r (O_{10}H_{16})$  | 0.971            | 0.973   | 0.983   | 0.972   | 0.973   | 0.982  | 0.972   | 0.974   | 0.984   |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )                              | 1.778            | 1.263   | 0.986   | 1.821   | 1.268   | 0.984  | 1.825   | 1.268   | 0.983   |
| $r (O_8 H_{15})$  | 0.997            | 1.200   | 1.879   | 0.993   | 1.200   | 1.917  | 0.992   | 1.200   | 1.922   |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{16}$ )   | 2.065            | 2.126   | 1.921   | 2.117   | 2.194   | 1.964  | 2.033   | 2.095   | 1.886   |
| <b>r</b> (C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )                               | 1.439            | 1.426   | 1.409   | 1.431   | 1.416   | 1.397  | 1.430   | 1.415   | 1.397   |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> C <sub>14</sub> )                              | -                | -       | -       | -       | -       | -      | 1.511   | 1.511   | 1.513   |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> N <sub>14</sub> )                              | 1.359            | 1.365   | 1.365   | -       | -       | -      | -       | -       | -       |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> O <sub>14</sub> )                              | -                | -       | -       | 1.354   | 1.353   | 1.358  | -       | -       | -       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                             | -                | -       | -       | -       | -       | -      | 1.095   | 1.095   | 1.095   |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )                             | -                | -       | -       | -       | -       | -      | -       | -       | -       |
| $r (N_{14}H_{17})$  | 1.008            | 1.008   | 1.008   | -       | -       | -      | -       | -       | -       |
| $r (N_{14}O_{17})$  | -                | -       | -       | -       | -       | -      | -       | -       | -       |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                             | -                | -       | -       | 0.973   | 0.973   | 0.972  | -       | -       | -       |
| $<(O_8C_1C_7)$  | 111.71           | 109.02  | 116.53  | 112.49  | 109.30  | 117.34 | 112.23  | 109.19  | 117.21  |
| $<(O_8C_1C_2)$  | 115.46           | 119.92  | 117.67  | 115.66  | 120.49  | 117.73 | 115.45  | 120.10  | 117.34  |
| $<(C_1C_2O_{10})$   | 117.93           | 117.13  | 113.33  | 118.89  | 118.24  | 114.00 | 116.77  | 115.78  | 111.92  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$   | 113.63           | 108.38  | 112.21  | 114.08  | 108.36  | 112.52 | 114.79  | 108.33  | 112.94  |
| $<(C_7 O_9 H_{15})$   | 87.75            | 91.76   | 104.46  | 87.50   | 91.85   | 105.33 | 87.06   | 91.57   | 105.33  |
| $< (C_2 O_{10}H_{16})$  | 109.51           | 108.21  | 104.61  | 110.61  | 109.53  | 105.69 | 109.46  | 108.32  | 104.91  |
| $<(C_1 O_8 H_{15})$   | 102.25           | 91.73   | 85.08   | 103.17  | 91.85   | 84.65  | 103.29  | 91.87   | 84.77   |
| $< (O_8 H_{15} O_9)$  | 124.61           | 139.11  | 121.72  | 122.76  | 138.64  | 120.17 | 122.63  | 138.54  | 119.74  |
| $< (O_{10}C_2C_3)$  | 113.32           | 114.56  | 115.31  | 112.70  | 114.14  | 115.19 | 114.32  | 116.03  | 116.91  |
| $<(C_2C_3C_{14})$   | -                | -       | -       | -       | -       | -      | 115.91  | 115.97  | 116.24  |
| $< (C_2 C_3 N_{14})$  | 115.36           | 115.84  | 116.47  | _       | _       | _      |         | _       | _       |
| $< (C_2 C_3 O_{14})$  | _                | _       | _       | 116.23  | 116.72  | 117.42 | Ι       | _       | _       |
| $\tau (O_8 C_1 C_2 C_3)$  | 179.99           | 180.00  | -179.90 | 180.00  | -179.99 | 179.95 | -180.00 | 180.00  | -179.99 |
| $\tau \left(O_8 C_1 C_7 O_9\right)$                                     | -0.01            | 0.002   | -0.11   | 0.01    | -0.01   | 0.06   | -0.02   | 0.004   | -0.01   |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$  | -0.03            | 0.005   | 0.25    | 0.01    | 0.00    | -0.01  | 0.003   | -0.001  | 0.002   |
| $\boldsymbol{\tau}\left(C_{1}C_{7}O_{9}H_{15}\right)$                   | 0.01             | -0.001  | 0.04    | -0.01   | -0.003  | 0.01   | 0.03    | -0.01   | -0.002  |
| $\tau (H_{16}O_{10}C_2C_3)$   | 179.97           | -179.99 | 179.71  | -180.00 | 180.00  | 179.98 | -180.00 | -180.00 | -180.00 |
| $\tau$ (O <sub>10</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>14</sub> ) | -                | -       | -       | -       | -       | -      | 0.002   | -0.001  | 0.00    |
| $\tau$ (O <sub>10</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> N <sub>14</sub> ) | 0.03             | -0.011  | 1.06    | -       | -       | -      | -       | -       | -       |
| $\tau (O_{10}C_2C_3O_{14})$   | -                | -       | -       | -0.01   | 0.003   | -0.01  | -       | -       | _       |

Çizelge 3.15. Metanol fazında 3 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri

|  | -NO <sub>2</sub> |         |         | -CN    |         |        |  |
|--|------------------|---------|---------|--------|---------|--------|--|
| Parametreler   | II               | GH      | Ι       | п      | GH      | Ι      |  |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )  | 1.463            | 1.460   | 1.449   | 1.460  | 1.457   | 1.447  |  |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )  | 1.387            | 1.402   | 1.454   | 1.387  | 1.402   | 1.453  |  |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )  | 1.259            | 1.295   | 1.345   | 1.260  | 1.296   | 1.346  |  |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )  | 1.345            | 1.307   | 1.263   | 1.348  | 1.309   | 1.264  |  |
| $r(C_2O_{10})$   | 1.352            | 1.348   | 1.338   | 1.353  | 1.348   | 1.338  |  |
| $r (O_{10}H_{16})$   | 0.972            | 0.974   | 0.985   | 0.973  | 0.974   | 0.985  |  |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )   | 1.864            | 1.274   | 0.981   | 1.866  | 1.273   | 0.981  |  |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{15}$ )  | 0.990            | 1.197   | 1.966   | 0.989  | 1.198   | 1.965  |  |
| $r(O_8H_{16})$   | 2.094            | 2.168   | 1.917   | 2.078  | 2.150   | 1.914  |  |
| $r(C_2C_3)$  | 1.422            | 1.406   | 1.387   | 1.431  | 1.416   | 1.397  |  |
| $r(C_{3}C_{14})$   | -                | -       | -       | 1.440  | 1.441   | 1.440  |  |
| $r(C_3N_{14})$   | 1.490            | 1.491   | 1.490   | _      | -       | -      |  |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> O <sub>14</sub> )   | -                | Ι       | —       | -      | Ι       | -      |  |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )  | -                | -       | -       | _      | -       | -      |  |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )  | -                | -       | -       | 1.163  | 1.163   | 1.163  |  |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )  | -                | _       | _       | -      | _       | _      |  |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )  | 1.227            | 1.226   | 1.227   | -      | -       | -      |  |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )  | -                | -       | -       | -      | -       | -      |  |
| $<(O_8C_1C_7)$   | 113.00           | 109.43  | 118.02  | 112.93 | 109.39  | 117.99 |  |
| $<(O_8C_1C_2)$   | 115.17           | 120.08  | 116.58  | 115.25 | 120.13  | 116.73 |  |
| $< (C_1 C_2 O_{10})$   | 118.84           | 117.87  | 113.15  | 118.24 | 117.21  | 112.83 |  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$  | 114.71           | 108.56  | 113.10  | 114.97 | 108.71  | 113.20 |  |
| $< (C_7 O_9 H_{15})$   | 87.23            | 91.95   | 106.73  | 87.04  | 91.83   | 106.60 |  |
| $< (C_2 O_{10} H_{16})$  | 110.13           | 109.29  | 105.68  | 110.17 | 109.34  | 105.91 |  |
| $<(C_1 O_8 H_{15})$  | 104.45           | 92.17   | 84.43   | 104.42 | 92.13   | 84.41  |  |
| $< (O_8H_{15}O_9)$   | 120.61           | 137.89  | 117.72  | 120.64 | 137.95  | 117.80 |  |
| $<(O_{10}C_2C_3)$  | 115.50           | 117.50  | 119.15  | 114.44 | 116.49  | 117.78 |  |
| $< (C_2 C_3 C_{14})$   | -                | -       | -       | 115.41 | 115.41  | 115.56 |  |
| $<(C_2C_3N_{14})$  | 114.25           | 114.31  | 115.10  | -      | -       | -      |  |
| $< (C_2 C_3 O_{14})$   | -                | -       | —       | -      | -       | -      |  |
| $\boldsymbol{\tau}\left(O_8  C_1 C_2  C_3\right)$  | 179.49           | 179.59  | 179.26  | 180.00 | 180.00  | 179.99 |  |
| $\boldsymbol{\tau}\left(\mathrm{O}_{8}\mathrm{C}_{1}\mathrm{C}_{7}\;\mathrm{O}_{9}\right)$ | 0.75             | 0.27    | 0.55    | 0.01   | 0.001   | 0.01   |  |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$   | 0.15             | 0.13    | 0.07    | -0.001 | -0.00   | 0.00   |  |
| $\tau (C_1 C_7 \overline{O_9 H_{15}})$   | -0.57            | -0.18   | -0.10   | -0.01  | -0.001  | 0.00   |  |
| $\tau$ (H <sub>16</sub> O <sub>10</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )                    | -178.70          | -178.85 | -178.79 | 180.00 | -180.00 | 180.00 |  |
| $\tau (O_{10}C_2C_3C_{14})$  | -                | _       | -       | -0.001 | 0.00    | 0.00   |  |
| $\tau (O_{10}C_2C_3N_{14})$  | -3.53            | -2.21   | 1.60    | -      | -       | -      |  |
| $\tau (O_{10}C_2C_3O_{14})$  | -                | -       | -       | -      | -       | _      |  |

|  |         | -NH <sub>2</sub> |         |         | -OH     |         | -CH <sub>3</sub> |         |         |
|--|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|---------|---------|
| Parametreler                                       | II      | GH               | Ι       | Π       | GH      | I       | II               | GH      | I       |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )          | 1.434   | 1.429            | 1.422   | 1.444   | 1.440   | 1.433   | 1.451            | 1.447   | 1.440   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )      | 1.393   | 1.406            | 1.456   | 1.391   | 1.405   | 1.454   | 1.386            | 1.399   | 1.448   |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )          | 1.272   | 1.312            | 1.364   | 1.268   | 1.307   | 1.358   | 1.266            | 1.304   | 1.354   |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )          | 1.365   | 1.325            | 1.279   | 1.358   | 1.319   | 1.273   | 1.356            | 1.316   | 1.272   |
| $r (C_2 O_{10})$                                   | 1.365   | 1.360            | 1.351   | 1.361   | 1.357   | 1.349   | 1.363            | 1.359   | 1.352   |
| <b>r</b> (O <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )        | 0.972   | 0.974            | 0.987   | 0.972   | 0.974   | 0.985   | 0.972            | 0.973   | 0.983   |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )         | 1.894   | 1.273            | 0.980   | 1.885   | 1.276   | 0.980   | 1.876            | 1.265   | 0.982   |
| <b>r</b> (O <sub>8</sub> H <sub>15</sub> )         | 0.987   | 1.203            | 1.990   | 0.988   | 1.198   | 1.975   | 0.989            | 1.207   | 1.956   |
| <b>r</b> (O <sub>8</sub> H <sub>16</sub> )         | 2.053   | 2.127            | 1.875   | 2.071   | 2.147   | 1.905   | 2.084            | 2.158   | 1.928   |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> )          | 1.391   | 1.405            | 1.418   | 1.379   | 1.394   | 1.408   | 1.377            | 1.393   | 1.411   |
| <b>r</b> (C <sub>4</sub> C <sub>14</sub> )         | _       | _                | -       | -       | -       | _       | 1.515            | 1.518   | 1.516   |
| <b>r</b> (C <sub>4</sub> N <sub>14</sub> )         | 1.377   | 1.378            | 1.373   | -       | -       | _       | _                | -       | _       |
| <b>r</b> (C <sub>4</sub> C <sub>14</sub> )         | -       | -                | -       | 1.365   | 1.366   | 1.364   | -                | -       | -       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )        | -       | -                | -       | -       | -       | -       | 1.096            | 1.092   | 1.096   |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )        | _       | _                | -       | -       | -       | _       | _                | -       | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )        | 1.010   | 1.009            | 1.009   | -       | -       | -       | -                | -       | _       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )        | -       | -                | -       | -       | -       | -       | -                | -       | -       |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )        | _       | _                | -       | 0.968   | 0.968   | 0.968   | _                | -       | -       |
| $<(O_8C_1C_7)$                                     | 113.69  | 110.04           | 119.28  | 113.46  | 109.80  | 118.71  | 113.30           | 109.71  | 118.25  |
| $<(O_8C_1C_2)$                                     | 115.85  | 120.91           | 116.98  | 115.84  | 120.89  | 117.24  | 116.15           | 121.30  | 117.81  |
| $<(C_1C_2O_{10})$                                  | 116.91  | 115.99           | 111.78  | 117.49  | 116.55  | 112.30  | 117.73           | 116.70  | 112.55  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$                                  | 116.25  | 109.35           | 113.95  | 115.78  | 109.11  | 113.57  | 115.37           | 108.86  | 113.22  |
| $<(C_7 O_9 H_{15})$                                | 85.58   | 90.76            | 105.24  | 86.07   | 91.07   | 105.62  | 86.47            | 91.48   | 105.61  |
| $< (C_2 O_{10} H_{16})$                            | 109.32  | 108.23           | 104.40  | 109.64  | 108.69  | 105.10  | 109.74           | 108.73  | 105.43  |
| $< (C_1 O_8 H_{15})$                               | 103.40  | 90.94            | 82.88   | 103.78  | 91.46   | 83.54   | 103.81           | 91.38   | 83.96   |
| $<(O_8H_{15}O_9)$                                  | 121.07  | 138.91           | 118.66  | 120.91  | 138.57  | 118.55  | 121.04           | 138.57  | 118.96  |
| $<(O_{10}C_2C_3)$                                  | 113.56  | 115.66           | 116.99  | 113.64  | 115.75  | 117.09  | 113.57           | 115.62  | 117.06  |
| $< (C_3 C_4 C_{14})$                               | -       | -                | -       | -       | -       | -       | 118.57           | 117.71  | 115.94  |
| $< (C_3C_4N_{14})$                                 | 118.68  | 117.36           | 116.58  | -       | -       | -       | -                | -       | -       |
| $< (C_3 C_4 O_{14})$                               | -       | -                | -       | 114.45  | 113.20  | 112.61  | -                | -       | -       |
| $\tau (O_8 C_1 C_2 C_3)$                           | -179.88 | -179.94          | 179.94  | -179.98 | 180.00  | -179.96 | -180.00          | -180.00 | -179.99 |
| $\boldsymbol{\tau} \left( O_8 C_1 C_7 O_9 \right)$ | 0.02    | -0.01            | 0.003   | 0.003   | -0.0004 | 0.01    | -0.01            | -0.004  | -0.01   |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$                     | -0.07   | -0.05            | -0.01   | -0.01   | 0.001   | -0.01   | 0.02             | 0.003   | 0.001   |
| $\tau (C_1 C_7 O_9 H_{15})$                        | -0.01   | 0.02             | 0.01    | 0.001   | 0.00    | -0.01   | 0.01             | 0.004   | -0.001  |
| $\tau (H_{16}O_{10}C_2C_3)$                        | 179.77  | 179.85           | -179.97 | 180.00  | -180.00 | 179.95  | -180.00          | -180.00 | -180.00 |
| $\tau (C_2 C_3 C_4 C_{14})$                        | -       | -                | -       | -       | -       | -       | -180.00          | 180.00  | 179.99  |
| $\tau (C_2 C_3 C_4 N_{14})$                        | -177.62 | -177.76          | -178.15 | -       | -       | -       | -                | -       | -       |
| $\tau \left( C_2 C_3 C_4 O_{14} \right)$           | -       | -                | -       | 180.00  | -180.00 | 180.00  | -                | -       | -       |

Çizelge 3.16. Metanol fazında 4 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri

|   |        | -NO <sub>2</sub> |         | -CN     |         |         |  |
|---|--------|------------------|---------|---------|---------|---------|--|
| Parametreler  | II     | GH               | I       | II      | GH      | I       |  |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )                           | 1.468  | 1.467            | 1.458   | 1.464   | 1.462   | 1.454   |  |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )                           | 1.390  | 1.404            | 1.450   | 1.389   | 1.403   | 1.450   |  |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )                               | 1.256  | 1.290            | 1.338   | 1.258   | 1.293   | 1.341   |  |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )                           | 1.338  | 1.300            | 1.259   | 1.342   | 1.304   | 1.262   |  |
| $r (C_2 O_{10})$  | 1.358  | 1.354            | 1.347   | 1.358   | 1.355   | 1.347   |  |
| <b>r</b> (O <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )                             | 0.972  | 0.973            | 0.981   | 0.972   | 0.973   | 0.981   |  |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )                              | 1.871  | 1.272            | 0.983   | 1.870   | 1.272   | 0.983   |  |
| $r(O_8H_{15})$  | 0.990  | 1.201            | 1.951   | 0.990   | 1.201   | 1.951   |  |
| <b>r</b> ( $O_8 H_{16}$ )   | 2.114  | 2.195            | 1.976   | 2.106   | 2.185   | 1.962   |  |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> )                               | 1.375  | 1.390            | 1.404   | 1.384   | 1.400   | 1.414   |  |
| $r(C_4C_{14})$  | -      | —                | -       | 1.440   | 1.440   | 1.440   |  |
| <b>r</b> (C <sub>4</sub> N <sub>14</sub> )                              | 1.485  | 1.488            | 1.488   | _       | _       | _       |  |
| <b>r</b> (C <sub>4</sub> C <sub>14</sub> )                              | -      | —                | -       | -       | -       | -       |  |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                             | -      | -                | -       | -       | -       | -       |  |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )                             | -      | —                | -       | 1.164   | 1.164   | 1.164   |  |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                             | -      | —                | -       | _       | _       | —       |  |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )                             | 1.234  | 1.234            | 1.234   | -       | -       | -       |  |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                             | -      | -                | -       | -       | -       | -       |  |
| $<(O_8C_1C_7)$  | 113.11 | 109.31           | 117.42  | 113.12  | 109.38  | 117.58  |  |
| $<(O_8C_1C_2)$  | 115.99 | 121.21           | 118.16  | 115.92  | 121.06  | 117.90  |  |
| $<(C_1C_2O_{10})$   | 118.49 | 117.48           | 113.24  | 118.37  | 117.36  | 113.15  |  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$   | 114.58 | 108.49           | 113.00  | 114.75  | 108.58  | 113.02  |  |
| $<(C_7 O_9 H_{15})$   | 87.33  | 92.14            | 106.74  | 87.16   | 91.98   | 106.48  |  |
| $<(C_2 O_{10}H_{16})$   | 110.51 | 109.78           | 106.77  | 110.34  | 109.58  | 106.45  |  |
| $<(C_1 O_8 H_{15})$   | 104.92 | 92.42            | 84.92   | 104.66  | 92.25   | 84.74   |  |
| $<(O_8H_{15}O_9)$   | 120.06 | 137.64           | 117.93  | 120.61  | 137.81  | 118.17  |  |
| $<(O_{10}C_2C_3)$   | 113.83 | 115.78           | 116.84  | 113.72  | 115.74  | 116.91  |  |
| $< (C_3C_4C_{14})$  | _      | -                | -       | 116.04  | 115.42  | 115.44  |  |
| $< (C_3C_4N_{14})$  | 114.91 | 114.46           | 114.68  | -       | -       | -       |  |
| $< (C_3 C_4 O_{14})$  | -      | -                | -       | -       | -       | -       |  |
| $\tau (O_8 C_1 C_2 C_3)$  | 180.00 | -179.99          | -180.00 | -180.00 | 180.00  | -179.98 |  |
| $\tau (O_8 C_1 C_7 O_9)$  | 0.04   | 0.002            | 0.00    | -0.03   | -0.01   | -0.02   |  |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$  | -0.003 | 0.001            | -0.002  | 0.002   | 0.001   | 0.002   |  |
| $\tau$ (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )  | -0.04  | -0.02            | 0.00    | 0.03    | 0.001   | -0.002  |  |
| $\tau$ (H <sub>16</sub> O <sub>10</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> ) | 180.00 | -180.00          | 180.00  | 180.00  | 180.00  | -180.00 |  |
| $\tau (C_2 C_3 C_4 C_{14})$   | -      | -                | -       | -180.00 | -180.00 | -180.00 |  |
| $\tau (C_2 C_3 C_4 N_{14})$   | 180.00 | -180.00          | -180.00 | -       | _       | _       |  |
| $\tau$ (C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> O <sub>14</sub> )  | -      | _                | -       | -       | _       | _       |  |
|  |         | -NH <sub>2</sub> |         |         | -OH     |         |         | -CH <sub>3</sub> |         |
|--|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|------------------|---------|
| Parametreler   | II      | GH               | Ι       | II      | GH      | Ι       | II      | GH               | Ι       |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )                          | 1.468   | 1.466            | 1.456   | 1.464   | 1.462   | 1.453   | 1.457   | 1.454            | 1.448   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )                          | 1.374   | 1.384            | 1.422   | 1.380   | 1.392   | 1.433   | 1.382   | 1.396            | 1.440   |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )                              | 1.273   | 1.307            | 1.351   | 1.268   | 1.302   | 1.349   | 1.267   | 1.303            | 1.352   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )                          | 1.355   | 1.320            | 1.279   | 1.351   | 1.314   | 1.273   | 1.353   | 1.315            | 1.272   |
| $r (C_2 O_{10})$   | 1.369   | 1.369            | 1.364   | 1.365   | 1.364   | 1.358   | 1.363   | 1.360            | 1.354   |
| $r (O_{10}H_{16})$   | 0.971   | 0.972            | 0.980   | 0.971   | 0.973   | 0.980   | 0.972   | 0.973            | 0.982   |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )                             | 1.803   | 1.259            | 0.987   | 1.829   | 1.265   | 0.985   | 1.851   | 1.263            | 0.983   |
| $r (O_8 H_{15})$   | 0.994   | 1.205            | 1.875   | 0.992   | 1.202   | 1.905   | 0.990   | 1.205            | 1.927   |
| <b>r</b> ( $O_8 H_{16}$ )  | 2.129   | 2.200            | 1.988   | 2.119   | 2.192   | 1.975   | 2.108   | 2.181            | 1.956   |
| <b>r</b> (C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> )                              | 1.439   | 1.429            | 1.409   | 1.427   | 1.414   | 1.395   | 1.430   | 1.416            | 1.394   |
| $r(C_5C_{14})$   | _       | -                | _       | -       | -       | -       | 1.516   | 1.516            | 1.516   |
| <b>r</b> (C <sub>5</sub> N <sub>14</sub> )                             | 1.370   | 1.363            | 1.373   | -       | -       | -       | -       | -                | -       |
| <b>r</b> (C <sub>5</sub> O <sub>14</sub> )                             | -       | -                | -       | 1.363   | 1.360   | 1.364   | -       | -                | -       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                            | -       | -                | -       | -       | -       | -       | 1.091   | 1.096            | 1.096   |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )                            | -       | -                | -       | -       | -       | -       | -       | -                | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                            | 1.008   | 1.008            | 1.009   | -       | -       | -       | -       | -                | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )                            | -       | -                | -       | -       | -       | -       | -       | -                | -       |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                            | -       | -                | -       | 0.968   | 0.968   | 0.968   | -       | -                | -       |
| $<(O_8C_1C_7)$   | 112.54  | 109.43           | 116.98  | 112.73  | 109.41  | 117.23  | 113.10  | 109.66           | 117.81  |
| $<(O_8C_1C_2)$   | 117.04  | 122.01           | 119.28  | 116.61  | 121.61  | 118.71  | 116.43  | 121.49           | 118.58  |
| $< (C_1 C_2 O_{10})$   | 118.89  | 117.93           | 113.94  | 118.66  | 117.67  | 113.58  | 118.40  | 117.38           | 113.22  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$  | 113.52  | 108.04           | 111.77  | 114.11  | 108.32  | 112.30  | 114.58  | 108.48           | 112.55  |
| $< (C_7 O_9 H_{15})$   | 87.75   | 91.95            | 104.42  | 87.44   | 91.87   | 105.14  | 87.10   | 91.79            | 105.43  |
| $< (C_2 O_{10} H_{16})$  | 109.35  | 108.23           | 105.24  | 109.69  | 108.72  | 105.59  | 109.76  | 108.77           | 105.61  |
| $<(C_1 O_8 H_{15})$  | 102.45  | 91.40            | 84.84   | 103.23  | 91.71   | 84.80   | 103.52  | 91.48            | 84.41   |
| $< (O_8 H_{15} O_9)$   | 123.73  | 139.18           | 121.99  | 122.49  | 138.68  | 120.54  | 121.70  | 138.59           | 119.80  |
| $< (O_{10}C_2C_3)$   | 113.93  | 115.64           | 116.95  | 114.00  | 115.86  | 117.11  | 114.15  | 116.11           | 117.46  |
| $< (C_4 C_5 C_{14})$   | _       | -                | _       | -       | -       | -       | 115.20  | 115.81           | 118.39  |
| $< (C_4 C_5 N_{14})$   | 115.25  | 116.27           | 117.78  | -       | -       | -       | _       | _                | -       |
| $< (C_4 C_5 O_{14})$   | _       | -                | _       | 117.37  | 118.26  | 119.71  | _       | _                | -       |
| $\tau (O_8 C_1 C_2 C_3)$   | 179.95  | 179.99           | -178.88 | 179.99  | -179.98 | -179.97 | -180.00 | -180.00          | -179.99 |
| $\boldsymbol{\tau}\left(O_{8}C_{1}C_{7}O_{9}\right)$                   | 0.021   | -0.004           | 0.07    | 0.06    | 0.01    | -0.03   | 0.04    | -0.004           | -0.01   |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$   | -0.03   | 0.003            | -0.02   | -0.003  | -0.002  | 0.003   | -0.002  | 0.004            | 0.001   |
| $\boldsymbol{\tau}\left(C_{1}C_{7}O_{9}H_{15}\right)$                  | -0.02   | 0.003            | -0.02   | -0.07   | -0.06   | -0.01   | -0.03   | 0.002            | -0.001  |
| $\tau (H_{16}O_{10}C_2C_3)$  | -179.99 | -179.99          | 180.00  | -180.00 | -180.00 | -180.00 | 180.00  | -180.00          | -180.00 |
| $\tau$ (C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>14</sub> ) | -       | -                | -       | -       | -       | -       | -180.00 | 179.98           | -180.00 |
| $\tau$ (C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> N <sub>14</sub> ) | -178.82 | 179.81           | -178.09 | -       | -       | -       | -       | -                | -       |
| $\tau$ (C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> O <sub>14</sub> ) | -       | -                | -       | 179.99  | 180.00  | 180.00  | -       | -                | -       |

Çizelge 3.17. Metanol fazında 5 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri

|  |         | -NO <sub>2</sub> |         |         | -CN     |         |
|--|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|
| Parametreler   | 1 450   | GH               | 1 450   | 1 457   | GH      | 1 1 450 |
| $\mathbf{F}(\mathbf{C}_{1}\mathbf{C}_{7})$   | 1.450   | 1.450            | 1.450   | 1.457   | 1.457   | 1.450   |
| $\mathbf{F}(\mathbf{C}_1\mathbf{C}_2)$   | 1.391   | 1.407            | 1.436   | 1.390   | 1.403   | 1.434   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )                                      | 1.260   | 1.296            | 1.347   | 1.261   | 1.297   | 1.347   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )                                      | 1.344   | 1.305            | 1.259   | 1.345   | 1.307   | 1.262   |
| $r (C_2 O_{10})$   | 1.353   | 1.348            | 1.337   | 1.355   | 1.351   | 1.341   |
| $r (O_{10}H_{16})$   | 0.972   | 0.974            | 0.983   | 0.972   | 0.974   | 0.983   |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )   | 1.882   | 1.287            | 0.981   | 1.874   | 1.281   | 0.981   |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{15}$ )  | 0.989   | 1.188            | 1.976   | 0.989   | 1.192   | 1.963   |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{16}$ )  | 2.105   | 2.186            | 1.951   | 2.103   | 2.182   | 1.951   |
| <b>r</b> (C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> )  | 1.415   | 1.401            | 1.386   | 1.428   | 1.414   | 1.396   |
| <b>r</b> (C <sub>5</sub> C <sub>14</sub> )   | -       | -                | -       | 1.445   | 1.443   | 1.440   |
| <b>r</b> (C <sub>5</sub> N <sub>14</sub> )   | 1.506   | 1.502            | 1.488   | -       | -       | -       |
| <b>r</b> (C <sub>5</sub> O <sub>14</sub> )   | -       | -                | -       | -       | -       | -       |
| $r (C_{14}H_{17})$   | -       | -                | -       | -       | -       | -       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )  | —       | _                | _       | 1.163   | 1.164   | 1.164   |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )  | -       | -                | -       | -       | -       | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )  | 1.231   | 1.231            | 1.234   | -       | -       | -       |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )  | -       | -                | -       | -       | -       | -       |
| $<(O_8C_1C_7)$   | 113.23  | 109.44           | 118.16  | 113.12  | 109.40  | 117.90  |
| $<(O_8C_1C_2)$   | 115.95  | 120.90           | 117.42  | 115.98  | 120.95  | 117.58  |
| $<(C_1C_2O_{10})$  | 118.26  | 117.37           | 112.99  | 118.26  | 117.33  | 113.02  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$  | 115.31  | 108.83           | 113.25  | 115.14  | 108.76  | 113.15  |
| $<(C_7 O_9 H_{15})$  | 86.67   | 91.53            | 106.77  | 86.80   | 91.63   | 106.45  |
| $<(C_2 O_{10}H_{16})$  | 110.56  | 109.93           | 106.73  | 110.42  | 109.71  | 106.48  |
| $<(C_1 O_8 H_{15})$  | 104.77  | 92.50            | 84.40   | 104.59  | 92.35   | 84.52   |
| $< (O_8H_{15}O_9)$   | 120.03  | 137.70           | 117.43  | 120.35  | 137.86  | 117.98  |
| $<(O_{10}C_2C_3)$  | 114.02  | 116.10           | 117.29  | 114.01  | 116.05  | 117.26  |
| $<(C_4C_5C_{14})$  | -       | -                | -       | 114.94  | 115.12  | 115.99  |
| $< (C_4 C_5 N_{14})$   | 114.21  | 114.44           | 115.18  | -       | -       | -       |
| $< (C_4 C_5 O_{14})$   | -       | -                | -       | -       | -       | -       |
| $\tau (O_8 C_1 C_2 C_3)$   | -179.94 | -180.00          | 180.00  | 179.99  | -180.00 | -180.00 |
| $\boldsymbol{\tau}$ (O <sub>8</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> ) | 0.068   | 0.042            | 0.02    | 0.01    | -0.002  | -0.004  |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$   | -0.004  | 0.027            | -0.002  | -0.002  | 0.001   | 0.001   |
| $\tau (C_1 C_7 O_9 H_{15})$  | -0.044  | -0.02            | -0.001  | -0.01   | 0.004   | -0.001  |
| $\tau (H_{16}O_{10}C_2C_3)$  | 179.98  | 179.99           | 179.99  | -180.00 | 180.00  | -180.00 |
| $\tau (C_3 C_4 C_5 C_{14})$  | -       | -                | -       | 180.00  | -180.00 | -180.00 |
| $\tau (C_3 C_4 C_5 N_{14})$  | -179.98 | -180.00          | -180.00 | -       | _       | -       |
| $\tau$ (C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> O <sub>14</sub> )             | _       | -                | _       | -       | _       | -       |

|  |         | -NH <sub>2</sub> |         |         | -OH     |         | -CH <sub>3</sub> |        |         |
|--|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|--------|---------|
| Parametreler   | П       | GH               | Ι       | п       | GH      | Ι       | П                | GH     | I       |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )            | 1.429   | 1.424            | 1.421   | 1.428   | 1.430   | 1.428   | 1.455            | 1.451  | 1.444   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )        | 1.399   | 1.412            | 1.455   | 1.397   | 1.410   | 1.453   | 1.388            | 1.401  | 1.445   |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )            | 1.274   | 1.317            | 1.363   | 1.274   | 1.316   | 1.360   | 1.267            | 1.304  | 1.353   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )        | 1.366   | 1.324            | 1.282   | 1.360   | 1.315   | 1.274   | 1.355            | 1.317  | 1.275   |
| $r (C_2O_{10})$                                      | 1.363   | 1.358            | 1.350   | 1.358   | 1.355   | 1.348   | 1.362            | 1.358  | 1.351   |
| <b>r</b> (O <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )          | 0.972   | 0.975            | 0.986   | 0.972   | 0.974   | 0.984   | 0.972            | 0.974  | 0.983   |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )           | 1.887   | 1.243            | 0.983   | 1.964   | 1.235   | 0.982   | 1.821            | 1.264  | 0.984   |
| $r(O_8H_{15})$                                       | 0.985   | 1.225            | 1.921   | 0.982   | 1.238   | 1.964   | 0.991            | 1.201  | 1.886   |
| $r(O_8H_{16})$                                       | 2.037   | 2.105            | 1.987   | 2.062   | 2.151   | 1.917   | 2.077            | 2.139  | 1.922   |
| <b>r</b> (C <sub>6</sub> C <sub>7</sub> )            | 1.465   | 1.424            | 1.409   | 1.453   | 1.410   | 1.397   | 1.452            | 1.416  | 1.397   |
| $r(C_6C_{14})$                                       | -       | -                | -       | -       | -       | -       | 1.508            | 1.509  | 1.513   |
| $r(C_6N_{14})$                                       | 1.354   | 1.359            | 1.365   | -       | -       | -       | -                | -      | -       |
| $r (C_6 O_{14})$                                     | -       | -                | -       | 1.348   | 1.355   | 1.358   | -                | -      | -       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )          | -       | -                | -       | -       | -       | -       | 1.095            | 1.096  | 1.095   |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )          | -       | -                | -       | -       | -       | -       | -                | -      | -       |
| $r (N_{14}H_{17})$                                   | 1.008   | 1.008            | 1.008   | -       | -       | -       | -                | -      | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )          | -       | -                | -       | -       | -       | -       | -                | -      | -       |
| $r (O_{14}H_{17})$                                   | -       | -                | -       | 0.984   | 0.974   | 0.972   | -                | -      | -       |
| $< (O_8 C_1 C_7)$                                    | 113.07  | 109.71           | 117.68  | 114.01  | 109.60  | 117.69  | 112.55           | 109.53 | 117.34  |
| $<(O_8C_1C_2)$                                       | 114.75  | 119.97           | 116.52  | 115.20  | 121.09  | 117.36  | 115.51           | 120.25 | 117.22  |
| $< (C_1 C_2 O_{10})$                                 | 117.08  | 115.96           | 112.21  | 117.43  | 116.43  | 112.51  | 118.01           | 116.89 | 112.94  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$                                    | 116.47  | 109.53           | 113.33  | 117.69  | 109.57  | 114.00  | 114.24           | 108.51 | 111.91  |
| $< (C_7 O_9 H_{15})$                                 | 85.73   | 91.05            | 104.61  | 84.49   | 91.21   | 105.71  | 57.56            | 91.77  | 104.92  |
| $< (C_2 O_{10} H_{16})$                              | 109.38  | 108.04           | 104.46  | 109.95  | 108.73  | 105.31  | 109.64           | 108.63 | 105.34  |
| $< (C_1 O_8 H_{15})$                                 | 104.14  | 90.89            | 84.35   | 105.73  | 91.17   | 84.50   | 103.28           | 91.65  | 84.86   |
| $< (O_8 H_{15} O_9)$                                 | 120.59  | 138.82           | 120.03  | 118.07  | 138.44  | 118.10  | 122.37           | 138.54 | 120.97  |
| $< (O_9C_7C_6)$                                      | 118.73  | 121.05           | 115.31  | 117.34  | 121.08  | 115.20  | 120.79           | 122.62 | 116.92  |
| $< (C_7 C_6 C_{14})$                                 | -       | -                | -       | -       | -       | -       | 114.21           | 115.86 | 116.24  |
| $< (C_7 C_6 N_{14})$                                 | 112.60  | 115.37           | 116.47  | -       | -       | -       | -                | -      | -       |
| $< (C_7 C_6 O_{14})$                                 | -       | -                | -       | 112.50  | 116.45  | 117.43  | -                | -      | -       |
| $\boldsymbol{\tau}\left(O_8 \ C_1 C_2 \ C_3\right)$  | 179.97  | -180.00          | -180.00 | -179.97 | 180.00  | -180.00 | -180.00          | 180.00 | -180.00 |
| $\boldsymbol{\tau}\left(O_{8}C_{1}C_{7}O_{9}\right)$ | -0.013  | -0.003           | -0.07   | -0.03   | -0.01   | -0.01   | -0.02            | 0.007  | -0.01   |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$                       | -0.005  | 0.00             | -0.05   | 0.01    | 0.002   | 0.003   | 0.002            | -0.001 | 0.001   |
| $\tau (C_1 C_7 O_9 H_{15})$                          | 0.006   | 0.003            | 0.26    | 0.03    | 0.02    | -0.003  | 0.023            | -0.007 | -0.001  |
| $\tau \left( H_{15}O_9C_7C_6 \right)$                | -179.99 | -180.00          | -179.73 | -179.97 | -179.99 | 179.99  | -180.00          | 180.00 | 180.00  |
| $\tau (O_9C_7C_6C_{14})$                             | -       | -                | —       | -       | -       | -       | 0.02             | -0.003 | 0.00    |
| $\tau (O_9 C_7 C_6 N_{14})$                          | -0.014  | -0.011           | -1.08   | _       | -       | _       | _                | -      | _       |
| $\tau \left( O_9 C_7 C_6 O_{14} \right)$             | -       | -                | -       | -0.03   | 0.00    | -0.001  | -                | -      | -       |

Çizelge 3.18. Metanol fazında 6 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri

|  |         | -NO <sub>2</sub> | 1       |        | -CN     | n       |
|--|---------|------------------|---------|--------|---------|---------|
| Parametreler                                       | II      | GH               | I       | II     | GH      | I       |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )      | 1.458   | 1.465            | 1.453   | 1.460  | 1.459   | 1.453   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )      | 1.391   | 1.405            | 1.449   | 1.389  | 1.405   | 1.447   |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )          | 1.256   | 1.291            | 1.338   | 1.257  | 1.294   | 1.338   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )      | 1.345   | 1.303            | 1.263   | 1.345  | 1.305   | 1.264   |
| $r (C_2O_{10})$                                    | 1.356   | 1.352            | 1.345   | 1.357  | 1.353   | 1.346   |
| <b>r</b> (O <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )        | 0.972   | 0.973            | 0.981   | 0.972  | 0.974   | 0.981   |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )         | 1.893   | 1.257            | 0.985   | 1.872  | 1.255   | 0.985   |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{15}$ )                    | 0.987   | 1.209            | 1.918   | 0.989  | 1.214   | 1.914   |
| <b>r</b> ( $O_8 H_{16}$ )                          | 2.092   | 2.164            | 1.966   | 2.095  | 2.173   | 1.966   |
| <b>r</b> (C <sub>6</sub> C <sub>7</sub> )          | 1.444   | 1.409            | 1.387   | 1.453  | 1.415   | 1.397   |
| $r(C_6C_{14})$                                     | -       | -                | -       | 1.438  | 1.437   | 1.440   |
| $r(C_6N_{14})$                                     | 1.486   | 1.482            | 1.490   | -      | -       | -       |
| <b>r</b> (C <sub>6</sub> O <sub>14</sub> )         | -       | -                | -       | -      | -       | —       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )        | -       | -                | -       | -      | -       | -       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )        | -       | -                | -       | 1.164  | 1.164   | 1.164   |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )        | -       | -                | -       | -      | -       | _       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )        | 1.231   | 1.233            | 1.230   | -      | _       | —       |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )        | -       | _                | _       | -      | _       | —       |
| $<(O_8C_1C_7)$                                     | 112.76  | 108.92           | 116.59  | 122.77 | 109.17  | 116.74  |
| $<(O_8C_1C_2)$                                     | 115.64  | 120.53           | 118.02  | 115.68 | 120.93  | 118.01  |
| $<(C_1C_2O_{10})$                                  | 118.07  | 117.03           | 113.10  | 118.20 | 117.10  | 113.20  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$                                  | 115.90  | 108.68           | 113.16  | 115.18 | 108.79  | 112.82  |
| $<(C_7 O_9 H_{15})$                                | 86.46   | 92.19            | 105.69  | 87.03  | 92.07   | 105.95  |
| $< (C_2 O_{10}H_{16})$                             | 110.51  | 109.64           | 106.74  | 110.36 | 109.53  | 106.63  |
| $<(C_1 O_8 H_{15})$                                | 105.37  | 92.29            | 85.41   | 104.94 | 92.05   | 85.38   |
| $< (O_8 H_{15} O_9)$                               | 119.49  | 137.92           | 119.15  | 120.08 | 137.90  | 119.11  |
| $<(O_9C_7C_6)$                                     | 122.44  | 125.92           | 119.14  | 121.46 | 123.77  | 117.78  |
| $<(C_7C_6C_{14})$                                  | -       | -                | -       | 113.80 | 115.47  | 115.54  |
| $<(C_7C_6N_{14})$                                  | 112.86  | 116.14           | 115.07  | -      | -       | -       |
| $<(C_7C_6O_{14})$                                  | -       | -                | -       | -      | -       | -       |
| $\tau (O_8 C_1 C_2 C_3)$                           | -178.69 | -178.87          | -178.88 | 180.00 | 180.00  | -179.98 |
| $\boldsymbol{\tau} \left( O_8 C_1 C_7 O_9 \right)$ | 1.43    | 0.50             | 0.46    | 0.02   | 0.00    | -0.015  |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$                     | 0.16    | 0.14             | -0.08   | -0.001 | 0.00    | 0.002   |
| $\tau (C_1 C_7 O_9 H_{15})$                        | -0.98   | -0.13            | 0.074   | -0.02  | 0.004   | -0.002  |
| $\tau (H_{15}O_9C_7C_6)$                           | 179.73  | -178.27          | -178.84 | 180.00 | -180.00 | 180.00  |
| $\tau (O_9C_7C_6C_{14})$                           | -       | -                | -       | -0.011 | 0.001   | 0.00    |
| $\tau (O_9 C_7 C_6 N_{14})$                        | -3.33   | -2.14            | -1.57   | -      | -       | -       |
| $\tau (O_9 C_7 C_6 O_{14})$                        | -       | -                | -       | -      | -       | -       |

|   |                  | -NH <sub>2</sub> |       |       |       | -OH   |       |       | -CH <sub>3</sub> |       |  |  |
|---|------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|-------|--|--|
|   |                  | II               | GH    | Ι     | II    | GH    | Ι     | II    | GH               | Ι     |  |  |
|   | ZPE              | 84.97            | 82.81 | 85.16 | 77.30 | 75.07 | 77.55 | 92.10 | 89.82            | 92.27 |  |  |
| 3 | S                | 95.02            | 92.93 | 94.86 | 92.87 | 90.98 | 92.27 | 94.96 | 93.21            | 94.80 |  |  |
| 5 | $H-H_0$          | 6.08             | 5.77  | 6.04  | 5.76  | 5.46  | 5.67  | 6.04  | 5.75             | 5.99  |  |  |
|   | μ                | 7.80             | 7.99  | 6.63  | 3.84  | 3.91  | 2.87  | 4.97  | 5.42             | 4.52  |  |  |
|   | ZPE              | 84.94            | 82.69 | 85.10 | 77.15 | 74.93 | 77.46 | 91.88 | 89.55            | 91.99 |  |  |
|   | S                | 94.92            | 92.77 | 94.30 | 93.71 | 91.48 | 92.65 | 96.52 | 96.34            | 97.01 |  |  |
| 4 | H-H <sub>0</sub> | 6.09             | 5.76  | 6.01  | 5.87  | 5.52  | 5.71  | 6.19  | 5.94             | 6.15  |  |  |
|   | μ                | 7.85             | 8.68  | 7.99  | 4.93  | 6.01  | 5.85  | 5.04  | 5.80             | 4.95  |  |  |
|   | ZPE              | 84.83            | 82.36 | 85.10 | 77.19 | 74.98 | 77.46 | 91.88 | 89.52            | 91.99 |  |  |
| _ | S                | 95.49            | 96.48 | 94.31 | 93.56 | 91.46 | 92.65 | 96.52 | 96.72            | 97.03 |  |  |
| 5 | $H-H_0$          | 6.16             | 6.04  | 6.01  | 5.84  | 5.52  | 5.71  | 6.19  | 5.96             | 6.15  |  |  |
|   | μ                | 7.11             | 8.42  | 7.99  | 6.46  | 6.86  | 5.85  | 5.04  | 5.61             | 4.95  |  |  |
|   | ZPE              | 85.04            | 82.56 | 85.16 | 77.55 | 75.15 | 77.55 | 92.00 | 89.70            | 92.27 |  |  |
|   | S                | 94.71            | 95.21 | 94.81 | 92.27 | 90.80 | 92.26 | 95.31 | 93.86            | 94.81 |  |  |
| 0 | $H-H_0$          | 6.05             | 5.92  | 6.04  | 5.67  | 5.42  | 5.67  | 6.08  | 5.82             | 5.99  |  |  |
|   | μ                | 4.44             | 6.14  | 6.63  | 2.86  | 3.38  | 2.86  | 3.82  | 4.72             | 4.52  |  |  |

|   |                  |        | -NO <sub>2</sub> |        |       | -CN   |       |
|---|------------------|--------|------------------|--------|-------|-------|-------|
|   |                  | II     | GH               | Ι      | II    | GH    | Ι     |
|   | ZPE              | 75.83  | 73.60            | 76.11  | 73.67 | 71.44 | 73.92 |
| 2 | S                | 103.62 | 101.59           | 102.73 | 97.37 | 92.25 | 96.59 |
| 3 | H-H <sub>0</sub> | 6.82   | 6.50             | 6.69   | 6.22  | 5.90  | 6.11  |
|   | μ                | 2.99   | 4.07             | 5.56   | 3.33  | 4.32  | 5.80  |
|   | ZPE              | 75.92  | 73.68            | 76.16  | 73.66 | 71.41 | 73.88 |
|   | S                | 103.70 | 101.52           | 102.88 | 97.56 | 95.48 | 96.84 |
| 4 | H-H <sub>0</sub> | 6.73   | 6.41             | 6.62   | 6.23  | 5.62  | 6.13  |
|   | μ                | 3.50   | 2.56             | 4.06   | 2.75  | 1.80  | 3.38  |
|   | ZPE              | 75.90  | 73.67            | 76.51  | 73.63 | 71.39 | 73.88 |
| - | S                | 103.79 | 102.35           | 102.93 | 97.55 | 95.45 | 96.84 |
| 5 | H-H <sub>0</sub> | 6.73   | 6.41             | 6.62   | 6.23  | 5.91  | 6.13  |
|   | μ                | 5.63   | 5.00             | 4.07   | 5.46  | 4.66  | 3.38  |
|   | ZPE              | 75.93  | 73.69            | 76.11  | 73.71 | 71.46 | 73.92 |
|   | S                | 103.98 | 100.74           | 102.69 | 97.37 | 95.34 | 96.58 |
| 0 | H-H <sub>0</sub> | 6.81   | 6.43             | 6.69   | 6.22  | 5.90  | 6.11  |
|   | μ                | 7.97   | 7.60             | 5.56   | 8.31  | 7.81  | 5.79  |

|                  |    | 3           | 4           | 5           | 6           |
|------------------|----|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                  | Π  | -551.420628 | -551.416449 | -551.419401 | -551.424119 |
| -NH <sub>2</sub> | GH | -551.415340 | -551.408715 | -551.413551 | -551.414588 |
|                  | Ι  | -551.426445 | -551.424319 | -551.424319 | -551.426445 |
|                  | II | -571.280076 | -571.276585 | -571.278944 | -571.286778 |
| -OH              | GH | -571.274121 | -571.269374 | -571.272687 | -571.274764 |
|                  | Ι  | -571.286777 | -571.284957 | -571.284957 | -571.286778 |
|                  | II | -535.368250 | -535.368047 | -535.368047 | -535.369072 |
| -CH <sub>3</sub> | GH | -535.361949 | -535.360446 | -535.361452 | -535.362587 |
|                  | Ι  | -535.375370 | -535.374873 | -535.374873 | -535.375170 |
|                  | II | -700.542828 | -700.554795 | -700.551905 | -700.547481 |
| -NO <sub>2</sub> | GH | -700.535912 | -700.547728 | -700.545220 | -700.539401 |
|                  | Ι  | -700.551243 | -700.562202 | -700.562018 | -700.551243 |
|                  | II | -588.287181 | -588.290238 | -588.288609 | -588.291181 |
| -CN              | GH | -588.280089 | -588.283141 | -588.281816 | -588.283098 |
|                  | Ι  | -588.295405 | -588.297519 | -588.297519 | -588.295404 |

Çizelge 3.20. Metanol fazında 3, 4, 5 ve 6 konumlarına bağlı grupların enerji değerleri (hartree)

**Çizelge 3.21.** Metanol fazında 3, 4, 5 ve 6 konumlarına bağlı grupların  $\Delta E^{\#}$ ,  $\Delta E$ ,  $\Delta G^{\#}$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcalmol<sup>-1</sup>)

|   |                          | -NH <sub>2</sub> | -OH   | -CH <sub>3</sub> | -NO <sub>2</sub> | -CN   |
|---|--------------------------|------------------|-------|------------------|------------------|-------|
|   | $\Delta \mathbf{E}^{\#}$ | 3.32             | 3.74  | 3.95             | 4.34             | 4.45  |
| 3 | $\Delta \mathbf{E}$      | -3.65            | -4.20 | -4.47            | -5.28            | -5.16 |
|   | $\Delta \mathbf{G}^{\#}$ | 1.47             | 1.78  | 1.92             | 2.39             | 2.52  |
|   | $\Delta \mathbf{G}$      | -3.46            | -3.87 | -4.17            | -4.87            | -4.79 |
|   | $\Delta \mathbf{E}^{\#}$ | 4.85             | 4.52  | 4.77             | 4.43             | 4.45  |
| 4 | $\Delta \mathbf{E}$      | -4.94            | -5.85 | -4.28            | -4.65            | -4.57 |
|   | $\Delta \mathbf{G}^{\#}$ | 2.90             | 2.62  | 2.24             | 2.52             | 2.50  |
|   | $\Delta \mathbf{G}$      | -4.68            | -4.78 | -4.36            | -4.15            | -4.23 |
|   | $\Delta \mathbf{E}^{\#}$ | 3.67             | 3.93  | 4.08             | 4.19             | 4.26  |
| 5 | $\Delta \mathbf{E}$      | -3.09            | -3.77 | -4.28            | -6.35            | -5.59 |
|   | $\Delta \mathbf{G}^{\#}$ | 0.80             | 2.01  | 1.76             | 2.07             | 2.33  |
|   | $\Delta \mathbf{G}$      | -2.62            | -3.36 | -4.36            | -5.93            | -5.23 |
|   | $\Delta \mathbf{E}^{\#}$ | 5.98             | 7.54  | 4.07             | 5.07             | 5.07  |
| 6 | $\Delta \mathbf{E}$      | -1.46            | 0.00  | -3.83            | -2.36            | -2.65 |
|   | $\Delta \mathbf{G}^{\#}$ | 3.22             | 5.34  | 1.95             | 3.41             | 3.11  |
|   | $\Delta \mathbf{G}$      | -1.39            | 0.00  | -3.50            | -1.92            | -2.32 |

# 3.5. Su Fazına Ait Elde Edilen Bulgular

|   |        | -NH <sub>2</sub> |         |         | -OH     |        |         | -CH <sub>3</sub> |         |
|---|--------|------------------|---------|---------|---------|--------|---------|------------------|---------|
| Parametreler  | п      | GH               | Ι       | II      | GH      | Ι      | II      | GH               | Ι       |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )         | 1.469  | 1.466            | 1.455   | 1.466   | 1.464   | 1.453  | 1.458   | 1.454            | 1.445   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )         | 1.376  | 1.385            | 1.421   | 1.378   | 1.389   | 1.428  | 1.388   | 1.400            | 1.444   |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )             | 1.273  | 1.306            | 1.351   | 1.267   | 1.302   | 1.349  | 1.268   | 1.303            | 1.351   |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )             | 1.355  | 1.321            | 1.283   | 1.350   | 1.315   | 1.274  | 1.354   | 1.317            | 1.375   |
| <b>r</b> (C <sub>2</sub> O <sub>10</sub> )            | 1.368  | 1.368            | 1.364   | 1.365   | 1.364   | 1.360  | 1.362   | 1.360            | 1.353   |
| <b>r</b> (O <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )           | 0.971  | 0.973            | 0.983   | 0.972   | 0.973   | 0.982  | 0.972   | 0.974            | 0.984   |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )            | 1.778  | 1.262            | 0.986   | 1.822   | 1.268   | 0.984  | 1.826   | 1.267            | 0.983   |
| $r (O_8 H_{15})$                                      | 0.996  | 1.201            | 1.879   | 0.993   | 1.199   | 1.917  | 0.992   | 1.200            | 1.923   |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{16}$ )                       | 2.066  | 2.127            | 1.922   | 2.118   | 2.196   | 1.965  | 2.034   | 2.097            | 1.887   |
| <b>r</b> (C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )             | 1.440  | 1.426            | 1.409   | 1.431   | 1.416   | 1.397  | 1.430   | 1.415            | 1.397   |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> C <sub>14</sub> )            | -      | -                | -       | -       | -       | -      | 1.511   | 1.511            | 1.513   |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> N <sub>14</sub> )            | 1.358  | 1.357            | 1.364   | -       | -       | _      | I       | -                | -       |
| $r (C_3O_{14})$                                       | -      | -                | -       | 1.354   | 1.353   | 1.358  | -       | -                | -       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )           | -      | -                | -       | -       | -       | -      | 1.095   | 1.095            | 1.095   |
| $r(C_{14}N_{17})$                                     | -      | -                | _       | -       | -       | -      | -       | —                | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )           | 1.008  | 1.008            | 1.008   | _       | -       | _      | -       | _                | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )           | -      | -                | -       | -       | -       | -      | -       | -                | -       |
| $r (O_{14}H_{17})$                                    | -      | -                | -       | 0.973   | 0.973   | 0.972  | -       | -                | -       |
| $<(O_8C_1C_7)$  | 111.71 | 109.02           | 116.52  | 112.51  | 109.30  | 117.33 | 112.24  | 109.19           | 117.22  |
| $<(O_8C_1C_2)$  | 115.46 | 119.93           | 117.68  | 115.65  | 120.49  | 117.73 | 115.44  | 120.07           | 117.34  |
| $<(C_1C_2O_{10})$                                     | 117.93 | 117.14           | 113.34  | 118.91  | 118.27  | 114.02 | 116.77  | 115.79           | 111.92  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$                                     | 113.69 | 108.38           | 112.21  | 114.09  | 108.35  | 112.52 | 114.79  | 108.83           | 112.95  |
| $<(C_7 O_9 H_{15})$                                   | 87.75  | 91.76            | 104.46  | 87.49   | 91.84   | 105.34 | 87.05   | 91.56            | 105.35  |
| $< (C_2 O_{10}H_{16})$                                | 109.56 | 108.25           | 104.63  | 110.67  | 109.60  | 105.72 | 109.50  | 108.36           | 104.93  |
| $<(C_1 O_8 H_{15})$                                   | 102.27 | 91.71            | 85.09   | 103.20  | 91.84   | 84.66  | 103.31  | 91.86            | 84.77   |
| $< (O_8 H_{15} O_9)$                                  | 124.59 | 139.13           | 121.72  | 122.72  | 138.66  | 120.15 | 122.61  | 138.57           | 119.71  |
| $<(O_{10}C_2C_3)$                                     | 113.31 | 114.54           | 115.30  | 112.70  | 114.13  | 115.19 | 114.30  | 116.03           | 116.91  |
| $<(C_2C_3C_{14})$                                     | -      | -                | -       | —       | -       | _      | 115.91  | 115.97           | 116.24  |
| $<(C_2C_3N_{14})$                                     | 115.38 | 115.86           | 116.48  | -       | -       | -      | -       | —                | -       |
| $<(C_2C_3O_{14})$                                     | -      | -                | -       | 116.24  | 116.73  | 117.43 | _       | -                | -       |
| $\boldsymbol{\tau}\left(O_{8}C_{1}C_{2}C_{3}\right)$  | 179.98 | -179.99          | -179.91 | 180.00  | -180.00 | 179.95 | -180.00 | -180.00          | -180.00 |
| $\tau (O_8 C_1 C_7 O_9)$                              | 0.004  | -0.01            | -0.104  | 0.01    | -0.01   | 0.064  | -0.02   | 0.003            | -0.003  |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$                        | -0.03  | -0.02            | -0.25   | 0.01    | 0.00    | -0.012 | 0.003   | -0.001           | 0.001   |
| $\boldsymbol{\tau}\left(C_{1}C_{7}O_{9}H_{15}\right)$ | 0.01   | 0.01             | 0.04    | -0.01   | -0.004  | 0.012  | 0.025   | -0.008           | -0.001  |
| $\tau (H_{16}O_{10}C_2C_3)$                           | 180.00 | 180.00           | 179.72  | -180.00 | 180.00  | 179.98 | -180.00 | -180.00          | -180.00 |
| $\tau (O_{10}C_2C_3C_{14})$                           | -      | -                | -       | -       | -       | -      | 0.002   | -0.001           | 0.00    |
| $\tau (O_{10}C_2C_3N_{14})$                           | 0.018  | 0.032            | 1.00    | -       | -       | -      | -       | -                | -       |
| $\tau (O_{10}C_2C_3O_{14})$                           | -      | -                | -       | -0.01   | 0.003   | -0.007 | -       | -                | -       |

Çizelge 3.22. Su fazında 3 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri

|   |         | -NO <sub>2</sub> |         |         | -CN     |        |
|---|---------|------------------|---------|---------|---------|--------|
| Parametreler  | п       | GH               | Ι       | II      | GH      | Ι      |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )                               | 1.463   | 1.460            | 1.449   | 1.460   | 1.456   | 1.447  |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )                           | 1.387   | 1.402            | 1.454   | 1.387   | 1.402   | 1.453  |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )                               | 1.259   | 1.295            | 1.345   | 1.260   | 1.296   | 1.346  |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )                           | 1.345   | 1.307            | 1.263   | 1.348   | 1.309   | 1.265  |
| $r (C_2 O_{10})$  | 1.352   | 1.348            | 1.338   | 1.353   | 1.348   | 1.338  |
| <b>r</b> (O <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )                             | 0.972   | 0.974            | 0.985   | 0.973   | 0.974   | 0.985  |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )                              | 1.865   | 1.274            | 0.981   | 1.867   | 1.273   | 0.981  |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{15}$ )   | 0.990   | 1.197            | 1.967   | 0.989   | 1.198   | 1.966  |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{16}$ )   | 2.094   | 2.170            | 1.917   | 2.078   | 2.151   | 1.914  |
| <b>r</b> (C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )                               | 1.422   | 1.406            | 1.387   | 1.431   | 1.416   | 0.397  |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> C <sub>14</sub> )                              | -       | -                | -       | 1.440   | 1.441   | 1.440  |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> N <sub>14</sub> )                              | 1.490   | 1.491            | 1.490   | -       | -       | -      |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> O <sub>14</sub> )                              | -       | -                | -       | -       | -       | -      |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                             | -       | -                | -       | -       | -       | -      |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )                             | -       | -                | -       | 1.163   | 1.163   | 1.163  |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                             | -       | -                | -       | -       | -       | -      |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )                             | 1.227   | 1.226            | 1.227   | -       | -       | -      |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                             | -       | -                | -       | -       | -       | -      |
| $<(O_8C_1C_7)$  | 113.02  | 109.43           | 118.03  | 112.94  | 109.39  | 118.00 |
| $<(O_8C_1C_2)$  | 115.16  | 120.10           | 116.58  | 115.25  | 120.14  | 116.73 |
| $<(C_1C_2O_{10})$   | 118.85  | 117.90           | 113.15  | 118.23  | 117.23  | 112.84 |
| $<(C_1C_7 O_9)$   | 114.71  | 108.55           | 113.11  | 114.98  | 108.70  | 113.21 |
| $<(C_7 O_9 H_{15})$   | 87.22   | 91.94            | 106.76  | 87.03   | 91.83   | 106.63 |
| < (C <sub>2</sub> O <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )                     | 110.17  | 109.33           | 105.70  | 110.22  | 109.39  | 105.93 |
| $<(C_1 O_8 H_{15})$   | 104.49  | 92.17            | 84.42   | 104.44  | 92.11   | 84.40  |
| $< (O_8 H_{15} O_9)$  | 120.55  | 137.91           | 117.67  | 120.62  | 137.97  | 117.76 |
| $<(O_{10}C_2C_3)$   | 115.49  | 117.48           | 119.15  | 114.45  | 116.48  | 117.77 |
| $<(C_2C_3C_{14})$   | -       | -                | -       | 115.41  | 115.39  | 115.54 |
| $<(C_2C_3N_{14})$   | 114.24  | 114.29           | 115.09  | -       | -       | -      |
| $<(C_2C_3O_{14})$   | -       | -                | -       | -       | -       | -      |
| $\tau \left( O_8  C_1 C_2  C_3 \right)$                                 | 179.49  | 179.56           | 179.26  | 179.99  | 180.00  | 179.99 |
| $\tau \left( O_8 C_1 C_7 O_9 \right)$                                   | 0.75    | 0.29             | 0.55    | 0.04    | 0.01    | 0.01   |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$  | 0.208   | 0.17             | 0.10    | -0.003  | -0.001  | 0.00   |
| $\tau (C_1 C_7 O_9 H_{15})$   | -0.58   | -0.23            | -0.10   | -0.044  | -0.01   | 0.00   |
| $\tau$ (H <sub>16</sub> O <sub>10</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> ) | -178.64 | -178.81          | -178.75 | -180.00 | -180.00 | 180.00 |
| $\tau (O_{10}C_2C_3C_{14})$   | -       | -                | -       | -0.002  | -0.001  | 0.00   |
| $\tau (O_{10}C_2C_3N_{14})$   | -3.53   | -2.21            | -1.59   | -       | -       | -      |
| $\tau (O_{10}C_2C_3O_{14})$   | -       | -                | -       | -       | -       | -      |

|   |         | $-NH_2$ |         |         | -OH     |         | -CH <sub>3</sub> |         |         |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------------------|---------|---------|
| Parametreler  | II      | GH      | Ι       | п       | GH      | Ι       | II               | GH      | Ι       |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )                               | 1.434   | 1.429   | 1.422   | 1.443   | 1.440   | 1.433   | 1.450            | 1.446   | 1.440   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )                           | 1.393   | 1.406   | 1.456   | 1.391   | 1.405   | 1.454   | 1.386            | 1.400   | 1.447   |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )                               | 1.273   | 1.312   | 1.365   | 1.269   | 1.307   | 1.358   | 1.266            | 1.304   | 1.354   |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )                               | 1.365   | 1.325   | 1.280   | 1.358   | 1.319   | 1.273   | 1.356            | 1.317   | 1.272   |
| <b>r</b> (C <sub>2</sub> O <sub>10</sub> )                              | 1.365   | 1.360   | 1.351   | 1.361   | 1.357   | 1.349   | 1.363            | 1.359   | 1.352   |
| $\mathbf{r} (O_{10}H_{16})$   | 0.972   | 0.974   | 0.987   | 0.972   | 0.973   | 0.985   | 0.972            | 0.973   | 0.983   |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )                              | 1.895   | 1.272   | 0.980   | 1.886   | 1.276   | 0.980   | 1.877            | 1.265   | 0.982   |
| $\mathbf{r}$ (O <sub>8</sub> H <sub>15</sub> )                          | 0.987   | 1.203   | 1.989   | 0.988   | 1.198   | 1.976   | 0.988            | 1.207   | 1.957   |
| $r (O_8 H_{16})$  | 2.053   | 2.128   | 1.875   | 2.072   | 2.149   | 1.905   | 2.084            | 2.159   | 1.928   |
| <b>r</b> (C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> )                               | 1.391   | 1.405   | 1.419   | 1.379   | 1.394   | 1.409   | 1.377            | 1.393   | 1.411   |
| <b>r</b> (C <sub>4</sub> C <sub>14</sub> )                              | -       | -       | -       | -       | -       | -       | 1.515            | 1.518   | 1.516   |
| <b>r</b> (C <sub>4</sub> N <sub>14</sub> )                              | 1.376   | 1.378   | 1.372   | -       | -       | -       | -                | -       | _       |
| <b>r</b> (C <sub>4</sub> O <sub>14</sub> )                              | -       | _       | -       | 1.365   | 1.366   | 1.364   | -                | _       | —       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                             | -       | -       | -       | -       | -       | -       | 1.096            | 1.092   | 1.096   |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )                             | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -                | -       | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                             | 1.009   | 1.009   | 1.009   | -       | -       | -       | -                | -       | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )                             | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -                | -       | -       |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                             | -       | -       | -       | 0.968   | 0.968   | 0.968   | -                | —       | -       |
| $<(O_8C_1C_7)$  | 113.71  | 110.05  | 119.29  | 113.48  | 109.80  | 118.72  | 113.33           | 109.71  | 118.52  |
| $<(O_8C_1C_2)$  | 115.84  | 120.92  | 116.97  | 115.84  | 120.90  | 117.25  | 116.14           | 121.31  | 117.82  |
| $<(C_1C_2O_{10})$   | 116.90  | 115.99  | 111.77  | 117.50  | 116.57  | 112.31  | 117.74           | 116.72  | 112.55  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$   | 116.26  | 109.35  | 113.95  | 115.79  | 109.10  | 113.58  | 115.39           | 108.86  | 113.22  |
| $<(C_7 O_9 H_{15})$   | 85.57   | 90.74   | 105.24  | 86.06   | 91.06   | 105.64  | 86.45            | 91.47   | 105.63  |
| $< (C_2 O_{10}H_{16})$  | 109.36  | 108.27  | 104.42  | 109.68  | 108.73  | 105.11  | 109.78           | 108.77  | 105.45  |
| $<(C_1 O_8 H_{15})$   | 103.41  | 90.92   | 82.87   | 103.80  | 91.44   | 83.53   | 103.85           | 91.36   | 83.96   |
| $< (O_8 H_{15} O_9)$  | 121.05  | 138.94  | 118.65  | 120.87  | 138.66  | 118.53  | 120.98           | 138.59  | 118.92  |
| $<(O_{10}C_2C_3)$   | 113.56  | 115.65  | 116.99  | 113.64  | 115.74  | 117.08  | 113.56           | 115.61  | 117.04  |
| $<(C_3C_4C_{14})$   | -       | -       | -       | -       | -       | -       | 118.57           | 117.71  | 115.94  |
| $<(C_3C_4N_{14})$   | 118.69  | 117.36  | 116.60  | -       | -       | -       | -                | -       | -       |
| $< (C_3 C_4 O_{14})$  | -       | -       | -       | 114.45  | 113.21  | 112.62  | -                | -       | -       |
| $\tau (O_8 C_1 C_2 C_3)$  | -178.89 | -179.93 | 179.95  | -179.98 | 180.00  | -179.95 | -179.98          | 180.00  | -179.99 |
| $\tau (O_8 C_1 C_7 O_9)$  | 0.01    | -0.01   | -0.03   | 0.01    | -0.00   | 0.01    | 0.019            | 0.001   | -0.01   |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$  | -0.08   | -0.07   | -0.01   | -0.01   | 0.00    | -0.01   | -0.01            | -0.001  | 0.001   |
| $\tau (C_1 C_7 O_9 H_{15})$   | -0.003  | 0.01    | 0.01    | 0.00    | 0.00    | -0.01   | -0.02            | 0.00    | -0.001  |
| $\tau$ (H <sub>16</sub> O <sub>10</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> ) | 179.76  | 179.83  | 179.98  | 179.99  | -180.00 | 179.95  | 179.98           | -180.00 | -180.00 |
| $\tau (C_2 C_3 C_4 C_{14})$   | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -179.99          | -180.00 | 179.00  |
| $\tau$ (C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> N <sub>14</sub> )  | -177.65 | -177.76 | -178.23 | -       | -       | -       | -                | -       | -       |
| $\tau (C_2 C_3 C_4 O_{14})$   | -       | -       | -       | 180.00  | -180.00 | 180.00  | -                | -       | _       |

Çizelge 3.23. Su fazında 4 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri

|   |         | -NO <sub>2</sub> |         |         | -CN     |         |
|---|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|
| Parametreler                                  | II      | GH               | I       | II      | GH      | I       |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> ) | 1.468   | 1.467            | 1.458   | 1.464   | 1.462   | 1.454   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> ) | 1.390   | 1.404            | 1.450   | 1.389   | 1.404   | 1.450   |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )     | 1.256   | 1.291            | 1.337   | 1.259   | 1.294   | 1.341   |
| $r (C_1 O_8)$                                 | 1.337   | 1.300            | 1.259   | 1.341   | 1.304   | 1.262   |
| $r (C_2 O_{10})$                              | 1.358   | 1.354            | 1.347   | 1.358   | 1.355   | 1.347   |
| $r (O_{10}H_{16})$                            | 0.972   | 0.983            | 0.981   | 0.972   | 0.973   | 0.981   |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )    | 1.873   | 1.272            | 0.983   | 1.871   | 1.272   | 0.983   |
| $r(O_8H_{15})$                                | 0.990   | 1.201            | 1.952   | 0.990   | 1.201   | 1.952   |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{16}$ )               | 2.115   | 2.197            | 1.977   | 2.107   | 2.186   | 1.963   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> ) | 1.375   | 1.390            | 1.404   | 1.384   | 1.400   | 1.414   |
| <b>r</b> (C <sub>4</sub> C <sub>14</sub> )    | -       | -                | -       | 1.439   | 1.440   | 1.440   |
| <b>r</b> (C <sub>4</sub> N <sub>14</sub> )    | 1.485   | 1.488            | 1.488   | -       | -       | -       |
| $r (C_4 O_{14})$                              | -       | _                | -       | -       | -       | _       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | -       | -                | -       | -       | -       | -       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )   | -       | -                | -       | 1.164   | 1.164   | 1.164   |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | -       | -                | -       | -       | -       | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )   | 1.234   | 1.234            | 1.234   | -       | -       | -       |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | —       | -                | -       | -       | -       | —       |
| $<(O_8C_1C_7)$                                | 113.14  | 109.31           | 117.43  | 113.14  | 109.38  | 117.58  |
| $<(O_8C_1C_2)$                                | 115.98  | 121.23           | 118.16  | 115.91  | 121.07  | 117.90  |
| $< (C_1 C_2 O_{10})$                          | 118.50  | 117.49           | 113.25  | 118.37  | 117.37  | 113.16  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$                             | 114.59  | 108.48           | 113.01  | 114.76  | 108.57  | 113.03  |
| $<(C_7 O_9 H_{15})$                           | 87.32   | 92.14            | 106.78  | 87.15   | 91.98   | 106.51  |
| $< (C_2 O_{10}H_{16})$                        | 110.55  | 109.83           | 106.80  | 110.38  | 109.62  | 106.47  |
| $<(C_1 O_8 H_{15})$                           | 104.97  | 92.41            | 84.92   | 104.70  | 92.24   | 84.74   |
| $< (O_8 H_{15} O_9)$                          | 119.98  | 137.65           | 117.87  | 120.25  | 137.83  | 118.13  |
| $<(O_{10}C_2C_3)$                             | 113.82  | 115.77           | 116.83  | 113.71  | 115.73  | 116.90  |
| $<(C_3C_4C_{14})$                             | -       | -                | -       | 116.03  | 115.42  | 115.44  |
| $< (C_3 C_4 N_{14})$                          | 114.91  | 114.46           | 114.68  | -       | -       | -       |
| $< (C_3 C_4 O_{14})$                          | —       | -                | -       | -       | -       | -       |
| $\tau (O_8 C_1 C_2 C_3)$                      | 180.00  | -180.00          | -180.00 | -180.00 | 180.00  | -179.98 |
| $\tau (O_8 C_1 C_7 O_9)$                      | 0.041   | 0.03             | 0.00    | -0.03   | -0.01   | -0.02   |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$                | -0.003  | 0.00             | -0.002  | 0.002   | 0.001   | 0.002   |
| $\tau (C_1 C_7 O_9 H_{15})$                   | -0.04   | -0.01            | 0.00    | 0.04    | 0.01    | -0.002  |
| $\tau (H_{16}O_{10}C_2C_3)$                   | -180.00 | -180.00          | 180.00  | 180.00  | 180.00  | -180.00 |
| $\tau (C_2 C_3 C_4 C_{14})$                   | -       | -                | -       | -180.00 | -180.00 | -180.00 |
| $\tau (C_2 C_3 C_4 N_{14})$                   | 180.00  | -180.00          | 180.00  | -       | -       | -       |
| $\tau (C_2 C_3 C_4 O_{14})$                   | -       | -                | -       | -       | -       | -       |

|  | -NH <sub>2</sub> |         |         | -OH     |         |         | -CH <sub>3</sub> |         |         |
|--|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|------------------|---------|---------|
| Parametreler   | п                | GH      | Ι       | II      | GH      | Ι       | II               | GH      | Ι       |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )                              | 1.468            | 1.466   | 1.456   | 1.464   | 1.462   | 1.453   | 1.457            | 1.454   | 1.447   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )                          | 1.374            | 1.384   | 1.422   | 1.380   | 1.392   | 1.433   | 1.382            | 1.396   | 1.440   |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )                              | 1.273            | 1.307   | 1.351   | 1.268   | 1.303   | 1.349   | 1.267            | 1.304   | 1.352   |
| $r(C_1O_8)$  | 1.355            | 1.320   | 1.280   | 1.351   | 1.314   | 1.273   | 1.353            | 1.315   | 1.272   |
| <b>r</b> (C <sub>2</sub> O <sub>10</sub> )                             | 1.370            | 1.370   | 1.365   | 1.365   | 1.364   | 1.358   | 1.363            | 1.360   | 1.354   |
| $r (O_{10}H_{16})$   | 0.971            | 0.972   | 0.980   | 0.971   | 0.973   | 0.980   | 0.972            | 0.973   | 0.982   |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )                             | 1.805            | 1.258   | 0.987   | 1.830   | 1.264   | 0.985   | 1.852            | 1.263   | 0.983   |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{15}$ )  | 0.994            | 1.205   | 1.875   | 0.992   | 1.203   | 1.905   | 0.990            | 1.206   | 1.928   |
| <b>r</b> ( $O_8 H_{16}$ )  | 2.130            | 2.201   | 1.989   | 2.120   | 2.193   | 1.975   | 2.109            | 2.183   | 1.957   |
| $r(C_4C_5)$  | 1.439            | 1.429   | 1.410   | 1.427   | 1.414   | 1.395   | 1.430            | 1.416   | 1.394   |
| <b>r</b> (C <sub>5</sub> C <sub>14</sub> )                             | -                | -       | _       | -       | _       | -       | 1.516            | 1.516   | 1.516   |
| $r (C_5 N_{14})$   | 1.369            | 1.363   | 1.373   | -       | -       | -       | -                | -       | -       |
| $r (C_5 O_{14})$   | -                | -       | -       | 1.363   | 1.360   | 1.364   | -                | -       | -       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                            | -                | -       | -       | -       | -       | -       | 1.091            | 1.096   | 1.096   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )                        | -                | -       | -       | -       | -       | -       | -                | -       | -       |
| $r (N_{14}H_{17})$   | 1.008            | 1.008   | 1.009   | -       | -       | -       | -                | -       | —       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )                            | -                | -       | -       | -       | -       | -       | -                | -       | -       |
| $r (O_{14}H_{17})$   | -                | -       | -       | 0.968   | 0.969   | 0.968   | -                | -       | -       |
| $<(O_8C_1C_7)$   | 112.56           | 109.44  | 116.98  | 112.74  | 109.42  | 117.23  | 113.11           | 109.67  | 117.82  |
| $<(O_8C_1C_2)$   | 117.03           | 122.02  | 119.29  | 116.61  | 121.63  | 118.72  | 116.42           | 121.50  | 118.25  |
| $<(C_1C_2O_{10})$  | 118.90           | 117.95  | 113.95  | 118.67  | 117.68  | 113.58  | 118.40           | 117.39  | 113.22  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$  | 113.53           | 108.03  | 111.77  | 114.12  | 108.32  | 112.30  | 114.59           | 108.47  | 112.55  |
| $<(C_7 O_9 H_{15})$  | 87.75            | 91.94   | 104.42  | 87.43   | 91.86   | 105.15  | 87.09            | 91.78   | 105.45  |
| $< (C_2 O_{10} H_{16})$  | 109.39           | 108.27  | 105.24  | 109.74  | 108.76  | 105.60  | 109.80           | 108.82  | 105.63  |
| $<(C_1 O_8 H_{15})$  | 102.49           | 91.38   | 84.84   | 103.25  | 91.69   | 84.79   | 103.54           | 91.47   | 84.41   |
| $<(O_8H_{15}O_9)$  | 123.68           | 139.21  | 122.00  | 122.47  | 138.71  | 120.52  | 121.67           | 138.61  | 119.78  |
| $<(O_{10}C_2C_3)$  | 113.94           | 115.62  | 116.93  | 114.00  | 115.84  | 117.10  | 114.14           | 116.10  | 117.45  |
| $< (C_4 C_5 C_{14})$   | -                | _       | _       | _       | —       | _       | 115.21           | 115.82  | 118.39  |
| $< (C_4 C_5 N_{14})$   | 115.26           | 117.41  | 129.22  | -       | _       | -       | _                | -       | —       |
| $< (C_4 C_5 O_{14})$   | -                | _       | _       | 117.39  | 118.27  | 119.71  | —                | -       | —       |
| $\tau (O_8 C_1 C_2 C_3)$   | 180.00           | -180.00 | -179.88 | 179.99  | -179.98 | -179.97 | 180.00           | -180.00 | -179.99 |
| $\tau (O_8 C_1 C_7 O_9)$   | 0.04             | 0.00    | 0.07    | 0.06    | 0.01    | -0.03   | 0.02             | -0.001  | -0.006  |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$   | -0.06            | -0.01   | -0.03   | -0.003  | -0.002  | 0.003   | -0.022           | 0.003   | 0.001   |
| $\tau (C_1 C_7 O_9 H_{15})$  | -0.03            | -0.001  | -0.02   | -0.07   | -0.06   | -0.01   | -0.01            | 0.00    | -0.001  |
| $\tau (H_{16}O_{10}C_2C_3)$  | 179.96           | 179.99  | 179.89  | -180.00 | -180.00 | -180.00 | 179.99           | -180.00 | -180.00 |
| $\tau$ (C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>14</sub> ) | -                | -       | -       | -       | -       | -       | -179.97          | 180.00  | -180.00 |
| $\tau (C_3 C_4 C_5 N_{14})$  | -178.78          | 180.00  | -178.13 | -       | -       | -       | -                | -       | —       |
| $\tau (C_3 C_4 C_5 O_{14})$  | -                | -       | -       | 179.99  | 180.00  | 180.00  | -                | -       | —       |

Çizelge 3.24. Su fazında 5 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri

|  |         | -NO <sub>2</sub> |         |         | -CN     | -       |
|--|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|
| Parametreler   | П       | GH               | I       | II      | GH      | I       |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )                          | 1.456   | 1.456            | 1.450   | 1.457   | 1.457   | 1.450   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )                          | 1.391   | 1.407            | 1.458   | 1.390   | 1.405   | 1.454   |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )                              | 1.261   | 1.296            | 1.347   | 1.261   | 1.297   | 1.347   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )                          | 1.344   | 1.305            | 1.259   | 1.345   | 1.307   | 1.262   |
| $r (C_2 O_{10})$   | 1.353   | 1.348            | 1.337   | 1.355   | 1.350   | 1.341   |
| <b>r</b> (O <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )                            | 0.972   | 0.974            | 0.983   | 0.972   | 0.974   | 0.983   |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )                             | 1.884   | 1.287            | 0.980   | 1.876   | 1.280   | 0.981   |
| $r(O_8H_{15})$   | 0.989   | 1.188            | 1.977   | 0.989   | 1.192   | 1.963   |
| $r(O_8H_{16})$   | 2.106   | 2.187            | 1.952   | 2.104   | 2.183   | 1.952   |
| <b>r</b> (C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> )                              | 1.414   | 1.401            | 1.386   | 1.428   | 1.414   | 1.396   |
| <b>r</b> (C <sub>5</sub> C <sub>14</sub> )                             | -       | -                | -       | 1.445   | 1.443   | 1.440   |
| $r(C_5N_{14})$   | 1.506   | 1.502            | 1.487   | -       | -       | -       |
| <b>r</b> (C <sub>5</sub> O <sub>14</sub> )                             | -       | -                | -       | -       | -       | -       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                            | -       | -                | -       | -       | -       | -       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )                            | -       | -                | -       | 1.163   | 1.164   | 1.164   |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                            | _       | -                | _       | -       | -       | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )                            | 1.231   | 1.231            | 1.234   | -       | -       | -       |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )                            | -       | -                | -       | -       | -       | -       |
| $<(O_8C_1C_7)$   | 113.25  | 109.44           | 118.17  | 113.14  | 109.40  | 117.90  |
| $<(O_8C_1C_2)$   | 115.94  | 120.91           | 117.42  | 115.97  | 120.96  | 117.58  |
| $< (C_1 C_2 O_{10})$   | 118.27  | 117.39           | 113.01  | 118.26  | 117.34  | 113.03  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$  | 115.32  | 108.83           | 113.25  | 115.15  | 108.76  | 113.16  |
| $< (C_7 O_9 H_{15})$   | 86.66   | 91.53            | 106.79  | 86.79   | 91.62   | 106.47  |
| $< (C_2 O_{10} H_{16})$  | 110.60  | 109.99           | 106.77  | 110.46  | 109.76  | 106.51  |
| $<(C_1 O_8 H_{15})$  | 104.81  | 92.49            | 84.40   | 104.63  | 92.34   | 84.52   |
| $<(O_8H_{15}O_9)$  | 119.96  | 137.72           | 117.39  | 120.29  | 137.88  | 117.95  |
| $< (O_{10}C_2C_3)$   | 114.02  | 116.09           | 117.27  | 114.01  | 116.04  | 117.25  |
| $< (C_4 C_5 C_{14})$   | _       | -                | _       | 114.94  | 115.12  | 115.98  |
| $< (C_4 C_5 N_{14})$   | 114.22  | 114.45           | 115.18  | -       | -       | -       |
| $< (C_4 C_5 O_{14})$   | -       | -                | -       | -       | -       | -       |
| $\tau (O_8 C_1 C_2 C_3)$   | -179.94 | -180.00          | 180.00  | 180.00  | 180.00  | -180.00 |
| $\tau (O_8 C_1 C_7 O_9)$   | 0.07    | 0.002            | 0.02    | 0.01    | 0.001   | -0.004  |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$   | -0.01   | -0.003           | -0.002  | -0.002  | 0.00    | 0.001   |
| $\tau (C_1 C_7 O_9 H_{15})$  | -0.04   | 0.001            | -0.001  | -0.01   | -0.001  | -0.001  |
| $\tau (H_{16}O_{10}C_2C_3)$  | 179.98  | 180.00           | 179.99  | -180.00 | -180.00 | -180.00 |
| $\tau$ (C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>14</sub> ) | -       | -                | _       | 180.00  | 180.00  | 180.00  |
| $\tau$ (C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> N <sub>14</sub> ) | -179.99 | -179.99          | -179.98 | -       | -       | -       |
| $\tau (C_3 C_4 C_5 O_{14})$  | -       | —                | —       | —       | —       | -       |

|   | $-\mathbf{NH}_2$ |         |         | -OH     |         |         | -CH <sub>3</sub> |        |         |
|---|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|------------------|--------|---------|
| Parametreler                                  | п                | GH      | Ι       | п       | GH      | I       | II               | GH     | I       |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )     | 1.429            | 1.424   | 1.421   | 1.428   | 1.430   | 1.428   | 1.455            | 1.451  | 1.444   |
| $\mathbf{r}$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> ) | 1.399            | 1.412   | 1.455   | 1.397   | 1.410   | 1.453   | 1.388            | 1.401  | 1.445   |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )     | 1.274            | 1.317   | 1.364   | 1.274   | 1.316   | 1.360   | 1.267            | 1.304  | 1.353   |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )     | 1.366            | 1.324   | 1.283   | 1.360   | 1.315   | 1.274   | 1.355            | 1.317  | 1.275   |
| <b>r</b> (C <sub>2</sub> O <sub>10</sub> )    | 1.363            | 1.358   | 1.351   | 1.358   | 1.355   | 1.349   | 1.362            | 1.358  | 1.351   |
| $r (O_{10}H_{16})$                            | 0.972            | 0.975   | 0.986   | 0.972   | 0.974   | 0.984   | 0.972            | 0.974  | 0.983   |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )    | 1.887            | 1.243   | 0.983   | 1.965   | 1.235   | 0.982   | 1.822            | 1.264  | 0.984   |
| <b>r</b> ( $O_8 \dots H_{15}$ )               | 0.985            | 1.226   | 1.922   | 0.982   | 1.238   | 1.965   | 0.991            | 1.201  | 1.887   |
| <b>r</b> ( $O_8 H_{16}$ )                     | 2.038            | 2.106   | 1.879   | 2.063   | 2.152   | 1.917   | 2.077            | 2.141  | 1.923   |
| <b>r</b> (C <sub>6</sub> C <sub>7</sub> )     | 1.465            | 1.424   | 1.409   | 1.453   | 1.410   | 1.397   | 1.451            | 1.416  | 1.397   |
| $r(C_6C_{14})$                                | -                | _       | -       | -       | _       | -       | 1.508            | 1.509  | 1.513   |
| $r (C_6 N_{14})$                              | 1.354            | 1.359   | 1.364   | -       | -       | -       | -                | -      | -       |
| $r (C_6 O_{14})$                              | -                | _       | —       | 1.348   | 1.355   | 1.358   | -                | —      | _       |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | -                | -       | -       | -       | -       | -       | 1.095            | 1.096  | 1.095   |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> N <sub>17</sub> )   | -                | -       | -       | -       | -       | -       | -                | -      | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | 1.008            | 1.008   | 1.008   | -       | -       | -       | -                | -      | -       |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )   | -                | -       | -       | -       | -       | -       | -                | -      | -       |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | -                | -       | -       | 0.984   | 0.974   | 0.972   | -                | -      | -       |
| $<(O_8C_1C_7)$                                | 113.08           | 109.71  | 117.68  | 114.03  | 109.60  | 117.69  | 112.56           | 109.54 | 117.34  |
| $<(O_8C_1C_2)$                                | 114.74           | 119.71  | 116.52  | 115.19  | 121.10  | 117.36  | 115.51           | 120.25 | 117.22  |
| $<(C_1C_2O_{10})$                             | 117.08           | 115.97  | 112.21  | 117.44  | 116.44  | 112.52  | 118.01           | 116.91 | 112.95  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$                             | 116.46           | 109.52  | 113.34  | 117.70  | 109.57  | 114.02  | 114.24           | 108.50 | 111.92  |
| $<(C_7 O_9 H_{15})$                           | 85.73            | 91.04   | 104.63  | 84.49   | 91.21   | 105.75  | 87.55            | 91.77  | 104.93  |
| $< (C_2 O_{10} H_{16})$                       | 109.41           | 108.07  | 104.46  | 109.99  | 108.77  | 105.32  | 109.68           | 108.67 | 105.35  |
| $<(C_1 O_8 H_{15})$                           | 104.16           | 90.88   | 84.35   | 105.77  | 91.17   | 84.49   | 103.30           | 91.64  | 84.86   |
| $<(O_8H_{15}O_9)$                             | 120.58           | 138.85  | 120.01  | 118.02  | 138.45  | 118.05  | 122.35           | 138.56 | 120.96  |
| $<(O_{10}C_7C_6)$                             | 118.73           | 121.05  | 115.30  | 117.34  | 121.09  | 115.19  | 120.78           | 122.61 | 116.91  |
| $<(C_7C_6C_{14})$                             | -                | -       | -       | -       | -       | -       | 114.22           | 115.87 | 116.24  |
| $<(C_7C_6N_{14})$                             | 112.97           | 115.39  | 116.48  | -       | -       | -       | -                | -      | -       |
| $<(C_7C_6O_{14})$                             |                  | -       | -       | 112.51  | 116.47  | 117.44  | -                | -      | -       |
| $\tau (O_8 C_1 C_2 C_3)$                      | -179.97          | -180.00 | -179.82 | -179.97 | 180.00  | -180.00 | -180.00          | 180.00 | -180.00 |
| $\tau (O_8 C_1 C_7 O_9)$                      | -0.01            | -0.001  | -0.05   | -0.03   | -0.01   | -0.01   | -0.02            | 0.01   | -0.005  |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$                | -0.004           | 0.001   | -0.04   | 0.01    | 0.002   | 0.003   | 0.002            | -0.001 | 0.001   |
| $\tau (C_1 C_7 O_9 H_{15})$                   | 0.01             | 0.00    | 0.25    | 0.03    | 0.02    | -0.003  | 0.02             | -0.01  | -0.001  |
| $\tau (H_{15}O_9C_7C_6)$                      | -179.99          | 180.00  | -179.73 | -179.97 | -179.99 | 179.99  | -180.00          | 180.00 | 180.00  |
| $\tau (O_9C_7C_6C_{14})$                      | -                | -       | -       | -       | -       | -       | 0.02             | -0.004 | 0.00    |
| $\tau (O_9 C_7 C_6 N_{14})$                   | -0.006           | 0.003   | -1.01   | -       | -       | -       | -                | -      | —       |
| $\tau (O_9 C_7 C_6 O_{14})$                   | -                | -       | -       | -0.032  | 0.00    | -0.001  | -                | -      | -       |

Çizelge 3.25. Su fazında 6 konumuna bağlı grupların yapısal parametreleri

|   | -NO <sub>2</sub> |         |         | -CN    |         |         |  |
|---|------------------|---------|---------|--------|---------|---------|--|
| Parametreler  | п                | GH      | Ι       | п      | GH      | Ι       |  |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )   | 1.458            | 1.465   | 1.453   | 1.460  | 1.459   | 1.459   |  |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )   | 1.391            | 1.405   | 1.449   | 1.389  | 1.405   | 1.447   |  |
| <b>r</b> (C <sub>7</sub> O <sub>9</sub> )   | 1.256            | 1.291   | 1.388   | 1.257  | 1.294   | 1.338   |  |
| <b>r</b> (C <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )   | 1.345            | 1.303   | 1.263   | 1.345  | 1.305   | 1.265   |  |
| $r(C_2O_{10})$  | 1.355            | 1.352   | 1.345   | 1.357  | 1.353   | 1.346   |  |
| <b>r</b> (O <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )   | 0.972            | 0.973   | 0.981   | 0.972  | 0.974   | 0.981   |  |
| <b>r</b> (O <sub>9</sub> H <sub>15</sub> )  | 1.895            | 1.256   | 0.985   | 1.873  | 1.255   | 0.985   |  |
| $r(O_8H_{15})$  | 0.987            | 1.209   | 1.918   | 0.989  | 1.214   | 1.914   |  |
| $r (O_8 H_{16})$  | 2.093            | 2.165   | 1.967   | 2.095  | 2.175   | 1.966   |  |
| <b>r</b> (C <sub>6</sub> C <sub>7</sub> )   | 1.443            | 1.409   | 1.387   | 1.453  | 1.414   | 1.397   |  |
| $r(C_6C_{14})$  | -                | -       | -       | 1.438  | 1.437   | 1.440   |  |
| $r(C_6N_{14})$  | 1.486            | 1.481   | 1.490   | -      | -       | -       |  |
| $r (C_6 O_{14})$  | -                | -       | -       | -      | -       | -       |  |
| <b>r</b> (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | -                | -       | -       | -      | -       | -       |  |
| $\mathbf{r} (C_{14}N_{17})$   | -                | -       | -       | 1.164  | 1.164   | 1.164   |  |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | -                | -       | -       | -      | -       | -       |  |
| <b>r</b> (N <sub>14</sub> O <sub>17</sub> )   | 1.231            | 1.233   | 1.230   | -      | -       | -       |  |
| <b>r</b> (O <sub>14</sub> H <sub>17</sub> )   | -                | -       | -       | -      | -       | -       |  |
| $<(O_8C_1C_7)$  | 112.79           | 108.92  | 116.59  | 112.79 | 109.16  | 116.74  |  |
| $<(O_8C_1C_2)$  | 115.63           | 120.54  | 118.03  | 115.67 | 120.96  | 118.01  |  |
| $< (C_1 C_2 O_{10})$  | 118.07           | 117.04  | 113.11  | 118.21 | 117.13  | 113.20  |  |
| $< (C_1 C_7 O_9)$   | 115.92           | 108.67  | 113.16  | 115.19 | 108.78  | 112.82  |  |
| $<(C_7 O_9 H_{15})$   | 86.45            | 92.19   | 105.71  | 87.02  | 92.07   | 105.95  |  |
| $< (C_2 O_{10} H_{16})$   | 110.55           | 109.69  | 106.77  | 110.40 | 109.59  | 106.63  |  |
| $<(C_1 O_8 H_{15})$   | 105.43           | 92.27   | 85.41   | 104.98 | 92.08   | 85.38   |  |
| $< (O_8H_{15}O_9)$  | 119.40           | 137.93  | 119.13  | 120.02 | 137.92  | 119.11  |  |
| $< (O_{10}C_7C_6)$  | 122.43           | 125.91  | 119.14  | 121.45 | 123.77  | 117.78  |  |
| $<(C_7C_6C_{14})$   | -                | -       | -       | 113.78 | 115.45  | 115.54  |  |
| $<(C_7C_6N_{14})$   | 112.84           | 116.15  | 115.06  | _      | -       | -       |  |
| $< (C_7 C_6 O_{14})$  | _                | _       | _       | _      | _       | _       |  |
| $\boldsymbol{\tau}\left(O_{8}C_{1}C_{2}C_{3}\right)$                                      | -178.70          | -178.88 | -178.88 | 180.00 | -179.99 | -180.00 |  |
| $\tau (O_8 C_1 C_7 O_9)$  | 1.42             | 0.51    | 0.46    | 0.02   | 0.001   | -0.02   |  |
| $\tau (C_1 C_2 O_{10} H_{16})$  | 0.17             | 0.14    | -0.09   | -0.001 | -0.001  | 0.002   |  |
| $\boldsymbol{\tau}\left(\mathrm{C}_{1}\mathrm{C}_{7}\mathrm{O}_{9}\mathrm{H}_{15}\right)$ | -0.97            | -0.14   | 0.10    | -0.02  | -0.02   | -0.002  |  |
| $\tau$ (H <sub>15</sub> O <sub>9</sub> C <sub>7</sub> C <sub>6</sub> )                    | 179.76           | -178.26 | -178.81 | 180.00 | 179.99  | 180.00  |  |
| $\tau (O_9 C_7 C_6 C_{14})$   | -                | -       | _       | -0.01  | -0.01   | 0.00    |  |
| $\tau (O_9 C_7 C_6 N_{14})$   | -3.31            | -2.13   | -1.56   | -      | -       | -       |  |
| $\tau (O_9 C_7 C_6 O_{14})$   | -                | -       | -       | -      | -       | -       |  |

|   |                  |       | -NH <sub>2</sub> |       |       | -OH   |       |       | -CH <sub>3</sub> |       |  |
|---|------------------|-------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|-------|--|
|   |                  | II    | GH               | Ι     | Π     | GH    | Ι     | Π     | GH               | Ι     |  |
|   | ZPE              | 84.96 | 82.80            | 85.13 | 77.28 | 75.06 | 77.53 | 92.08 | 89.81            | 92.26 |  |
| 2 | S                | 94.98 | 92.91            | 94.99 | 92.90 | 91.01 | 92.29 | 94.98 | 93.22            | 94.79 |  |
| 3 | H-H <sub>0</sub> | 6.08  | 5.77             | 6.05  | 5.77  | 5.47  | 5.67  | 6.04  | 5.76             | 5.99  |  |
|   | μ                | 7.88  | 8.07             | 6.71  | 3.88  | 3.95  | 2.89  | 5.01  | 5.47             | 4.56  |  |
|   | ZPE              | 84.92 | 82.67            | 85.07 | 77.14 | 74.92 | 77.45 | 91.86 | 89.53            | 91.97 |  |
|   | S                | 94.97 | 92.80            | 94.38 | 93.71 | 91.49 | 92.66 | 96.56 | 96.40            | 97.05 |  |
| 4 | $H-H_0$          | 6.10  | 5.76             | 6.02  | 5.87  | 5.52  | 5.71  | 6.19  | 5.94             | 6.15  |  |
|   | μ                | 7.94  | 8.79             | 8.10  | 4.99  | 6.08  | 5.92  | 5.07  | 5.85             | 4.99  |  |
|   | ZPE              | 84.79 | 82.37            | 85.07 | 77.18 | 74.97 | 77.45 | 91.86 | 89.50            | 91.97 |  |
|   | S                | 95.67 | 95.96            | 94.37 | 93.57 | 91.46 | 92.66 | 96.55 | 96.79            | 97.07 |  |
| 5 | $H-H_0$          | 6.18  | 6.03             | 6.02  | 5.84  | 5.52  | 5.71  | 6.19  | 5.96             | 6.15  |  |
|   | μ                | 7.20  | 8.51             | 8.10  | 6.53  | 6.94  | 5.92  | 4.83  | 5.66             | 4.99  |  |
|   | ZPE              | 85.03 | 82.55            | 85.13 | 77.53 | 75.14 | 77.53 | 91.98 | 89.69            | 92.25 |  |
|   | S                | 94.72 | 95.08            | 95.00 | 92.29 | 90.82 | 92.29 | 95.33 | 93.88            | 94.83 |  |
| 0 | $H-H_0$          | 6.05  | 5.92             | 6.05  | 5.67  | 5.43  | 5.67  | 6.08  | 5.83             | 5.99  |  |
|   | μ                | 4.48  | 6.19             | 6.71  | 2.88  | 3.41  | 2.89  | 3.85  | 4.77             | 4.56  |  |

 $\label{eq:generalized_states} \begin{array}{l} \mbox{{\bf Cizelge 3.26. Su fazinda 3, 4, 5 ve 6 konumlarına bağlı grupların ZPE (kcalmol^{-1}) \\ S (calmol^{-1}), \mbox{$\rm H-H_0$ (kcalmol^{-1}) ve $\mu$ (D) değerleri (kcalmol^{-1}) \\ \end{array} \end{array}$ 

|   |                  |        | -NO <sub>2</sub> |        |       | -CN   |       |
|---|------------------|--------|------------------|--------|-------|-------|-------|
|   |                  | II     | GH               | Ι      | II    | GH    | Ι     |
|   | ZPE              | 75.82  | 73.59            | 76.10  | 73.66 | 71.42 | 73.91 |
| 2 | S                | 103.64 | 101.59           | 102.74 | 97.39 | 95.25 | 96.60 |
| 3 | H-H <sub>0</sub> | 6.83   | 6.50             | 6.69   | 6.23  | 5.90  | 6.11  |
|   | μ                | 3.00   | 4.09             | 5.60   | 3.35  | 4.34  | 5.84  |
|   | ZPE              | 75.90  | 73.66            | 76.15  | 73.64 | 71.39 | 73.87 |
|   | S                | 103.75 | 101.56           | 102.92 | 97.58 | 95.49 | 96.85 |
| 4 | H-H <sub>0</sub> | 6.73   | 6.41             | 6.63   | 6.24  | 5.92  | 6.13  |
|   | μ                | 3.54   | 2.58             | 4.10   | 2.77  | 1.81  | 3.40  |
|   | ZPE              | 75.89  | 73.62            | 76.15  | 73.62 | 71.38 | 73.87 |
| _ | S                | 103.78 | 95.44            | 102.97 | 97.57 | 95.46 | 96.85 |
| 5 | $H-H_0$          | 6.73   | 5.85             | 6.63   | 6.23  | 5.91  | 6.13  |
|   | μ                | 5.69   | 5.05             | 4.11   | 5.51  | 4.70  | 3.40  |
|   | ZPE              | 75.92  | 73.68            | 76.10  | 73.70 | 71.45 | 73.91 |
|   | S                | 104.01 | 100.74           | 102.71 | 97.38 | 95.35 | 96.60 |
| 0 | H-H <sub>0</sub> | 6.81   | 6.43             | 6.69   | 6.22  | 5.91  | 6.11  |
|   | μ                | 8.04   | 7.66             | 5.60   | 8.39  | 7.88  | 5.84  |

|                  |    | 3           | 4           | 5           | 6           |
|------------------|----|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                  | II | -551.421066 | -551.416947 | -551.419890 | -551.424473 |
| $-NH_2$          | GH | -551.415752 | -551.409197 | -551.414037 | -551.414956 |
|                  | Ι  | -551.426807 | -551.424758 | -551.424758 | -551.426807 |
|                  | II | -571.280428 | -571.277073 | -571.279447 | -571.287047 |
| -OH              | GH | -571.274439 | -571.269839 | -571.273156 | -571.275034 |
|                  | Ι  | -571.287047 | -571.285379 | -571.285379 | -571.287047 |
|                  | II | -535.368527 | -535.368340 | -535.368760 | -535.369331 |
| -CH <sub>3</sub> | GH | -535.362199 | -535.360715 | -535.361720 | -535.362832 |
|                  | Ι  | -535.375387 | -535.375104 | -535.375104 | -535.375387 |
|                  | Ι  | -700.551627 | -700.562375 | -700.562375 | -700.551626 |
| -NO <sub>2</sub> | GH | -700.536318 | -700.548099 | -700.545599 | -700.539853 |
|                  | II | -700.543268 | -700.555205 | -700.552315 | -700.547982 |
|                  | II | -588.287618 | -588.290637 | -588.289008 | -588.291674 |
| -CN              | GH | -588.280492 | -588.283506 | -588.282185 | -588.283530 |
|                  | Ι  | -588.295782 | -588.297861 | -588.297861 | -588.295782 |

Çizelge 3.27. Su fazında 3, 4, 5 ve 6 konumlarına bağlı grupların enerji değerleri (hartree)

**Çizelge 3.28.** Su fazında 3, 4, 5 ve 6 konumlarına bağlı grupların  $\Delta E^{\#}$ ,  $\Delta E$ ,  $\Delta G^{\#}$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcalmol<sup>-1</sup>)

|   |                          | -NH <sub>2</sub> | -OH   | -CH <sub>3</sub> | -NO <sub>2</sub> | -CN   |
|---|--------------------------|------------------|-------|------------------|------------------|-------|
|   | $\Delta \mathbf{E}^{\#}$ | 3.33             | 3.76  | 3.97             | 4.36             | 4.47  |
| 3 | $\Delta \mathbf{E}$      | -3.60            | -4.15 | -4.30            | -5.25            | -5.12 |
|   | $\Delta \mathbf{G}^{\#}$ | 1.48             | 1.80  | 1.94             | 2.42             | 2.55  |
|   | $\Delta \mathbf{G}$      | -3.46            | -3.82 | -4.13            | -4.84            | -4.75 |
|   | $\Delta \mathbf{E}^{\#}$ | 4.86             | 4.54  | 4.78             | 4.46             | 4.47  |
| 4 | $\Delta \mathbf{E}$      | -4.90            | -5.21 | -4.24            | -4.50            | -4.53 |
|   | $\Delta \mathbf{G}^{\#}$ | 2.92             | 2.64  | 2.25             | 2.55             | 2.53  |
|   | $\Delta \mathbf{G}$      | -4.66            | -4.74 | -4.32            | -4.12            | -4.20 |
|   | $\Delta \mathbf{E}^{\#}$ | 3.67             | 3.95  | 4.42             | 4.21             | 4.28  |
| 5 | $\Delta \mathbf{E}$      | -3.05            | -3.72 | -3.98            | -6.31            | -5.56 |
|   | $\Delta \mathbf{G}^{\#}$ | 1.02             | 2.03  | 1.76             | 3.55             | 2.35  |
|   | $\Delta \mathbf{G}$      | -2.55            | -3.32 | -4.06            | -5.92            | -5.19 |
|   | $\Delta \mathbf{E}^{\#}$ | 5.97             | 7.54  | 4.08             | 5.10             | 5.11  |
| 6 | $\Delta \mathbf{E}$      | -1.46            | 0.00  | -3.80            | -2.29            | -2.58 |
|   | $\Delta \mathbf{G}^{\#}$ | 3.25             | 5.34  | 1.96             | 3.46             | 3.15  |
|   | $\Delta \mathbf{G}$      | -1.44            | 0.00  | -3.47            | -1.84            | -2.25 |

### 4. TARTIŞMA ve SONUÇ

#### 4.1. Yapısal Parametrelerin Değerlendirilmesi

3-OHTRN' un 3, 4, 5 veya 6 konumlarına  $-NH_2$ , -OH,  $-CH_3$ ,  $-NO_2$  ve -CN gruplarının bağlanmasıyla gerçekleşen proton transfer tepkimesi incelenmiştir. Bu proton transfer tepkimeleri sonucunda birçok yapısal parametre ve enerji değerleri elde edilmiştir. Bu tepkimelerde O<sub>8</sub> atomuna bağlı olan H<sub>15</sub> atomu bu atomdan ayrılarak O<sub>9</sub> atomuna bağlanmaktadır. O<sub>8</sub>-H<sub>15</sub> uzaklığı 3-OHTRN' un 3, 4, 5 veya 6 konumlarına her bir grubun bağlanmasıyla hem gaz hem de çözücü fazında artmakta, O<sub>9</sub>-H<sub>15</sub> uzaklığı ise azalmaktadır.

 $C_1$ - $C_7$  bağ uzunluğu tepkime boyunca (II $\rightarrow$ GH $\rightarrow$ I) tüm fazlarda tüm grupların bağlanmasıyla oluşan yapılarda azaldığı görülmüştür.(Bakınız çizelge 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25) Tüm fazlarda -NH<sub>2</sub>, -OH ve -CH<sub>3</sub> gruplu 3 ve 5 sübstitüe yapılardaki ayrıca 4 ve 6 sübtitüe yapılardaki C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> bağ uzunluğunun birbirine yakın olduğu görülmüştür. Ayrıca aynı grupların 3 ve 5 sübtitüe yapılarındaki C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> bağı, 4 ve 6 sübtitüe yapılardaki bağa göre daha uzundur. Aynı bağ –NO<sub>2</sub> ve –CN gruplarının farklı konumlara bağlanmasıyla önemli bir değişim göstermemiştir. 3-OHTRN ile karşılaştırıldığında ise; tüm fazlarda halkanın 3 konumuna -NH2, -OH ve -NO2 gruplarının bağlanmasıyla her üç yapının (II, GH ve I) bağ uzunluğu artmıştır. Diğer grupların bağlanmasıyla bu bağ uzunluğunda bir değişim görülmemiştir. Tüm fazlarda 4 konumuna – NH<sub>2</sub>, –OH ve –CH<sub>3</sub> gruplarının bağlanmasıyla her üç yapının bağ uzunluğu azalmıştır. Diğer grupların bağlanmasıyla her üç yapının C1-C7 bağ uzunluğu artmıştır. Tüm fazlarda 5 konumuna -NH2, -OH gruplarının bağlanmasıyla yapılardaki bağ uzunluğu artmıştır. Diğer grupların bağlanmasıyla her üç yapıdaki bu bağ uzunluğunda bir değişim görülmemiştir. Tüm fazlarda 6 konumuna –NH<sub>2</sub>, –OH gruplarının bağlanmasıyla üç yapının da bu bağ uzunluğu azalmıştır. Diğer grupların bağlanmasıyla her üç yapının bu bağ uzunluğunda önemli bir değisim görülmemiştir. (3-OHTRN II, GH, Ι: r(C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>): 1.462 A<sup>0</sup>, 1.459 A<sup>0</sup>, 1.449 A<sup>0</sup> (ε=1); 1.459 A<sup>0</sup>, 1.456 A<sup>0</sup>, 1.447 A<sup>0</sup> (ε=4.9); 1.457 A<sup>0</sup>, 1.455 A<sup>0</sup>, 1.446 A<sup>0</sup>, (ε=32.63); 1.457 A<sup>0</sup>, 1.455 A<sup>0</sup>, 1.446  $A^{0}(\epsilon=78.39))$  [37].

 $C_1$ - $C_2$  bağ uzunluğu tepkime boyunca (II→GH→I) tüm fazlarda incelenen her bir yapı için artmıştır. (Bakınız çizelge 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25) Tüm fazlarda –NH<sub>2</sub>, –OH ve –CH<sub>3</sub> gruplu 3 ve 5 sübstitüe yapılardaki ayrıca 4 ve 6 sübstitüe yapılardaki  $C_1$ - $C_2$  bağ uzunluğunun birbirine yakın olduğu görülmüştür. Ayrıca aynı grupların 4ve 6 sübtitüe yapılardaki  $C_1$ - $C_2$  bağı, 3 ve 5 sübtitüe yapılardaki bağa göre daha uzundur. Yine bu bağ uzunluğu tüm fazlarda farklı konumlara –NO<sub>2</sub> ve –CN gruplarının bağlanmasıyla her üç yapının bağ uzunluğunda bir değişim görülmemiştir. 3-OHTRN ile karşılaştırıldığında; 3 konumuna –NH<sub>2</sub> ve –OH gruplarının bağlanmasıyla bu bağ uzunluğu her üç yapıda azalmıştır. Diğer grupların bağlanmasıyla her üç yapının bağ uzunluğunda önemli bir değişim görülmemiştir. 4 konumuna tüm grupların bağlanmasıyla her üç yapının da bağ uzunluğu az da olsa artmıştır. 5 konumuna – $NH_2$ , –OH ve – $CH_3$  gruplarının bağlanmasıyla oluşan her üç yapının da bu bağ uzunluğu azalmıştır. Diğer grupların bağlanmasıyla ise üç yapının da bu bağ uzunluğu az da olsa artma olmuştur. 6 konumuna – $NH_2$  ve –OH gruplarının bağlanmasıyla ise bu bağ uzunluğu az da olsa artma olmuştur. 6 konumuna – $NH_2$  ve –OH gruplarının bağlanmasıyla üç yapının da bu bağ uzunluğu artmıştır. Diğer grupların bağlanmasıyla ise bu bağ uzunluğunda bir değişim görülmemiştir. (3-OHTRN II, GH, I:  $r(C_1-C_2)$ : 1.384 A<sup>0</sup>, 1.400 A<sup>0</sup>, 1.449 A<sup>0</sup>, ( $\epsilon$ =1); 1.386 A<sup>0</sup>, 1.400 A<sup>0</sup>, 1.447 A<sup>0</sup>, ( $\epsilon$ =4.9); 1.387 A<sup>0</sup>, 1.401 A<sup>0</sup>, 1.446 A<sup>0</sup> ( $\epsilon$ =78.39)) [37].

C7-O9 bağ uzunluğu tepkime boyunca tüm fazlarda tüm grupların bağlanmasıyla oluşan yapılarda artmaktadır. (Bakınız çizelge 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25) Tüm fazlarda tüm grupların bağlanmasıyla I yapısındaki bağ uzunluğu, II yapısındaki bağ uzunluğundan yaklaşık olarak 0.1 A<sup>0</sup> daha uzundur. –OH grubunun 3, 4 ve 5 konumlarına bağlanmasıyla II yapısındaki bağ uzunluğunda önemli bir değişim olmamıştır. 6 konumuna bağlanmasıyla II yapısının bu bağ uzunluğu artmıştır. Tüm fazlarda tüm grupların bağlanmasıyla 3 ve 5 sübstitüe I yapılarındaki ayrıca 4 ve 6 sübstitüe I yapılarındaki C7-O9 bağ uzunluğunun birbirlerine yakın olduğu görülmüştür. Bu bağ uzunluğu -NH<sub>2</sub>, -OH ve -CH<sub>3</sub> gruplarının bağlanmasıyla 4 ve 6 sübstitüe yapılarındaki bağ 3 ve 5 sübstitüe yapılardaki bağ daha uzun iken diğer gruplarda ise 3 ve 5 sübtitüe yapılardaki bağ uzunluğu daha uzundur. --NH2, --OH ve --CH3 gruplarının 6 konumuna bağlanmasıyla GH yapısındaki bağ uzunluğu diğer yapılardaki bağ uzunluğuna göre en büyük iken diğer grupların bağlanmasıyla yine bu bağ uzunluğu en düşüktür. 3-OHTRN ile karşılaştırılacak olursa metanol ve su fazlarında 3 konumuna -NH2 grubunun bağlanmasıyla II yapısında bu bağ uzunluğu artmaktadır. -NO2 ve -CN gruplarının bağlanmasıyla az da olsa azalmış, diğer gruplar bağlandığında bir değişim olmamıştır. Metanol ve su fazlarında 4 konumuna –NH<sub>2</sub> grubunun bağlanmasıyla her üç yapıda da bu bağ uzunluğu artmıştır. -NO2 ve -CN grupları bağlandığında azalma olmuştur. -OH ve -CH3 grupları bağlandığında yine bu bağ uzunluğunda önemli bir değişim görülmemiştir. Metanol ve su fazında 5 konumuna –NH<sub>2</sub> grubunun bağlanmasıyla II yapısındaki bu bağ uzunluğu artmıştır. -NO2 ve -CN gruplar bağlanmasıyla az da olsa bir azalma olmuştur. Diğer gruplarda ise önemli bir değişim olmamıştır. Tüm fazlarda 6 konumuna -NH<sub>2</sub> ve -OH gruplarının bağlanmasıyla bu bağ uzunluğunda artma, -NO<sub>2</sub> ve -CN gruplarının bağlanmasıyla azalma olurken --CH3 grubunun bağlanmasıyla önemli bir değişim olmamıştır. (3-OHTRN II, GH, I: r(C<sub>7</sub>-O<sub>9</sub>): 1.259 A<sup>0</sup>, 1.292 A<sup>0</sup>, 1.347 A<sup>0</sup>, (ε=1); 1.263 A<sup>0</sup>, 1.299 A<sup>0</sup>, 1.350  $A^{0}$ , ( $\epsilon$ =4.9); 1.266  $A^{0}$ , 1.302  $A^{0}$ , 1.351  $A^{0}$ , ( $\epsilon$ =32.63); 1.266  $A^{0}$ , 1.302  $A^{0}$ , 1.351  $A^{0}$ , ( $\epsilon$ =78.39)) [37].

C<sub>1</sub>-O<sub>8</sub> bağ uzunluğu tüm fazlarda ve tüm yapılarda tepkime boyunca azalmaktadır. (Bakınız çizelge 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25) Tüm fazlarda farklı konumlara  $-NH_2$ , -OH ve  $-CH_3$  gruplarının bağlanmasıyla oluşturdukları her üç yapının C<sub>1</sub>-O<sub>8</sub> bağı,  $-NO_2$  ve -CN gruplarının bağlanmasıyla oluşturdukları üç yapının bağından daha uzundur. Hiçbir sübstitüentin bağlanmasıyla bu bağ uzunluğu az da olsa artmıştır.  $-NO_2$  ve -CN gruplarının bağlanmasıyla bu bağ uzunluğu az da olsa artmıştır.  $-NO_2$  ve -CN gruplarının bağlanmasıyla bi bağ uzunluğu az da olsa artmıştır.  $-NO_2$  ve -CN gruplarının bağlanmasıyla bi bağ uzunluğu az da olsa artmıştır.  $-NO_2$  ve -CN gruplarının bağlanmasıyla bi bağ uzunluğu az da olsa artmıştır.  $-NO_2$  ve -CN gruplarının bağlanmasıyla bi bağ uzunluğu az da olsa artmıştır.  $-NO_2$  ve -CN gruplarının bağlanmasıyla bi bağ uzunluğu az da olsa artmıştır.  $-NO_2$  ve -CN gruplarının bağlanmasıyla bi bağ uzunluğu az da olsa artmıştır.  $-NO_2$  ve -CN gruplarının bağlanmasıyla bi bağ uzunluğu az da olsa artmıştır.  $-NO_2$  ve -CN gruplarının bağlanmasıyla bu bağ uzunluğu az da olsa artmıştır.  $-NO_2$  ve -CN gruplarının bağlanmasıyla bu bağ uzunluğu az da olsa artmıştır.  $-NO_2$  ve -CN gruplarının bağlanmasıyla bu bağ uzunluğu az da olsa artmıştır.  $-NO_2$  ve -CN gruplarının bağlanmasıyla bu bağ uzunluğu az da olsa artmıştır.  $-NO_2$  ve -CN gruplarının bağlanmasıyla bu bağ uzunluğu az da olsa artmıştır.  $-NO_2$  ve -CN gruplarının bağlanmasıyla bu bağ uzunluğu az da olsa artmıştır.  $-NO_2$  ve -CN gruplarının bağlanmasıyla bu bağ uzunluğu az da olsa azalmaktadır. Bu bağ uzunluğu II yapısında tekli bağ I yapısında ise çiftli bağ karakterindedir. (3-OHTRN II, GH, I: r(C<sub>1</sub>-O<sub>8</sub>): 1.350 A<sup>0</sup>, 1.310 A<sup>0</sup>, 1.266 A<sup>0</sup>, (ε=1); 1.352 A<sup>0</sup>, 1.314 A<sup>0</sup>, 1.271 A<sup>0</sup> (ε=78.39)) [37].

O8...H15 bağ uzunluğu tüm fazlarda tepkime boyunca artmaktadır. Tüm fazlarda tüm grupların bağlı olduğu her üç yapıdaki bu bağ uzunluğu konumlara arsında bir değişim göstermemiştir. (Bakınız çizelge 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25) 3-OHTRN ile karşılaştırıldığında tüm fazlarda 3 konumuna –NH<sub>2</sub> grubunun bağlanmasıyla I yapısındaki bu bağ uzunluğu az da olsa azalmıştır. -NO2 ve -CN gruplarının bağlanmasıyla yine aynı yapıdaki bu bağ uzunluğu az da olsa artmıştır. Tüm fazlarda 4 konumuna -NH2, -OH ve –CH<sub>3</sub> gruplarının bağlanmasıyla I yapısındaki yine bu bağ uzunluğu az da olsa artmaktadır. Gaz fazında 5 konumuna – NH<sub>2</sub>, – OH ve – CH<sub>3</sub> gruplarının bağlanmasıyla I yapısındaki bu bağ uzunluğu az da olsa artmaktadır. Diğer fazlarda -NH2, -NO2 ve -CN ise I yapısındaki bu bağ uzunluğu az da olsa artmaktadır. Gaz fazında 6 konumuna -NH2 ve -OH gruplarının bağlanmasıyla bu bağ uzunluğu GH yapısında artmıştır. Yine aynı konuma -CN grubunu bağlanmasıyla bu bağ uzunluğu I yapısında az da olsa azalmaktadır. Aynı konuma Diğer fazlarda ise –NH<sub>2</sub> ve –OH gruplarının bağlanmasıyla GH yapısında bu bağ uzunluğu artmıştır. Aynı konuma – NO<sub>2</sub> ve – CN gruplarının bağlanmasıyla I yapısında bu bağ uzunluğu az da olsa azalmıştır. (3-OHTRN II, GH, I: r(O<sub>8</sub>...H<sub>15</sub>): 0.994 A<sup>0</sup>, 1.194 A<sup>0</sup>, 1.919 A<sup>0</sup>, (ε=1); 0.991 A<sup>0</sup>, 1.198 A<sup>0</sup>, 1.931 A<sup>0</sup>, (ε=4.9); 0.990 A<sup>0</sup>, 1.200 A<sup>0</sup>, 1.936 A<sup>0</sup> (ε=32.63); 0.990 A<sup>0</sup>, 1.200 A<sup>0</sup>, 1.937 A<sup>0</sup> (ε=78.39)) [37].

 $O_9...H_{15}$  bağ uzunluğu tüm fazlarda tepkime boyunca azalmaktadır. Tüm fazlarda 4 konumuna  $-NH_2$  ve -OH gruplarının bağlanmasıyla bu bağ uzunluğu GH yapısında diğer yapılara göre daha uzundur. Tüm fazlarda 5 konumuna  $-NO_2$  ve -CN gruplarının bağlanmasıyla bu bağ uzunluğu GH yapısında diğer yapılara göre daha uzundur. Tüm fazlarda 3 konumuna  $-CH_3$ grubunun bağlanmasıyla yine GH yapısında diğer yapılara göre daha uzundur. (Bakınız çizelge 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25) 3-OHTRN ile karşılaştırılırsa tüm fazlarda 3 konumuna  $-CH_3$  grubunun bağlanmasıyla I yapısında bu bağ uzunluğu yaklaşık olarak 0.1 A<sup>0</sup> kısalmıştır. Diğer yapılarda ise önemli bir değişim olmamıştır. Gaz ve kloroform fazlarında 4 konumuna  $-NH_2$  ve -OH gruplarının bağlanmasıyla bu bağ uzunluğu I yapısında azalmıştır. Metanol ve su fazlarında ise bu bağ uzunluğu sadece  $-NH_2$ grubunun bağlanmasıyla I yapısında azalmıştır. Diğer yapılarda önemli bir değişim görülmemiştir. Tüm fazlarda 5 konumuna bağlı grupların oluşturduğu her üç yapıda da önemli bir değişim görülmemiştir. Gaz, kloroform ve su fazlarında 6 konumuna  $-NH_2$  grubunun bağlanmasıyla I yapısında bu bağ uzunluğu kısalmıştır. (3-OHTRN II, GH, I:  $r(O_9...H_{15})$ : 2.074  $A^0$ , 2.126  $A^0$ , 1.919  $A^0$ , ( $\epsilon$ =1); 2.086  $A^0$ , 2.151  $A^0$ , 1.931  $A^0$ , ( $\epsilon$ =4.9); 2.090  $A^0$ , 2.162  $A^0$ , 1.936  $A^0$  ( $\epsilon$ =32.63); 2.093  $A^0$ , 2.162  $A^0$ , 1.937  $A^0$  ( $\epsilon$ =78.39)) [37].

C<sub>2</sub>-O<sub>10</sub> bağ uzunluğu tüm fazlarda tüm grupların bağlanmasıyla oluşan yapılarda tepkime boyunca azalmaktadır. (Bakınız çizelge 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25) Tüm fazlarda –NH<sub>2</sub> ve –OH gruplarının 3 konumuna bağlanmasıyla her üç yapıdaki C<sub>2</sub>-O<sub>10</sub> bağı diğer konumlara bağlanmasıyla üç yapıdaki C<sub>2</sub>-O<sub>10</sub> bağından daha uzundur. –NO<sub>2</sub> ve –CN gruplarının 3 konumuna bağlanmasıyla C<sub>2</sub>-O<sub>10</sub> bağı diğer konumlara bağlanmasıyla C<sub>2</sub>-O<sub>10</sub> bağından daha kısadır. –CH<sub>3</sub> grubu bağlandığında her üç yapının bağ uzunluğunda bir farklılık yoktur ve bağ uzunlukları birbirine çok yakındır. 3-OHTRN ile karşılaştırılırsa 3 ve 5 konumlarına –NH<sub>2</sub> ve –OH gruplarının bağlanmasıyla bu bağ uzunluğu her üç yapıda da artmakta, –NO<sub>2</sub> ve –CN gruplarının bağlanmasıyla ise üç yapıda azalmaktadır. –CH<sub>3</sub> grubunun bağlanmasıyla bu bağ uzunluğunda bir değişiklik görülmemiştir. Tüm fazlarda tüm grupların 4 ve 6 konumlarına bağlanmasıyla üç yapının bağ uzunluğunda önemli bir değişiklik görülmemiştir. (3-OHTRN II, GH, I: r(C<sub>2</sub>-O<sub>10</sub>): 1.363 A<sup>0</sup>, 1.359 A<sup>0</sup>, 1.347 A<sup>0</sup>, (ε=1); 1.362 A<sup>0</sup> 1.359 A<sup>0</sup>,1.350 A<sup>0</sup> (ε=4.9); 1.362 A<sup>0</sup>, 1.358 A<sup>0</sup>, 1.351 A<sup>0</sup>, (ε=32.63); 1.362 A<sup>0</sup>, 1.358 A<sup>0</sup>, 1.351 A<sup>0</sup> (ε=78.39)) [37].

 $O_8C_1C_7$  açısı tüm fazlarda tüm grupların tüm konumlara bağlanmasıyla GH yapısındaki açısında bir değişiklik olmamıştır. Ayrıca tüm fazlarda tüm konumlara bağlanan tüm gruplarda GH yapısındaki açısı diğer yapılardaki (I, II) açılarına göre daha büyüktür.(Bakınız çizelge 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25) 3-OHTRN ile karşılaştırıldığında tüm fazlarda 3 konumuna –NH<sub>2</sub> grubunun bağlanmasıyla II ve I yapılarındaki açılar 1 derece civarında artmıştır. Diğer grupların bağlanmasıyla ise bir değişiklik olmamıştır. Tüm 4 konumunda –NH<sub>2</sub>, –OH ve –CH<sub>3</sub> gruplarının II ve I yapılarındaki açılar 1 derece civarında artmıştır. Diğer grupların bağlanmasıyla bu açıda bir değişiklik olmamıştır. Tüm fazlarda tüm grupların 5 konumuna bağlanmasıyla bu açılarda bir değişiklik olmamıştır. Tüm fazlarda 6 konumunda –NH<sub>2</sub> grubunun bağlanmasıyla II ve I yapılarındaki bu açılar II, GH, I: <(  $O_8C_1C_7$  ) : 112.37°, 109.35°, 117.63° ( $\epsilon$ =1); 112.73°, 109.44°, 117.72° ( $\epsilon$ =4.9); 112.89°, 109.47°, 117.76° ( $\epsilon$ =32.63); 112.89°, 109.47°, 117.76° ( $\epsilon$ =78.39)) [37].

 $O_8C_1C_2$  açısı tüm fazlarda tüm grupların farklı konumlara bağlanmasıyla GH yapısındaki açı, diğer yapılardaki (II ve I) açılara göre daha geniştir. (Bakınız çizelge 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25) 3-OHTRN ile karşılaştırılırsa tüm fazlarda tüm grupların 3 konumuna bağlanmasıyla bu açıda önemli bir değişim görülmemiştir. II, GH ve I yapılarındaki açılar birbirine yakındır. Tüm fazlarda tüm grupların 4 ve 5 sübstitüe yapılardaki açılarda da yine bir değişim olmamıştır. Tüm fazlarda 6 konumuna –NH<sub>2</sub> grubunun bağlanmasıyla II yapısındaki bu açı yaklaşık olarak 2 derece civarında daralmıştır. Diğer grupların bağlanmasıyla bu açıda önemli bir değişiklik olmamıştır. Metanol ve su fazında –NO<sub>2</sub> ve –CN gruplarının bağlanmasıyla I yapısındaki bu açı 1 derece civarında genişlemiştir. Diğer grupların bağlanmasıyla bu açıda bir değişiklik olmamıştır. (3-OHTRN II, GH, I: <(  $O_8C_1C_2$  ): 116.23<sup>0</sup>, 120.65<sup>0</sup>, 117.63<sup>0</sup> ( $\epsilon$ =1); 116.07<sup>0</sup>, 120.84<sup>0</sup>, 117.72<sup>0</sup> ( $\epsilon$ =4.9); 115.96<sup>0</sup>, 120.92<sup>0</sup>, 117.76<sup>0</sup> ( $\epsilon$ =32.63); 116.00<sup>0</sup>, 120.90<sup>0</sup>, 117.76<sup>0</sup> ( $\epsilon$ =78.39)) [37].

 $C_1C_2O_{10}$  açısı tepkime boyunca (II→GH→I) tüm fazlarda ve tüm yapılarda daralmaktadır. (Bakınız çizelge 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25) Hiçbir bağlı sübstitüent bağlı olmayan 3OHTRN ile karşılaştırılırsa metanol ve su fazlarında 3 konumuna –NH<sub>2</sub> ve –OH gruplarının bağlanmasıyla II ve GH yapılarındaki açılar birbirlerine çok yakındır. Ayrıca –OH grubunun bağlanmasıyla II yapısındaki bu açı 1 derece genişlemiştir. 4 konumuna –NH<sub>2</sub> grubunun bağlanmasıyla I yapısındaki açı 3 konumuna bağlandığında oluşan yapının açısına göre daha küçüktür. –NH<sub>2</sub> grubu için 3 ve 5 konumlarına bağlanmasıyla oluşan yapıların açıları da yine birbirlerine yakındır. (3-OHTRN II, GH, I: <(  $C_1C_2O_{10}$ ): 117.91°, 116.68°, 112.66° (ε=1); 117.99°, 116.90°, 112.78° (ε=4.9); 118.01°, 117.00°, 112.81° (ε=32.63); 118.05°, 117.00°, 112.84° (ε=78.39)) [37].

 $C_1C_7O_9$  açısı tüm fazlarda tüm grupların II yapısında en geniştir. GH yapısında bu açı azalmakta ve I yapısında ise artmaktadır. (Bakınız çizelge 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25) 3-OHTRN ile karşılaştırıldığında bu açı tüm fazlarda tüm grupların 3 konumuna bağlanmasıyla üç yapıda da önemli bir değişiklik olmamıştır. Tüm fazlarda 4 konumuna –NH<sub>2</sub>, –OH ve –CH<sub>3</sub> gruplarının bağlanmasıyla bu açı genişlemiştir. Diğer grupların bağlanmasıyla oluşan yapılarda bir değişim olmamıştır. Tüm fazlarda 5 konumuna –OH ve –CH<sub>3</sub> gruplarının bağlanmasıyla üç yapının da açısında bir değişim olmaz iken –NH<sub>2</sub>, –NO<sub>2</sub> ve –CN gruplarının aynı konuma bağlanmasıyla II ve I yapılarındaki açılar 1 derece civarında azalmıştır. Tüm fazlarda tüm grupların 6 konumuna bağlanmasıyla her üç yapıda az da olsa genişlemiştir. (3-OHTRN II, GH, I:  $<(C_1C_7O_9)$ : 114.66<sup>0</sup>, 108.83°, 112.66° ( $\epsilon$ =1); 114.77°, 108.69°, 112.78° ( $\epsilon$ =4.9); 114.85°, 108.64°, 112.81° ( $\epsilon$ =32.63); 114.82°, 108.63°, 112.84° ( $\epsilon$ =78.39)) [37].

 $O_8C_1C_2C_3$  dihedral açı tüm fazlarda tüm grupların farklı konumlara bağlanmasıyla oluşan yapılar değerlendirildiğinde yapılar arasında bu bağ açısı önemli bir değişim göstermemiştir. (Bakınız çizelge 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25) 3-OHTRN ile karşılaştırılırsa 6 konumuna –NO<sub>2</sub> grubunun bağlanmasıyla bu açı gaz fazında II ve GH yapılarında, diğer fazlarda ise yine bu açı II, GH ve I yapılarında yaklaşık olarak 1<sup>°</sup> civarında artmıştır. (3-OHTRN II, GH, I:  $\tau$ (  $O_8C_1C_2C_3$ ): 180.00<sup>°</sup>, -180.00<sup>°</sup>, 179.97<sup>°</sup> ( $\epsilon$ =1); 180.00<sup>°</sup>, -180.00<sup>°</sup>, -180.00<sup>°</sup> ( $\epsilon$ =4.9); -179.97<sup>°</sup>, -180.00<sup>°</sup>, 180.00<sup>°</sup> ( $\epsilon$ =32.63); -0.003<sup>°</sup>, -180.00<sup>°</sup>, -180.00<sup>°</sup> ( $\epsilon$ =78.39)) [37].

 $O_8C_1C_7C_9$  dihedral açı tüm fazlarda tüm grupların farklı konumlara bağlanmasıyla oluşan yapılar değerlendirildiğinde yapılar arasında bu bağ açısı önemli bir değişim göstermemiştir. (Bakınız çizelge 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25) 3-OHTRN ile karşılaştırılırsa tüm fazlarda 6 konumuna –NO<sub>2</sub> grubunun bağlanmasıyla bu açı II yapısında 1<sup>°</sup>, GH ve I yapılarında ise 0.5<sup>°</sup> civarında artmıştır. (3-OHTRN II, GH, I:  $\tau$ (  $O_8C_1C_7C_9$ ): -0.006<sup>°</sup>, -0.005<sup>°</sup>, 0.35<sup>°</sup> ( $\epsilon$ =1); 0.0160<sup>°</sup>, -0.002<sup>°</sup>, -0.0012<sup>°</sup> ( $\epsilon$ =4.9); 0.031<sup>°</sup>, -0.003<sup>°</sup>, 0.010<sup>°</sup> ( $\epsilon$ =32.63); 0.027<sup>°</sup>, -0.003<sup>°</sup>, -0.026<sup>°</sup> ( $\epsilon$ =78.39)) [37].

#### 4.2. Enerjilerin Değerlendirilmesi

Tüm fazlarda –NH<sub>2</sub> gruplu yapıların proton transfer tepkimesine ait gibbs serbest enerji değişim ( $\Delta G$ ) değerlerinin konumlara göre sıralaması 6>5>3>4 şeklindedir. (Bakınız çizelge 3.7, 3.14, 3.21, 3.28) Bu sıralamadaki enerji farkı yaklaşık olarak 1 kcalmol<sup>-1</sup> civarındadır. 6 konumuna bağlanmasıyla tepkimenin  $\Delta G$  değerleri gaz fazında -0.74 kcalmol<sup>-1</sup>, kloroform fazında -1.14 kcalmol<sup>-1</sup>, metanol fazında -1.39 kcalmol<sup>-1</sup>, su fazında -1.44 kcalmol<sup>-1</sup> 'dür. Yani amino grubu halkanın 6 konumuna bağlandığında su fazında daha kolay gerçekleşeceğini söyleyebiliriz. (Bakınız çizelge 3.5, 3.26 dipol momentler incelendiğinde 6 konumuna bağlı -NH<sub>2</sub> sübstitüe II yapısının dipol momenti I yapısının dipol momentine göre daha düşük olması nedeniyle tepkimenin su fazında kolay gerçekleşeceği açıklayabiliriz.) Diğer konumlar için tam tersi etki gözlenir yani gaz fazından su fazına doğru AG değerleri artar, tepkime giderek zorlaşır. 3-OHTRN ile karşılaştırıldığında tüm fazlarda 4 konumuna –NH<sub>2</sub> grubu bağlandığında  $\Delta G$  değeri daha düşük iken 3, 5 ve 6 konumlarına bağlandığında ise  $\Delta G$  değerleri daha yüksektir. 4 konumunda gaz ve su fazlarında 0.58 kcalmol<sup>-1</sup>, kloroform fazında 0.54 kcalmol<sup>-1</sup>, metanol fazında 0.55 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür. 3, 5 ve 6 konumları için sırasıyla gaz fazında 0.89 kcalmol<sup>-1</sup>, 1.45 kcalmol<sup>-1</sup>, 4.41 kcalmol<sup>-1</sup>; kloroform fazında 0.95 kcalmol<sup>-1</sup>, 1.48 kcalmol<sup>-1</sup>, 3.28 kcalmol<sup>-1</sup>; metanol fazında 0.67 kcalmol<sup>-1</sup>, 1.51 kcalmol<sup>-1</sup>, 2.74 kcalmol<sup>-1</sup>; su fazında 0.62 kcalmol<sup>-1</sup>, 1.53 kcalmol<sup>-1</sup>, 2.64 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir. (3-OHTRN Gibbs serbest enerji (ΔG) değerleri (kcalmol<sup>-1</sup>) -5.15 (ε=1); -4.42 (ε=4.9); -4.13 (ε=32.63); -4.08 (ε=78.39)) [37].

Tüm fazlarda –OH gruplu yapıların proton transfer tepkimesine ait  $\Delta G$  değerlerinin konumlara göre sıralaması 6>5>3>4 şeklindedir.(Bakınız çizelge 3.7, 3.14, 3.21, 3.28) 6 konumunda II ve I yapıları aynı olduğundan  $\Delta G$  değeri 0 çıkmıştır. 3-OHTRN ile karşılaştırıldığında  $\Delta G$  değerleri sırasıyla gaz fazında bu grup için 3 konumunda 0.06 kcalmol<sup>-1</sup>, 4 konumunda 0.80 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşük, 5 konumunda 0.53 kcalmol<sup>-1</sup>, 6 konumunda 5.15 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir. Kloroform, metanol ve su fazlarında 4 konumuna bağlandığında  $\Delta G$  değerleri sırasıyla 0.69 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.65 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.66 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür. 3, 5 ve 6 konumlarına bağlandığında  $\Delta G$  değerleri kloroform fazında sırasıyla 0.13 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.68 kcalmol<sup>-1</sup>, 4.42 kcalmol<sup>-1</sup>; metanol fazında 0.26 kcalmol<sup>-1</sup>, 4.13 kcalmol<sup>-1</sup>; su fazında 0.26 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.76 kcalmol<sup>-1</sup>, 4.08 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir. Tüm fazlarda –OH grubu 4 konumuna bağlandığında proton transfer tepkimesi termodinamik olarak daha kolay, 6 konumuna bağlandığında proton transfer tepkimesi daha zorlaştığını söyleyebiliriz.

Gaz, kloroform ve su fazlarında –CH<sub>3</sub> gruplu yapıların proton transfer tepkimesine ait  $\Delta G$  değerlerinin konumlara göre sıralaması 6>5>3>4 iken metanol fazında 6>3>4=5 şeklindedir. (Bakınız çizelge 3.7, 3.14, 3.21, 3.28) 3-OHTRN ile karşılaştırıldığında bu grup için 3 ve 4 konumlarına bağlandığında  $\Delta G$  değerleri sırasıyla gaz fazında 0.08 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.18 kcalmol<sup>-1</sup>; kloroform fazında 0.05 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.2 kcalmol<sup>-1</sup>; su fazında 0.05 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.24 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür. 5 ve 6 konumlarında sırasıyla gaz fazında 0.02 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.7 kcalmol<sup>-1</sup>, kloroform fazında 0.09 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.73 kcalmol<sup>-1</sup>; su fazında 0.02 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.95 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir. Metanol fazında 3, 4 ve 5 konumlarında sırasıyla 0.04 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.23 kcalmol<sup>-1</sup>

Tüm fazlarda  $-NO_2$  gruplu yapıların proton transfer tepkimesine ait  $\Delta G$  değerlerinin konumlara göre sıralaması; 6>4>3>5 şeklindedir. (Bakınız çizelge 3.7, 3.14, 3.21, 3.28) 3-OHTRN ile karşılaştırıldığında gaz fazında 3 ve 5 konumlarına bağlandığında  $\Delta G$  değerleri sırasıyla 0.71 kcalmol<sup>-1</sup>, 1.17 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşük, 4 ve 6 konumları sırasıyla 0.06 kcalmol<sup>-1</sup>, 1.28 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir. 3, 4 ve 5 konumlarına bağlandığında  $\Delta G$  değerleri sırasıyla kloroform fazında 0.74 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.02 kcalmol<sup>-1</sup>, 1.58 kcalmol<sup>-1</sup>; metanol fazında 0.74 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür. 6 konumunda 1.9 kcalmol<sup>-1</sup>, 2.21 kcalmol<sup>-1</sup>, 2.24 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir.

Tüm fazlarda –CN gruplu yapıların proton transfer tepkimesine ait  $\Delta G$  değerlerinin konumlara göre sıralaması; 6>4>3>5 şeklindedir.(Bakınız çizelge 3.7, 3.14, 3.21, 3.28) 3-OHTRN ile karşılaştırıldığında; 3, 4 ve 5 konumlarına bağlandığında  $\Delta G$  değerleri gaz fazında sırasıyla 0.72 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.02 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.97 kcalmol<sup>-1</sup>; kloroform fazında sırasıyla 0.67 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.09 kcalmol<sup>-1</sup>, 1.08 kcalmol<sup>-1</sup>; metanol fazında 0.66 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.1 kcalmol<sup>-1</sup>, 1.1 kcalmol<sup>-1</sup>; su fazında 0.67 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.12 kcalmol<sup>-1</sup>, 1.11 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür. 6 konumuna bağlandığında gaz, kloroform, metanol ve su fazlarında sırasıyla 0.98 kcalmol<sup>-1</sup>, 1.54 kcalmol<sup>-1</sup>, 1.81 kcalmol<sup>-1</sup>, 1.83 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir.

Tüm grupların farklı fazlarda aynı konumlara bağlanmasıyla oluşan yapıların  $\Delta G$  değerlerine bakıldığında; 3 konumuna bağlanan sübtitüe yapıların proton transfer tepkimesi  $\Delta G$  değerleri gruplara göre sıralaması kloroform, metanol ve su fazlarında  $-NO_2 > -CN > -CH_3 > -OH > -NH_2$ , gaz fazındaki sıralama ise  $-CN > -NO_2 > -CH_3 > -OH > -NH_2$  şeklindedir. (Bakınız çizelge 3.7, 3.14, 3.21, 3.28) Gaz fazında nitro ve siyano grupları arasındaki  $\Delta G$  değeri farkı yalnızca 0.01 kcalmol<sup>-1</sup> kadardır. 3-OHTRN ile karşılaştırılırsa  $\Delta G$  değerleri sırasıyla gaz fazında -CN grubu 0.72 kcalmol<sup>-1</sup>,  $-NO_2$  grubu 0.71 kcalmol<sup>-1</sup>,  $-CH_3$  grubu 0.08 kcalmol<sup>-1</sup>, -OH grubu 0.06 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşük,  $-NH_2$  grubu 0.89 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir. Kloroform fazında  $-NO_2$  grubu 0.74 kcalmol<sup>-1</sup>, -CN grubu 0.95 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir. Metanol fazında  $-NO_2$  grubu 0.74 kcalmol<sup>-1</sup>, -CN grubu 0.95 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir. Metanol fazında  $-NO_2$  grubu 0.74 kcalmol<sup>-1</sup>, -CN grubu 0.66 kcalmol<sup>-1</sup>,  $-CH_3$  grubu 0.04 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşük, -OH grubu 0.26 kcalmol<sup>-1</sup>, -CN grubu 0.67 kcalmol<sup>-1</sup>,  $-CH_3$  grubu 0.04 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşük, -OH grubu 0.26 kcalmol<sup>-1</sup>, -CN grubu 0.67 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir. Su fazında fazında  $-NO_2$  grubu 0.76 kcalmol<sup>-1</sup>, -CN grubu 0.67 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir. OH grubu 0.26 kcalmol<sup>-1</sup>, -CN grubu 0.67 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir. Su fazında fazında  $-NO_2$  grubu 0.76 kcalmol<sup>-1</sup> ve  $-NH_2$  grubu 0.67 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir. Su fazında fazında  $-NO_2$  grubu 0.76 kcalmol<sup>-1</sup> ve  $-NH_2$  grubu 0.67 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir. Su fazında fazında  $-NO_2$  grubu 0.76 kcalmol<sup>-1</sup> ve  $-NH_2$  grubu 0.67 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir.

Tüm fazlarda 4 konumuna bağlı olan grupların proton transfer tepkimesi ΔG değerlerinin gruplara göre sıralaması –OH >–NH<sub>2</sub> >–CH<sub>3</sub>>–CN >–NO<sub>2</sub> şeklindedir. (Bakınız çizelge 3.7, 3.14, 3.21, 3.28) 3-OHTRN ile karşılaştırıldığında ΔG değerleri sırasıyla gaz fazında –OH grubu 0.8 kcalmol<sup>-1</sup>, –NH<sub>2</sub> grubu 0.58 kcalmol<sup>-1</sup>, –CH<sub>3</sub> grubu 0.18 kcalmol<sup>-1</sup>, –CN grubu 0.02 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşük, –NO<sub>2</sub> grubu 0.06 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir. Kloroform fazında –OH grubu 0.69 kcalmol<sup>-1</sup>, –NH<sub>2</sub> grubu 0.54 kcalmol<sup>-1</sup>, –CH<sub>3</sub> grubu 0.2 kcalmol<sup>-1</sup> , –CN grubu 0.09 kcalmol<sup>-1</sup> ve –NO<sub>2</sub> grubu 0.02 kcalmol<sup>-1</sup>, –CH<sub>3</sub> grubu 0.23 kcalmol<sup>-1</sup>, –CN grubu 0.65 kcalmol<sup>-1</sup>, –NH<sub>2</sub> grubu 0.55 kcalmol<sup>-1</sup>, –CH<sub>3</sub> grubu 0.23 kcalmol<sup>-1</sup>, –CN grubu 0.14 kcalmol<sup>-1</sup> ve –NO<sub>2</sub> grubu 0.02 kcalmol<sup>-1</sup>, –CH<sub>3</sub> grubu 0.23 kcalmol<sup>-1</sup>, –CN grubu 0.58 kcalmol<sup>-1</sup>, –CH<sub>3</sub> grubu 0.12 kcalmol<sup>-1</sup>, –NH<sub>2</sub> grubu 0.58 kcalmol<sup>-1</sup>, –CN grubu 0.66 kcalmol<sup>-1</sup>

Tüm fazlarda 5 konumuna bağlı grupların proton transfer tepkimesi  $\Delta G$  değerlerinin gruplara göre sıralaması;  $-NO_2 > -CN > -CH_3 > -OH > -NH_2$  şeklindedir. (Bakınız çizelge 3.7, 3.14, 3.21, 3.28) 3-OHTRN ile karşılaştırıldığında  $\Delta G$  değerleri sırasıyla gaz fazında  $-NO_2$  grubu 1.17 kcalmol<sup>-1</sup>, -CN grubu 0.97 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşük,  $-CH_3$  grubu 0.17 kcalmol<sup>-1</sup>, -OH grubu 0.53 kcalmol<sup>-1</sup>,  $-NH_2$  grubu 1.45 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir. Kloroform fazında  $-NO_2$  grubu 1.58 kcalmol<sup>-1</sup>, -CN grubu 1.08 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşük,  $-CH_3$  grubu 0.09 kcalmol<sup>-1</sup>, -OH

grubu 0.68 kcalmol<sup>-1</sup>,  $-NH_2$  grubu 1.48 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir. Metanol fazında  $-NO_2$  grubu 1.80 kcalmol<sup>-1</sup>, -CN grubu 1.10 kcalmol<sup>-1</sup>,  $-CH_3$  grubu 0.23 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşük, -OH grubu 0.71 kcalmol<sup>-1</sup>,  $-NH_2$  grubu 1.51 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir. Su fazında  $-NO_2$  grubu 1.84 kcalmol<sup>-1</sup>, -CN grubu 1.11 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşük,  $-CH_3$  grubu 0.02 kcalmol<sup>-1</sup>, -OH grubu 0.76 kcalmol<sup>-1</sup>,  $-NH_2$  grubu 1.53 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir.

Tüm fazlarda 6 konumuna bağlı olan grupların proton transfer tepkimesi ΔG değerlerinin gruplara göre sıralaması –CH<sub>3</sub> > –CN >–NO<sub>2</sub>>–NH<sub>2</sub> >–OH şeklindedir. (Bakınız çizelge 3.7, 3.14, 3.21, 3.28) 3-OHTRN ile karşılaştırıldığında ΔG değerleri sırasıyla gaz fazında –CH<sub>3</sub> grubu 0.70 kcalmol<sup>-1</sup>, –CN grubu 0.98 kcalmol<sup>-1</sup>, –NO<sub>2</sub> grubu 1.28 kcalmol<sup>-1</sup>, –NH<sub>2</sub> grubu 4.41 kcalmol<sup>-1</sup>, –OH grubu 5.15 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir. Kloroform fazında –CH<sub>3</sub> grubu 0.73 kcalmol<sup>-1</sup>, –CN grubu 1.54 kcalmol<sup>-1</sup>, –NO<sub>2</sub> grubu 1.90 kcalmol<sup>-1</sup>, –NH<sub>2</sub> grubu 3.28 kcalmol<sup>-1</sup>, –OH grubu 4.42 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir. Metanol fazında –CH<sub>3</sub> grubu 0.63 kcalmol<sup>-1</sup>, –CN grubu 1.81 kcalmol<sup>-1</sup>, –NO<sub>2</sub> grubu 2.21 kcalmol<sup>-1</sup>, –NH<sub>2</sub> grubu 2.74 kcalmol<sup>-1</sup>, –OH grubu 4.13 kcalmol<sup>-1</sup>, –NH<sub>2</sub> grubu 2.24 kcalmol<sup>-1</sup>, –NH<sub>2</sub> grubu 2.64 kcalmol<sup>-1</sup>, –OH grubu 4.08 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir. Tüm fazlarda tüm grupların 6 konumuna bağlandığında proton transfer tepkimesini zorlaştırdığı görülmüştür.

Eşik enerjisi değerlerine bakıldığında  $-NH_2$  gruplu yapıların gaz ve kloroform fazlarındaki proton transfer tepkimesine ait Gibbs eşik enerjisi değerleri konumlara göre sıralaması 6>4>5>3, aynı grup için metanol ve su fazlarında konumlar arasındaki sıralama 6>4>3>5 şeklindedir. (Bakınız çizelge 3.7, 3.14, 3.21, 3.28) 3-OHTRN ile karşılaştırıldığında eşik enerjisi sırasıyla gaz fazında 2.55 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.75 kcalmol<sup>-1</sup>, daha yüksek, 0.29 kcalmol<sup>-1</sup>, 1.03kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür. Kloroform fazında 1.36 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.69kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksek, 0.67 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.72 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşük. Metanol fazında 0.97 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.65 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksek, 0.78 kcalmol<sup>-1</sup>, 1.45 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür. Su fazında 0.97 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.64 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksek, 0.80 kcalmol<sup>-1</sup>, 1.26 kcalmol<sup>-1</sup>, daha düşüktür. (3-OHTRN Gibbs eşik enerjisi ( $\Delta G^{#}$ ) değerleri (kcalmol<sup>-1</sup>) 1.74 ( $\epsilon$ =1); 2.11 ( $\epsilon$ =4.9); 2.25 ( $\epsilon$ =32.63); 2.28 ( $\epsilon$ =78.39)) [36].

–OH gruplu yapıların proton transfer tepkimesine ait Gibbs eşik enerjisi değerlerinin tüm fazlarda konumlara göre sıralaması 6>4>5>3 şeklindedir. (Bakınız çizelge 3.7, 3.14, 3.21, 3.28) 3-OHTRN ile karşılaştırıldığında Gibbs eşik enerjisi değerleri gaz fazında sırasıyla 3.53 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.39 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksek, 0.31 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.58 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür. Kloroform fazında sırasıyla 3.21 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.37 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksek, 0.27 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.52 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür. Metanol fazında sırasıyla 3.09 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.37 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksek, 0.24 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.47 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür. Su fazında 3.06 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.36 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksek, 0.25 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.48 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür.

 $-CH_3$  gruplu yapıların proton transfer tepkimesine ait Gibbs eşik enerjisi değerlerin konumlara göre sıralaması gaz fazında 4>6>5>3, diğer fazlarda ise bu sıralama 4>6>3>5 şeklindedir. (Bakınız çizelge 3.7, 3.14, 3.21, 3.28) 3-OHTRN ile karşılaştırıldığında Gibbs eşik enerjisi değerleri gaz fazında sırasıyla 0.22 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksek, 0.03 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.18 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.32 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür. Kloroform fazında 0.08 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksek, 0.24 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.34 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.38 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.49 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür. Su fazında sırasıyla 0.03 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.32 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.34 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.52 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür.

–NO<sub>2</sub> gruplu yapıların proton transfer tepkimesine ait Gibbs eşik enerjisi değerlerinin konumlara göre sıralaması gaz fazında 6>5>4>3, kloroform ve metanol fazlarında 6>4>3>5, su fazında 5>6>4>3 şeklindedir. (Bakınız çizelge 3.7, 3.14, 3.21, 3.28) 3-OHTRN ile karşılaştırıldığında Gibbs eşik enerjisi değerleri gaz fazında sırasıyla 0.60 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.13 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.03 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksek, 0.06 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür. Kloroform fazında 0.98 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.17 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.09 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksek, 0.26 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür. Metanol fazında 1.16 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.27 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.27 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.17 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür.

–CN gruplu yapıların proton transfer tepkimesine ait Gibbs eşik enerjisi değerlerinin konumlara göre gaz fazında 6>4>3=5, kloroform fazında 6>3=4>5, metanol ve su fazlarında 6>3>4>5 şeklindedir. (Bakınız çizelge 3.7, 3.14, 3.21, 3.28) 3-OHTRN ile karşılaştırıldığında Gibbs eşik enerjisi değerleri gaz fazında sırasıyla 0.29 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksek, 0.01 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.01 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür. Kloroform fazında sırasıyla 0.67 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.21 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.05 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksek. Metanol fazında sırasıyla 0.86 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.27 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.25 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.07 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir.

Tüm grupların farklı fazlarda aynı konumlara bağlanmasıyla oluşan yapıların proton transfer tepkimesine ait Gibbs eşik enerjileri incelendiğinde; tüm fazlarda 3 konumuna bağlı grupların oluşturduğu yapıların Gibbs eşik enerji değerlerinin gruplara göre sıralaması  $-CN > -NO_2 > -CH_3 > -OH > -NH_2$  şeklindedir. (Bakınız çizelge 3.7, 3.14, 3.21, 3.28) 3-OHTRN ile karşılaştırılırsa gaz fazında sırasıyla 0.01 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.06 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.32 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.58 kcalmol<sup>-1</sup>, 1.03 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür. Kloroform fazında sırasıyla 0.21 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.09 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir, 0.34 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.52 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.72 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür. Metanol fazında sırasıyla 0.27 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir, 0.33 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.47 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.78 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür. Su fazında sırasıyla 0.27 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.34 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.48 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.80 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür.

4 konumuna bağlı grupların oluşturduğu yapıların proton transfer tepkimesine ait Gibbs eşik enerji değerlerinin gruplara göre sıralaması gaz fazında  $-NH_2 > -OH > -CH_3 > -CN > -NO_2$ , kloroform fazında  $-NH_2 > -OH > -CN > -NO_2 > -CH_3$ , metanol ve su fazlarında  $-NH_2 > -OH > -NO_2 > -CH_3$ , metanol ve su fazlarında  $-NH_2 > -OH > -NO_2 > -CH_3$ , metanol ve su fazlarında  $-NH_2 > -OH > -NO_2 > -CN > -CH_3$  şeklindedir. (Bakınız çizelge 3.7, 3.14, 3.21, 3.28) 3-OHTRN ile karşılaştırılırsa Gibbs eşik enerjisi değerleri gaz fazında sırasıyla 0.75 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.39 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.22 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.14 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.03 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir. Kloroform fazında 0.69 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.37 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.17 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.08 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir. Metanol fazında 0.65 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.37 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.27 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.25 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.27 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksektir, 0.01 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür. Su fazında sırasıyla 0.64 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.36 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.27 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.25 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.27 kcalmol<sup>-1</sup>

5 konumuna bağlı grupların oluşturduğu yapıların proton transfer tepkimesine ait Gibbs eşik enerji değerlerinin gruplara göre sıralaması gaz fazında – NO<sub>2</sub>>–CN >–CH<sub>3</sub>>–NH<sub>2</sub> > –OH, kloroform ve metanol fazlarında –CN >– NO<sub>2</sub> >–OH> –CH<sub>3</sub>>–NH<sub>2</sub>, su fazında – NO<sub>2</sub>>–CN >– OH >–CH<sub>3</sub> >–NH<sub>2</sub> şeklindedir. (Bakınız çizelge 3.7, 3.14, 3.21, 3.28) 3-OHTRN ile karşılaştırılırsa Gibbs eşik enerjisi değerleri gaz fazında sırasıyla 0.13 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksek, 0.01 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.18 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.31 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.29 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür. Kloroform fazında sırasıyla 0.05 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksek, 0.26 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.27 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.38 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.67 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.49 kcalmol<sup>-1</sup>, 1.45 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür. Su fazında sırasıyla 1.27 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.07 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksek enerjili, 0.25 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.52 kcalmol<sup>-1</sup>, 1.26 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşük.

6 konumuna bağlı grupların oluşturduğu yapıların proton transfer tepkimesine ait Gibbs eşik enerji değerlerinin gruplara göre sıralaması gaz ve kloroform fazlarında –OH >–NH<sub>2</sub> >–  $NO_2$  >–CN >–CH<sub>3</sub>, metanol ve su fazlarında –OH>– $NO_2$ >– $NH_2$  >–CN >–CH<sub>3</sub> şeklindedir. (Bakınız çizelge 3.7, 3.14, 3.21, 3.28) 3-OHTRN ile karşılaştırılırsa Gibbs eşik enerji değerleri gaz fazında sırasıyla 3.53 kcalmol<sup>-1</sup>, 2.55 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.60 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.29 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksek, 0.03 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür. Kloroform fazında sırasıyla 3.21 kcalmol<sup>-1</sup>, 1.36 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.98 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.67 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksek, 0.24 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür. Metanol fazında sırasıyla 3.09 kcalmol<sup>-1</sup>, 1.16 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.97 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.86 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.97 kcalmol<sup>-1</sup>, 0.87 kcalmol<sup>-1</sup> daha yüksek, 0.32 kcalmol<sup>-1</sup> daha düşüktür.

## SONUÇLAR

**1.**  $C_1$ - $C_7$  bağ uzunluğu tüm fazlarda halkanın 4 konumuna – $NH_2$ , –OH ve – $CH_3$  gruplarının bağlanmasıyla 3-OHTRN' a göre kısalmıştır. Diğer grupların yine aynı konuma bağlanmasıyla ise bu bağ uzamıştır.

**2.**  $O_9...H_{15}$  bağ uzunluğu tüm fazlarda tepkime boyunca azalmaktadır. 3-OHTRN ile karşılaştırılırsa gaz ve kloroform fazlarında halkanın 3 konumuna –NH<sub>2</sub>, –OH ve –CH<sub>3</sub> gruplarının bağlanmasıyla II yapısında bu bağ kısalmış, diğer gruplarda ise önemli bir değişiklik olmamıştır. Metanol ve su fazlarında aynı konuma –NH<sub>2</sub>, –OH ve –CH<sub>3</sub> gruplarının bağlanmasıyla bu bağ kısalmış, diğer gruplarda ise uzamıştır. Tüm fazlarda 4 konumuna tüm gruplar bağlandığında II yapısında bu bağ uzamıştır. Tüm fazlarda 5 konumuna –NH<sub>2</sub>, ve –OH grupları bağlandığında II yapısında bu bağ kısalmış, –NO<sub>2</sub>, – CN gruplarında aynı yapıda bu bağ uzamış, –CH<sub>3</sub> grubunda ise önemli bir değişiklik olmamıştır. Tüm fazlarda 6 konumuna –NH<sub>2</sub>, –OH, –NO<sub>2</sub> ve –CN gruplarının bağlanmasıyla bu bağ uzamış, –CH<sub>3</sub> grubunda ise aynı yapıda bu bağ uzamış, –CH<sub>3</sub> grubunda ise aynı yapıda bu bağ uzamıştır.

**3.** Tüm fazlarda tüm grupların farklı konumlara bağlanmasıyla oluşan yapılar (II, GH, I) incelendiğinde I yapısının daha düşük enerjili ve daha kararlı olduğu görülmüştür.

**4.** Tüm fazlarda tüm grupların farklı konumlara bağlanarak oluşturduğu yapılar dikkate alındığında Gibbs serbest enerji değişim ( $\Delta G$ ) değerleri gaz fazından çözücü fazına doğru gidildikçe artmaktadır. Sadece 6 konumuna –NH<sub>2</sub> grubu bağlandığında  $\Delta G$  değeri gaz fazından çözücü fazına doğru gidildikçe azalmaktadır. Başka bir deyişle bu proton transfer tepkimesi su fazında termodinamik olarak daha kolay gerçekleşmektedir.

**5.** Tüm fazlarda  $-NH_2$ , -OH ve  $-CH_3$  gruplu yapıların proton transfer tepkimesine ait  $\Delta G$  değerlerinin konumlara göre sıralaması 6>5>3>4 şeklindedir. Elektron veren gruplar 4 konumuna bağlandığında proton transfer tepkimesi termodinamik olarak en kolay, 6 konumuna bağlandığında ise en zor olduğunu söyleyebiliriz.

**6.** Tüm fazlarda 4 konumuna –NH<sub>2</sub>, –OH ve –CH<sub>3</sub> gruplar bağlandığında bu tepkimenin 3-OHTRN'a göre termodinamik olarak daha kolay, 6 konumuna bağlandığında ise daha zor olduğunu söyleyebiliriz.

7. Tüm fazlarda  $-NO_2$  ve -CN gruplu yapıların proton transfer tepkimesine ait  $\Delta G$  değerlerinin konumlara göre sıralaması 6>4>3>5 şeklindedir. Elektron çeken gruplar 5

konumuna bağlandığında proton transfer tepkimesi termodinamik olarak en kolay, 6 konumuna bağlandığında ise en zor olduğunu söyleyebiliriz.

**8.** Tüm fazlarda 5 konumuna  $-NO_2$  ve -CN gruplar bağlandığında bu tepkimenin 3-OHTRN'a göre termodinamik olarak daha kolay, 6 konumuna bağlandığında ise daha zor olduğunu söyleyebiliriz.

**9.** –NH<sub>2</sub> gruplu yapıların proton transfer tepkimesine ait Gibbs eşik enerji değerleri gaz ve kloroform fazlarında konumlara göre sıralaması 6>4>5>3, aynı grup için metanol ve su fazlarındaki sıralama ise 6>4>3>5 şeklindedir. Gaz ve kloroform fazlarında, bu grubun halkanın 3 konumuna, diğer fazlarda ise 5 konumuna bağlanmasıyla tepkimenin kinetik olarak en kolay olduğu görülür. Tüm fazlarda grubun 6 konumuna bağlanmasıyla tepkime kinetik olarak en zordur.

**10.** Tüm fazlarda  $-NH_2$  grubunun 3 ve 5 konumlarına bağlandığında bu tepkime kinetik olarak 3-OHTRN'a göre daha kolay, 4 ve 6 konumlarına bağlandığında daha zor olduğunu söyleyebiliriz.

**11.** –OH gruplu yapıların proton transfer tepkimesine ait Gibbs eşik enerji değerleri tüm fazlarda konumlara göre sıralaması 6>4>5>3 şeklindedir. Bu grubun halkanın 3 konumuna bağlanmasıyla tepkimenin kinetik olarak en kolay, 6 konumunda ise daha zor olduğu görülmüştür.

**12.** Tüm fazlarda –OH grubunun 3 ve 5 konumlarına bağlandığında bu tepkime kinetik olarak 3-OHTRN'a göre daha kolay, 4 ve 6 konumlarına bağlandığında daha zor olduğunu söyleyebiliriz.

**13.** –CH<sub>3</sub> gruplu yapıların proton transfer tepkimesine ait Gibbs eşik enerji değerleri gaz fazında konumlara göre sıralaması 4>6>5>3, diğer fazlarda ise bu sıralama 4>6>3>5 şeklindedir. Bu grubun gaz fazında 3 konumuna bağlandığında, diğer fazlarda ise 5 konumuna bağlandığında tepkimenin kinetik olarak en kolay, tüm fazlarda 4 konumuna bağlandığında ise en zordur.

**14.** Su fazında 3-OHTRN halkasının farklı konumlarına bağlanan –CH<sub>3</sub> grubu proton transferini kinetik olarak kolaylaştırmış, gaz, kloroform ve metanol fazlarında –CH<sub>3</sub> grubunun 4 konumuna bağlanması tepkimeyi zorlaştırmıştır.

**15.**  $-NO_2$  gruplu yapıların proton transfer tepkimesine ait Gibbs eşik enerji değerleri gaz fazında konumlara göre sıralaması 6>5>4>3, kloroform ve metanol fazlarında 6>4>3>5, su fazında 5>6>4>3 şeklindedir. Bu tepkime gaz ve su fazlarında  $-NO_2$  grubunun 3

konumuna bağlandığında, kloroform ve metanol fazlarında ise 5 konumuna bağlandığında kinetik yönden daha kolaylaştığı görülmüştür.

**16.** –NO<sub>2</sub> grubunun gaz ve su fazlarında halkanın 3 konumuna bağlandığında, kloroform ve metanol fazlarında ise 5 konumuna bağlandığında tepkime 3-OHTRN' a göre kinetik olarak daha kolaydır.

**17.** –CN gruplu yapıların proton transfer tepkimesine ait Gibbs eşik enerji değerleri gaz fazında konumlara göre sıralaması 6>4>3=5, kloroform fazında 6>3=4>5, metanol ve su fazlarında 6>3>4>5 şeklindedir. Bu tepkime gaz fazında –CN grubunun 3 ve 5 konumlarına bağlandığında, diğer fazlarda ise 5 konumuna bağlandığında tepkimenin kinetik olarak en kolay olduğunu söyleyebiliriz.

**18.** Tüm fazlarda –CN grubunun halkanın 5 konumuna bağlandığında bu tepkimenin 3-OHTRN'a göre kinetik olarak daha kolay, 6 konumuna bağlandığında ise daha zordur.

**19.** Tautomer II yapılarındaki  $O_{9...H_{15}}O_8$  açısı ve  $O_{9...H_{15}}$  hidrojen bağ uzunluğu proton transfer tepkimelerinde önemli rol oynamıştır. Lineer O...H-O açısı ve daha kısa hidrojen bağ uzunluğu, daha güçlü etkileşimin göstergesidir. Ayrıca geçiş hali yapılarındaki  $O_8...H_{15}$  uzaklığı tepkimelerin eşik enerjileri üzerinde önemli etkileri vardır. Tautomer II yapısında daha güçlü hidrojen bağları ( $O_9...H_{15}$ ) ve GH yapısında daha kısa  $O_8...H_{15}$  uzaklığı, proton transfer tepkimesinin eşik enerjisinin daha düşük olmasını sağlamıştır.

### 5. KAYNAKLAR

- [1]. Alves ACP, Hollas JM, Musa H, Ridley T (1985) J Mol Spectrosc 109:99-122.
- [2]. Sekiya H, Nagashima Y, Nishimura Y (1989) Bull Chem Soc Jpn 62:3229-3231.
- [3]. Yi PG, Liang YH, Tang ZQ (2006) Chem Phys 322: 387-391.
- [4]. Casadesu' s R, Moreno M (2003) Chem Phys 290:319-336.
- [5]. Hunter KC, Rutledge LR, Wetmore SD (2005) J Phys Chem A109:9554-9562.
- [6]. Yi PG, Liang YH (2006) Chem Phys 322:382-386.
- [7]. Nsangou M, Jaidane N, Ben Lakhdar Z (2006) J Mol Struct 758:87-95.
- [8]. Ahn DS, Lee S, Kim B (2004) Chem Phys Lett 390:384-388.
- [9]. Enchev V, Markova N, Angelova S (2005) J Phys Chem A 09: 8904-8913.
- [10]. Wang YQ, Wang HG, Zhang SQ, Pei KM, Zheng XM (2006) J Chem Phys 125: 214506-214512.
- [11]. Sakota K, Okabe C, Nishi N, Sekiya H (2005) Chem Phys Lett 109:5245-5247.
- [12]. Folmer DE, Poth L, Wisniewski ES, Castleman AW (1998) Chem Phys Lett 287:1-7.
- [13]. Folmer DE, Wisniewski ES, Hurley SM, Castleman AW (1999) PNAS 96:12980-12986.
- [14]. Guallar V, Batista VS, Miller WH (1999) J Chem Phys 110:9922-9936.
- [15]. Gorb L, Leszczynski J (1998) J Am Chem Soc 120:5024-5032.
- [16]. Minns R. A. Organic Syntheses, Coll. Vol. 6, p.1037 (1988); Vol. 57, p.117 (1977).
- [17]. Ikegami Y (1963) Bull Chem Soc Jpn 36:1118-1125.
- [18]. Alves ACP, Hollas JM (1973) Mol Phys 25:1305-1312.
- [19]. Redington RL, Redington TE (1979) J Mol Spectrosc 78:229-247.
- [20]. Tomioka Y, Ito M, Mikami N (1983) J Phys Chem 87:4401-4405.
- [21]. Redington RL, Chen Y, Scherer G J, Field R W (1988) J Chem Phys 88: 627-633.
- [22]. Sekiya H, Nagashima Y, Nishimura Y (1990) J Chem Phys 92:5761-5769.

[23]. Sekiya H, Nagashima Y, Tsuji T, Nishimura Y, Mori A, Takeshita H (1991) J Phys Chem 95:10311-10317.

[24]. Nishi K, Sekiya H, Kawakami H, Mori A, Nishimura Y (1998) J Chem Phys 109: 1589-1592.

[25]. Frost K, Hagemeister FC, Arrington C A, Zwier TS, Jordan KD (1996) J Chem Phys 105: 2595-2604.

[26]. Mo' M, Ya'n ez M, Esseffar M, Herreros R, Notario , Abboud, JLM (1997) J Org Chem 62: 3200-3207.

[27]. Redington RL, Bock CW (1991) J Phys Chem 95: 10284-10294.

[28]. Sanna N, Ramondo F, Bencivenni L (1994) J Mol Struct 318: 217-235.

[29]. Nash JJ, Zwier TS, Jordan KD (1995) J Chem Phys 102: 5260-5270.

[30]. Vener MV, Scheiner S, Sokolov ND (1994) J Chem Phys 101: 9755-9765.

[31]. Andzelika N.-B., Mariusz K., S.-D. Anna, B. Maria, M. B.-C. Anna Bio. & Me. Che. (2010) 5129-5136.

[32]. A. S. Yury, N. D. Bang, N. K Vitaly, V. D. Igor, I. M. Nadezhda, O. B. Inna, V. T. Valery,V. S. Genady, M. A. Sergey I. M. Vladimir Tetra 66 (2010) 8763-8771

[33]. I. Mariko, W. Hidetsugu, M. Noboru, S. Hiroshi Ant. Rese. (2010) 30: 129-134

[34]. Koç F., Çadırcı E., Albayrak A., Halici Z., Hacımüftüoğlu A., Süleyman H. Med Chem Res (2010) 19:84-93

[35]. Tsuji T, Hamabe H, Hayashi Y, Sekiya H, Mori A, Nishimura Y (1999) J Chem Phys 110:966-971.

[36]. Kubo K, Matsumoto T, Mori A Acta Cryst. E63: 0941-0943 (2007)

[37]. D. Ö.Isin, N. Karakus, J Mol Model 16:1877–1882, (2010).

[38]. Frisch, M. J., Trucks, G. W. G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A.,
Cheeseman, J. R., Montgomery, J. A., Jr., T. Vreven, Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam,
J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J. J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G.,
Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R.,

Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li,
X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C. C., Jaramillo, J.,
Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R. R., Pomelli, C.,
Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J.
J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D.
K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A.
G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P.,
Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y.,
Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.
W., Gonzalez, C., and Pople, J. A., Gaussian 03, Revision D. 01, Gaussian, Inc.,
Wallingford CT, 2004.

[39]. Gauss View 5.0., 2000, Gaussian Inc., Pittsburg PA

[40]. Foresman, J. B., Frisch, Æ., 1996., Exloring Chemistry with Electronic Structure Methods, Second Edition, Gaussian, Inc. Carnegie Office Park, Building 6 pittsburgh, PA 15106 USA.

[41]. Kohanoff, J., and Gidopoulos, N. I., 2003, Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry., Vol:2, Part 5, Chapter 26, John Wiley&Sons, Ltd, Chichester.

[42]. Lewars, E, (2003) Computational Chemistry Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, Kluwer Academic Publishers, New York.
[43]. Garret, B. C., and Truhlar, D. G., 2005., Variational Transition State Theory, Theory and Applications of Computational Chemistry, Elsevier B. V., Chapter 5, s. 67-87.

# 6. ÖZGEÇMİŞ

# Kişisel bilgiler

| Adı Soyadı           | Vedat GÜL               |
|----------------------|-------------------------|
| Doğum Yeri ve Tarihi | Ladik, 16.05.1984       |
| Medeni Hali          | Bekâr                   |
| Yabancı Dil          | İngilizce               |
| E-posta Adresi       | vedatgul_84@hotmail.com |

# Eğitim ve Akademi Durumu

| Lise          | Suluova Fatih Lisesi 2003     |
|---------------|-------------------------------|
| Lisans        | Cumhuriyet Üniversitesi, 2008 |
| Yüksek Lisans | Cumhuriyet Üniversitesi, 2012 |