

**(HNO₃)... (X)_M (X=H₂O, CH₃OH VE M=1-2)
MOLEKÜLER KÜMELERİNİN HİDROJEN BAĞI
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK
İNCELENMESİ**

**2016
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

Hasan ÖZSOY

**(HNO₃)... $(X)_M$ (X=H₂O, CH₃OH VE M=1-2) MOLEKÜLER KÜMELERİNİN
HİDROJEN BAĞI ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

Hasan ÖZSOY

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Ocak 2016**

Hasan ÖZSOY tarafından hazırlanan “(HNO₃)...(X)_M (X=H₂O, CH₃OH VE M=1-2) MOLEKÜLER KÜMELERİNİN HİDROJEN BAĞI ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ

.....

Tez Danışmanı, Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 15/01/ 2016

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ (KBÜ)

.....

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hakan TAHTACI (KBÜ)

.....

Üye : Yrd. Doç. Dr. N. Tuna SUBAŞI (AEÜ)

.....

..../..../2016

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Hasan ÖZSOY

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**(HNO₃)...(X)_M (X=H₂O, CH₃OH VE M=1-2) MOLEKÜLER KÜMELERİNİN
HİDROJEN BAĞI ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

Hasan ÖZSOY

Karabük Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ

Ocak 2016, 37 sayfa

Hidrojen bağı ile bağlanan moleküler kümeler bilim dünyasının aktif çalışma konularından birisidir. Hidrojen bağının bir ölçüsü olan kooperatif etki iki veya daha fazla molekül içeren hidrojen bağı sistemlere önemli katkı sağlamaktadır. Bu tür etki yalnızca enerjiyi artırmakla kalmaz aynı zamanda kümenin dipol momentini ve titreşim frekansını da değiştirir.

Çalışmanın amacı, (HNO₃)...(X)_m (X=H₂O, CH₃OH ve m=1-2) moleküler kümelerinin hidrojen bağı özelliklerini enerji, yapısal, spektroskopik ve topolojik açıdan incelemektir. Ayrıca nitrik asidin metanol ile su moleküler kümeleri içindeki davranışlarını karşılaştırmaktır. Kuantum mekaniksel hesaplamalar için Gaussian03 paket programı ve elektriksel parametlerin hesabı için ise AIMAll paket programı kullanılmıştır.

Yapılan karşılaştırmalar sonucunda nitrik asidin metanol moleküler kümeleri ile yaptığı hidrojen bağının su ile yaptığından daha kuvvetli olduğu bulunmuştur. Ayrıca hem nitrik asit-metanol hemde nitrik asit-su moleküler kümeleri için en kuvvetli hidrojen bağı ve en yüksek kooperatif etkisi nitrik asidin proton verici olarak davrandığı yapılar için gözlenmiştir.

Anahtar Sözcükler : Nitrik asit, su, metanol, hidrojen bağı, ab initio, hesaplamalı kimya.

Bilim Kodu : 201.1.130

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

THEORETICAL INVESTIGATION OF THE HYDROGEN BONDED (HNO₃)...(X)_m (X=H₂O, CH₃OH ve m=1-2) CLUSTERS

Hasan ÖZSOY

Karabük University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Thesis Advisor:

Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ

January 2016, 37 pages

Molecular clusters, which connected with hydrogen bonded, is one of the active working areas in science world. Cooperative effect, which is a measure of the hydrogen bond, provides significant contribution to contain two or more molecule hydrogen bonded systems. This kind effect not only increases energy but also changes the cluster of dipole moment and vibration frequency.

The aim of the work is to investigate hydrogen bond property of the (HNO₃)...(X)_m (X=H₂O, CH₃OH and m=1-2) molecular clusters in terms of energy, structural, spectroscopic and topological. Besides, it also aims to compare nitric acid's behaviours in methanol and water molecular clusters. Gaussian03 software package was used for quantum mechanical calculations and AIMAll software package was used for the calculations of electrical parameters.

As a result of the comparisons, it was found out that nitric acid's hydrogen bond made with methanol molecular clusters are stronger than water molecular clusters. Besides, the strongest hydrogen bond and the highest cooperative effect for nitric acid's to act as proton donor were observed both for nitric acid-methanol and nitric acid-water molecular clusters.

Key Words : Nitric acid, water, methanol, hydrogen bond, ab initio, computational chemistry.

Science Code : 201.1.130

TEŞEKKÜR

Bu tez alıőmasının planlanmasında, araőtırılmasında, yűrűtűlmesinde ve oluőumunda ilgi ve desteęini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrűbelerinden yararlandıęım, yűnlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıőmamı bilimsel temeller ıőıęında őekillendiren sayın danıőman hocam Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ'e sonsuz teőekkűrlerimi sunarım.

Ayrıca Arő. Gör. F. Mine BALCI, Zafer MAŐLAKCI, Neslihan NOHUT ve Seda GŪLSER'e her tűrlű desteklerinden dolayı teőekkűr ederim.

Sevgili aileme her zaman yanımda oldukları ve her koőulda beni destekledikleri için tűm kalbimle teőekkűr ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.....	2
KAYNAK ÖZETLERİ	2
2.1. HİDROJEN BAĞI.....	3
2.2. HİDROJEN BAĞININ ÖZELLİKLERİ.....	3
BÖLÜM 3.....	5
MATERYAL VE YÖNTEM	5
3.1. KUANTUM MEKANİKSEL HESAPLAMALAR	5
3.2. TEMEL SET VE METOT SEÇİMİ.....	5
3.3. HİDROJEN BAĞLI SİSTEMLERDE TOPLANAMAMA ETKİSİ.....	7
3.4. AIM TEORİSİ VE HESAPLAMA DETAYLARI	8
3.5. PROTON TRANSFER PARAMETRESİ.....	9
BÖLÜM 4.....	11
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	11

	<u>Sayfa</u>
4.1. HNO ₃ ...H ₂ O VE HNO ₃ ...CH ₃ OH DİMER YAPILARININ SONUÇLARI	11
4.2. HNO ₃ ...(CH ₃ OH) ₂ VE HNO ₃ ...(H ₂ O) ₂ TRİMER YAPILARININ SONUÇLARI	18
4.3. KOOPERATİF ETKİ İLE ELEKTRON YOĞUNLUĞU ARASINDAKİ BAĞINTI	30
BÖLÜM 5.....	32
SONUÇ.....	32
KAYNAKLAR	34
ÖZGEÇMİŞ	37

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3.1. $\text{HNO}_3 \dots (\text{CH}_3\text{OH})_2$ moleküler kümesi için proton transfer parametresi hesabının gösterilmesi.....	10
Şekil 4.1. $\text{HNO}_3 \dots \text{CH}_3\text{OH}$ dimer yapısı için bulunan minimum yapıları.....	11
Şekil 4.2. $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ dimer yapısı için bulunmuş olan minimum yapıları.....	12
Şekil 4.3. $\text{HNO}_3 \dots (\text{CH}_3\text{OH})_2$ trimer yapısı için bulunan minimum yapıları.....	18
Şekil 4.4. $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_2$ trimer yapısı için bulunmuş olan minimum yapıları.....	19
Şekil 4.5. Örnek yüzde elektron yoğunluğu hesabı.....	30
Şekil 4.6. $\text{HNO}_3 \dots (\text{CH}_3\text{OH})_2$ ve $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_2$ trimer yapılarının yüzde elektron yoğunluğuna karşı yüzde kooperatif etki grafiği.....	31

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1. HNO ₃ , H ₂ O ve CH ₃ OH monomer yapılarının farklı metot ve temel set ile hesaplanmış teorik ve deneysel verileri (r : uzunluk, Å, a : açı, °).....	6
Çizelge 4.1. HNO ₃ ...CH ₃ OH dimer yapısı için hesaplanan sıfır nokta enerjisi eklenmiş etkileşim enerjileri ile sıfır nokta enerjileri.	12
Çizelge 4.2. HNO ₃ ...H ₂ O dimer yapısı için bulunmuş olan sıfır nokta enerjisi eklenmiş etkileşim enerjileri ile sıfır nokta enerjileri.	13
Çizelge 4.3. HNO ₃ ...CH ₃ OH dimer yapıları için hesaplanmış olan bağ uzunlukları (r, Å).	14
Çizelge 4.4. HNO ₃ ...CH ₃ OH dimer yapılarının elde edilen frekans değerleri (v, cm ⁻¹) ve parantez içindekiler infrared yoğunluklarıdır (kM/mol), simetrik ve asimetrik gerilmeler sym ve asym olarak belirtilmiştir. ...	14
Çizelge 4.5. HNO ₃ ...CH ₃ OH dimer yapılarının topolojik olarak hesaplanmış elektron yoğunlukları ve parantez içinde Laplasyan değerleri.	16
Çizelge 4.6. HNO ₃ ...H ₂ O dimer yapılarının topolojik olarak hesaplanmış elektron yoğunlukları ve parantez içinde Laplasyan değerleri.	16
Çizelge 4.7. HNO ₃ ...(CH ₃ OH) ₂ trimer yapısı için hesaplanan sıfır nokta enerjisi eklenmiş etkileşim enerjileri ile sıfır nokta enerjileri.	20
Çizelge 4.8. HNO ₃ ...(H ₂ O) ₂ trimer yapısı için hesaplanan sıfır nokta enerjisi eklenmiş etkileşim enerjileri ile sıfır nokta enerjileri.	20
Çizelge 4.9. HNO ₃ ...(CH ₃ OH) ₂ trimer yapısı için hesaplanmış toplanamama enerjileri (ΔE _{noadd} (kcal/mol)) ve yüzde olarak kooperatif (ΔE _{noadd} / E _{int}) etkileri.....	20
Çizelge 4.10. HNO ₃ ...(H ₂ O) ₂ trimer yapısı için hesaplanmış toplanamama enerjileri (ΔE _{noadd} (kcal/mol)) ve yüzde olarak kooperatif (ΔE _{noadd} / E _{int}) etkisi.	21
Çizelge 4.11. HNO ₃ ...(CH ₃ OH) ₂ trimer yapıları için hesaplanmış bağ uzunlukları (r, Å).....	22
Çizelge 4.12. HNO ₃ ...(H ₂ O) ₂ trimer yapıları için hesaplanmış bağ uzunlukları (r, Å).....	23
Çizelge 4.13. HNO ₃ ...(CH ₃ OH) ₂ trimer yapılarının elde edilen frekans değerleri (v, cm ⁻¹) ve parantez içindekiler infrared yoğunluklarıdır (kM/mol), simetrik ve asimetrik gerilmeler sym ve asym olarak belirtilmiştir. ...	23

- Çizelge 4.14. $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_2$ trimer yapılarının elde edilen frekans değerleri (ν , cm^{-1}) ve parantez içindekiler infrared yoğunluklarıdır (kM/mol), simetrik ve asimetric gerilmeler sym ve asym olarak belirtilmiştir. ... 25
- Çizelge 4.15. Nitrik asidin proton verici olarak davrandığı $\text{HNO}_3 \dots (\text{CH}_3\text{OH})_2$ ve $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_2$ trimer yapıları için hesaplanmış proton transfer parametreleri. 26
- Çizelge 4.16. $\text{HNO}_3 \dots (\text{CH}_3\text{OH})_2$ trimer yapılarının topolojik olarak hesaplanmış elektron yoğunluğu ve parantez içindekiler Laplasyan değerleri. 28
- Çizelge 4.17. $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_2$ trimer yapılarının topolojik olarak hesaplanmış elektron yoğunluğu ve parantez içindekiler Laplasyan değerleri. 28

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Å : Angstrom

KISALTMALAR

AIM : Atoms In Molecules (Molekül İçindeki Atomlar)

ρ_{PT} : Proton Transfer Parametresi

PES : Potential Energy Surface (Potansiyel Enerji Yüzeyi)

ZPE : Zero Point Energy (Sıfır Nokta Enerjisi)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Hidrojen bağı ile bağlanan moleküler kümeler bilim dünyasının aktif çalışma konularından biridir. Yaşamımızın vazgeçilmez kaynağı olan su, hidrojen bağı sistemlere verilebilecek en basit örnektir. Dolayısıyla, hidrojen bağının özelliklerini anlamak, kuvvetini ölçebilmek üzere yapılan çalışmalar; örneğin DNA sarmalını ve birçok kristal yapıyı bir arada tutan hidrojen bağları günümüz bilim dünyasının vazgeçilmez konuları arasındadır.

Nitrik asit (HNO_3) kuvvetli bir asittir. Nitrik asit, metanol (CH_3OH) ve su (H_2O) moleküllerinin oluşturduğu kompleksler atmosferde meydana gelen belli başlı heterojen reaksiyonlarda rol oynamaktadır. Örneğin; nitrik asit-su kompleksleri (moleküler kümeleri ve hidratları) ozon tabakasının tahribatında yer alan mekanizmanın bir parçasıdır. Atmosferik çalışmalarda uygulama alanı bulabilecek bu çalışma, aynı zamanda temel bilimede katkı sağlayacaktır.

Bu çalışmada; nitrik asidin su ve metanol molekülleri ile oluşturduğu dimer ($\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3 \dots \text{CH}_3\text{OH}$) ve trimer ($\text{HNO}_3 \dots 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3 \dots 2\text{CH}_3\text{OH}$) yapılarında yer alan hidrojen bağının kuvveti incelenmiş, nitrik asidin bu kümeler içerisindeki davranışı karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sistemin enerji, yapısal, spektroskopik ve topolojik özellikleri açısından yapılmıştır. Hidrojen bağının kuvvetinin bir ölçüsü olan kooperatif etkisi trimer yapılar için incelenmiştir. AIM teorisi ile hesaplanan topolojik özelliklere (elektron yoğunluğu vs.) kooperatif etkisinin katkısı araştırılmıştır. Ayrıca nitrik asidin proton verici olarak davrandığı yapılardaki O-H bağındaki gerilme proton transfer parametresi ile nümerik olarak analiz edilmiştir.

BÖLÜM 2

KAYNAK ÖZETLERİ

Hidrojen bağılı sistemler ile bağlanan moleküler kümeler bilim dünyasının aktif çalışma konularından biridir. Yaşamımızın vazgeçilmez kaynağı olan su hidrojen bağılı sistemlere verilebilecek en basit örnektir. Hidrojen bağılı sistemler ile ilgili literatürde hem deneysel hem de teorik bir birçok çalışma mevcuttur [1-6].

HX (X=Cl, Br, F), HNO₃ gibi asitlerin çeşitli çözücülerde (metanol, su vb...) özellikle su ile olan solvasyonları son zamanlarda bilim dünyasının aktif çalışma konularından bir tanesidir. Solvasyon ve iyonlaşma kimyasal, biyolojik, atmosferik ve ayrıca teknolojik olarak önem taşıyan proseslerde yer aldığı için, bilim adamları adı geçen bu asitlerin, çeşitli maddeler ile özellikle çözücü olarak çok kullanılan H₂O içinde nasıl solvasyona uğradığını hem deneysel hem de teorik olarak çalışmışlardır [7-10].

Kuvvetli asitlerin içinde en çok çalışılan asit HCl'dür. HCl'ün su ve metanol kümeleri ile olan etkileşimleri deneysel ve teorik olarak sıkça çalışılmıştır [11-13]. HCl'in metanol molekülü ile oluşturduğu CH₃OH...(HCl)_m m=1-2 kümelerinin hidrojen bağı özellikleri teorik olarak incelenmiştir. Literatürde, kuvvetli asit olan HNO₃...HCl sistemi için kuantum mekaniksel çalışma mevcuttur. Bu çalışma aynı zamanda HNO₃...HCl...H₂O üçlü sisteminin hidrojen bağı özelliklerini içermektedir [13].

HNO₃ atmosferik açıdan kuvvetli bir asittir. HNO₃...H₂O dimeri kuantum mekaniksel olarak çeşitli seviyelerde hem teorik olarak hem de deneysel olarak (matris izolasyon tekniği ile) çalışılmıştır [15-20]. Dimer yapısında, kuvvetli hidrojen bağı nitrik asidin asidik hidrojeni ile su molekülünün oksijeni arasında oluşmuştur.

$\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_m$ ($m=0-4$) kümeleri yine hem matris izolasyon tekniği ile hem de kuantum mekaniksel olarak çalışılmıştır [13,17].

Metanol kümeleri kooperatif etkisinin en çok çalışıldığı sistemlerdir ve DFT/B3LYP/6-31+G(d) seviyelerinde etkileşim enerjileri, hidrojen bağı uzunlukları teorik olarak hesaplanmıştır. Kooperatif etkisinin toplam enerjiye olan katkısı % 15-20 olarak bulunmuştur [21]. Ayrıca $\text{HCl} \dots \text{CH}_3\text{OH}$ dimer ve $\text{HCl} \dots (\text{CH}_3\text{OH})_2$, $(\text{HCl})_2 \dots \text{CH}_3\text{OH}$ trimer yapılarını içeren benzer bir çalışma ile bu etkinin değeri CCSD(T) seviyesinde yapılan hesaplamalar ile % 18-20 olarak bulunmuştur [22].

Bahsi geçen çalışmaların hiçbirinde nitrik asidin iki tane su molekülü ile oluşturduğu trimer yapılar için herhangi bir potansiyel enerji yüzeyi taraması yapılmamış olup, hidrojen bağı özellikleri ve toplanamama özellikleri hakkında herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Diğer taraftan, nitrik asidin metanol molekülü ile etkileşimini içeren herhangi bir teorik çalışma da yoktur. Dolayısıyla; nitrik asidin hem su hem de metanol kümeleri ile oluşturacağı dimer ve trimer yapılarının hidrojen bağı özellikleri incelenecektir. Ayrıca su ve metanol moleküllerinin seçiminde su molekülündeki bir hidrojenin yerine metil gurubunun gelmesi ile beraber dimer ve trimer yapılarındaki hidrojen bağı kuvvetlerinin karşılaştırılması yapılarak literatüre yeni bir katkı sağlayacaktır.

2.1. HİDROJEN BAĞI

Hidrojen bağı, bir molekldeki oksijen, azot veya flor gibi elektronegatif bir atoma bağlı hidrojenin kısmi artı yükle yüklenmesi sonucu, başka veya aynı molekldeki elektronegatif atom ile yaptđı kuvvetli bağdır. Hidrojen bağı moleklller arası etkileşimlerde, en kuvvetli etkileşim olarak tanımlanabilir.

2.2. HİDROJEN BAĞININ ÖZELLİKLERİ

2011 yılında bir grup tarafından hidrojen bağlı sistemlerin bazı tipik özellikleri ileri sürülmüş ve hidrojen bağının tanımı yeniden yapmıştır [23].

Bu tanıma göre H-X...Y-Z için hidrojen bağıının kriterleri ve bazı karakteristik özellikleri şöyledir:

- ❖ X-H bağı polarize olur ve X'in elektronegativitesindeki artış ile H...Y arasındaki hidrojen bağı kuvveti artar.
- ❖ X-H...Y açısı lineerdir (180°). Açı 180° 'ye ne kadar yakınsa hidrojen bağı o kadar kuvvetli ve H...Y uzaklığı o kadar kısa olur.
- ❖ Hidrojen bağı oluşumu ile X-H bağ uzunluğu genellikle artış gösterir ve kızılötesi X-H gerilme frekanslarında kırmızıya kayma olur. X-H bağı ne kadar uzun olursa H...Y bağı o kadar kuvvetli olur.
- ❖ H-X...Y-Z hidrojen bağı oldukça karakteristik NMR sinyalleri verir.
- ❖ Hidrojen bağı oluşumuna ait Gibbs enerjisi, deneysel olarak tespit edilen hidrojen bağı sistemin termal enerjisinde daha büyük olmalıdır.
- ❖ Çözücü içindeki X-H için pKa ve Y-Z için pKb değeri, bunların arasındaki hidrojen bağı enerjisi ile doğru orantılıdır.
- ❖ Hidrojen bağı proton transfer reaksiyonları ile ilgilidir ve böyle reaksiyonlar için kısmen aktifleşmenin belirtisi olarak kabul edilebilir.
- ❖ Hidrojen bağı oluşturduğu ağlarda meydana gelen kooperatif etkinin bir sonucu olarak bağların birer birer toplamından daha yüksek enerji elde edilir.
- ❖ Hidrojen bağı kristal yapılarda yönlü tercihler ve paketleme şekillerine (küp, hekzagonal) göre farklılık gösterebilir.
- ❖ Hidrojen bağında gerçekleşen yük transferleri, alıcı ve verici arasındaki yük transferinin büyüklüğü ile uyum içerisindedir.
- ❖ Hidrojen bağı sistemlerde elektron yoğunluğu topolojisi analizleri genellikle H ve Y bağıının bağlanma şeklini ve kritik bağ noktasını gösterir. (3, -1)

Bununla birlikte elektronegatifliği yüksek F, O, N atomları kuvvetli hidrojen bağı yaparken, elektronegatifliği düşük olan diğer atomlarında zayıf hidrojen bağı yapabildikleri ileri sürülmüştür. Kuvvetli hidrojen bağları bu tezde nitrik asidin proton verdiği veya su ile metanolün OH uçundan proton vererek oluşturduğu yapılarda, zayıf hidrojen bağları ise metanolün CH₃ ucundan proton vererek oluşturduğu yapılarda görülmektedir.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmanın amacı; $(\text{HNO}_3)\dots(\text{X})_m$ ($\text{X}=\text{H}_2\text{O}$, CH_3OH ve $m=1-2$) moleküler kümelerinin hidrojen bağı özelliklerini enerji, yapısal, spektroskopik ve topolojik açıdan incelemektir. Bunun için kuantum mekaniksel hesaplamaların gerçekleştirilmesinde Gaussian03 [24] paket programı kullanılırken, elektron yoğunluğu gibi topolojik özelliklerin hesabı için ise AIMAll [25] paket programı kullanılmıştır.

3.1. KUANTUM MEKANİKSEL HESAPLAMALAR

Bahsi geçen yapıların kimyasal davranışlarına bakılarak farklı başlangıç konfigürasyonları oluşturulmuş ve potansiyel enerji yüzeyi (PES) taraması yapılmıştır. Her bir konfigürasyon Gaussian03 programı ile önce DFT (B3LYP) seviyesinde aug-cc-pvDZ temel seti kullanılarak optimize edilmiş, buradan elde edilen konfigürasyonlar MP2 seviyesinde aug-cc-pvDZ temel setinde tekrar optimize edilmiştir. Tüm optimizasyon adımlarında “tight convergence” kriteri kullanılmıştır.

Ayrıca tüm yapıların CCSD(T)/aug-cc-pvDZ ve MP2/aug-cc-pvTZ temel set ve metotlarında tek nokta enerji hesapları yapılmıştır. Her bir konfigürasyonun bir minimum olup olmadığı frekans analizi ile kontrol edilmiştir. Elde edilen yapıların harmonik frekansları ve infrared yoğunlukları MP2 seviyesinde aug-cc-pvDZ temel setinde hesaplanmıştır.

3.2. TEMEL SET VE METOT SEÇİMİ

Dimer ve trimer yapılarını inceleyebilmek için öncelikle nitrik asit, su ve metanol monomer yapılarının yapısal özellikleri araştırılarak Gaussian03 paket programı ile

DFT/aug-cc-pvDZ, MP2/aug-cc-pvDZ ve MP2/aug-cc-pvTZ temel set ve metotlarında optimizasyona tabi tutulmuştur. Buradan elde edilen veriler ile deneysel veriler Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. HNO₃, H₂O ve CH₃OH monomer yapılarının farklı metot ve temel set ile hesaplanmış teorik ve deneysel verileri (r : uzunluk , Å, a : açı, °).

yapısal parametreler	aug-cc-pvDZ		aug-cc-pvTZ	deneysel veriler
	DFT	MP2	MP2	
HNO ₃				
r(O-H)	0,97	0,98	0,97	0,96
r(N-O)	1,41	1,42	1,41	1,41
r(N-O2)	1,21	1,22	1,21	1,21
r(N-O3)	1,20	1,21	1,20	1,20
CH ₃ OH				
r(O-H)	0,96	0,97	0,96	0,96
r(C-O)	1,43	1,44	1,42	1,43
r(C-H)	1,10	1,10	1,10	1,10
a(HOC)	109	108	108	108
a(HCH)	109	109	109	109
H ₂ O				
r(O-H)	0,96	0,97	0,96	0,96
a(HOH)	105	104	104	105

Çizelge 3.1’deki veriler ile yapılan karşılaştırmalar sonucunda MP2 seviyesi ve aug-cc-pvTZ temel setinde elde edilen sonuçların deneysel veriler ile iyi uyum sağladığı görülmüştür, fakat trimer yapıları için bahsi geçen temel set ve metotda makine gücümüze bağlı sorunlardan dolayı diğer bir iyi uyum sağlayan MP2/aug-cc-pvDZ

temel set ve metodu tüm yapılarımızın optimizasyonunda kullanılmak üzere seçilmiştir.

3.3. HİDROJEN BAĞLI SİSTEMLERDE TOPLANAMAMA ETKİSİ

Hidrojen bağı içeren çok sayıdaki moleküler kümelerde hidrojen-bağ sisteminin hareketi 'kooperatif etkisi' ile açıklanmaktadır. Hidrojen bağı sistemlerinde kooperatif kavramı ilk olarak Frank ve Wen tarafından önerilmiştir [26]. Buna göre A-H...B-H...C gibi bir hidrojen-bağ sisteminde, A-H proton verici ile B proton alıcı arasında bir hidrojen bağı oluşmaktadır. Eğer proton alıcı B-H'a başka bir atom ya da molekül bağlandığında aynı zamanda B-H bir proton verici olarak davranacak ve A-H---B arasında meydana gelen hidrojen bağından daha güçlü bir hidrojen bağı oluşacaktır. Meydana gelen bu etkiye 'Kooperatif etki' denilmektedir. Yani molekül çiftlerinin her birinin tek başına oldukları zaman ki etkileşim enerjilerinin toplamı, kompleks halindeki toplam etkileşim enerjisinden daha az olmaktadır. Kooperatif etki sadece etkileşim enerjisine katkı yapmakta kalmayıp, aynı zamanda kümelerin dipol momentlerini ve frekanslarını da değiştirmektedir.

Kooperatif etki $\Delta E_{\text{nonadd}} / \Delta E_{\text{int}}$ şeklinde hesaplanmaktadır. ΔE_{nonadd} toplanamama enerjisi, ΔE_{int} ise etkileşim enerjisidir ve aşağıda açıklanmıştır.

Kümelerin etkileşim enerjisi (ΔE_{int}), kompleksin enerjisinden (E_{ABC}) monomerlerin enerjilerini (E_A, E_B, E_C) çıkararak elde edilmiştir ve denklem 3.1'de gösterilmiştir.

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{ABC}} - E_A - E_B - E_C \quad (3.1)$$

Burada, iki molekülün birbirine yaklaşması sonucu temel fonksiyonları üst üste gelir ve her bir monomer, yakınındaki bileşen varlığında kendi temel setini artırır ve enerji gibi ikinci dereceden hesaplamalarını arttırmış olur. Dolayısıyla, geometrik parametreler BSSE (Basis Set Superposition Error) tarafından etkilenmektedir. Bu yüzden etkileşim enerjilerinin hesaplanmasında BSSE metodu kullanılmıştır. Boys and Bernardi prosedürü ile aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır [27].

$$BSSE = \Delta E_{\text{nonadd}} = \Delta E_{\text{int}} - \Delta E_{\text{AB}} - \Delta E_{\text{BC}} - \Delta E_{\text{AC}} \quad (3.2)$$

burada ΔE_{AB} , ΔE_{BC} ve ΔE_{AC} dimerlerinin etkileşim enerjileridir ve şu şekilde hesaplanmıştır;

$$\Delta E_{\text{AB}} = E_{\text{AB}} - E_{\text{A}} - E_{\text{B}} \quad (3.3)$$

burada monomerlerin (E_{A} ve E_{B}) ve dimerin (E_{AB}) enerjileri, kompleksin tam temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Etkileşim enerjilerine düzeltme faktörü olarak eklenen diğer bir terim sıfır nokta titreşim enerjisidir (ZPE, zero-point vibrational energy). Sıfır-nokta düzeltmesi (ΔZPE), MP2 seviyesinde harmonik yaklaşım enerjisi ile hesaplanmıştır.

3.4. AIM TEORİSİ VE HESAPLAMA DETAYLARI

AIM (Atoms in molecules) teorisi, kuantum mekaniği ile kimya arasındaki ilişkinin anlaşılmasına yardımcı olan bir teoridir. AIM teorisi ile aşağıdaki sorulara cevap bulunabilmektedir:

- ❖ Schrödinger eşitliği çözülen bir molekülde hangi atomlar bağ yapmaktadır?
- ❖ Bir moleküldeki bir atomu tanımlayabilir miyiz?
- ❖ Nükleer pozisyonları değiştiğinde, bağ düzeni nasıl değişir?
- ❖ Bir atomdan diğerine ne kadar yük transfer olur?
- ❖ Polarize olmuş bir atomun (moleküldeki) elektron yoğunluğu ne kadardır?
- ❖ Moleküldeki asidik bölgeler neresidir?
- ❖ Nükleofilik atak için tercih edilen bölgeler neresidir?

AIM teorisi, atom ve bağ ilişkisini kullanışlı, basit, güçlü ve kesin bir şekilde açıklayan bir teoridir.

AIM teorisi elektron yoğunluğunu temel almaktadır. Deneysel olarak hesaplanan elektron yoğunluğunun AIM ile hesaplanan değerle uyum içinde olması teorinin en önemli avantajıdır. Ayrıca seçilen hesaplamalı yöntemde bağlı değildir. Elektron

yoğunluğu üzerinde gerçekleştirilen AIM analizleri, X-ray difraksiyonu deneyleri ile elde edilen değerleri doğrulamada etkindir. Kısaca deneysel ve teorik olarak hesaplanabilen elektron yoğunluğu değeri için temel olarak bu değeri kullanan AIM teorisi “buluşma noktasıdır” denilebilir [28].

Elektriksel verilen hesabı için AIM teorisini esas alan AIMAll paket programı kullanılmıştır. Öncelikle kuantum mekaniksel olarak optimize edilmiş yapıların Gaussian03 paket programı ile “wfn” uzantılı dosyaları oluşturulmuştur ve bu dosyalar AIMAll paket programı ile elektronik hesaplamalara tabi tutulmuştur.

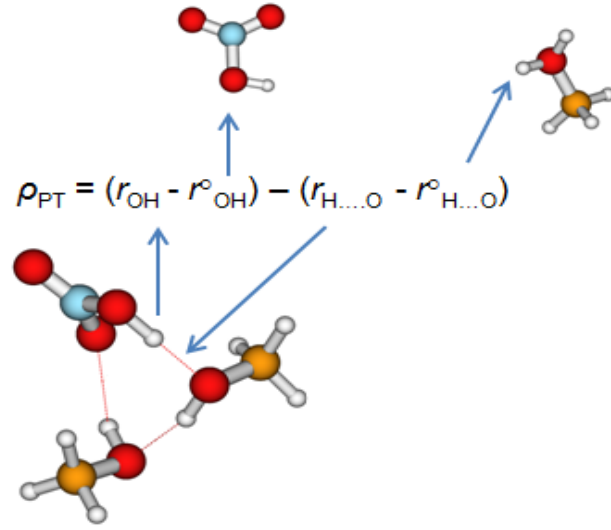
3.5. PROTON TRANSFER PARAMETRESİ

Nitrik asidin, asidik hidrojeninin (O-H) metanol ve su kümeleri içersinde ne kadar uzadığını (Kooperatif etki ile) nümerik olarak tanımlayan parametre, proton transfer parametresidir ve aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmaktadır [29].

$$\rho_{PT} = (r_{OH} - r^{\circ}_{OH}) - (r_{H\dots O} - r^{\circ}_{H\dots O}) \quad (3.4)$$

Buradaki r_{OH} ve r°_{OH} sırasıyla; nitrik asidin $HNO_3\dots(X)_m$ ($m=1-2$) $X= H_2O$ ve CH_3OH kümelerindeki ve serbest monomer halindeki O-H bağı uzunluğudur. $r_{H\dots O}$, $HNO_3\dots(X)_m$ ($m=1-2$) $X= H_2O$ ve CH_3OH kümelerindeki hidrojen bağı uzaklığı, $r^{\circ}_{H\dots O}$ ise H_3O^+ veya $CH_3OH_2^+$ moleküllerindeki O-H uzunluğudur.

$HNO_3\dots(X)_m$ ($m=1-2$) $X= H_2O$ ve CH_3OH kümelerinde eğer ilk terim $(r_{OH} - r^{\circ}_{OH})$ yaklaşık sıfır ise ρ_{PT} negatiftir ve bu nitrik asidin moleküler halde olduğunu gösterir. Eğer, $\rho_{PT} > 0$ ise kompleks iyoniktir. Diğer taraftan, ρ_{PT} değerinin sıfıra yakın bir değer çıkması da protonun nitrik asit ile su ya da metanol molekülü arasında paylaşım içinde olduğunu gösterir. Şekil 3.1'de örnek bir proton transfer parametresi hesabı gösterilmiştir.



Şekil 3.1. HNO₃...(CH₃OH)₂ moleküler kümesi için proton transfer parametresi hesabının gösterilmesi.

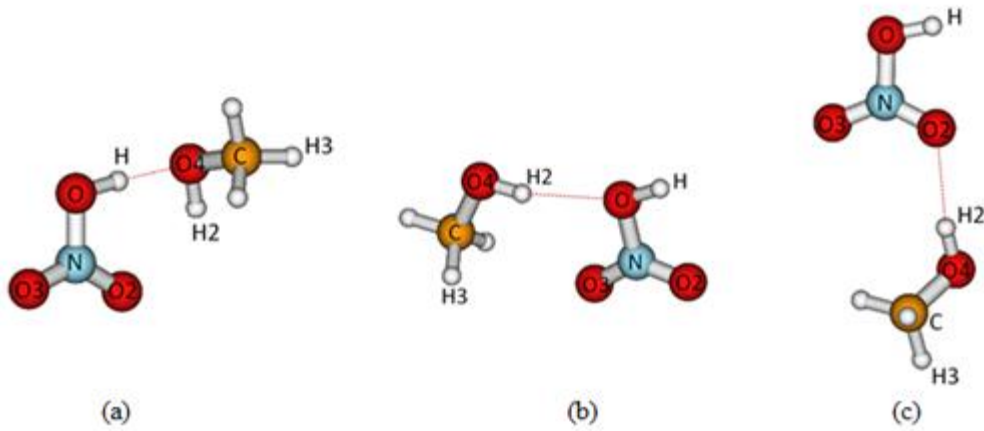
BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

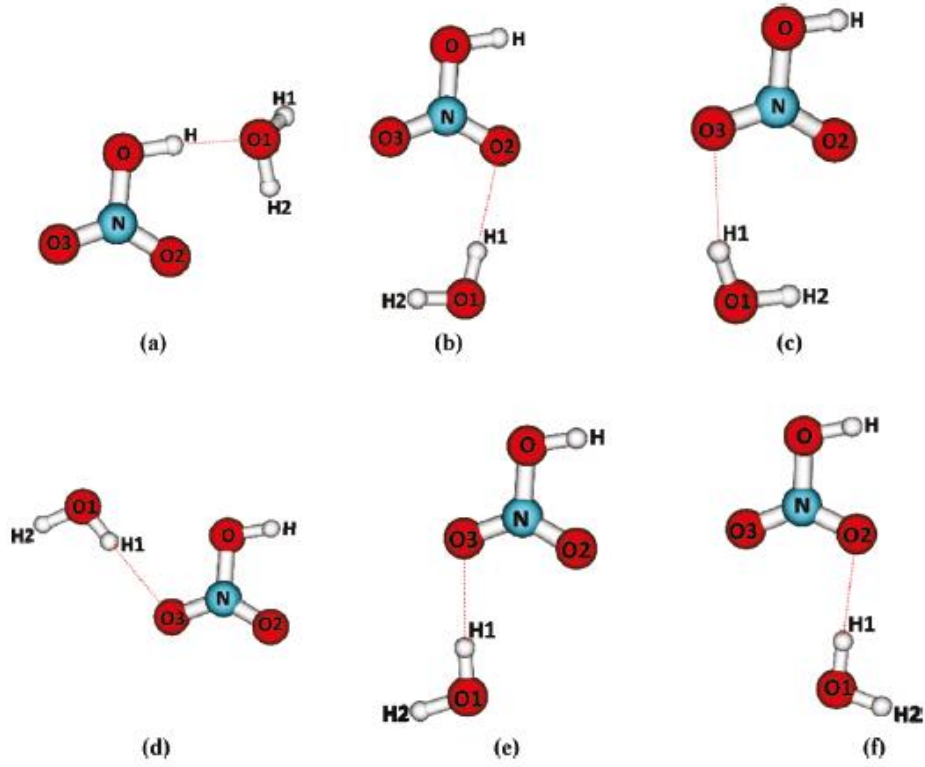
$\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ dimer yapısı daha önce teorik olarak çalışılmıştır [13]. $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$ $n=1-5$ katı su kümeleri ve buz yüzeyindeki solvasyon ve iyonlaşması [30] daha önce çalışılmış olmasına rağmen $\text{HNO}_3 \dots \text{CH}_3\text{OH}$ dimer yapısı ve $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{HNO}_3 \dots (\text{CH}_3\text{OH})_2$ trimer yapıları ile ilgili literatürde herhangi bir potansiyel enerji taraması bulunmamaktadır. Bu bölümde nitrik asidin su ve metanol moleküler kümeleri ile oluşturduğu dimer ($\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3 \dots \text{CH}_3\text{OH}$) ve trimer ($\text{HNO}_3 \dots 2\text{H}_2\text{O}$ ile $\text{HNO}_3 \dots 2\text{CH}_3\text{OH}$) yapılarının sırası ile enerji, yapısal, spektroskopik ve topolojik özellikleri tartışılacaktır.

4.1. $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ VE $\text{HNO}_3 \dots \text{CH}_3\text{OH}$ DİMER YAPILARININ SONUÇLARI

$\text{HNO}_3 \dots \text{CH}_3\text{OH}$ dimer yapısı için 15 farklı başlangıç konfigürasyonu oluşturulmuş ve potansiyel enerji yüzeyinde 3 tane olası minimum yapı bulunmuştur. $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ dimer yapısı ise daha önce çalışılmış olup 6 olası minimum yapı tespit edilmiştir [13]. Bu minimum yapılar sırası ile Şekil 4.1 ve 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. $\text{HNO}_3 \dots \text{CH}_3\text{OH}$ dimer yapısı için bulunan minimum yapıları.



Şekil 4.2. $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ dimer yapısı için bulunmuş olan minimum yapıları [13].

Nitrik asidin proton verici olarak davrandığı Şekil 4.1a ve 4.2a yapıları global, metanol ve suyun nitrik asidin oksijenine proton verdiği Şekil 4.1.b-c ve 4.2b-f yapıları [13] ise lokal minimum olarak bulunmuştur. Yukarıda bahsedilen yapılar için hesaplanan etkileşim enerjileri (sıfır nokta enerjisi eklenmiş) ile sıfır nokta enerjileri (ΔZPE) Çizelge 4.1 ve 4.2’ de verilmiştir.

Çizelge 4.1. $\text{HNO}_3 \dots \text{CH}_3\text{OH}$ dimer yapısı için hesaplanan sıfır nokta enerjisi eklenmiş etkileşim enerjileri ile sıfır nokta enerjileri.

	E_{int} (aug-cc-pvDZ- MP2)	E_{int} (aug-cc-pvTZ- MP2)	E_{int} (aug-cc-pvDZ- CCSD(T))	ΔZPE (aug-cc-pvDZ- MP2)
Şekil 4.1a	-9,19	-10,17	-9,19	1,60
Şekil 4.1b	-1,85	-2,03	-1,85	0,83
Şekil 4.1c	-1,62	-1,83	-1,62	0,57

Çizelge 4.2. $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ dimer yapısı için bulunmuş olan sıfır nokta enerjisi eklenmiş etkileşim enerjileri ile sıfır nokta enerjileri [13].

	E_{int} (aug-cc-pvDZ- MP2)	E_{int} (aug-cc-pvTZ- MP2)	E_{int} (aug-cc-pvDZ- CCSD(T))	ΔZPE (aug-cc-pvDZ- MP2)
Şekil 4.2a	-7,19	-7,94	-7,22	2,16
Şekil 4.2b	-1,09	-1,28	-1,21	1,20
Şekil 4.2c	-1,08	-1,27	-1,21	1,15
Şekil 4.2d	-1,00	-1,17	-1,11	1,28
Şekil 4.2e	-0,85	-1,02	-0,92	1,22
Şekil 4.2f	-0,71	-0,73	-0,84	1,13

$\text{HNO}_3 \dots \text{CH}_3\text{OH}$ dimer yapılarını incelediğimizde nitrik asidin metanolün oksijenine proton verdiği Şekil 4.1a yapısının enerjisi -9,19 kkal/mol iken metanolün OH ucundan nitrik asidin oksijenine proton verdiği Şekil 4.1b ve 4.1c yapıları için sırasıyla -1,85 ve -1,65 kkal/mol'dür. $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ dimer yapılarına bakacak olursak nitrik asidin suyun oksijenine proton verdiği Şekil 4.2a yapısının enerjisi -7,19 kkal/mol iken suyun OH uçundan nitrik asidin oksijenine proton verdiği Şekil 4.2b-e yapıları için sırasıyla -1,09, -1,08, -1,00, -0,85 ve -0,71 kkal/mol'dür [13]. Bu bize nitrik asidin proton verici olarak davrandığı yapılarda, enerjinin daha minimum olduğunu yani daha kararlı olduğu göstermektedir.

$\text{HNO}_3 \dots \text{CH}_3\text{OH}$ dimer yapıları için önceden belirtilen temel set ve metot ile hesaplanmış olan bağ uzunlukları ve frekans değerleri ile infrared yoğunlukları sırasıyla Çizelge 4.3 ve 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. HNO₃...CH₃OH dimer yapıları için hesaplanmış olan bağ uzunlukları (r, Å).

Uzunluk	Şekil 4.1a	Şekil 4.1b	Şekil 4.1c
r(O-H)	1,01	0,98	0,98
r(N-O)	1,38	1,40	1,42
r(N-O2)	1,23	1,23	1,22
r(N-O3)	1,22	1,21	1,21
r(O4-H2)	0,97	0,97	0,97
r(O4-C)	1,45	1,42	1,43
r(C-H3)	1,10	1,10	1,10
r(H...O4)	1,65	-	-
r(H2...O2)	2,46	2,17	-
r(H2...O)	-	-	2,34

Çizelge 4.4. HNO₃...CH₃OH dimer yapılarının elde edilen frekans değerleri (ν , cm⁻¹) ve parantez içindekiler infrared yoğunluklarıdır (kM/mol), simetrik ve asimetric gerilmeler sym ve asym olarak belirtilmiştir.

Frekans	Şekil 4.1a	Şekil 4.1b	Şekil 4.1c
ν (N-O)	946 (162)	899 (224)	874 (172)
ν (C-O)	1027 (126)	1052 (86)	1048 (99)
ν (NO ₂)sym	1333 (271)	1328 (253)	1315 (148)
δ (NOH)	1529 (128)	1356 (108)	1339 (104)
δ (COH)	1376 (25)	1387 (16)	1374 (47)
δ (HCH)	1505 (15)	1504 (6)	1504 (9)

Çizelge 4.4. (devam ediyor).

$\nu(\text{NO}_2)_{\text{asym}}$	1824 (245)	1850 (222)	1866 (292)
$\nu(\text{O-H})$	3094 (874)	3697 (109)	3700 (108)
$\nu(\text{C-H})$	3208 (11)	3180 (34)	3181 (33)
$\nu(\text{O-H})$ (metanol)	3786 (70)	3812 (167)	3840 (125)

$\text{HNO}_3 \dots \text{CH}_3\text{OH}$ dimer yapılarını incelediğimizde global dimer yapısı (Şekil 4.1a) için hidrojen bağı uzunluğu 1,65 Å iken lokal minimumlar (Şekil 4.1b, 4.1c) için bu değer sırasıyla 2,17 ve 2,34 Å olarak hesaplanmıştır. $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ dimer yapıları için global minimum yapısının hidrojen bağının uzunluğu (Şekil 4.2a) 1,70 Å iken diğer lokal minimum yapılarındaki (Şekil 4.2b-e) hidrojen bağı uzunlukları 2,17, 2,22, 2,16, 2,14, 2,15 Å'dur [13]. $\text{HNO}_3 \dots \text{CH}_3\text{OH}$ ve $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ global dimer yapılarının hidrojen bağı uzunlukları, lokal minimumlara göre daha kısa olduğu görülmektedir.

Ayrıca monomer haldeki nitrik asidin OH bağının uzunluğu 0,97 Å iken $\text{HNO}_3 \dots \text{CH}_3\text{OH}$ yapıları için sırasıyla 1,01, 0,98, 0,98 Å ve $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ global minimum yapısı için 0,98 Å, lokal minimum yapıları için ise 0,97 Å'dur [13]. $\text{HNO}_3 \dots \text{CH}_3\text{OH}$ ve $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ dimer yapılarındaki nitrik asidin OH bağı uzunluğundaki artış en çok nitrik asidin proton verici olarak davrandığı global dimer (Şekil 4.1a ve Şekil 4.2a) yapılarında olduğu görülmektedir.

$\text{HNO}_3 \dots \text{CH}_3\text{OH}$ dimer yapılarındaki nitrik asidin OH titreşim frekansları 3094, 3697 ve 3700 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ dimer yapılarında ise bu değerler sırasıyla 3283, 3696, 3696, 3698, 3700, 3696 cm^{-1} olarak bulunmuştur [14]. Nitrik asidin monomer halindeki bu değer ise 3704 cm^{-1} 'dir. Nitrik asidin OH titreşim frekansında oluşan bu fark bize kırmızıya kayma değerlerini vermektedir. $\text{HNO}_3 \dots \text{CH}_3\text{OH}$ ve $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ dimer yapılarındaki en büyük kırmızıya kayma değerleri ise nitrik asidin proton verici olarak davrandığı global dimer (Şekil 4.1a ve Şekil 4.2a) yapılarında olduğu görülmektedir.

2011 yılında yayınlanan ve hidrojen bağıının karakteristik özellikleri ile kriterlerini içeren makaleye göre [23]:

Hidrojen bağıının kuvveti, hidrojen bağı uzunluğu kısaldıkça, nitrik asidin OH bağı uzunluğu arttıkça ve kırmızıya kayma değeri yükseldikçe artmaktadır. Buna göre $\text{HNO}_3\cdots\text{CH}_3\text{OH}$ ve $\text{HNO}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$ dimer yapıları için nitrik asidin proton vererek oluşturduğu global minimum yapılarının, metanol ve suyun nitrik asidin oksijenine proton vererek oluşturduğu lokal minimum yapılarına göre hidrojen bağı uzunluğu daha kısa, nitrik asidin OH bağı uzunluğundaki artışın daha fazla ve kırmızıya kayma değerinin daha yüksek olduğu yani yaptığı hidrojen bağıının daha kuvvetli olduğu görülmektedir.

Dimer yapılarının AIMAll paket programı ile hesaplanan elektron yoğunluğu ve Laplasyan değerleri Çizelge 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5. $\text{HNO}_3\cdots\text{CH}_3\text{OH}$ dimer yapılarının topolojik olarak hesaplanmış elektron yoğunlukları ve parantez içinde Laplasyan değerleri.

	O4...H	O2...H2	O...H2
Şekil 4.1a	0,0518 (0,1579)	0,0129 (0,0129)	-
Şekil 4.1b	-	-	0,0091 (0,0318)
Şekil 4.1c	-	0,0148 (0,0460)	-

Çizelge 4.6. $\text{HNO}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$ dimer yapılarının topolojik olarak hesaplanmış elektron yoğunlukları ve parantez içinde Laplasyan değerleri.

	O1...H	O2...H2	O2...H1	O3...H1
Şekil 4.2a	0,0415 (0,1463)	0,0129 (0,0464)	-	-
Şekil 4.2b	-	-	0,0147 (0,0469)	-
Şekil 4.2c	-	-	-	0,0144 (0,0469)

Çizelge 4.6. (devam ediyor).

Şekil 4.2d	-	-	-	0,0138 (0,0419)
Şekil 4.2e	-	-	-	0,0151 (0,0494)
Şekil 4.2f	-	-	0,0147 (0,0479)	-

Bağ kritik noktasındaki elektron yoğunluğu arttıkça, hidrojen bağının kuvvetinin arttığı bilinmektedir. Buna göre $\text{HNO}_3\cdots\text{CH}_3\text{OH}$ ve $\text{HNO}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$ dimer yapıları ayrı ayrı kendi aralarında incelendiğinde $\text{HNO}_3\cdots\text{CH}_3\text{OH}$ dimer yapılarında hidrojen bağlarındaki en yüksek elektron yoğunluğu Şekil 4.1a 0,0518 ve $\text{HNO}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$ için ise Şekil 4.2a 0,0415 olduğu görülmektedir.

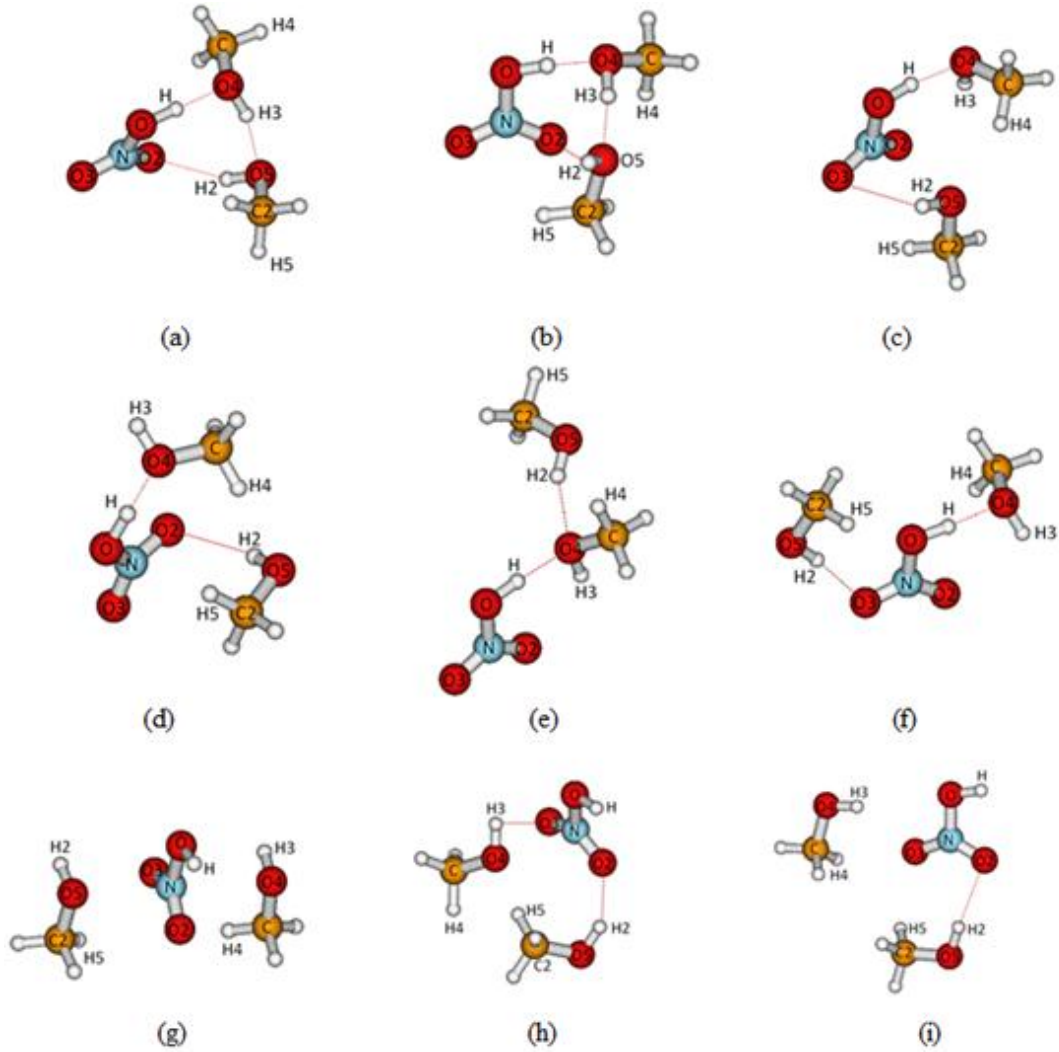
Yapısal olarak benzerlik gösteren Şekil 4.1a ve 4.2a global dimer yapılarını enerji, yapısal, spektroskopik ve topolojik açıdan karşılaştıracak olursak;

Şekil 4.1a yapısı için sıfır nokta enerjisi eklenmiş etkileşim enerjisi -9,19 kkal/mol iken Şekil 4.2a için -7,19 kkal/mol'dür. Nitrik asidin hidrojeninin metanolün oksijeni ve suyun oksijeni ile yaptığı hidrojen bağının uzunluğu sırasıyla 1,65 Å ve 1,70 Å'dur, hidrojen bağ açıları ise 176° ve 175° 'dir. Kırmızıya kayma değerleri 610 ve 420 olarak bulunmuştur [14]. Nitrik asidin proton vererek oluşturduğu hidrojen bağı için elektron yoğunlukları ise 0,052 ve 0,042'dir.

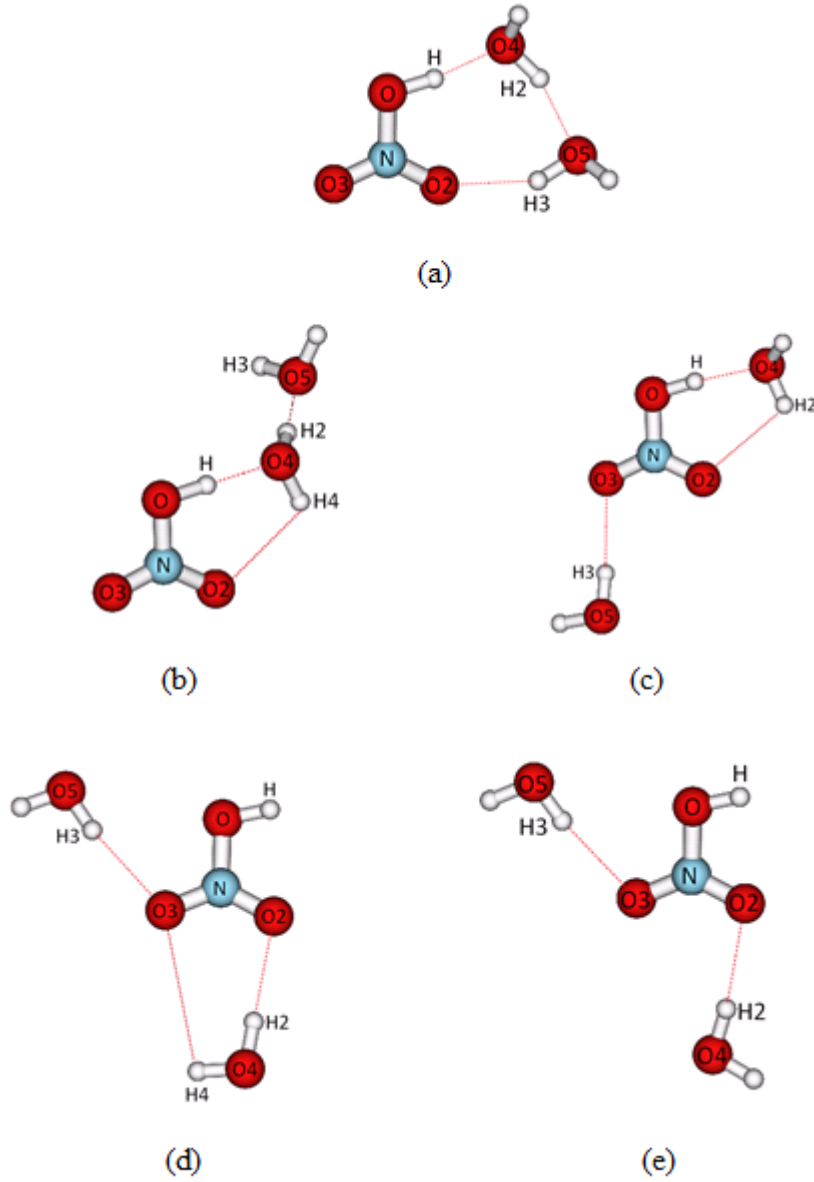
Hidrojen bağının kuvveti, uzunluğu azaldıkça ve açısı 180° 'e yaklaştıkça artmaktadır. Kırmızıya kayma değeri ve elektron yoğunluğu ne kadar büyük ise hidrojen bağı o kadar kuvvetlidir. Bu bize $\text{HNO}_3\cdots\text{CH}_3\text{OH}$ global dimer yapısının $\text{HNO}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$ global dimer yapısından daha minimum enerjili, hidrojen bağının daha kuvvetli ve CH_3OH grubunun kararlılığa olan katkısının H_2O 'dan daha fazla olduğunu göstermektedir.

4.2. $\text{HNO}_3 \dots (\text{CH}_3\text{OH})_2$ VE $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_2$ TRİMER YAPILARININ SONUÇLARI

$\text{HNO}_3 \dots (\text{CH}_3\text{OH})_2$ ve $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_2$ trimer yapıları için sırasıyla 40, 16 farklı başlangıç konfigürasyonu oluşturulmuş ve potansiyel enerji yüzeyinde 9, 6 tane olası minimum yapı bulunmuştur. Bu minimum yapılar sırası ile Şekil 4.3 ve 4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. $\text{HNO}_3 \dots (\text{CH}_3\text{OH})_2$ trimer yapısı için bulunan minimum yapıları.



Şekil 4.4. $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_2$ trimer yapısı için bulunmuş olan minimum yapıları.

Nitrik asidin proton verdiği ve siklik yapıda olan Şekil 4.3a ve 4.4a yapıları global, metanol ve suyun nitrik aside ve birbirlerine proton verdiği Şekil 4.3.b-i ve 4.4b-e yapıları ise lokal minimum olarak bulunmuştur. Yukarıda bahsedilen yapılar için hesaplanan etkileşim enerjileri (sıfır nokta enerjisi eklenmiş) ile sıfır nokta enerjileri Çizelge 4.7 ve 4.8’de toplanamama enerjileri (ΔE_{noadd}) ve yüzde olarak kooperatif etkileri ($\Delta E_{\text{noadd}} / E_{\text{int}}$) ise Çizelge 4.9 ve 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.7. $\text{HNO}_3 \dots (\text{CH}_3\text{OH})_2$ trimer yapısı için hesaplanan sıfır nokta enerjisi eklenmiş etkileşim enerjileri ile sıfır nokta enerjileri.

	$E_{\text{int}}(\text{aug-cc-pvDZ-MP2})$	$E_{\text{int}}(\text{aug-cc-pvTZ-MP2})$	$E_{\text{int}}(\text{aug-cc-pvDZ-CCSD(T)})$	$\Delta\text{ZPE}(\text{aug-cc-pvDZ-MP2})$
Şekil 4.3a	-19,16	-21,32	-19,16	2,93
Şekil 4.3b	-17,58	-19,47	-17,58	2,88
Şekil 4.3c	-13,82	-15,44	-13,82	2,67
Şekil 4.3d	-12,51	-14,02	-12,51	2,57
Şekil 4.3e	-12,08	-13,35	-12,08	2,65
Şekil 4.3f	-11,85	-13,10	-11,85	2,41
Şekil 4.3g	-5,09	-5,99	-5,09	1,68
Şekil 4.3h	-4,20	-4,97	-4,20	1,82
Şekil 4.3i	-3,08	-3,49	-3,08	1,46

Çizelge 4.8. $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_2$ trimer yapısı için hesaplanan sıfır nokta enerjisi eklenmiş etkileşim enerjileri ile sıfır nokta enerjileri.

	$E_{\text{int}}(\text{aug-cc-pvDZ-MP2})$	$E_{\text{int}}(\text{aug-cc-pvTZ-MP2})$	$E_{\text{int}}(\text{aug-cc-pvDZ-CCSD(T)})$	$\Delta\text{ZPE}(\text{aug-cc-pvDZ-MP2})$
Şekil 4.4a	-14,44	-16,19	-14,44	4,28
Şekil 4.4b	-12,54	-13,96	-12,54	4,02
Şekil 4.4c	-8,96	-9,97	-8,96	3,45
Şekil 4.4d	-1,91	-2,24	-1,91	2,34
Şekil 4.4e	-1,53	-1,85	-1,53	2,42

Çizelge 4.9. $\text{HNO}_3 \dots (\text{CH}_3\text{OH})_2$ trimer yapısı için hesaplanmış toplanamama enerjileri (ΔE_{noadd} (kkal/mol)) ve yüzde olarak kooperatif ($\Delta E_{\text{noadd}} / E_{\text{int}}$) etkileri.

	$(E_{\text{noadd}}^{\text{MP2/aug-cc-pvDZ}} / (E_{\text{int}}^{\text{MP2/aug-cc-pvDZ}}))$ (%)	$(E_{\text{noadd}}^{\text{MP2/aug-cc-pvTZ}} / (E_{\text{int}}^{\text{MP2/aug-cc-pvTZ}}))$ (%)	$(E_{\text{noadd}}^{\text{CCSD(T)/aug-cc-pvDZ}} / (E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)/aug-cc-pvDZ}}))$ (%)	$E_{\text{noadd}}^{\text{MP2/aug-cc-pvDZ}}$
Şekil 4.3a	19,36	17,40	19,36	3,71
Şekil 4.3b	14,22	12,84	14,22	2,50
Şekil 4.3c	3,11	2,78	3,11	0,43
Şekil 4.3d	8,31	7,42	8,31	1,04
Şekil 4.3e	-3,89	-3,52	-3,89	-0,47
Şekil 4.3f	5,32	4,81	5,32	0,63

Çizelge 4.9. (devam ediyor).

Şekil 4.3g	-2,36	-2,00	-2,36	-0,12
Şekil 4.3h	-3,57	-3,02	-3,57	-0,15
Şekil 4.3i	-5,52	-4,87	-5,52	-0,17

Çizelge 4.10. $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_2$ trimer yapısı için hesaplanmış toplanamama enerjileri (ΔE_{noadd} (kcal/mol)) ve yüzde olarak kooperatif ($\Delta E_{\text{noadd}} / E_{\text{int}}$) etkisi.

	$(E_{\text{noadd}}^{\text{MP2/aug-cc-pvDZ}}) / (E_{\text{int}}^{\text{MP2/aug-cc-pvDZ}})$ (%)	$(E_{\text{noadd}}^{\text{MP2/aug-cc-pvTZ}}) / (E_{\text{int}}^{\text{MP2/aug-cc-pvTZ}})$ (%)	$(E_{\text{noadd}}^{\text{CCSD(T)/aug-cc-pvDZ}}) / (E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)/aug-cc-pvDZ}})$ (%)	$E_{\text{noadd}}^{\text{MP2/aug-cc-pvDZ}}$
Şekil 4.4a	18,17	16,70	18,17	3,40
Şekil 4.4b	10,35	9,64	10,35	1,71
Şekil 4.4c	3,55	3,25	3,55	0,44
Şekil 4.4d	-3,28	-3,04	-3,28	-0,14
Şekil 4.4e	-6,04	-5,61	-6,04	-0,24

$\text{HNO}_3 \dots (\text{CH}_3\text{OH})_2$ trimer yapılarını incelediğimizde nitrik asidin proton verici olarak davrandığı Şekil 4.3a ve Şekil 4.3b siklik trimer yapılarının enerjisi sırasıyla -19,16 ve -17,58 kkal/mol'dür. Nitrik asidin proton verici olarak davrandığı diğer Şekil 4.3c-f yapılarının enerjileri ise sırasıyla -13,82, -12,51, -12,08, -11,85 kkal/mol iken nitrik asidin protonunun etkileşime girmediği Şekil 4.3g-i yapılarında ise sırasıyla -5,09, -4,20, -3,08 kkal/mol'dür. $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_2$ trimer yapılarına bakacak olursak nitrik asidin proton verici olarak davrandığı ve siklik yapıdaki Şekil 4.4a trimer yapısının enerjisi -14,44 kkal/mol iken nitrik asidin protonunu su molekülüne verdiği, su molekülünde protonunu diğer su molekülüne verdiği Şekil 4.4b yapısının enerjisi -12,54 kkal/mol'dür. Nitrik asidin bir su molekülüne proton verip diğer bir su molekülünden proton aldığı Şekil 4.4c yapısının enerjisi -8,96 kkal/mol, nitrik asidin protonunun etkileşime girmediği Şekil 4.4e ve 4.4f yapıları için ise -1,91 ve -1,53 kkal/mol'dür. Bu bize minimum enerji sıralamasının siklik yapılar > nitrik asidin proton verici olarak davrandığı yapılar > nitrik asidin protonunun etkileşime girmediği yapılar şeklinde olduğunu göstermektedir.

Bu yapıların kooperatif etkilerini inceleyecek olursak $\text{HNO}_3 \dots (\text{CH}_3\text{OH})_2$ trimer yapıları için sırasıyla % 19,36, % 14,22, % 3,11, % 8,31, % -3,89, % 5,32 ve $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_2$ trimer yapıları için sırasıyla % 18,17, % 10,35, % 3,55, % -3,28, % -6,04 olarak bulunmuştur. Bu bize üçüncü bir molekül varlığında kooperatif etkinin enerjiye olan katkısının en çok siklik yapılarda olduğunu ve negatif değerler ise bu yapılarda anti kooperatif etkisinin olduğunu göstermektedir.

$\text{HNO}_3 \dots (\text{CH}_3\text{OH})_2$ ve $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_2$ trimer yapıları için önceden belirtilen temel set ve metot ile hesaplanmış olan sırasıyla bağ uzunlukları Çizelge 4.11, 4.12'de ve frekans değerleri ile infrared yoğunlukları Çizelge 4.13, 4.14'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. $\text{HNO}_3 \dots (\text{CH}_3\text{OH})_2$ trimer yapıları için hesaplanmış bağ uzunlukları (r, Å).

Uzunluk	Şekil 4.3a	Şekil 4.3b	Şekil 4.3c	Şekil 4.3d	Şekil 4.3e	Şekil 4.3f	Şekil 4.3g	Şekil 4.3h	Şekil 4.3i
r(O-H)	1,03	1,02	1,01	1,01	1,00	1,01	0,98	0,98	0,98
r(N-O)	1,37	1,37	1,37	1,37	1,38	1,38	1,40	1,41	1,40
r(N-O2)	1,24	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23	1,22	1,22	1,22
r(N-O3)	1,22	1,22	1,22	1,22	1,22	1,22	1,22	1,21	1,22
r(O4-H3)	0,99	0,98	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97
r(O4-C)	1,44	1,44	1,45	1,45	1,46	1,45	1,44	1,44	1,43
r(C-H4)	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10
r(O5-H2)	0,97	0,98	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97
r(O5-C2)	1,45	1,45	1,44	1,44	1,43	1,43	1,44	1,43	1,43
r(C2-H5)	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10
r(H...O4)	1,54	1,57	1,62	1,63	1,67	1,62	-	-	-
r(H2...O2)	2,09	-	-	2,17	-	-	-	2,25	2,32
r(H2...O3)	-	-	2,80	-	-	2,13	-	-	-
r(H2...O4)	-	-	-	-	2,00	-	-	-	-
r(H3...O)	-	-	-	-	-	-	-	2,93	2,23
r(H3...O5)	1,75	-	-	-	-	-	-	-	-

Çizelge 4.12. $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_2$ trimer yapıları için hesaplanmış bağ uzunlukları (r, Å).

Uzunluk	Şekil 4.4a	Şekil 4.4b	Şekil 4.4c	Şekil 4.4d	Şekil 4.4e
r(O - H)	1,01	1,01	1,00	0,98	0,98
r(N-O)	1,37	1,38	1,37	1,39	1,40
r(N-O2)	1,23	1,23	1,23	1,22	1,23
r(N- O3)	1,22	1,22	1,22	1,22	1,21
r(O4-H2)	0,98	0,98	0,97	0,97	0,97
r(O5-H3)	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97
r(H...O4)	1,63	1,64	1,69	-	-
r(H2...O5)	1,80	1,83	-	-	-
r(H3...O2)	2,04	-	-	-	-
r(H2...O4)	-	2,54	-	-	-
r(H3...O3)	-	-	2,14	2,20	2,18
r(H2...O2)	-	-	-	2,18	2,18
r(H4...O3)	-	-	-	3,34	-

Çizelge 4.13. $\text{HNO}_3 \dots (\text{CH}_3\text{OH})_2$ trimer yapılarının elde edilen frekans değerleri (ν , cm^{-1}) ve parantez içindekiler infrared yoğunluklarıdır (kM/mol), simetrik ve asimetric gerilmeler sym ve asym olarak belirtilmiştir.

Frekans	Şekil 4.3a	Şekil 4.3b	Şekil 4.3c	Şekil 4.3d	Şekil 4.3e	Şekil 4.3f	Şekil 4.3g	Şekil 4.3h	Şekil 4.3i
$\nu(\text{N-O})$	976 (120)	961 (113)	961 (105)	960 (123)	941 (173)	949 (127)	911 (120)	882 (184)	908 (189)
$\nu(\text{C-O})$ (1)	-	1029 (70)	1014 (117)	1020 (78)	1008 (109)	1031 (115)	-	1049 (120)	-

Çizelge 4.13. (devam ediyor).

$\nu(\text{C-O})$ (2)	-	1018 (108)	1037 (107)	1045 (102)	1055 (112)	1059 (90)	-	1041 (97)	-
$\nu(\text{C-O})$ (sym)	1031 (14)	-	-	-	-	-	1041 (197)	-	1051 (107)
$\nu(\text{C-O})$ (asym)	1030 (153)	-	-	-	-	-	1039 (3)	-	1047 (89)
$\nu(\text{NO}_2)$ sym	1338 (312)	1337 (318)	1343 (214)	1339 (272)	1331 (259)	1332 (231)	1340 (180)	1324 (200)	1330 (246)
$\delta(\text{NOH})$	1543 (175)	1526 (148)	1553 (122)	1514 (121)	1528 (136)	1529 (114)	1370 (13)	1355 (82)	1358 (75)
$\delta(\text{COH})$ (1)	1396 (15)	1360 (14)	1373 (48)	1362 (23)	1370 (28)	1369 (25)	-	1386 (30)	1371 (14)
$\delta(\text{COH})$ (2)	1472 (50)	1503 (15)	1369 (55)	1392 (35)	1407 (80)	1394 (61)	-	1375 (55)	1385 (62)
$\delta(\text{COH})$ (sym)	-	-	-	-	-	-	1368 (135)	-	-
$\delta(\text{COH})$ (asym)	-	-	-	-	-	-	1366 (0)	-	-
$\delta(\text{HCH})$ (1)	1506 (22)	1507 (9)	1513 (3)	1501 (0)	1501 (13)	1505 (11)	-	1506 (10)	-
$\delta(\text{HCH})$ (2)	1494 (5)	1449 (28)	1508 (4)	1506 (19)	1507 (2)	1505 (9)	-	1508 (4)	-
$\delta(\text{HCH})$ (sym)	-	-	-	-	-	-	1509 (10)	-	1506 (11)
$\delta(\text{HCH})$ (asym)	-	-	-	-	-	-	1507 (1)	-	1497 (8)
$\nu(\text{NO}_2)$ asym	1794 (227)	1809 (224)	1825 (195)	1815 (217)	1827 (248)	1826 (271)	1863 (184)	1867 (207)	1851 (268)
$\nu(\text{O-H})$	2699 (1821)	2824 (1724)	2997 (1436)	3086 (366)	3153 (1329)	2998 (1569)	3707 (96)	3695 (102)	3691 (127)
$\nu(\text{C-H})$ (1)	3152 (30)	3194 (21)	3205 (10)	3175 (26)	3219 (6)	3210 (9)	-	3174 (35)	-

Çizelge 4.13. (devam ediyor).

v(C-H) (2)	3195 (19)	3208 (5)	3186 (20)	3122 (44)	3181 (22)	3174 (36)	-	3190 (17)	-
v(C-H) (sym)	-	-	-	-	-	-	3190 (30)	-	3182 (33)
v(C-H) (asym)	-	-	-	-	-	-	3190 (1)	-	3181 (36)
v(O- H)metanol (1)	3753 (169)	3497 (770)	3778 (71)	3827 (62)	3771 (53)	3796 (66)	-	3826 (81)	3824 (79)
v(O- H)metanol (2)	3410 (839)	3828 (55)	3817 (39)	3799 (73)	3758 (319)	3792 (221)	-	3821 (35)	3830 (139)
v(O- H)metanol (sym)	-	-	-	-	-	-	3827 (71)	-	-
v(O- H)metanol (asym)	-	-	-	-	-	-	3827 (1)	-	-

Çizelge 4.14. $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_2$ trimer yapılarının elde edilen frekans değerleri (ν , cm^{-1}) ve parantez içindekiler infrared yoğunluklarıdır (kM/mol), simetrik ve asimetrik gerilmeler sym ve asym olarak belirtilmiştir.

Frekans	Şekil 4.4a	Şekil 4.4b	Şekil 4.4c	Şekil 4.4d	Şekil 4.4e
$\nu(\text{N-O})$	974 (130)	952 (155)	958 (152)	921 (178)	915 (169)
$\nu(\text{NO}_2)_{\text{sym}}$	1348 (330)	1337 (304)	1347 (322)	1337 (284)	1334 (245)
$\delta(\text{NOH})$	1512 (169)	1537 (138)	1517 (104)	1359 (57)	1356 (77)
$\delta(\text{HOH})$ (1)	1619 (52)	1646 (67)	1616 (117)	1630 (60)	1631 (36)
$\delta(\text{HOH})$ (2)	1660 (96)	1622 (75)	1636 (36)	1633 (44)	1635 (58)
$\nu(\text{NO}_2)_{\text{asym}}$	1812 (241)	1826 (225)	1829 (229)	1847 (292)	1847 (300)

Çizelge 4.14. (devam ediyor).

v(O-H)	3070 (1419)	3077 (1535)	3230 (1150)	3691 (120)	3695 (115)
v(O-H)bağlı (1)	3540 (506)	3610 (504)	3773 (22)	3787 (96)	3785 (103)
v(O-H)bağlı (2)	3757 (151)	3797 (18)	3770 (117)	3790 (34)	3787 (33)
v(O-H)serbest (1)	3883 (113)	3852 (147)	3906 (128)	3919 (113)	3923 (65)
v(O-H)serbest (2)	3907 (187)	3925 (102)	3914 (146)	3923 (162)	3921 (255)

$\text{HNO}_3\cdots(\text{CH}_3\text{OH})_2$ ve $\text{HNO}_3\cdots(\text{H}_2\text{O})_2$ trimer yapılarını hidrojen bağı uzunlukları bakımından incelediğimizde en kısa hidrojen bağı uzunluklarının $\text{HNO}_3\cdots(\text{CH}_3\text{OH})_2$ yapısı için Şekil 4.3a 1,54 Å ve $\text{HNO}_3\cdots(\text{H}_2\text{O})_2$ yapısı için ise Şekil 4.4a 1,63 Å olduğu görülmektedir. $\text{HNO}_3\cdots\text{CH}_3\text{OH}$ dimer yapısı için Şekil 4.1a'da hidrojen bağı uzunluğu 1,65 Å iken trimer yapısı için bu değer 1,54 Å'dur. Aynı şekilde $\text{HNO}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$ dimer yapısı için Şekil 4.2a'da 1,70 Å iken trimer yapısı için 1,63 Å olduğu görülmektedir. Bu bize nitrik asit su ve metanol dimer yapılarına bir molekül su veya metanol eklediğimizde hidrojen bağının kısaldığını ve kuvvetinin arttığını göstermektedir.

Çizelge 4.15. Nitrik asidin proton verici olarak davrandığı $\text{HNO}_3\cdots(\text{CH}_3\text{OH})_2$ ve $\text{HNO}_3\cdots(\text{H}_2\text{O})_2$ trimer yapıları için hesaplanmış proton transfer parametreleri.

$\text{HNO}_3\cdots(\text{CH}_3\text{OH})_2$	ρ_{PT}
Şekil 4.3a	-0,51
Şekil 4.3b	-0,54
Şekil 4.3c	-0,61
Şekil 4.3d	-0,62

Çizelge 4.15. (devam ediyor).

Şekil 4.3e	-0,66
Şekil 4.3f	-0,60
HNO ₃ ...(H ₂ O) ₂	
Şekil 4.4a	-0,62
Şekil 4.4b	-0,63
Şekil 4.4c	-0,69

Çizelge 4.15'de nitrik asidin proton verici olarak davrandığı HNO₃...(CH₃OH)₂ ve HNO₃...(H₂O)₂ trimer yapıları için hesaplanan proton transfer parametleri verilmiştir. Proton transfer parametresi bu sistemlerdeki proton hareketinin statik olarak nasıl değiştiğini bulmak için yapılmıştır ve elde edilen tüm sonuçlar negatif olarak bulunmuş yani sistemlerimizde iyonlaşma olmamış ve moleküler olarak kalmışlardır.

Bu yapıların OH titreşim frekanslarını incelediğimizde en düşük frekanslar HNO₃...(CH₃OH)₂ yapısı için Şekil 4.3a 2699 cm⁻¹ iken diğer yapılar için sırasıyla 2824, 2997, 3086, 3153, 2998, 3707, 3695 ve 3691 cm⁻¹'dir. HNO₃...(CH₃OH)₂ için Şekil 4.4a 3070 cm⁻¹ iken diğer yapılar için sırasıyla 3077, 3230, 3691 ve 3695 cm⁻¹ olarak bulunmuştur. En yüksek kırmızıya kayma değerleri ise HNO₃...(CH₃OH)₂ yapısı için Şekil 4.3a 1005 ve HNO₃...(CH₃OH)₂ için Şekil 4.4a 634 olarak bulunmuştur. Dimer yapılarında olduğu gibi trimer yapıları içinde en düşük OH titreşim frekansları ve en yüksek kırmızıya kayma değerleri global yapılarda gözlenmiştir.

Trimer yapılarının AIMAll paket programı ile hesaplanan elektron yoğunluğu ve Laplasyan değerleri Çizelge 4.16 ve 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.16. $\text{HNO}_3 \dots (\text{CH}_3\text{OH})_2$ trimer yapılarının topolojik olarak hesaplanmış elektron yoğunluğu ve parantez içindekiler Laplasyan değerleri.

	O4...H	O5...H3	O2...H2	O3...H2	O4...H2	O5...H	O3...H3
Şekil 4.3a	0,0680 (0,1622)	0,0411 (0,1369)	0,0180 (0,0590)	-	-	-	-
Şekil 4.3b	0,0630 (0,1670)	0,0380 (0,1373)	-	-	-	-	-
Şekil 4.3c	0,0554 (0,1607)	-	-	0,0112 (0,0478)	-	-	-
Şekil 4.3d	0,0515 (0,1649)	-	0,0152 (0,0500)	-	-	-	-
Şekil 4.3e	0,0489 (0,1538)	-	-	-	0,0222 (0,0774)	-	-
Şekil 4.3f	0,0559 (0,1632)	0,0162 (0,0520)	-	-	-	-	-
Şekil 4.3g	-	-	-	0,0120 (0,0516)	-	-	0,0120 (0,0516)
Şekil 4.3h	-	-	0,0132 (0,0415)	-	-	-	0,0117 (0,0448)
Şekil 4.3i	-	-	0,0112 (0,0333)	-	-	-	0,0135 (0,0432)

Çizelge 4.17. $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_2$ trimer yapılarının topolojik olarak hesaplanmış elektron yoğunluğu ve parantez içindekiler Laplasyan değerleri.

	O4...H	O5...H2	O2...H3	O3...H3	O2...H2
Şekil 4.4a	0,0509 (0,1640)	0,0332 (0,1260)	0,0171 (0,0652)	-	-
Şekil 4.4b	0,0514 (0,1630)	0,0299 (0,1160)	-	-	-
Şekil 4.4c	0,0490 (0,1525)	-	-	0,0160 (0,0518)	-
Şekil 4.4d	-	-	-	0,0136 (0,0443)	0,0142 (0,0453)
Şekil 4.4e	-	-	-	0,0140 (0,0459)	0,0142 (0,0460)

Bağ kritik noktasındaki elektron yoğunluğu arttıkça, hidrojen bağının kuvvetinin arttığı bilinmektedir. Buna göre $(\text{HNO}_3 \dots \text{CH}_3\text{OH})_2$ ve $(\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O})_2$ trimer yapıları ayrı ayrı kendi aralarında incelendiğinde $(\text{HNO}_3 \dots \text{CH}_3\text{OH})_2$ trimer yapılarında hidrojen bağlarındaki en yüksek elektron yoğunluğu Şekil 4.3a 0,0679 ve $(\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O})_2$ için ise Şekil 4.4a 0,0509 olduğu görülmektedir. Bu değerleri dimer yapılarındaki değerler ile karşılaştıracak olursak; Şekil 4.1a dimer yapısı için elektron yoğunluğu 0,0518 iken bu yapıya bir molekül metanol eklenerek oluşturulan trimer yapısı için 0,0679'dur. Aynı şekilde Şekil 4.2a dimer yapısı için elektron yoğunluğu 0,0415 iken bu yapıya bir molekül su eklenerek oluşturulan trimer yapısı için 0,0509'dur. Bu bize nitrik asit su ve metanol dimer yapılarına bir molekül su veya metanol eklediğimizde elektron yoğunluklarının arttığını göstermektedir.

Yapısal olarak benzerlik gösteren Şekil 4.3a ve 4.4a global trimer yapılarını enerji, yapısal, spektroskopik ve topolojik açıdan karşılaştıracak olursak;

Şekil 4.3a yapısı için etkileşim enerjisi -19,16 kkal/mol iken Şekil 4.4a için -14,44 kkal/mol'dür. Nitrik asidin hidrojeninin metanolün oksijeni ve suyun oksijeni ile yaptığı hidrojen bağının uzunluğu sırasıyla 1,54 Å ve 1,63 Å'dur, hidrojen bağ açıları ise 175° ve 172°'dir. Kırmızıya kayma değerleri 1005 ve 634 olarak bulunmuştur. Nitrik asidin proton vererek oluşturduğu hidrojen bağı için elektron yoğunlukları ise 0,0679 ve 0,0509'dur.

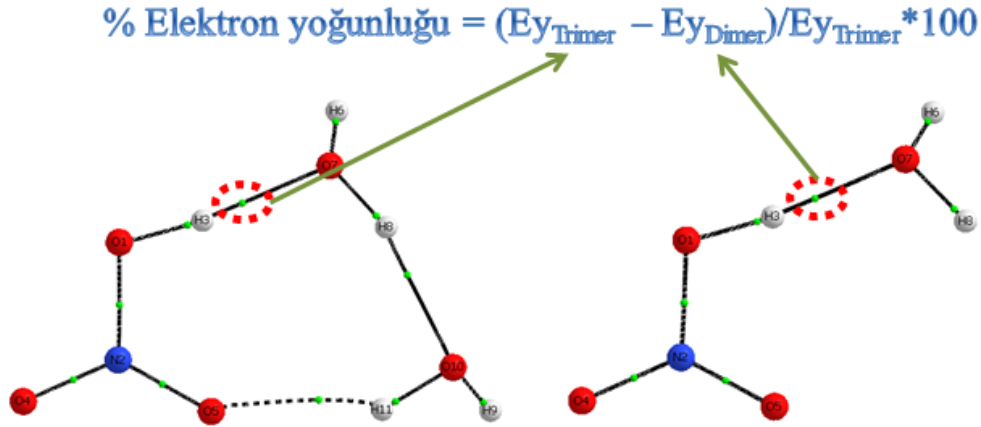
Hidrojen bağının kuvveti, uzunluğu azaldıkça ve açısı 180°'ye yaklaştıkça artmaktadır. Kırmızıya kayma değeri ve elektron yoğunluğu ne kadar büyük ise hidrojen bağı o kadar kuvvetlidir [23]. Bu bize global dimer yapılarına benzer şekilde $(\text{HNO}_3 \dots \text{CH}_3\text{OH})_2$ global trimer yapısının $(\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O})_2$ global trimer yapısından daha minimum enerjili, hidrojen bağının daha kuvvetli ve CH_3OH grubunun kararlılığa olan katkısının H_2O 'dan daha fazla olduğu göstermektedir.

4.3. KOOPERATİF ETKİ İLE ELEKTRON YOĞUNLUĞU ARASINDAKİ BAĞINTI

Kooperatif etkinin iki veya daha fazla molekül içeren hidrojen bağlı sistemlere önemli katkı sağladığı bilinmektedir. Buna rağmen çok sayıda molekül içeren sistemler için kooperatif etki hesabı uğraştırıcıdır. Bunun yerine elektron yoğunlukları kullanılarak kooperatif etkiye benzer şekilde bir yüzde katkı bulunması amacıyla bir denklem türetilmiştir.

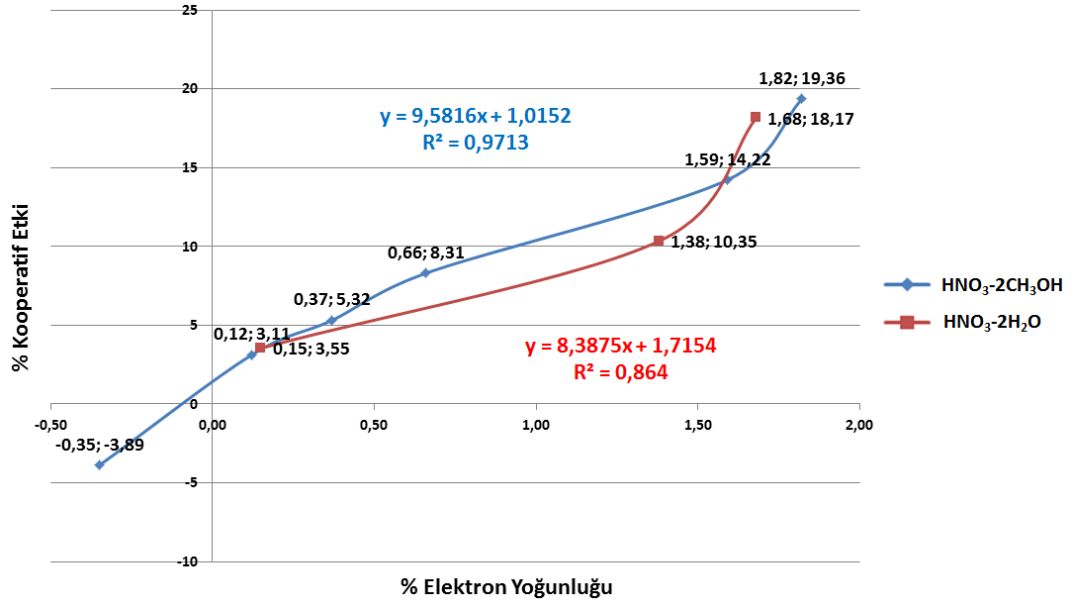
$$\% \text{ Elektron yoğunluğu} = (E_{y_{\text{Trimer}}} - E_{y_{\text{Dimer}}})/E_{y_{\text{Trimer}}} * 100 \quad (4.1)$$

Bu denklem nitrik asidin proton verici olarak davrandığı yapılar için kullanılmıştır. $E_{y_{\text{Trimer}}}$, trimer yapısındaki nitrik asidin proton verici olarak davrandığı hidrojen bağındaki elektron yoğunluğu, $E_{y_{\text{Dimer}}}$ ise aynı trimer yapısındaki nitrik asidin protonu ile hidrojen bağı yapmayan diğer bir su veya metanol molekülü hesaba katılmadan elde edilen elektron yoğunluğudur. Şekil 4.5’de örnek bir hesaplama gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Örnek yüzde elektron yoğunluğu hesabı.

($\text{HNO}_3 \dots (\text{CH}_3\text{OH})_2$ ve ($\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_2$) nitrik asidin proton verici olarak davrandığı trimer yapıları için bu denklem ile elde edilen yüzde elektron yoğunluklarına karşı yüzde kooperatif etkisi grafiği oluşturulmuştur ve Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.6. HNO₃...(CH₃OH)₂ ve HNO₃...(H₂O)₂ trimer yapılarının yüzde elektron yoğunluğuna karşı yüzde kooperatif etki grafiği.

Grafikte mavi renk ile Şekil 4.3'deki nitrik asidin proton verici olarak davrandığı ilk 6 HNO₃...(CH₃OH)₂ trimer yapıları ve kırmızı renk ile nitrik asidin proton verici olarak davrandığı Şekil 4.4'deki ilk 3 HNO₃...(H₂O)₂ trimer yapıları temsil edilmektedir.

Bu grafiğe göre Eşitlik 4.1 ile hesaplanan elektron yoğunlukları kooperatif etki ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Bu basit denklem ile büyük sistemler için sadece elektron yoğunluğu hesaplanarak hidrojen bağına yapılan katkı hakkında bilgi sahibi olunabilir.

BÖLÜM 5

SONUÇ

Bu çalışmanın temeli, $(\text{HNO}_3)\dots(\text{X})_m$ ($\text{X}=\text{H}_2\text{O}$, CH_3OH ve $m=1-2$) moleküler kümelerinin hidrojen bağı özelliklerini enerji, yapısal, spektroskopik ve topolojik açıdan incelemek ve nitrik asidin metanol ile su moleküler kümelerindeki davranışlarını karşılaştırmaktır. Çalışma kapsamında kuantum mekaniksel hesaplamalar için Gaussian03 paket programı ve elektriksel parametlerin hesabı için ise AIM paket programı kullanılmıştır. Kuantum mekaniksel çalışmalarda deneysel veriler ile iyi uyum sağlayan MP2 metodu ve aug-cc-pvDZ temel seti kullanılmıştır. Potansiyel enerji yüzeyi taraması sonucunda $\text{HNO}_3\dots\text{CH}_3\text{OH}$ için 3 (Bkz. Şekil 4.1), $\text{HNO}_3\dots(\text{CH}_3\text{OH})_2$ için 9 (Bkz. Şekil 4.3) ve $\text{HNO}_3\dots(\text{H}_2\text{O})_2$ için 5 (Bkz. Şekil 4.4) minimum yapı bulunmuştur. Nitrik asidin proton verici olarak davrandığı Şekil 4.1a $\text{HNO}_3\dots\text{CH}_3\text{OH}$ dimer yapısı ile Şekil 4.3a $\text{HNO}_3\dots(\text{CH}_3\text{OH})_2$ ve Şekil 4.4a $\text{HNO}_3\dots(\text{H}_2\text{O})_2$ siklik trimer yapıları global minimum olarak bulunmuştur. Tüm trimer yapıları için proton transfer parametre değerleri (Bkz. Çizelge 4.15) negatif olarak bulunmuştur yani sistemimizde iyonlaşma olmamış ve sistemimiz moleküler olarak kalmıştır.

Nitrik asidin metanol ve su ile oluşturduğu dimer yapılarına ikinci bir metanol ve su molekülü ilave edildiğinde;

$\text{HNO}_3\dots\text{CH}_3\text{OH}$ global dimer yapısı (Şekil 4.1a) için etkileşim enerjisi $-9,19$ kkal/mol, hidrojen bağı uzunluğu $1,65$ Å, OH titreşim frekansı 3094 cm^{-1} , kırmızıya kayma değeri 610 ve elektron yoğunluğu $0,0518$ iken $\text{HNO}_3\dots(\text{CH}_3\text{OH})_2$ global trimer yapısı (Şekil 4.3a) için $-19,16$ kkal/mol, $1,54$ Å, 2699 cm^{-1} , 1005 ve $0,0679$ olmuştur. Aynı şekilde $\text{HNO}_3\dots\text{H}_2\text{O}$ global dimer yapısı (Şekil 4.2a) için sırasıyla etkileşim enerjisi $-7,19$ kkal/mol, hidrojen bağı uzunluğu $1,70$ Å, OH titreşim frekansı 3283 cm^{-1} , kırmızıya kayma değeri 420 ve elektron yoğunluğu $0,0415$ iken

$\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_2$ global trimer (Şekil 4.4a) yapısı için -14,44 kkal/mol, 1,63 Å, 3070 cm^{-1} , 634 ve 0,0509 olmuştur.

Buna göre incelediğimiz trimer sistemlerinde dimer sistemlerine göre enerji daha minimum, hidrojen bağı uzunluğu daha kısa, OH titreşim frekansı daha düşük, kırmızıya kayma değeri ve elektron yoğunluğu ise daha yüksek olduğu sonuçlarına varılmıştır.

Nitrik asidin metanol ve su ile oluşturduğu moleküler kümeleri enerji, yapısal, spektroskopik ve topolojik olarak karşılaştırdığımızda;

$\text{HNO}_3 \dots \text{CH}_3\text{OH}$ global dimer yapısı (Şekil 4.1a) için sırasıyla etkileşim enerjisi -9,19 kkal/mol, hidrojen bağı uzunluğu 1,65 Å, hidrojen bağı açısı 176° , OH titreşim frekansı 3094 cm^{-1} , kırmızıya kayma değeri 610 ve elektron yoğunluğu 0,0518 iken $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ global dimer yapısı (Şekil 4.3a) için -7,19 kkal/mol, 1,70 Å, 175° , 3283 cm^{-1} , 420 ve 0,0415'dir.

$\text{HNO}_3 \dots (\text{CH}_3\text{OH})_2$ global trimer yapısı (Şekil 4.3a) için sırasıyla etkileşim enerjisi -19,16 kkal/mol, hidrojen bağı uzunluğu 1,54 Å, hidrojen bağı açısı 175° , OH titreşim frekansı 2699 cm^{-1} , kırmızıya kayma değeri 1005, elektron yoğunluğu 0,0679 ve kooperatif etkisi % 19,36 iken $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_2$ global trimer yapısı (Şekil 4.4a) için -14,44 kkal/mol, 1,63 Å, 172° , 3070 cm^{-1} , 634, 0,0509 ve % 18,17'dir.

Buna göre nitrik asidin metanol ile oluşturduğu moleküler kümeler, su ile oluşturduğu moleküler kümelerden enerji olarak daha minimum ve kooperatif etki ile üçüncü molekül varlığında enerjiye yapılan katkı daha büyük, yapısal olarak hidrojen bağı uzunluğu daha kısa ve hidrojen bağı açısı 180° 'e daha yakın, spektroskopik olarak nitrik asidin OH titreşim frekansı daha düşük ve kırmızıya kayma değeri daha yüksek, topolojik olarak ise hidrojen bağındaki elektron yoğunluğu daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Bulychev, V. P. and Tokhadze, K. G., "The n(AH) band formation in H-bonded complexes RAH/B in the gas and liquid phases", *J. Mol. Struct.*, 790: 2-10 (2006).
2. Loparo, J. J., Roberts, S. T. and Tokmakoff, A., "Multidimensional infrared spectroscopy of water. I. Vibrational dynamics in two-dimensional IR line shapes", *J. Chem. Phys.* 125: 21 (2006).
3. Buck, U. and Huisken, F., "Infrared spectroscopy of size-selected water and methanol clusters", *Chem. Rev.* 100: 3863-3890 (2000).
4. Rzepkowska, J., Uras, N., Sadlej, J. and Buch, V., "Intermolecular potentials for ammonia-aqueous mixture", *J. Phys. Chem. B*, 106: 1790-1796 (2002).
5. Parker, L. L., Houk, A. R. and Jensen J. H., "Cooperative hydrogen bonding effects are key determinants of backbone amide proton chemical shifts in proteins", *J. Am. Chem. Soc.*, 128: 9863-9872 (2006).
6. Rode, M. F. and Sadlej, J., "The nonadditive effects in the mixed trimers composed of the water dimer and diatomics H₂, HF, HCl, HBr, and ClF", *Chem. Phys. Lett.*, 368: 754-768 (2003).
7. Packer, M. J. and Clary, D. C., "Interaction of HCl with water clusters - (H₂O)(N)HCl, N=1-3", *J. Phys. Chem.*, 99: 14323-14333 (1995).
8. Gertner, B. J. and Hynes J. T., "Molecular dynamics simulation of hydrochloric acid ionization at the surface of stratospheric ice", *J. T., Science*, 271: 1563-1566 (1996).
9. Bacelo, D. E., Binning, R. C., Jr. and Ishikawa, Y., "Ab initio monte carlo simulated annealing study of HCl(H₂O)_n (n = 3, 4) clusters", *J. Phys. Chem. A*, 103: 4631-4640 (1999).
10. Re, S., Osamura, Y., Suzuki, Y. and Schaefer III, H. F., "Structures and stability of hydrated clusters of hydrogen chloride, HCl(H₂O)_n, n = 1-5", *J. Chem. Phys.*, 109: 973-977 (1998).
11. Weimann, M., Farnik, M., Suhm, M. A., Alikhani, M. E. and Sadlej, J., "Cooperative and anticooperative mixed trimers of HCl and methanol", *J. J. Mol. Struct.*, 790: 18-26 (2006).
12. Chaban, G. M., Gerber, R. B. and Janda, K. C., "Transition from hydrogen bonding to ionization in (HCl)_n(NH₃)_n and (HCl)_n(H₂O)_n clusters:

- consequences for anharmonic vibrational spectroscopy”, *J. Chem. Phys. A*, 105: 8323-8332 (2001).
13. Balci, F. M. and Uras, N., “Interaction in the ternary complexes of HNO₃...HCl...H₂O: A theoretical study on energetics, structure, and spectroscopy”, *J. Phys. Chem A*, 115: 5943–5954 (2011).
 14. McCurdy, P. R., Hess, W. P. and Xantheas, S. S., “Nitric acid-water complexes: theoretical calculations and comparison to experiment”, *J. Phys. Chem. A*, 106: 7628-7635 (2002).
 15. Canagaratna, M., Phillips, J. A., Ott, M. E. and Leopold, K. R., “The Nitric acid-water complex: microwave Spectrum, structure, and tunneling”, *J. Phys. Chem. A*, 102: 1489-1497 (1998).
 16. Tao, Fu-M., Higgins, K., Klemperer, W. and Nelson, D. D., “Structure, binding energy, and equilibrium constant of the nitric acid-water complex”, *Geophys. Res. Lett.*, 23: 1797-1800 (1996).
 17. Scott, J. R. and Wright, J. B., “Computational investigation of the solvation of nitric acid: formation of the NO₃⁻ and H₃O⁺ ion pair”, *J. Phys. Chem. A*, 108: 10578-10585 (2004).
 18. Dimitrova, Y., “Ab initio and DFT studies of the vibrational spectra of hydrogen-bonded PhOH...(H₂O)₄ complexes”, *Specrochimica Acta Part A*, 60: 3049-3057 (2004).
 19. Staikova, M. and Donaldson, DJ., “Ab initio investigation of water complexes of some atmospherically important acids: HONO, HNO₃ and HO₂NO₂”, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3: 1999-2006 (2001).
 20. Escribano, R. Couceiro, M., Gomez, P. C., Carrasco, E., Moreno M. A. and Herrero, V. J., “The Nitric acid hydrates: ab initio molecular study, and RAIR spectra of the solids”, *J. Phys. Chem. A*, 107: 651-661 (2003).
 21. Mo, O., Yanez, M. And Elguero J., "Study of the methanol trimer potential energy surface", *J. Chem. Phys.*, 107: 3592-3601 (1997)
 22. Andrzejewska, A. and Sadlej, J., “Ab initio study on mixed methanol–hydrogen chloride dimer and trimers”, *Chem. Phys. Lett.*, 393: 228-235 (2004).
 23. Arunan, E., Desiraju, G. R., Klein, R. A., Sadlej, A., Scheiner, S., Alkorta, I., Clary, D. C., Crabtree, R. H., Dannenberg, J. J., Hobza, P., Kjaergaard, H. G., Legon, A. C., Mennucci, B. and Nesbitt, D. J., "Definition of the hydrogen bond", *Pure Appl. Chem.*, 83: 1637–1641 (2011).
 24. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, J. A., Jr., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, 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., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, 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.02", *Gaussian, Inc.* Wallingford, CT (2004).
25. Todd, A., "Tk Giristmill Software", *Overland Park Ks*, USA (2013).
 26. Frank, H. S. and Wen, W. Y., "III. Ion-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure", *Discuss. Faraday Soc.*, 24: 133-140 (1957).
 27. Boys S. F., and Bernardi F., "The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies", *Molecular Pyhsics*, 19: 553-566 (1970).
 28. Popelier, P., "Atoms in Molecules", *Prentice Hall*, 188 (2000).
 29. Kurnig, I. J. and Scheiner, S., "Ab initio investigation of the structure of hydrogen halde-amine complexes in the gas-phase and in a polarizable medium", *International journal of quantum chemistry*, 14: 47-56 (1987).
 30. Balcı, F. M., "HNO₃'in katı su kümelerinde ve buz yüzeyindeki solvasyon ve iyonlaşması, ve klor içeren kuvvetli asitlerin solvasyon prosesine etkisi", Doktora Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 186 (2012).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hasan ÖZSOY

Doğum Yeri : Bakırköy

Doğum Yılı : 1990

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : İstanbul Plevne Lisesi 2004-2007

Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 2008-2012

Yüksek Lisans : Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü 2012-2016

Yayımları (SCI ve diğer makaleler)

1- Balcı F. M., Devlin J. P., Özsoy H., Maşlakçı Z. and Uras N., “Molecular modes and dynamics of HCl and DCl guests of gas clathrate hydrates”, *J. Phys. Chem. A*, 119 (34): 9018–9026 (2015).

