

## ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince her türlü yardımını ve ilgisini esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Safiye S. ERDEM'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na (BAPKO) bu tez çalışmamın projesine verdiği destekten dolayı şükranlarımı sunarım.

Yüksek lisansa başladığım günden beri bana gösterdiği anlayış ve yardımlarından dolayı Prof. Dr. Mustafa BULUT'a teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Bu tez çalışmamın konusunu öneren, deneysel bulguları bize sağlayan Prof. Dr. Kemal YELEKÇİ'ye bilgi ve tecrübeleri ile her zaman bize destek verdiği için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda bana çok yardımcı olan arkadaşım Özlem KARAHAN'a ve diğer arkadaşlarıma teşekkür ediyorum. Ayrıca çalışmam süresince maddi ve manevi desteklerinden dolayı sevgili annem Günfer KARAÇAM'a ve babam Prof. Dr. İsmail KARAÇAM'a çok teşekkür ediyorum.

Temmuz-2005

Fahriye UYAR

# İÇİNDEKİLER

	SAYFA NO
ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET .....	V
ABSTRACT.....	VII
YENİLİK BEYANI .....	IX
SEMBOL LİSTESİ .....	X
KISALTMALAR .....	XII
ŞEKİL LİSTESİ .....	XIV
TABLO LİSTESİ .....	XVII
BÖLÜM I. GİRİŞ VE AMAÇ .....	1
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER .....	4
II.1. AROMATİKLEŞME TEPKİMELERİ .....	4
II.2. PİROLİZ.....	8
II.2.1. Piroliz Mekanizmaları.....	8
II.2.2. Pirolitik Eliminasyonlarda Yönlenme.....	12
II.2.3. Karboksili Asitlerin ve Karboksilli Asit Esterlerinin Pirolizleri.....	14
II.3. SİGMATROPİK REAKSİYONLAR.....	15
II.3.1. -H Kayması.....	16

<b>II.4. MEKANİZMA AYDINLATMADA HESAPSAL YÖNTEMLER.....</b>	<b>19</b>
<b>II.4.1 Enerjinin Minimize Edilmesi .....</b>	<b>20</b>
<b>II.4.2. Geçiş Konumlarının Bulunması ve Karakterize Edilmesi.....</b>	<b>20</b>
<b>II.4.3. Frekans Hesaplamaları.....</b>	<b>21</b>
<b>II.4.4. Sıfır Noktası Enerjileri ve Termal Enerji.....</b>	<b>22</b>
<b>II.4.5. Reaksiyon Termodinamiği.....</b>	<b>23</b>
II.4.5.1. Reaksiyonların Entalpi ve Serbest Enerjileri .....	23
<b>II.4.6. Aktivasyon Enerjisi.....</b>	<b>24</b>
II.4.6.1. Piroлиз Reaksiyonlarında Aktivasyon Enerjileri.....	26
II.4.6.2. Hidrojen Kaymalarında Aktivasyon Enerjileri.....	27
<b>BÖLÜM III. YÖNTEM VE HESAPLAMALAR.....</b>	<b>32</b>
<b>III.1.HESAPSAL YÖNTEMLER.....</b>	<b>32</b>
<b>III.1.1. Kuantum Mekanikliği .....</b>	<b>32</b>
III.1.1.1. Hartree-Fock Modelleri.....	33
III.1.1.2. Hartree-Fock “Self-Consistent Field” Metodu (HF-SCF).....	34
<b>III.2. AB INITIO MOLEKÜLER ORBİTAL TEORİSİ.....</b>	<b>36</b>
<b>III.2.1. Temel Kümeler.....</b>	<b>36</b>
<b>III.3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ, DFT.....</b>	<b>37</b>
<b>III.3.1. Hibrit Fonksiyoneller.....</b>	<b>38</b>
<b>III.4. SEMİ-EMİRİK YÖNTEMLER.....</b>	<b>39</b>
<b>III.5. PROGRAMLAR NASIL ÇALIŞIR.....</b>	<b>39</b>
<b>III.6.HESAPLAMALAR.....</b>	<b>41</b>
<b>III.7. DENEYSEL İŞLEMLER.....</b>	<b>42</b>
<b>BÖLÜM IV. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>43</b>
<b>IV.1. HESAPLAMALARDAN ELDE EDİLEN OPTİMUM YAPILAR.....</b>	<b>43</b>
<b>IV.1.1. Mekanizma II'ye Ait Yapılar.....</b>	<b>43</b>
<b>IV.1.2. Mekanizma III'e Ait Yapılar.....</b>	<b>46</b>
<b>IV.2. HESAPLAMALARDAN ELDE EDİLEN ENERJİLER.....</b>	<b>49</b>
<b>IV.2.1. Mekanizma II'ye Ait Enerjiler.....</b>	<b>51</b>
<b>IV.2.2. Mekanizma III'e Ait Enerjiler.....</b>	<b>64</b>
<b>BÖLÜM V. GENEL DEĞERLENDİRME.....</b>	<b>66</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>69</b>
<b>EKLER .....</b>	<b>72</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>97</b>

## ÖZET

### 2-ASETOKSİ-2,6,6-TRİMETİLBİSİKLO[3.1.0]HEKZAN'IN TERMAL PİROLİZ MEKANİZMASININ MODELLENMESİ

Aromatik olmayan hidrokarbonlar yeterince yüksek sıcaklıklarda piroliz edildiklerinde bazı yan reaksiyonlarla beraber aromatik bileşiklere dönüşebilmektedirler. Daha önceki bir çalışmada, aromatikleşme reaksiyonları sırasında, 2-asetoksi-2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.0]hekzan'ın pirolizi sonucu 2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.0]-2-hekzen oluşması beklenirken onun yerine 1,3,3-trimetil-1,4-sikloheksadien elde edilmiştir. Bu çalışmanın amacı, bu reaksiyonun nasıl bir mekanizma ile gerçekleştiğini hesapsal yöntemler kullanarak anlamak ve açıklamaktır.

Bu amaç doğrultusunda, tek adımlı “concerted” mekanizma, iki adımlı mekanizmalar ve biradikal mekanizmalar gibi bazı mekanizmalar önerilmiştir. Başlangıç maddelerinin, geçiş konumlarının ve ürünlerin geometrilerinin optimizasyonları, Gaussian 98W programı kullanılarak semi-empirik PM3, HF/6-31G\*, B3LYP/6-31G\* yöntemleri ile yapıldı. Geçiş konumları IRC hesaplamaları ile ve tek bir hayali titreşim frekansı verdiği görülerek, karakterize edildi. Termal enerji, entalpi ve Gibbs serbest enerji gibi termodinamik büyüklükler, sıcaklık etkisini de içerecek şekilde hesaplandı. Çalışılan mekanizmaların her bir adımı için, aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri hesaplandı.

350° C'deki bu reaksiyonun aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığı zaman iki adımlı mekanizmanın daha makul olduğu görüldü. İlk adım, bir endosiklik alken verecek şekilde karbonil oksijeninin C3 den bir proton kopardığı 1,2-eliminasyonudur; ikinci adım ise, hız belirleme basamağı olan C4'den C3'e homodienil 1,5-sigmatropik hidrojen kaymasıdır. Bu adım ilginç bir düzenlenmedir.

Çünkü, gerilimli bisiklik alkene siklopropil halkasının açılmasını içerir ve bu stereospesifiktir.

Bu reaksiyonun her adımı negatif Gibbs serbest enerjisi vermiştir. Dolayısıyla, ekzotermik oldukları görülmüştür.

Temmuz-2005

Fahriye UYAR

## ABSTRACT

### MODELLING OF THERMAL PYROLYSIS MECHANISM OF 2-ACETOXY-2,6,6-TRIMETHYLBICYCLO[3.1.0]HEXANE

At sufficiently high temperatures most non-aromatic hydrocarbons undergo aromatization along with other side reactions. In a previous study, during these aromatization reaction, pyrolysis of 2-acetoxy-2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.0]hexane gave 1,3,3-trimethyl-1,4-cyclohexadiene instead of expected product of 2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.0]hex-2-ene. The aim of the present study is to understand how this reaction occurs, by means of computational methods.

For this purpose, several mechanisms such as concerted mechanism, two step mechanisms, and biradical mechanisms were proposed. Geometries of the reactants, transition states and products were optimized with semi-empirical PM3, HF/6-31G\*, and B3LYP/6-31G\* methods, using Gaussian 98W software. Transition states were characterised by IRC calculations and by having only one imaginary vibrational frequency. Thermodynamic quantities such as thermal energy, enthalpy and Gibbs free energy were also calculated to include the effect of temperature. For each step of the studied mechanisms, activation energies and reaction energies were calculated.

Comparison of the activation energies showed that a two step mechanism is plausible for the reaction at 350° C. The first step is a 1,2-elimination in which the carbonyl oxygen abstracts a proton from C3 to give an endocyclic alkene; second step is homodienyl 1,5-sigmatropic hydrogen shift from C4 to C3, which is the rate determining step. This step is an interesting rearrangement because it consists of opening of cyclopropyl ring in a strained bicyclic alkene, and it is stereospecific.

Both steps of this reaction exhibit negative Gibbs free energy change. Thus, they are exothermic.

June-2005

Fahriye UYAR

## YENİLİK BEYANI

Bu çalışmada, 2-asetoksi-2,6,6-trimetil[3.1.0]hekzan'ın 350° C'de bir akış sisteminde ısıtılması sonucunda beklenmedik bir ürün olarak 1,3,3-trimetil-1,4-siklohekzadien'in oluşmasına hesapsal yöntemlerle açıklama getirilmiştir. Söz konusu tepkime ve mekanizması ile ilgili literatürde herhangi bir bilgi bulunmadığından yapılan çalışma özgündür. Bu tez kapsamında, olası mekanizmalar önerilmiş ve teorik hesaplamalar yapılarak tepkimenin hangi mekanizma üzerinden gerçekleşebileceği tartışılmıştır.

Temmuz-2005

Doç. Dr. Safiye S. ERDEM

Fahriye UYAR

## SEMBOL LİSTESİ

<b>R</b>	: Alkil grubu
<b>E<sub>e</sub></b>	: Elektronik enerji
<b>E<sub>o</sub></b>	: Elektronik enerji ile sıfır noktası enerjisi toplamı
<b>E</b>	: E <sub>o</sub> ve termal enerjilerin toplamı
<b>E<sub>v</sub></b>	: Titreşim enerjisi
<b>E<sub>r</sub></b>	: Dönme enerjisi
<b>E<sub>t</sub></b>	: Öteleme enerjisi
<b>H</b>	: Entalpi
<b>G</b>	: Gibbs serbest enerji
<b>T</b>	: Sıcaklık (Kelvin)
<b>ΔE<sub>e</sub><sup>o</sup></b>	: 0° K'de ürünler ve reaktantlar arasındaki enerji farkı
<b>Δ(ΔE<sub>o</sub>)<sup>298</sup></b>	: Ürünler ve reaktantların arasındaki enerji farkının 0 K ile 298 K arasındaki değişimi
<b>ΔE<sub>v</sub><sup>o</sup></b>	: 0° K'de ürünler ve reaktantların sıfır noktası enerjilerinin farkı
<b>Δ(ΔE<sub>v</sub>)<sup>298</sup></b>	: Titreşim enerjisi farkının 0° K ile 298° K arasındaki değişimi
<b>ΔE<sub>r</sub><sup>298</sup></b>	: Ürünler ve reaktantların dönme enerjileri farkı
<b>ΔE<sub>t</sub><sup>298</sup></b>	: Ürünler ve reaktantların öteleme enerjileri farkı
<b>Δ(PV)</b>	: PV iş terimi
<b>ΔG</b>	: Gibbs enerji değişimi
<b>ΔG</b>	: Entalpi değişimi
<b>E<sub>a</sub></b>	: Aktifleşme enerjisi
<b>E<sup>#</sup></b>	: Aktivasyon enerjisi (kcal/mol) (a.u.)
<b>H</b>	: Hamilton operatörü
<b>E</b>	: Enerji
<b>Ψ</b>	: Dalga fonksiyonu
<b>C<sub>i</sub></b>	: Katsayılar

$\phi_{\mu}$	: Atomik orbitaller
$r$	: Yarıçap
$a$	: Sabit sayı ve fonksiyon çapının büyüklüğü
$E_0$	: En düşük enerji
$\psi_0$	: Temel durum moleküler dalga fonksiyonu
$E^T$	: Elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerji
$E^V$	: Çekirdek-elektron çekimlerine ve çekirdek çiftlerinin itmesine ait potansiyel enerji
$E^J$	: Elektron-elektron itmesi
$E^{XC}$	: Diğer elektron-elektron etkileşimlerini kapsar. Değişim-korelasyonu olarak adlandırılır.
$E^X$	: Değişim fonksiyoneli
$E^C$	: Korelasyon fonksiyoneli
$\Delta E_r^1$	: 1. adım için reaksiyon enerjisi
$\Delta E_r^2$	: 2. adım için reaksiyon enerjisi
$\Delta E^{\#}_1$	: 1. adım için aktivasyon enerjisi
$\Delta E^{\#}_2$	: 2. adım için aktivasyon enerjisi

## KISALTMALAR

<b>FVP</b>	: Flaş Vakum Pirolyzi
<b>IUPAC</b>	: Uluslararası İsimlendirme Sistemi
<b>E1</b>	: Monomoleküler Eliminasyon
<b>E2</b>	: Bimoleküler Eliminasyon
<b>Ei</b>	: Pirolyz Tepkimelerindeki Eliminasyon
<b>E1cB</b>	: Karbenyon Oluşturan Monomoleküler Eliminasyon
<b>R</b>	: Alkil Grubu
<b>G</b>	: Göç Eden Grup
<b>IRC</b>	: Intrinsic Reaction Coordinate
<b>LCAO</b>	: Linear Combination of Atomic Orbitals
<b>RHF</b>	: Kısıtlanmış Hartree-Fock
<b>UHF</b>	: Kısıtlanmamış Hartree-Fock
<b>SCF</b>	: Self-Consistent Field
<b>STO</b>	: Slater Tipi Orbitaller
<b>MO</b>	: Moleküler Orbital
<b>AO</b>	: Atomik Orbital
<b>DFT</b>	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
<b>GTF</b>	: Gaussian Tipi Fonksiyon
<b>B3LYP</b>	: Becke'nin Lee-Young-Parr ile üç parametrelili fonksiyoneli
<b>MP2</b>	: İkinci Dereceden Moller Plesset
<b>NMR</b>	: Nükleer Magnetik Rezonans
<b>TS</b>	: Geçiş Konumu

# ŞEKİL LİSTESİ

## SAYFA NO

Şekil I.1	Önerilen “concerted” ester pirolizi mekanizması (Mekanizma I)...	1
Şekil I.2	Mekanizma II.....	2
Şekil I.3	Mekanizma III.....	2
Şekil I.4	Biradikal mekanizmaya (Mekanizma IV ) ait iki farklı olasılık...	3
Şekil II.1	p-Ksilen’den serbest radikal zincir mekanizmasıyla etan oluşumu	5
Şekil II.2	1,4-Sikloheksadienin izomerizasyonu.....	6
Şekil II.3	Fulvenlerden sikloheksadienlerin oluşumu.....	6
Şekil II.4	FVP koşullarında bisikloheksenlerin fulvenlere dönüşümü .....	7
Şekil II.5	Bisikloheksenlerden aromatik bileşik eldesi.....	8
Şekil II.6	2- Asetoksi-2,6,6- trimetilbisiklo[3.1.0]heksan’ın 1,3,3-trimetil-,14- sikloheksadien’e dönüşmesi.....	8
Şekil II.7	Piroliz tepkime örnekleri.....	9
Şekil II.8	3β-asetoksi-(S)-5α-metilsülfinilkolestan’ın stereoizomerleri.....	10
Şekil II.9	Cope Eliminasyonu.....	11
Şekil II.10	β hidrojeninin sterik etkileri.....	13
Şekil II.11	Ester pirolizi denklemi.....	14
Şekil II.12	Ester pirolizinde geçiş konumu.....	14
Şekil II.13	Sigmatropik kayma.....	15
Şekil II.14	[1,3] Sigmatropik kayma reaksiyonu.....	15
Şekil II.15	[1,5] Sigmatropik kayma reaksiyonu.....	15
Şekil II.16	Sigmatropik kaymalarda uç orbitallerin simetrisi.....	16
Şekil II.17	Aynı yüzden ve ters yüzden sigmatropik kaymalar.....	16
Şekil II.18	H kaymalarında uç orbitallerin simetrisi.....	17
Şekil II.19	[1,3] simetri izinsiz ve [1,5] simetri izinli H kaymaları.....	17
Şekil II.20	[1,5], [1,7], [1,9] H kaymalarında uç orbitallerin simetrisi.....	18
Şekil II.21	[1,5] H kayması için örnek reaksiyon .....	18
Şekil II.22	[1,5] H kaymasına örnek reaksiyonun mekanizmaları.....	19
Şekil II.23	$A_2 + B_2 \rightleftharpoons A_2B_2 \rightleftharpoons 2AB$ hayali tepkimesi .....	25
Şekil II.24	$A_2 + B_2 \rightleftharpoons A_2B_2 \rightleftharpoons 2AB$ hayali tepkimesine ilişkin potansiyel enerji diyagramı .....	25
Şekil II.25	1,3- Pentadien’de 1,5 H kayması .....	27
Şekil II.26	Siklopropil halkasına sahip sistemde H kayması .....	29
Şekil II.27	Siklobütül halkasına sahip sistemde H kayması .....	30
Şekil II.28	Siklopropil halkasına sahip sistemde endo ve ekzo stereokimya....	30
Şekil IV.1	Mekanizma II’deki yapıların PM3, HF/6-31G*, B3LYP/6-31G*	

<b>Şekil IV.2</b>	yöntemler ile optimize olmuş kritik bağ uzunlukları ( $A^\circ$ ).....	44
	Mekanizma III deki yapıların PM3 , HF/6-31G* , B3LYP/6-31G* yöntemler ile optimize olmuş kritik bağ uzunlukları ( $A^\circ$ ).....	47
<b>Şekil IV.3</b>	Mekanizma II ve III'e ait enerji-reaksiyon koordinatı grafikleri.....	50
<b>Şekil V.1.</b>	Mekanizma I için gerekli başlangıç konformasyonunun PM3 yöntemi ile optimize edilmiş yapısına ait HOMO (üstteki şekiller) ve LUMO (alttaki şekiller)orbitaleri. Orbitaler iki farklı bakış açısından gösterilmiştir.....	67

## TABLO LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
<b>Tablo II.1</b>	Propionik asidin piroliz tepkimesi için farklı yöntemlerle hesaplanmış aktivasyon enerjileri (kcal/mol)..... 26
<b>Tablo II.2</b>	1,3-Pentadien'deki 1,5 H kayması için farklı yöntemlerle hesaplanmış aktivasyon enerjileri (kcal/mol)..... 27
<b>Tablo II.3</b>	1,3-pentadien'deki 1,5 H kayması için geçiş konumu enerjileri ( $E_{TS}$ ) ve aktivasyon enerjileri..... 28
<b>Tablo II.4</b>	Cis-1-metil-2-vinilsiklopropan'ın retro-en (homodienil H kayması) tepkimesinin aktivasyon enerjileri (kcal/mol)..... 31
<b>Tablo IV.1</b>	Geçiş konumlarına ait sanal frekansların değerleri ( $cm^{-1}$ )..... 46
<b>Tablo IV.2</b>	Mekanizma II'ye ait yapıların PM3 yöntemiyle 25°C'de elde edilen enerjileri, a.u..... 52
<b>Tablo IV.3</b>	Mekanizma II'ye ait PM3 yöntemiyle 25°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. (kcal/mol)..... 52
<b>Tablo IV.4</b>	Mekanizma II'ye ait yapıların HF/6-31G* yöntemiyle 25°C'de elde edilen enerjileri, a.u..... 53
<b>Tablo IV.5</b>	Mekanizma II'ye ait HF/6-31G* yöntemiyle 25°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. (kcal/mol)..... 53
<b>Tablo IV.6</b>	Mekanizma II'ye ait yapıların B3LYP/6-31G* yöntemiyle 25°C'de elde edilen enerjileri, a.u..... 54
<b>Tablo IV.7</b>	Mekanizma II'ye ait B3LYP/6-31G* yöntemiyle 25°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. ve (kcal/mol)..... 54
<b>Tablo IV.8</b>	Mekanizma II'ye ait yapıların PM3 yöntemiyle 350°C'de elde edilen enerjileri, a.u..... 55
<b>Tablo IV.9</b>	Mekanizma II'ye ait PM3 yöntemiyle 350°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. (kcal/mol)..... 55
<b>Tablo IV.10</b>	Mekanizma II'ye ait yapıların HF/6-31G* yöntemiyle 350°C'de elde edilen enerjileri, a.u..... 56
<b>Tablo IV.11</b>	Mekanizma II'ye ait HF/6-31G* yöntemiyle 350°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. (kcal/mol)..... 56
<b>Tablo IV.12</b>	Mekanizma II'ye ait yapıların B3LYP/6-31G* yöntemiyle 350°C'de elde edilen enerjileri, a.u..... 57
<b>Tablo IV.13</b>	Mekanizma II'ye ait B3LYP/6-31G* yöntemiyle 350°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. (kcal/mol)..... 57
<b>Tablo IV.14</b>	Mekanizma III'e ait yapıların PM3 yöntemiyle 25°C'de elde edilen enerjileri, a.u..... 58

<b>Tablo IV.15</b>	Mekanizma III'e ait PM3 yöntemiyle 25°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. (kcal/mol).....	58
<b>Tablo IV.16</b>	Mekanizma III'e ait yapıların HF/6-31G* yöntemiyle 25°C'de elde edilen enerjileri, a.u.....	59
<b>Tablo IV.17</b>	Mekanizma III'e ait HF/6-31G* yöntemiyle 25°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. ( kcal/mol).....	59
<b>Tablo IV.18</b>	Mekanizma III'e ait yapıların B3LYP/6-31G* yöntemiyle 25°C'de elde edilen enerjileri, a.u.....	60
<b>Tablo IV.19</b>	Mekanizma III'e ait B3LYP/6-31G* yöntemiyle 25°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. ( kcal/mol).....	60
<b>Tablo IV.20</b>	Mekanizma III'e ait yapıların PM3 yöntemiyle 350°C'de elde edilen enerjileri, a.u.....	61
<b>Tablo IV.21</b>	Mekanizma III'e ait PM3 yöntemiyle 350°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. ( kcal/mol).....	61
<b>Tablo IV.22</b>	Mekanizma III'e ait yapıların HF/6-31G* yöntemiyle 350°C'de elde edilen enerjileri, a.u.....	62
<b>Tablo IV.23</b>	Mekanizma III'e ait HF/6-31G* yöntemiyle 350°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. ( kcal/mol).....	62
<b>Tablo IV.24</b>	Mekanizma III'e ait yapıların B3LYP/6-31G* yöntemiyle 350°C'de elde edilen enerjileri, a.u.....	63
<b>Tablo IV.25</b>	Mekanizma III'e ait B3LYP/6-31G* yöntemiyle 350°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. (kcal/mol)	63

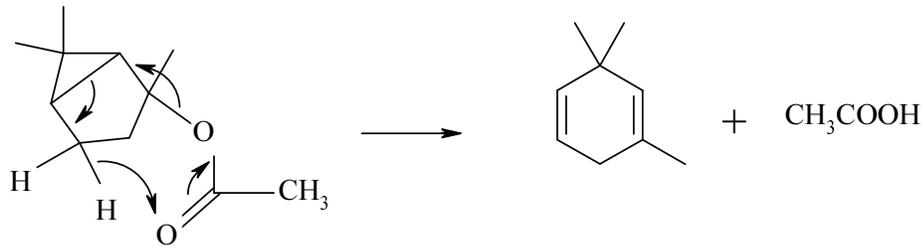
# BÖLÜM I

## GİRİŞ VE AMAÇ

Aromatik olmayan hidrokarbonlar yeterince yüksek sıcaklıklarda ve düşük basınçta ( $10^{-7}$  torr) piroliz edilerek aromatik bileşiklere dönüşebilmektedirler[1]. Bu reaksiyonlar petrolün rafinerize edilmesi ve maden kömürünün sıvılaştırılmasında gerçekleşen çok önemli reaksiyonlardır. Bu tepkimeler arasında bisiklohekzen bileşikleri ile çalışılmış ve aromatik bileşikler elde edilmiştir. Ancak, aromatikleşme tepkimeleri sırasında, 2-asetoksi-2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.0]hekzan' ın 350 °C de bir akış sisteminde ısıtılması sonucunda 2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.0]-2-hekzen oluşması beklenirken onun yerine 1,3,3-trimetil-1,4-sikloheksadien elde edilmiştir[2].

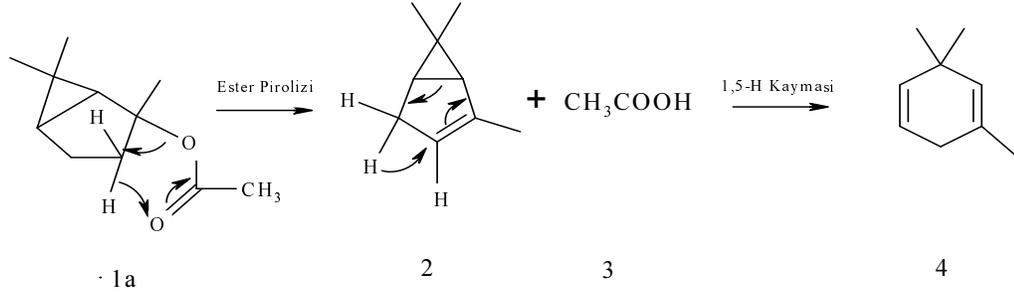
Bu tez çalışmasının amacı, söz konusu sürpriz reaksiyonun nasıl gerçekleştiğini araştırmaktır. Bu amaç doğrultusunda, önce olası mekanizmalar düşünülmüş ve Şekil.I.1-Şekil I.4 de gösterilen dört farklı mekanizma önerilmiştir:

**Mekanizma I (1,3 Eliminasyonu):** Tek basamaklı “concerted” ester pirolizidir. Aynı zamanda 1,3-Eliminasyonu olarak da tarif edilebilir. 1,2-Eliminasyonlarına ( $\beta$ -eliminasyon) çok yaygın rastlanmasına rağmen, 1,3-eliminasyonlarına ( $\gamma$ -eliminasyon) nadiren ve özel durumlarda rastlanmaktadır[3-6].

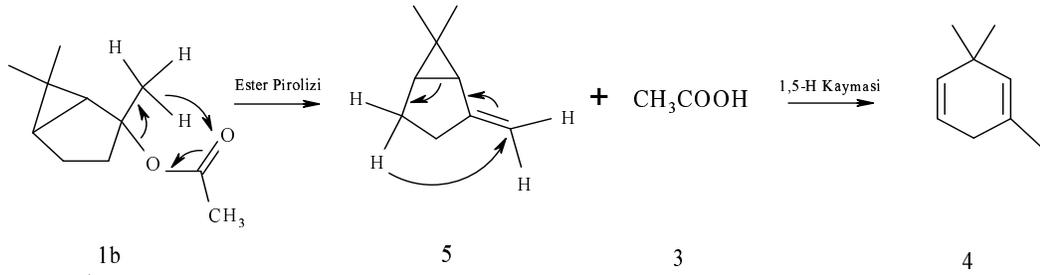


Şekil I.1. Önerilen “concerted” ester pirolizi mekanizması (Mekanizma I)

**Mekanizma II ve III :** Her iki mekanizmanın da ilk basmağı ester pirolizi (veya 1,2-Eliminasyonu), ikinci basmağı ise 1,5-H kaymasıdır. Mekanizma II de her iki basamak da endosiklik olarak, Mekanizma III de ise ekzosiklik olarak gerçekleşmektedir.



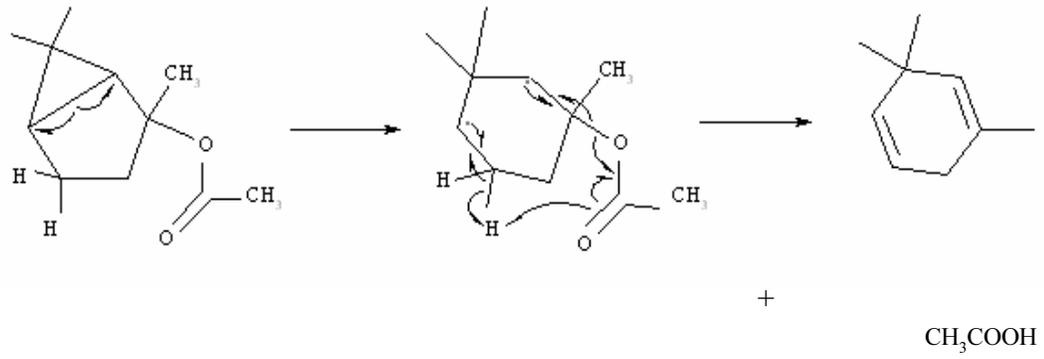
**Şekil I.2. Mekanizma II**



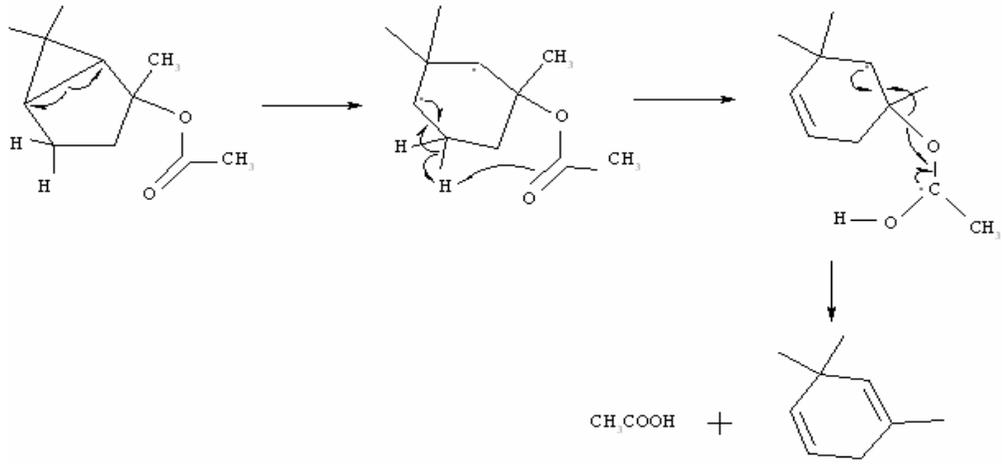
**Şekil I.3. Mekanizma III**

**Mekanizma IV:** Tepkimenin gerçekleşmesi için diğeri bir alternatif yol ise biradikal mekanizma üzerinden gerçekleşen bir reaksiyondur. Bu reaksiyon iki farklı şekilde gerçekleşebilir. Bu iki olasılık aşağıda gösterilmektedir.

Birinci olasılık:



İkinci olasılık:



Şekil I.4. Biradikal mekanizmaya (Mekanizma IV) ait iki farklı olasılık

Bu mekanizmalardan “concerted” olan mekanizma I için uygun bir geçiş konumu karakterize edilememiştir. İstenmeyen bağlarda kırılmalar ve molekülün yapısının bozulduğu durumlar oluşmuştur. Biradikal mekanizma IV için ise, çok ayrıntılı ve özel hesaplama yöntemleri gerektiğinden bu tez çalışmasına dahil edilmemiştir. Bu nedenle, bu tez çalışmasının hedefi mekanizma II ve III’ü uygun ve güvenilir hesapsal yöntemler ile incelemektir. Bu amaçla, her basamağa ait geçiş konumları, frekans ve IRC hesapları ile karakterize edilecektir. Deneysel sıcaklığı sağlamak için hesaplamalara sıcaklık etkisi dahil edilerek, Gibbs aktivasyon enerjileri ( $\Delta G^\ddagger$ ) ve reaksiyon enerjileri ( $\Delta G$ ) bulunacaktır. Hangi mekanizmanın daha kolay gerçekleşebileceği tahmin edilecektir.

# BÖLÜM II

## GENEL BİLGİLER

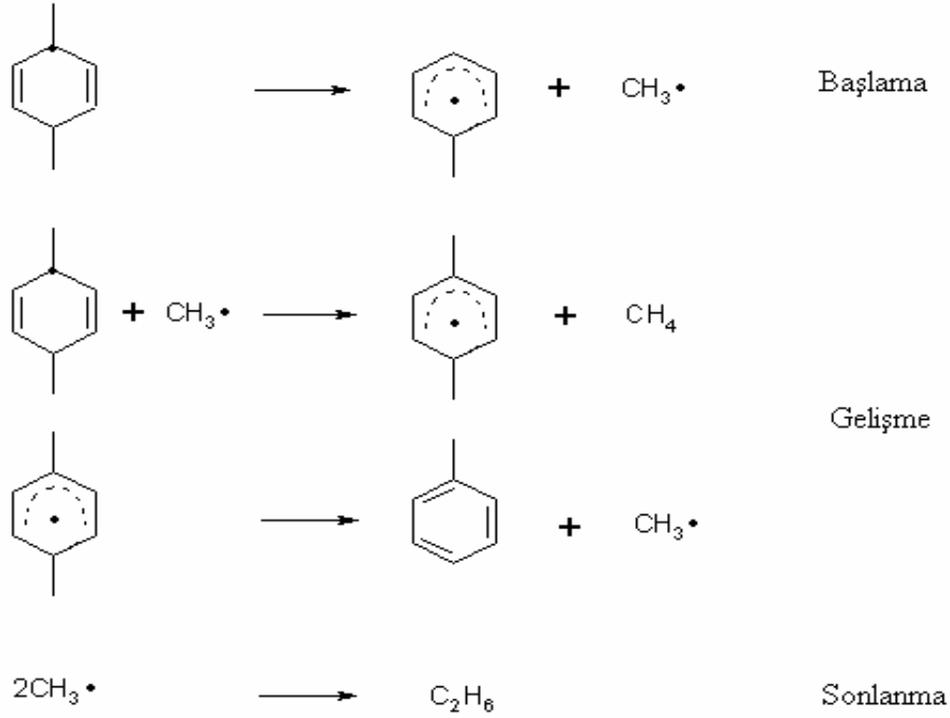
### II.1. AROMATİKLEŞME TEPKİMELERİ[1]

Aromatikleşme tepkimeleri, aromatik olmayan hidrokarbonların aromatik bileşiklere dönüştüğü tepkimelerdir. Halkalı ya da halkasız çoğu hidrokarbon yüksek sıcaklıkta bu tepkimeyi vermektedirler. Bu reaksiyonlar, petrolün rafinerize etmesinde ve maden kömürü sıvılaştırmasında büyük önem taşımaktadır.

Aromatikleşme tepkimeleri sadece giriş maddelerinin, uygun sıcaklıkta ısıtılması ile gerçekleşebilir. Genelde başka çözücüye ihtiyaç duyulmaz. Ancak, bazen istenmeyen yan reaksiyonların da gerçekleştiği görülmektedir. Bu yan reaksiyonların aromatikleşmeye göre oranı artarsa, endüstride genellikle katalizör kullanılarak aromatikleşme verimi artırılır.

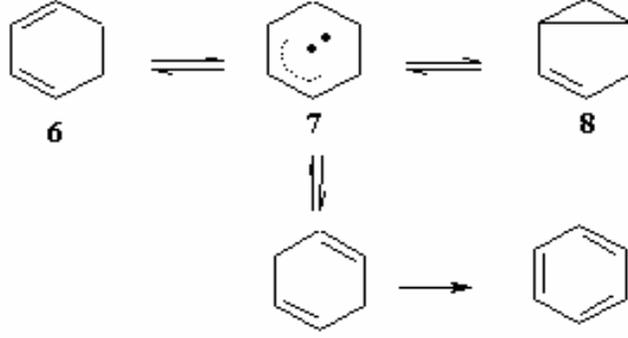
1,3 ve 1,4-sikloheksadienlerin termal aromatikleşme tepkimeleri pek çok gruplar tarafından çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; 1,4-sikloheksadien ve cis-3,6-dimetil türevi Woodward-Hofmann-izinli reaksiyonuyla, “concerted” olarak hidrojen kaybederler ve p-ksilene dönüşürler. Ancak, alkil grubu kaybeden reaksiyonlar daha karmaşıktır. İzinli tepkimeler olmalarına rağmen, serbest radikal ara ürünleri üzerinden çok basamaklı bir tepkime verirler. Örneğin; trans-3,6-dimetil-1,4-sikloheksadien’in pirolizi, toluen, metan ve az miktar da olsa etan vermektedir. Bu tepkimelerin oluşumu için, Frey ve arkadaşları Şekil II.1 deki serbest radikal

zincir mekanizmasını önermektedirler[7]. Benzer tepkime ile 3,3,6,6-tetrametil-1,4-sikloheksadien'in prolizinden p-ksilen oluşmaktadır.



şekil II.1. Serbest radikal zincir mekanizmasıyla toluen oluşumu.

1,3-Sikloheksadien'den hidrojenin "syn" eliminasyonu orbital simetrisi bakımından izinsizdir. Deneyler bu hidrokarbonun ve türevlerinin ancak çok sert koşullarda aromatikleşebildiğini göstermiştir. Reaksiyon normal basınçta karmaşık bir hız kuralını izler. Bu durum, serbest-radikal-zincir mekanizmasına uyar. Fakat düşük basınçta birinci dereceden hız kuralını izler. Düşük basınçta yapılan reaksiyonda öncelikle, 1,4-sikloheksadien izomerizasyonu (şekil II.2) gerçekleştiği belirtilmiştir. Yavaş adım, (6)→(7) geçiştir ve yaklaşık aktivasyon enerjisi 62 kcal/mol dür.

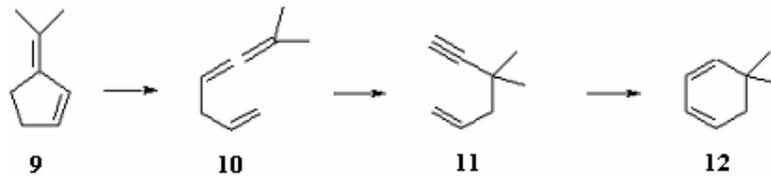


Şekil II.2. 1,4-Sikloheksadienin izomerizasyonu.

Huntsman ve grubu bazı sikloheksadiensiz hidrokarbonların da temiz bir şekilde termal aromatikleşmeye uğradıklarını gözlemişlerdir. Bu tepkimelerin hangi ara basamaklardan geçerek oluştuğunu tespit etmeye çalışmışlardır. En umut verici sonuçlar, 3 ve 4 –izopropilendensiklopentenler (dihidrofulvenler) den elde edilmiştir. Bu bileşikler, 700° C de flaş vakum pirolizi altında aromatikleşme geçirirler ve toluen (asıl ürün), az miktar m-ksilen, etilbenzen ve benzen verirler.

Bu tip reaksiyonlar pek çok sebepten dolayı ilgi çeker. Örneğin; alkanların katalitik aromatikleşmesinde ara ürün olarak siklopentanlar oluşur. Bu reaksiyonlar, petrol işlenmesinde çok önemlidir. Ancak, siklopentanların aromatik yapılara dönüşme mekanizması tam bilinmemektedir. Diğer bir ilginç durum ise dihidrofulvenlerin, halkalı olmayan 1,2,5-trienlerin (10) pirolizinden elde edilebilmeleridir. Böylece aromatikleşme sırası, 1,2,5-trienler(10)→ dihidrofulvenler (9)→ aromatikler olarak gerçekleşir. Dihidrofulvenlerden oluşabilecek birincil aromatiklerin ilk öncülerinin sikloheksadienler olduğu öngörülmektedir.

Dihidrofulvenlerin halka genişlemesi için olası mekanizmalarından birine ait sıralama Şekil II.3 de gösterilmiştir. İlk basamak alilalenlerden dihidrofulven oluşumunun tersidir. Bunu [3,3]-düzenlenmesi ile enin (11) oluşumu takip eder. Daha sonra da 1,2-Hidrojen kayması ile vinilidenkarben üzerinden sikloheksadien yapısına dönüşür.

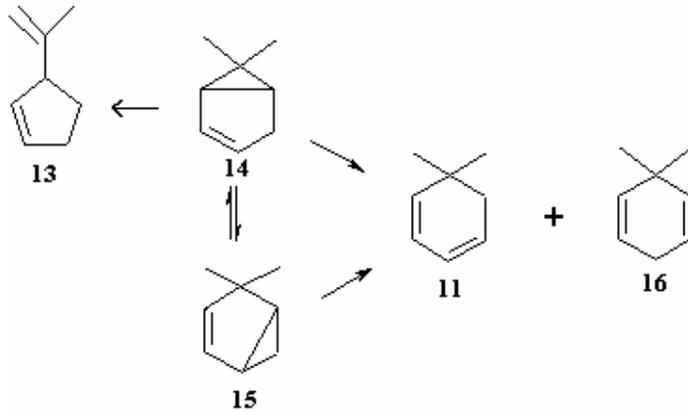


Şekil II.3. Fulvenlerden sikloheksadienlerin oluşumu.

Ancak, termokimya hesaplamaları bu yolun pek mümkün olmadığını göstermiştir. İlk tepkimenin (9→10) 67kcal/mol aktivasyon enerjisine sahip olduğu tahmin edilmiştir ki bu aromatikleşme için oldukça fazla bir değerdir.

Bundan başka bir olasılık da, sikloheksadien oluşmasında bisiklo[3.1.0]hekzenlerin ara ürün olabileceğidir. İki özellik bu hipotezi cazip kılar; bisiklik sistem hem beş üyeli reaktant halkasına hem de altı üyeli ürün halkasına sahiptir ve bisiklo[3.1.0]hekzenlerin termal olarak düzenlenerek sikloheksadienlere dönüştüğü bilinen bir durumdur.

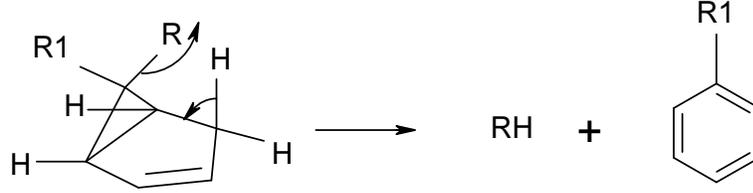
(14) Numaralı bileşiğin 280° C de termal düzenlenmesi dihidrofulvenlerden(13) bisiklohekzenlerin oluşabileceği hakkında ipucu vermiştir. Diğer tamamlayıcı bir ipucu ise, flaş vakum prolizi sonucu, bileşik (13) ve (14)'ün hemen hemen aynı aromatik yapıları vermeleridir. (14)'ün (13)'e dönüşümü yalnızca 5 kcal/mol ekzotermiktir. Yani ters tepkime (13→14) de FVP koşullarında hızlı olmalıdır ve bu (13)'ün aromatikleşmesindeki ilk basamaktır.



Şekil II.4. FVP koşullarında bisiklohekzenlerin Fulvenlere dönüşümü.

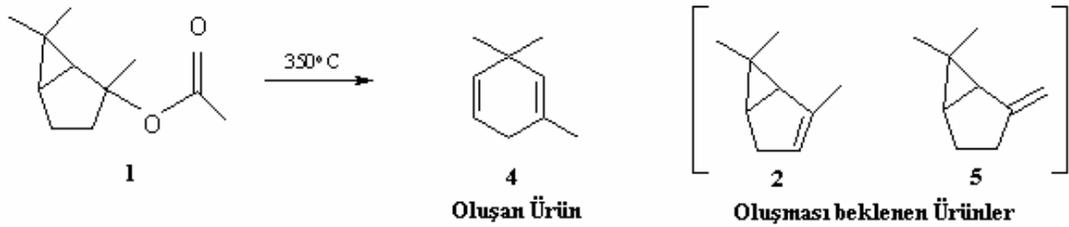
Bunu genelleyecek olursak; bisiklohekzenler aromatikleşme reaksiyonlarının ara ürünleridir diyebiliriz. (9) nolu fulven de, peş peşe iki kere 1,2 hidrojen kayması sonucu, izomerizasyona uğrayıp (13) nolu fulvene dönüşebilir. Böylece, konjuge dihidrofulvenlerin sikloheksadienlere dönüşümü şu sırayı takip edebilir: (9)→ (13) → (14) → (11) + (16).

Diğer bir olasılık da, Şekil II.5’ de görüldüğü gibi , altı pozisyonunda endo alkil grubu içeren bisiklohekzenlerin direkt olarak aromatik halka vermesidir. Bu izinli bir yoldur ve endo alkil grubunun kaybı söz konusudur.



Şekil II.5. Bisiklohekzenlerden aromatik bileşik eldesi.

Yeleği [2] alkil benzenlere dönüşme tepkimelerini incelemek amacı ile bir dizi bisiklik alkenler sentezlemiştir. Ancak bu deneyler sırasında beklenmedik bir ürünle karşılaşmıştır. Şekil II.6 daki oluşması beklenen bisiklo hekzenleri elde etmek amacıyla 2-asetoksi-2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.0]heksana 350° C de flaş vakum prolizi uygulandığında bisiklohekzenler yerine, 1,3,3-trimetil-1,4-sikloheksadien oluşmuştur. Bu tez çalışmasının amacı, söz konusu tepkimenin hangi mekanizma ile gerçekleştiğini teorik hesaplamalar kullanarak araştırmaktır.



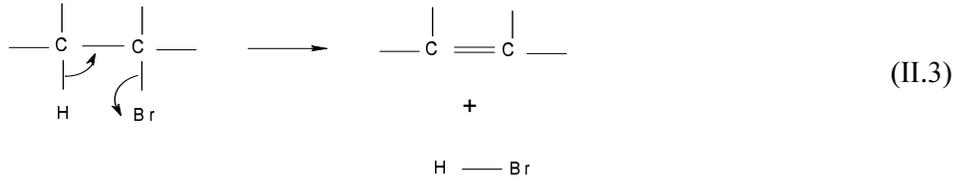
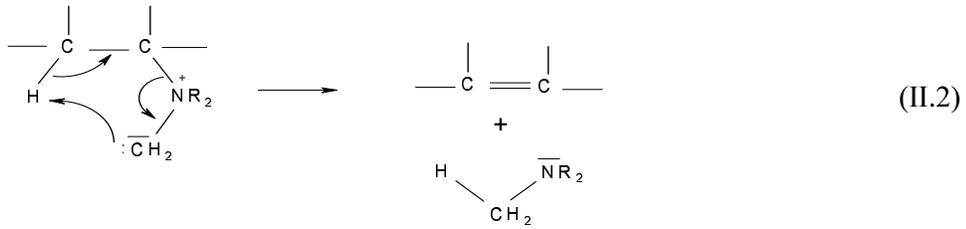
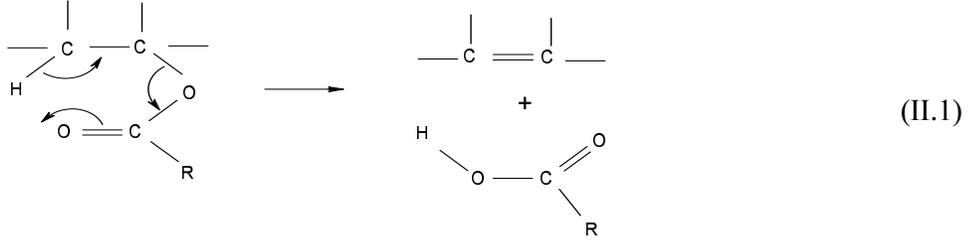
Şekil II.6. 2-Asetoksi-2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.0]heksan’ın 1,3,3-trimetil-1,4-sikloheksadien’e dönüşmesi

## II.2. PİROLİZ[8]

### II.2.1. Piroliz Mekanizmaları

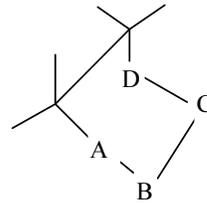
Birçok bileşik, sadece kendisinin ısıtılmasıyla eliminasyona uğramaktadır. Bu reaksiyonlar genelde gaz fazında gerçekleşmektedir. Piroliz tepkimelerinde baz ya da çözücü kullanılmaz. Bunların baz gerektiren ve tek adımda gerçekleşen çoğu reaksiyondan farklı mekanizmaları vardır. İki farklı mekanizma bulunmuştur. Bir

tanesi; dört, beş ya da altı elemanlı geçiş konumu içerecek şekildedir. Aşağıda bunun örnekleri verilmiştir. (Şekil II.7)



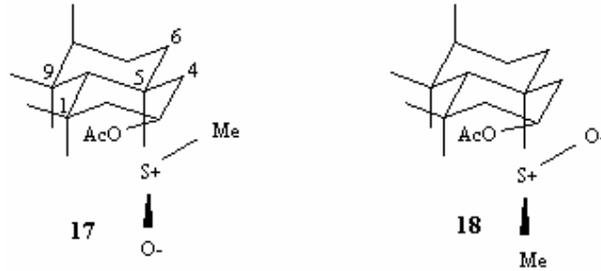
**Şekil II.7. Piroliz tepkime örnekleri**

Bu mekanizmalarda, iki grup aynı anda ayrılıp aynı anda bağ yapmaktadır. Bu gösterim, Ingold terminolojisiinde  $E_i'$  dir ve IUPAC sisteminde siklo- $D_E D_{N_A_n}$  şeklindedir. Bu eliminasyonlar “syn” olmalıdır ve dört, beş elemanlı geçiş konumu içeriyorsa dört ya da beş atomdan oluşan halka mutlaka düzlemsel olmalıdır. Ancak altı elemanlı geçiş konumu olanlarda düzlemsellik aranmaz. Çünkü, aşağıdaki çizimde gösterildiği gibi ayrılan atomlar “stagger” da olsa etkileşim oluşturabilecek durumda olurlar.



E2 mekanizmasında olduğu gibi, geçiş konumunda C-H ve C-X bağlarının eşit olarak kırılması gerekli değildir. E<sub>i</sub> mekanizması olmasının delilleri;

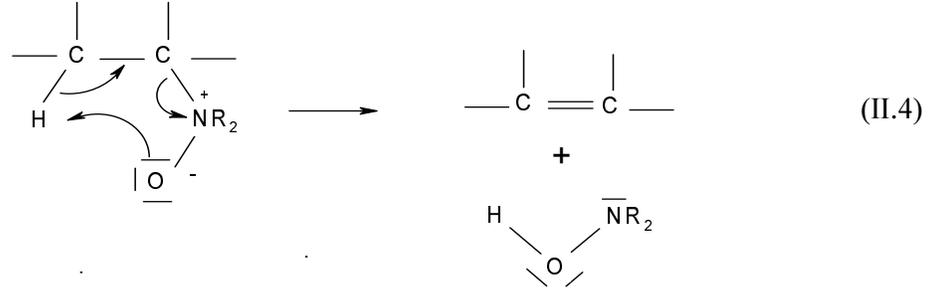
1. Reaksiyonun kinetiği birinci derecedendir. Bu nedenle, sadece bir substratın molekülü reaksiyona katılır. (Eğer, molekül başkasına saldırırsa, reaksiyonun kinetiği ikinci dereceden olacaktır.)
2. Serbest-radikal tutucular reaksiyonu yavaşlatmaz. Bu yüzden reaksiyonda serbest radikal katılımı yoktur.
3. Mekanizma “syn” eliminasyonu olarak tahmin edilir ki bu davranış pek çok durumda bulunmuştur. Kanıtlar anti-E2 mekanizması için olanların tam tersidir ve genellikle şunlardan oluşur: (1) Eritro izomer trans alken verir ve treo izomer ise cis alken verir. (2) Reaksiyon sadece uygun bir β hidrojeni olduğu zaman gerçekleşir.(3) Eğer halkalı bir bileşikte cis hidrojeni sadece bir taraftan uygun ise reaksiyon bu doğrultuda oluşur. Diğer bir kanıt da bir çift steroid molekülünde görülmektedir. 3β-asetoksi-(R)-5α-metilsülfinilkolestan ve 3β-asetoksi-(S)-5α-metilsülfinilkolestan molekülleri sadece sülfüre bağlı oksijen ve metil gruplarının konfigürasyonunun farklı olduğu bileşiklerdir. Bunlardan (18) en fazla 6-pozisyonundan eliminasyon verirken (%65, 5-en ve % 20, 4-en ), (17) ise sadece 4-pozisyonundan eliminasyon vermektedir (%86, 4-en ).



Şekil II.8. 3β-asetoksi-(S)-5α-metilsülfinilkolestan'ın stereoisomerleri

Şekil II.8' de 1 ve 9 hidrojenlerinin sterik baskısından dolayı sülfüre bağlı iki grup halkanın önüne doğru bakar. Sülfür kiral olduğuna göre, (17)'de oksijen 4 hidrojenine yakın, (18)'de ise 6 hidrojenine yakındır. Bu durumda sadece “syn” eliminasyonu uygundur.

4. Şekil II.9'daki Cope eliminasyonunda, C-H ve C-N bağlarının geçiş konumunda büyük oranda kırıldığı  $^{14}\text{C}$  izotop etkisi ile tespit edilmiştir.



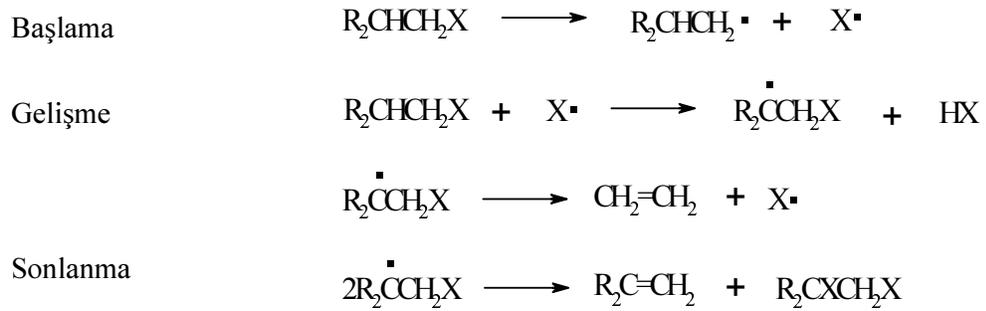
Şekil II.9. Cope Eliminasyonu

5. Bu reaksiyonların bazıları negatif aktivasyon entropisi göstermektedir. Bu durum geçiş konumu geometrisinin, başlangıç bileşiğinden daha kısıtlanmış olduğunu göstermektedir.

Prolitik eliminasyonun mekanistik spektrumdaki bulunduğu yer en çok ayrılan gruba bağlıdır. Eğer bu bir halojen ise, geçiş konumundaki C-X bağının genişleyip kırılması, C-H bağıninkine göre daha fazladır. Bu durum, geçiş konumlarında önemli miktar karbokasyon karakteri olduğunu gösterir. Böylelikle, tamamen apolar dört üyeli halkalı geçiş konumu, Woodward-Hoffmann kurallarını bozmaktadır. Geçiş konumunun, karbokasyon karaktere benzemesinin kanıtı, ayrılan grup halojenür ise, relatif hızlarının  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$  şeklinde olmasıdır. Ayrıca, reaksiyon hızına süstitüentlerin etkisi de geçiş konumunun karbokasyona benzediğini gösterir. Bazı alkil bromürlerin  $320^\circ\text{C}$  de prolizinin hız oranları : etilbromür, 1; izopropilbromür, 280 ; *tert*-butilbromür, 78.000 dir. Ayrıca,  $\alpha$ -feniletilbromür'ün hızı da *tert*-butilbromür ile hemen hemen aynıdır. Diğer taraftan,  $\beta$ -feniletilbromür'ün hızı etilbromür'den çok az daha hızlıdır. Bu durum, geçiş konumunda C-Br bağ kırılmasını C-H bağ kırılmasından daha önemli kılar.  $\beta$ -Aril substitüsyonu ile kararlı bir karbanyon yokken, alkil ve  $\alpha$ -aril substitüsyonu ile henüz kararlı olmuş karbokasyon vardır. İşte, bu substitüent etkisi diğer gruplarla da aynı etkileri verir ki, bu  $\text{S}_{\text{N}}1$  mekanizmasıyla oldukça benzemektedir. Bundan dolayı, geçiş konumları karbokasyon karakterine çok uygundur.

Karboksilik esterlerde, reaksiyon hızları daha küçüktür, ama aynı oranlardadır. Bu nedenle, reaksiyon E<sub>i</sub> mekanizmasına benzer ve geçiş konumu hala bir parça karbokatyon karakterindedir. Ksentatların ve sülfoksitlerin bölünmeleri, Cope reaksiyonu, E<sub>i</sub> mekanizmasına çok yakındır.

İkinci tip proliz mekanizması ise oldukça farklıdır ve serbest radikal içermektedir. İlk olarak prolitik homolitik bağ bölünmesi ile başlar, sonraki adımlar çok çeşitlidir. Bir kısmı aşağıda gösterilmektedir:



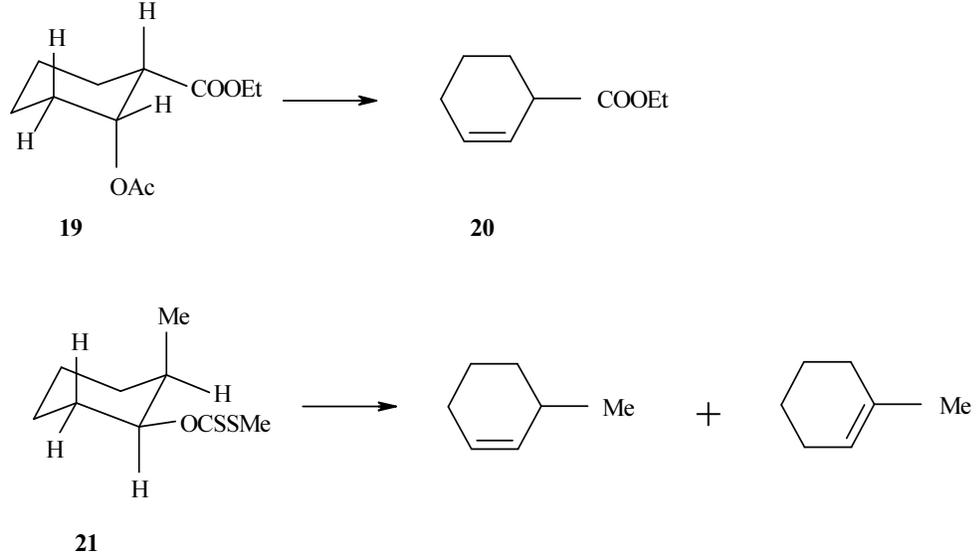
Birincil monohalojenürlerin ve polihalojenürlerin prolizlerinin serbest radikal mekanizması üzerinden gerçekleştiği bir çok kez görülmüştür. Bazı karboksilik esterlerin prolizi de böyle olmaktadır. Bu mekanizmalar hakkında çok fazla bilgi bulunmamaktadır. Çözeltide gerçekleşen serbest radikal eliminasyonlarına da rastlanmaktadır fakat çok nadirdir.

## II.2.2. Pirolitik Eliminasyonlarda Yönlenme

E1-E2-E1cB mekanistik spektrumunda, Bredt kuralı geçerlidir. Eğer çift bağ varsa ve sterik olarak da uygunsuzsa, konjuge sistem tercih edilecektir. Bu durumdan ayrı olarak, E<sub>i</sub> eliminasyonu için aşağıdaki açıklamalar yapılabilir :

1. Aşağıdaki açıklamalar dikkate alınmadığı zaman, orientasyonun istatistiksel olduğunu ve mevcut β hidrojenleri tarafından tespit edildiğini söylemek gerekir (böylelikle *Hofmann'ın kuralları* takip edilir ). Örneğin; *sec*-butil asetat, %55-62 1-büten ve %38-45 2-büten verir ki, bu yaklaşık 3:2 oranındadır. Bu oran mevcut hidrojenlerin adetleri ile önceden tahmin edilebilir.

2. Bir cis  $\beta$  hidrojeni gerekmektedir. Bu yüzden, halkalı sistemlerde eğer cis hidrojen sadece tek taraftaysa, çift bağ bu taraftan oluşur. Ancak, altı üyeli bir geçiş konumu varsa, geçiş konumunda tamamen düzlemsellik gerekmediği için ayrılan grupların da cis olması önemli değildir. Eğer ayrılan grup aksiyel ise, hidrojen kesinlikle ekvatorial olmalıdır (ve böylece ayrılan gruba göre cis durur). Çünkü, her ikisinin de aksiyel olduğu durumda bir geçiş konumu düşünülemez. Fakat ayrılan grup ekvatoryel ise, hem aksiyel (cis) hem de ekvatoryel (trans) durabilen  $\beta$  hidrojeni bulunan bir geçiş konumu oluşabilir. Bu sebeple (19)'da ayrılan grup aksiyeldir ve çift bağ karbetoksil grubunun tarafında değil diğer tarafta oluşur. Çünkü, o tarafta ekvatoryel hidrojen yoktur. Dolayısıyla %100, (20) ürünü verir. Diğer taraftan, (21), ayrılan grubun ekvatoryel olması sebebiyle her iki taraftan da eşit oranda eliminasyon yaparak her alkene %50 oranında verir. 1-en ürünün oluşabilmesi için ayrılan grubun trans hidrojeni ile birlikte çıkması gerekse bile bu eliminasyon gerçekleşir.



Şekil II.10. Pirolitik eliminasyonlarda  $\beta$  hidrojeninin sterik etkileri.

3. Bazı durumlarda, özellikle de halkalı bileşiklerde, daha kararlı alken oluşur ve Zaitsev kuralı geçerlidir. Örneğin; mentil asetatda, her iki tarafta da  $\beta$  hidrojeni olmasına ve istatistiksel dağılım tersini göstermesine rağmen, %35

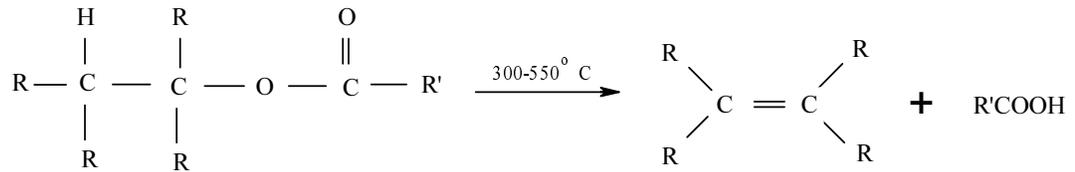
Hofmann ürünü ve %65 Zaitsev ürünü oluşur. Benzer sonuç, mentil klorür pirolizinde de bulunmuştur.

4. Ayrıca sterik etkiler de vardır. Bazı durumlarda eliminasyonun yönü, geçiş konumundaki sterik etkiler minimize edilerek ya da esas durumdaki sterik etkiler azaltılarak belirlenir.

## II.2.3. Karboksilli Asitlerin ve Karboksilli Asit Esterlerinin

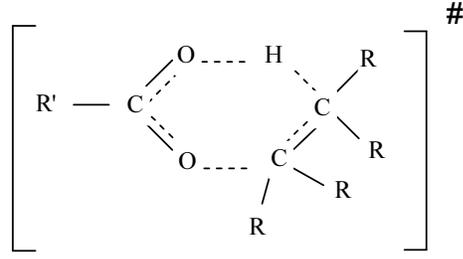
### Pirolizleri

Karboksilli asit eliminasyonundan direk olarak alken elde etme, paladyum katalizörlüğünde ısıtılarak gerçekleşir. Alkil grubunda  $\beta$  hidrojeni olan karboksilli esterler de piroliz olabilir. Bu reaksiyon genelde gaz fazında gerçekleşir ve 1,2-eliminasyonu ile uygun asit ve alkeni verir. Çözücü gerekmemektedir. Yeniden düzenlenme ve bazı yan reaksiyonlar çok az gerçekleştiğinden, oldukça verimli ve kolay uygulanabilen bir reaksiyondur. Bir çok alken bu yolla elde edilmektedir. Daha büyük alkenler (10 C'dan fazla) için ise, asetik anhidrit varlığında alkol pirolizi daha iyi bir yöntemdir[8]. Ester pirolizi, ağırlıklı Hofmann eliminasyonunu verir[9].



Şekil II.11. Ester pirolizi denklemi

Ester pirolizi için, izotop etkisi ve negatif aktivasyon entropisi göz önüne alınarak, geçiş konumunun aşağıdaki gibi olduğu öngörülür. Bu geçiş konumu, biraz polar karaktere sahiptir.



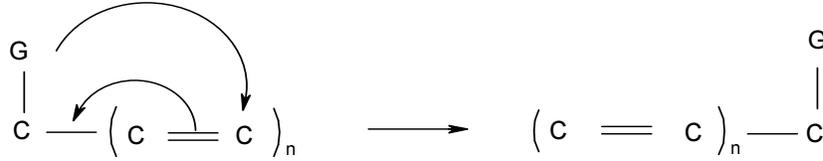
Şekil II.12. Ester pirolizinde geçiş konumu.

Laktonlar doymamış asit elde etmek için piroliz edilebilir. Ancak,  $E_i$  mekanizmasının gerçekleşmesi için gereken altı üyeli geçiş konumu sağlanabilmelidir. Beş ya da altı atomlu laktonlar bu reaksiyon için uygun olmamaktadır. Daha büyük halkalı laktonlar için geçerlidir. Amitler de benzer reaksiyon verirler. Ancak, daha yüksek sıcaklık gerekmektedir.

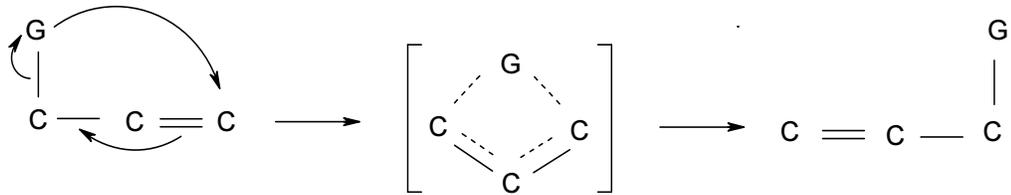
Allilik asetatlar, bazı paladyum ya da molibden bileşikleriyle ısıtıldığı zaman dienleri vermektedir[8].

### II.3. SİGMATROPİK REAKSİYONLAR[10]

Bazı konjuge alkenlerin ısıtılmasıyla gerçekleşen sigmatropik reaksiyonlarda bir grup,  $\sigma$  bağı ile birlikte bir  $\pi$  sisteminde yer değiştirir. Bu sırada  $\pi$  bağları da kayarak yer değiştirir.

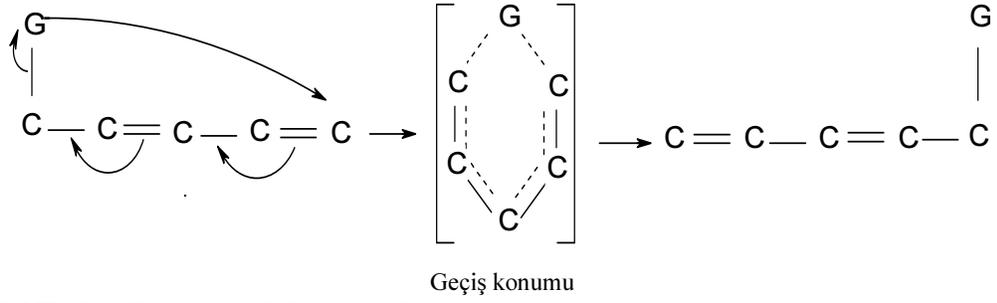


Şekil II.13. Sigmatropik kayma



Geçiş konumu

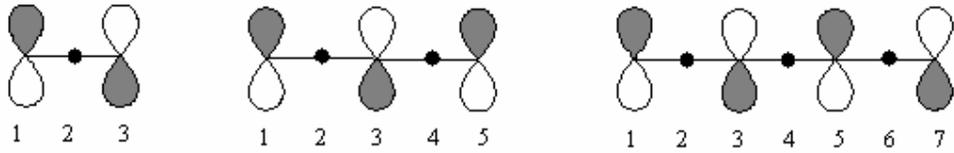
Şekil II.14. [1,3] sigmatropik kayma reaksiyonu



Şekil II.15. [1,5] sigmatropik kayma reaksiyonu

Bağlanmanın geçiş konumunda G atomunun veya serbest radikalinin bir orbitali ile alilik serbest radikalinin ( yani  $\pi$  sisteminin ) bir orbitali arasında gerçekleştiği düşünülür. Bunun olabilmesi için herbirinin HOMO orbitallerinin uygun simetriye sahip olarak çakışması gerekir. Her bir HOMO bir elektron içerdiğinden çakışarak elektronların çiftleşmesini sağlarlar.

Konjuge sistem radikallerin HOMO orbitalleri  $\pi$  merkezi sayısına bağlı olacaktır. Hareket eden grup G  $\pi$  sisteminin bir ucundan diğer ucuna geçebilmesi için uçlardaki orbitaller önemlidir. Uç orbitallerin simetrisi ise  $3 \rightarrow 5 \rightarrow 7$  sayısına göre değişmektedir.

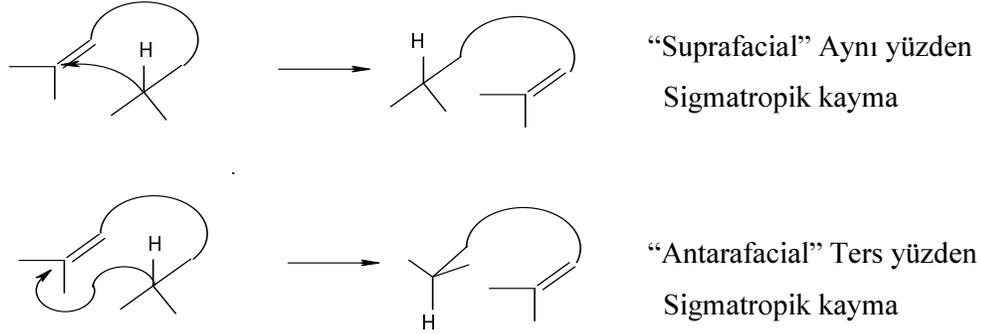


Şekil II.16. Sigmatropik kaymalarda uç orbitallerin simetrisi.

Yer değiştiren grubun HOMO' su ise bu grubun ne tip bir grup olduğuna bağlıdır.

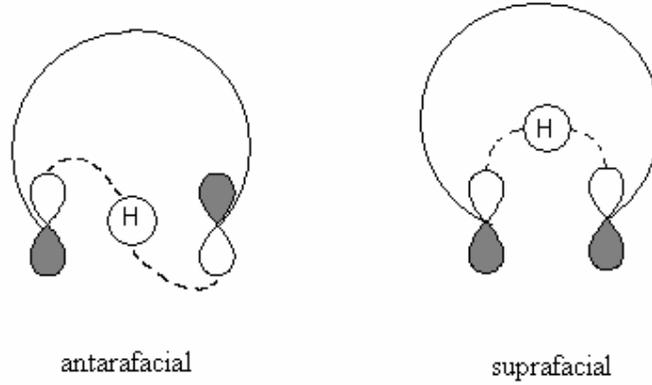
- H ise  $\rightarrow$  s orbitali
- CH<sub>3</sub> ise  $\rightarrow$  p orbitali

### II.3.1. - H Kayması



Şekil II.17. Aynı yüzden ve ters yüzden sigmatropik kaymalar

Geçiş konumunda H'nin s orbitali alkenin uçlarındaki p orbitalleri ile çakışarak konjuge sistemin büyüklüğüne göre üç, beş, yedi vs. merkezli bağlanmalar oluşturur.



Şekil II.18. H kaymalarında uç orbitallerin simetrisi.

H kaymasının aynı yüzden mi yoksa, ters yüzden mi gerçekleşeceği uçlardaki p orbitallerinin simetrisine bağlıdır.

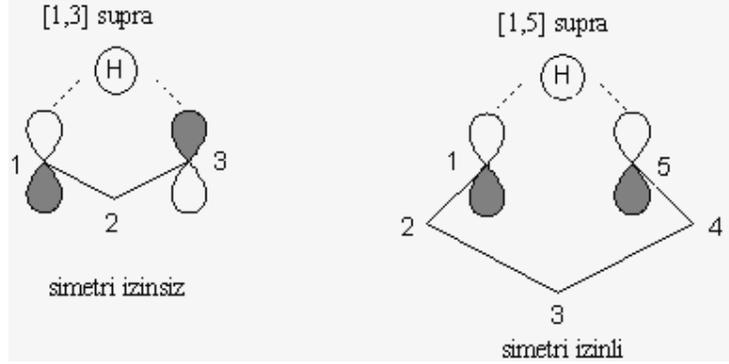
- Uç orbitaller aynı fazlarda iseler "suprafacial" kaymada simetri korunur.(Simetri-izinli)
- Uç orbitaller farklı fazlarda iseler "antarafacial" kaymada simetri korunur.  
( Simetri-izinli)

Sigmatropik reaksiyonun gerçekten meydana gelebilmesi için simetrisinin korunması yeterli değildir. Moleküldeki geometrik koşullar da kaymanın oluşması için elverişli olmalıdır.

[ 1,3 ] ve [ 1,5 ] antara kaymaları çok zor gerçekleşirler. Çünkü antara kayması olabilmesi için  $\pi$  sisteminin bükülerek düzlemsel durumun bozulması gerekir ki

böyle bir durumda da  $\pi$  elektronlarının delokalizasyonu azalacağı için molekülün kararlılığı azalır.

[1,3] ve [1,5] kaymalar geometrik kısıtlamalardan dolayı antara olarak gerçekleşmeyeceğinden yalnızca supra olarak gerçekleşme şansları vardır.

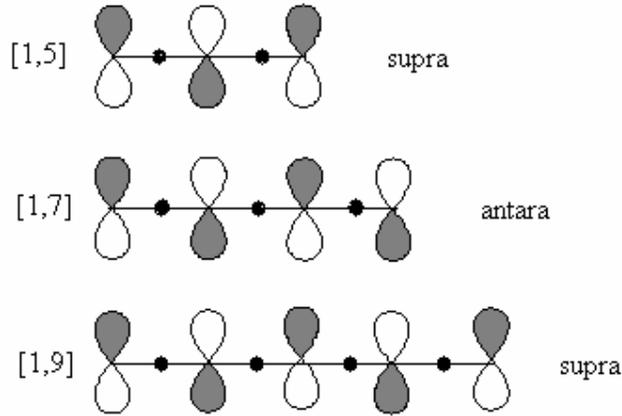


Şekil II.19. [1,3] simetri izinsiz ve [1,5] simetri izinli H kaymaları.

Ancak şekillerden görüldüğü gibi [1,3] supra H kaymasında simetri korunmaz. Antara olarak da geometri izin vermediğinden [1,3] H kaymaları gerçekleşmez.

[1,5] H kaymaları ise çok sık rastlanan durumlardır. Şekilden görüldüğü gibi supra reaksiyonda simetri korunmaktadır; geometrik bir sınırlama da söz konusu olmadığından reaksiyon kolayca gerçekleşir.

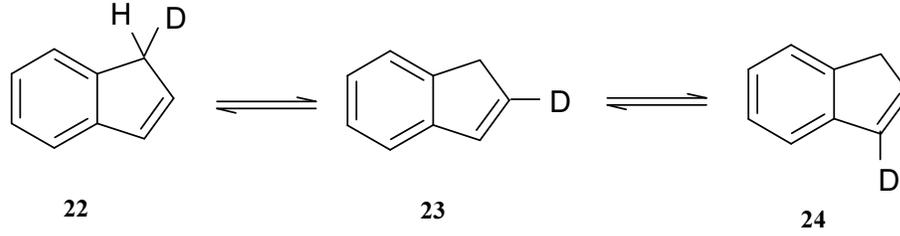
5' den daha fazla  $\pi$  merkezi olan sistemlerde antara kaymalar da gerçekleşebilir. Çünkü geometrik kısıtlamalar ortadan kalkmıştır. Yani sadece simetri kısıtlamalarına göre reaksiyon supra veya antara olarak gerçekleşir.



Şekil II.20. [1,5], [1,7] ve [1,9] H kaymalarında uç orbitallerin simetrisi.

Fotokimyasal reaksiyonlarda diğer perisiklik reaksiyonlarda da olduğu gibi normal koşullarda oluşanın tam tersi bir durum beklenir.

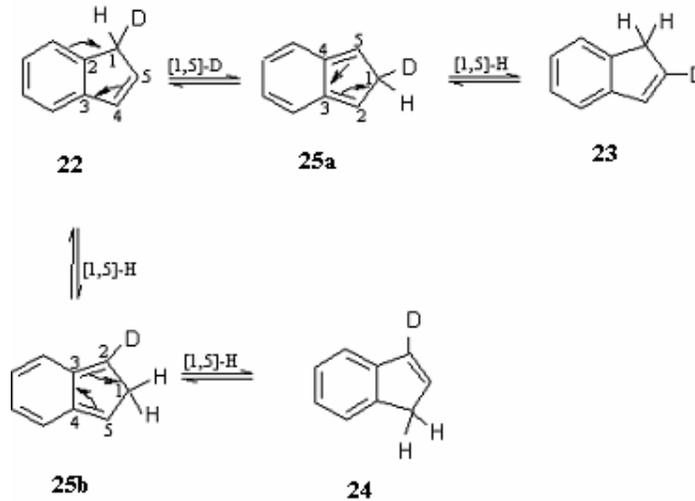
[1,3] H kaymasının oluşmadığı, onun yerine [1,5] kaymasının tercih edildiği birçok durumda gözlenmiştir. Örneğin; aşağıdaki reaksiyonda (22) nolu bileşiğin ısıtılması -D atomunun üç aromatik olmayan karbon üzerinde dolaştığını göstermiştir.



Şekil II.21. [1,5] H kayması için örnek reaksiyon.

[1,3] H veya D kayması ile (24)'ün oluşması imkansız olduğundan böyle bir kaymanın olmadığı diğer birçok reaksiyonlardaki gibi burada da gözlenmektedir.

[1,5] H veya D kayması oluşabilmesi için benzen halkasının iki karbonu da dahil edilerek sayılırsa, [1,5] D kaymasından, önce, kararsız, aromatik olmayan bir ara ürün oluşur (25 a) ve ardından [1,5] H kayması ile (23)' e dönüşür.



Şekil II.22. [1,5] H kaymasına örnek reaksiyonun mekanizmaları

Benzer şekilde (22)' den , önce [1,5] H kayması olursa kararsız (25 b) ara ürünü ve ardından yine [1,5] H kayması olduğunda (24) elde edilir.

## II.4. MEKANİZMA AYDINLATMADA HESAPSAL YÖNTEMLER

Kimya geleneksel olarak deneysel bir bilim dalıdır. Kimya denilince herkesin aklına laboratuvar ve deneyler gelir. Deneysel kimyada herhangi bir bileşik üzerinde çalışabilmek için;

1. Ya o bileşiğin laboratuvarında sentezlenmesi ,
2. Ya da doğada bulunup, bulunduğu kaynaktan izole edilmesi gerekmektedir.

Öncelikle bunlar sağlanmadan herhangi bir bileşikle ilgili hiçbir inceleme yapılamaz. Deneysel kimyanın tam tersine, hesapsal kimyada hiçbir sentezleme, ayırıştırma, spektrometre, fiziksel ölçüm vs. olmaksızın yalnızca hızlı bilgisayarlar ve sofistike programlarla kimyasal önemi olan hemen hemen her çeşit bilgi elde edilmektedir. Bilinmeyen moleküller, reaktif ara ürünler, reaksiyonların geçiş konumları, hatta var olmayan maddeler kolaylıkla çalışılabilmektedir; birçok kimyasal olay açıklanabilmektedir. Tecrübeler göstermiştir ki doğru yöntemler seçilerek hesaplamalar yapılırsa sonuçlar güvenilirdir ve deneysel zorluklara ve risklere katlanmaksızın faydalı bilgiler elde edilebilir.

### II.4.1 Enerjinin Minimize Edilmesi

Molekül modelleme hesaplarının sonucunda, geometri, dipol moment, atom yükleri vs. gibi birçok moleküler özellik elde edilebilir. Ancak bu hesaplamalardan çıkan en önemli bilgi molekülün enerjisidir. Çünkü moleküllerin enerjilerini bilmek bize birçok kimyasal olay hakkında bilgi verir. Örneğin;

1. Birçok izomer arasında hangisinin en kararlı olduğu
2. Bir kimyasal reaksiyonun termodinamik açıdan gerçekleşmesinin mümkün olup olmadığı (ekzotermik mi, endotermik mi )
3. Bir reaksiyonun kinetik açıdan olup olmayacağı gibi.

Bir molekülün enerjisi geometrisine bağlıdır ve geometrideki küçük bir değişiklik molekülün toplam enerjisinde büyük değişikliğe neden olabilir. Hesapsal yöntemlerle yapılan geometri optimizasyonu döngüsel bir işlemdir. Bir geometrinin optimize olduğunun kabul edilebilmesi için bazı kriterleri karşılaması gereklidir. Optimize olmuş yapıda enerjinin geometrik değişimlere göre birinci türevinin sıfıra

yaklaşması gerekmektedir. Birbirini takip eden her bir döngünün, geometrik parametreleri belli bir değerin üstünde değiştirmemesi gerekmektedir.

Molekül modellemelerinde potansiyel enerji yüzeyindeki minimum noktalarla ilgilenilir. Potansiyel enerji yüzeyindeki en düşük enerjili noktaya global minimum denir. Herhangi bir yapının temel durumdaki enerjisini, global minimuma karşılık gelen konformasyondan elde etmek gerekir.

## **II.4.2. Geçiş Konumlarının Bulunması ve Karakterize Edilmesi**

Reaksiyon mekanizmaları hesapsal yöntemlerle çalışılırken en ciddi problem geçiş konumu yapılarının optimizasyonu ve doğru olarak karakterize edilmesidir. Hesapsal yöntemlerle başlangıç geçiş konumu oluşturmak için üç yöntem vardır.

1. Çalışılan sisteme benzeyen ve daha önceden yapılan hesaplamalarla tespit edilen geçiş konumları üzerinden düzeltme yapılarak veya düşük seviye yöntemlerle elde edilen geçiş konumları ile başlayıp daha iyi yöntemler kullanarak geçiş konumları elde edilebilir.
2. Reaktant ve ürün geometrilerinin ortalamasını bularak geçiş konumu elde edilebilir(linear synchronous transit method). Bu yöntem ünimoleküler reaksiyonların başlangıç geçiş konumlarını bulmada oldukça faydalıdır. Bimoleküler reaksiyonlarda ise reaktantları ve ürünleri zayıf kompleks halinde düşünülüp başlangıç geçiş konumları elde edilebilir.
3. Kimyasal bir önseziyle başlangıç geçiş konumu oluşturulabilir.

## **II.4.3. Frekans Hesaplamaları**

Frekans hesaplamaları termodinamik büyüklüklerin yanında reaksiyon koordinatındaki durağan noktalarının karakterize edilmesinde kullanılır. Geometri ve geçiş konumu optimizasyonu, potansiyel enerji yüzeyinde, sistemin üzerindeki kuvvetlerin sıfır olduğu bir yapıyı verir. Elde edilen son yapı potansiyel enerji yüzeyinde bir minimum noktaya karşılık gelebilir. Bununla birlikte bu yapı enerji yüzeyinde başka koordinatlara göre minimum olabilen veya diğer başka

koordinatlara göre maksimum olabilen semer noktası olabilir. Sadece bir yönde maksimum olan ve diğer bütün ortogonal yönlerde minimum olan birinci derece semer noktaları iki minimum noktayı birleştiren geçiş konumu yapısıdır.

Frekans hesaplarındaki output dosyasında geçiş konumlarının karakterizasyonu için iki farklı bilgi vardır.

1. Sanal frekansların sayısı.
2. Sanal frekansa karşılık gelen normal mod.

Sanal frekanslar frekans output dosyalarındaki negatif sayılardır. Tanıma göre, n tane sanal frekansı olan bir yapı n tane semer noktasında sahiptir. Bu yüzden, bir geçiş konumu yapısı yalnızca bir sanal frekansa sahip olmalıdır.

Sadece bir sanal frekansın bulunması ilgilendiğiniz geçiş konumunu bulduğunuz anlamına gelmemektedir. Semer noktaları potansiyel enerji yüzeyinde iki minimum noktayı birleştirir. Fakat bu iki nokta ilgilenilen reaksiyonun reaktantları ve ürünleri olmayabilir. Tek sanal frekansa sahip olan bir yapı bulunduğu zaman, bağlarda meydana gelen gerilmelerin çalışılan reaksiyonun ürünlerine yada girenlerine karşılık gelip gelmediği incelenmelidir. Gerilmeler frekans animasyonu yapabilen bir programda incelenip gözlenen gerilme hareketlerinin istenen yönlerde olup olmadıkları gözlenebilir. Bir yapının istenen bir geçiş konumu olup olmadığını anlamının daha iyi bir yolu ise IRC(Intrinsic Reaction Coordinate) hesaplaması yapmaktır[11]. IRC hesaplamaları geçiş konumundan başlayıp her iki yönde reaksiyon koordinatı üzerindeki yapıların enerjilerini hesaplamaktadır ki bunlar o reaksiyonun reaktant ve ürünleridir. Bu yolla elde edilen yapılar kesin olarak iki minimum noktayı birleştirir. Elde edilen yapılardan, bulunan geçiş konumunun ilgilenilen geçiş konumu olup olmadığı anlaşılır. Bir reaksiyonda reaksiyon koordinatı, reaktantları ve ürünleri geçiş konumu ile birleştirir. Potansiyel enerji yüzeyindeki iki minimum noktayı birden fazla reaksiyon koordinatı birleştirebilir. Bu da birden fazla geçiş konumu olabileceğini gösterir. IRC hesaplamalarında bulunan reaksiyon koordinatı reaktantları ve ürünleri birleştiren en düşük enerjili yol olarak kabul edilir. IRC hesabıyla geçiş konumu teyit edildikten sonra sıfır noktası titreşim enerjileri de dahil edilerek reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

## II.4.4. Sıfır noktası enerjileri ve termal enerji[12]

Frekans hesaplamalarının output dosyasında termokimya bölümünde sıfır noktası enerjileri (ZPE) verilmektedir. Sıfır noktası enerjisi aslında sıfır derece Kelvinde moleküldeki titreşimlerden kaynaklanan molekülün elektronik enerjisinin düzeltilmiş halidir.

Termodinamik hesaplamalarına bakıldığı zaman, sıfır kelvinde ki değerler tahmin edilir ve toplam elektronik enerjiye sıfır noktası enerjisi eklenir. Ayrıca molekülün belli sıcaklık ve basınçtaki moleküler öteleme, rotasyon ve titreşim etkilerini de içeren termokimya hesaplamaları da yapılabilmektedir. Buradan elde edilen termal enerji düzeltmeleri de toplam enerjiye eklenir. Bunun yanında, termal enerji otomatik olarak sıfır noktası enerjisini de içermektedir. Ayrıca, frekans hesaplamalarının sonucunda bu değerlerle beraber entalpi ve Gibbs serbest enerjileri de elde edilmektedir. Bunlar arasındaki ilişkiler aşağıda verilmektedir.

$$E_0 = E_{el} + ZPE \quad (E_{el}: \text{Elektronik enerji}) \quad (II.5)$$

$$E = E_0 + E_v + E_r + E_t \quad (\text{"ZPE"} : \text{sıfır noktası enerjisi}) \quad (II.6)$$

$$H = E + RT \quad (II.7)$$

$$G = H - TS \quad (II.8)$$

Gaussian programı ile yapılan bu frekans hesaplamalarının output dosyasındaki termodinamik verilerin hepsi Hartree (atomik birim) birimindedir.

## II.4.5. Reaksiyon Termodinamiği

### II.4.5.1 Reaksiyonların Entalpi ve Serbest Enerjileri

Reaksiyonların entalpileri kısaca ürünlerin oluşum ısılarının toplamından reaksiyona girenlerin oluşum ısıları toplamının çıkarılmasıyla elde edilir. Hesapsal yöntemlerle reaksiyona giren moleküllerin, geçiş konumlarının ve ürünlerin enerjileri hesaplanabilir. Bir reaksiyonun entalpisi[13];

$$\Delta H^{298} = \Delta E^{298} + \Delta(PV) \quad (II.9)$$

$$\Delta E^{298} = \Delta E_e^0 + \Delta(\Delta E_e)^{298} + \Delta E_v^0 + \Delta(\Delta E_v)^{298} + \Delta E_r^{298} + \Delta E_t^{298} \quad (II.10)$$

Bu ifadelerdeki terimler:

$\Delta E_e^0 = 0$  K'de ürünler ve reaktantlar arasındaki enerji farkı

$\Delta(\Delta E_e)^{298}$  ürünler ve reaktantların arasındaki enerji farkının 0 K ile 298 K arasındaki değişimi

$\Delta E_v^0$  0 K'de ürünler ve reaktantların sıfır noktası enerjilerinin farkı

$\Delta(\Delta E_v)^{298}$  titreşim enerjisi farkının 0 K ile 298 K arasındaki değişimi

$\Delta E_r^{298}$  ürünler ve reaktantların dönme enerjileri farkı

$\Delta E_t^{298}$  ürünler ve reaktantların öteleme enerjileri farkı

$\Delta(PV)$  PV iş terimi

Hesaplamalarda  $\Delta E$  ürünler ve reaktantlar için bulunur ve farkları alınarak reaksiyonun enerji değişimi bulunur. Diğer bütün  $\Delta E$  ve  $\Delta(PV)$  terimleri entalpiyi termal olarak düzeltmek için farklı bir hesaplamayla yani frekans hesabıyla bulunur. Yani önce bir optimizasyon, sonra frekans hesabı yapılması gereklidir. Bu şekilde bir reaksiyonun entalpisini hesaplayarak bulabiliriz. Her bir molekül için bulduğumuz değerler aşağıdaki formüle yerleştirilip de reaksiyon entalpisi bulunabilir.

$$\Delta H^\circ_{(298\text{ K})} = \sum_{\text{ürünler}} \Delta H^\circ_{f(298\text{ K})} - \sum_{\text{girenler}} \Delta H^\circ_{f(298\text{ K})} \quad (\text{II.11})$$

Reaksiyonun serbest enerjisi de aynı yöntemle hesaplanabilir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II.12})$$

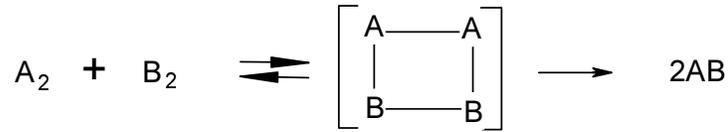
Frekans hesabı yapılarak bütün moleküllerin entropileri hesaplanıp reaksiyonun serbest enerjisi hesaplanabilir.

## II.4.6. Aktivasyon Enerjisi

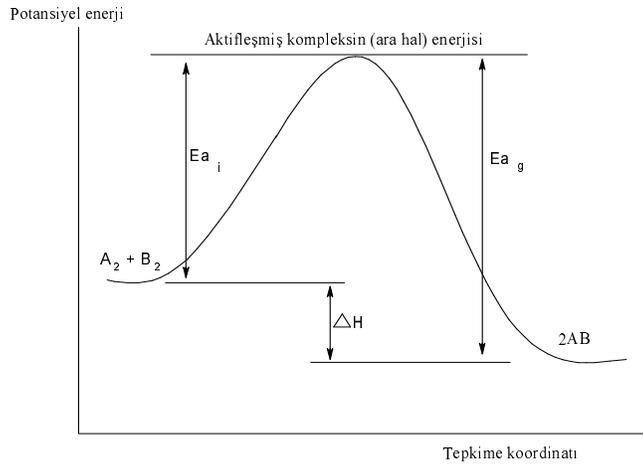
Moleküller arasında kimyasal reaksiyonların oluşabilmeleri için aşılması gereken belli bir enerji bariyeri vardır. Reaksiyonların oluşabilmeleri için giren maddelerin uygun geometride çarpışmaları ve bu bariyeri aşmaları gereklidir. Arrhenius'a göre (1897) her molekül çarpışınca reaksiyon veremez; ancak *aktifleşme*

*enerjisi* denilen bir minimum enerjiye veya fazlasına sahip olan moleküller çarpışınca reaksiyon verebilir. Moleküller termik hareketleri dolayısıyla kendi aralarında gelişi güzel çarpışınca, bazı moleküllerin enerjisi ortalama enerjinin birkaç katı kadar yükselebilir. Enerjisi böylece artmış olan moleküle “aktifleşmiş molekül” sahip olduğu enerjiye ise aktifleşme enerjisi denir. Aktifleşme enerjisi her reaksiyon için farklıdır.

Bir reaksiyonda sıcaklık  $10^{\circ}\text{C}$  arttığında reaksiyon hızının 2 ila 3 katı arttığı denel olarak gösterilmiştir. Halbuki  $10^{\circ}\text{C}$ 'lik artış için gaz moleküllerinin kinetik enerjisi %3 kadar artar. Görüldüğü gibi moleküllerin ortalama enerjisi çok az arttığı halde reaksiyon hızı büyük bir artış göstermektedir. Demek ki reaksiyon hızına asıl etki eden, moleküllerin ortalama enerjisi değil, aktifleşme enerjisidir. Aktifleşme enerjisine sahip olan iki molekül çarpıştırlarsa bir “kompleks” veya “ara hal”, yani geçiş konumu oluştururlar; bu ara hal reaktantlar ile ürünler arasında bir haldir. (Şekil II.23)



Şekil II.23.  $\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightleftharpoons \text{A}_2\text{B}_2 \rightleftharpoons 2\text{AB}$  hayali tepkimesi



Şekil II.24.  $\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightleftharpoons \text{A}_2\text{B}_2 \rightleftharpoons 2\text{AB}$  hayali tepkimesine ilişkin potansiyel enerji diyagramı

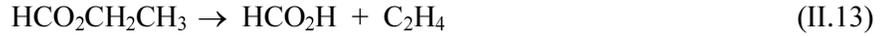
Şekil II.24’de gösterildiği gibi tepkimeye giren maddelerin potansiyel enerjisi ile aktifleşmiş kompleksin potansiyel enerjisi arasındaki farka *aktifleşme enerjisi*

denir. Aktifleşme enerjisi ( $E_a$ ) tepkimeye giren maddeler ile ürünler arasında bir potansiyel enerji engelidir. Tepkimeye giren moleküllerin enerjisi, ürün moleküllerin enerjisinden daha büyük olsa bile, sistem daha düşük bir enerji haline gelmeden önce, bir potansiyel enerji tepesine tırmanmak zorundadır. Aynı durum bir molekülün atomlarının, bağları etrafında dönerken de meydana gelir. Kararlı iki minimum birbirine çevrilirken bir geçiş konumundan geçmekte ve aradaki enerji bariyerini aşmak zorundadır. Aktifleşme enerjisini düşürerek reaksiyonu kolaylaştıran iki önemli etken söz konusudur:

1. Reaksiyona giren maddelerin enerjilerinin artması
2. Geçiş konumu yapısının enerjisinin azalması(karalılığının artması)

#### II.4.6.1. Piroliz Reaksiyonlarında Aktivasyon Enerjileri

Aşağıdaki piroliz reaksiyonu için aktivasyon enerjileri; Tablo II.1’de gösterildiği gibi çeşitli yöntemlerle hesaplanmıştır[14].



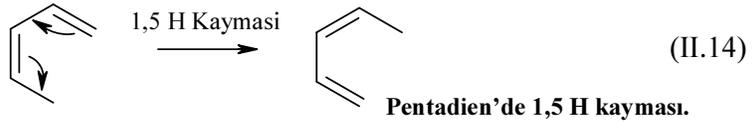
**Tablo II.1. Etil formatın piroliz tepkimesi için farklı yöntemlerle hesaplanmış aktivasyon enerjileri (kcal/mol)**

yöntem	$E^\#$ (kcal/mol)	yöntem	$E^\#$ (kcal/mol)
Hartree-Fock		EDF1	
STO-3G	96	6-31G*	48
3-21G	62	6-311+G**	45
6-31G*	70	B3LYP	
6-311+G**	67	6-31G*	53
Lokal yoğunluk		6-311+G**	49
6-31G*	46	MP2	
6-311+G**	42	6-31G*	60
BP		6-311+G**	56
6-31G*	46	Semi-empirik	
6-311+G**	43	MNDO	79
BLYP		AM1	64
6-31G*	46	PM3	60
6-311+G**	42	Deneyisel	40-44

Bu sonuçlara göre bir piroлиз tepkimesinin aktivasyon enerjisi kullanılan hesaplama yöntemine göre 96 ile 42 kcal/mol arasında olmaktadır. Kullanılan birçok yöntem içinde B3LYP/6-31G\* yöntemi oldukça fazla bilgisayar zamanı gerektirmesine rağmen, uygulanabilen ve deney ile uyumlu sonuç verebilen bir yöntemdir.

#### II.4.6.2. Hidrojen Kaymalarında Aktivasyon Enerjileri

Literatürde Şekil II.25'deki 1,5 Hidrojen kayması için aktivasyon enerjileri çeşitli yöntemlerle hesaplanmıştır ve bulunan sonuçlar Tablo II.2'de gösterilmektedir[14].



Şekil II.25. 1,3-

Tablo II.2. 1,3-Pentadien'deki 1,5 H kayması için farklı yöntemlerle hesaplanmış aktivasyon enerjileri (kcal/mol) [14]

yöntem	E <sup>#</sup> (kcal/mol)	yöntem	E <sup>#</sup> (kcal/mol)
Hartree-Fock		EDF1	
STO-3G	62	6-31G*	35
3-21G	55	6-311+G**	35
6-31G*	59	B3LYP	
6-311+G**	58	6-31G*	39
Lokal yoğunluk		6-311+G**	39
6-31G*	26	MP2	
6-311+G**	25	6-31G*	38
BP		6-311+G**	34
6-31G*	32	Semi-empirik	
6-311+G**	32	MNDO	82
BLYP		AM1	83
6-31G*	36	PM3	a
6-311+G**	36	Deneysel	36.1

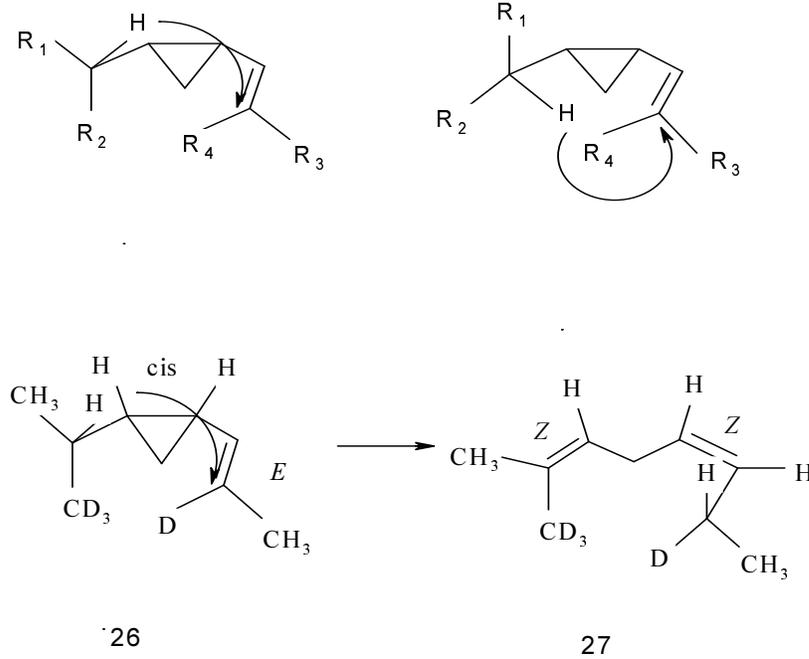
a) uygun bir geçiş konumu bulunamamıştır.

1,3-pentadien'deki 1,5 sigmatropik kaymalarının incelendiği bir başka çalışmada[15], çeşitli seviyelerdeki hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Tablo II.3'de verilmiştir. Görüldüğü üzere; bu tip reaksiyonların aktivasyon enerjileri elektron korelasyonunu gözönüne alan Moller-Plasset yöntemleri ile daha düşük bulunmuştur. Deneysel olarak gözlenen aktivasyon enerjisi ise 36.1 kcal/mol dür[15]. Bu değerlere en yakın sonuç, RMP2/6-31G\* ile elde edilmiştir. Tablo II.3'de 1,3-pentadien'deki [1,5] H kaymasına ait geçiş konumlarının enerjileri ve aktivasyon enerjileri ayrıntılı olarak verilmektedir[15 ].

**TabloII. 3. 1,3-pentadien' deki 1,5 H kayması için geçiş konumu enerjileri ( $E_{TS}$ ) ve aktivasyon enerjileri [15]**

Hesaplama seviyesi	$-E_{TS}$ (hartree)	$E^\ddagger$ (kcal/mol)
RHF/STO-3G	191.50170	64.3
RHF/3-21G	192.79254	54.8
RHF/6-31G	193.79545	56.5
RHF/6-311G	193.82937	57.2
RHF/6-31G*	193.86279	58.7
RHF/6-31G**	193.87747	58.1
RHF/6-311G**// RHF/6-31G**	193.91250	58.5
RMP2/STO-3G	192.81833	50.1
RMP2/3-21G	193.27041	39.3
RMP2/6-31G	194.27244	40.1
RMP2/6-311G	194.41826	37.7
RMP2/6-31G*	194.55527	37.7
RMP2/6-31G**// RMP2/6-31G*	194.59753	36.5
RMP2/6-311G**// RMP2/6-31G*	194.66570	34.1
RMP2/3-21G//RMP2/6-31G*	193.26143	39.4
RMP3/3-21G//RMP2/6-31G*	193.28766	44.6
RMP4(SDTQ)/3-21G//RMP2/6-31G*	193.32057	42.1
RMP2/6-31G*	194.53127	37.7
RMP3/6-31G**// RMP2/6-31G*	194.56188	44.7
RMP4(SDTQ)/6-31G**//RMP2/6-31G*	194.60267	41.1

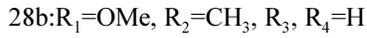
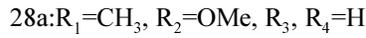
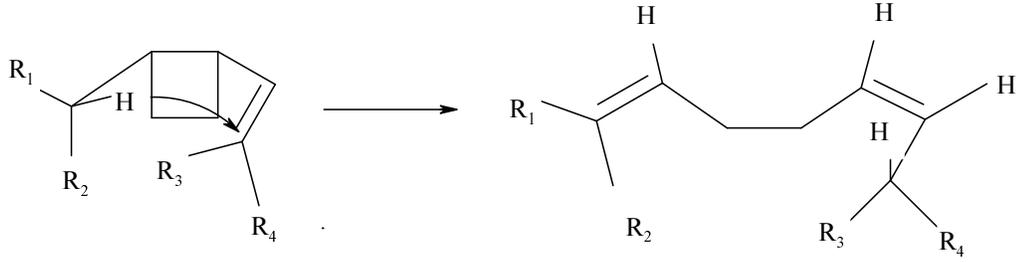
Bir başka çalışmada ise Berson, J. A. ve grubu[16] yapısında siklopropil bulunduran bir alkendeki homodienil hidrojen kaymasının (retro-en tepkimesi) stereokimyasını incelemiştir.



Şekil II.26. Siklo propil halkasına sahip sistemde H kayması.

Şekil II.26'daki siklopropil halkasına göre ters yönden olan hidrojen göçünün, aynı yönden olan göçe göre tercih edileceğini bulmuşlardır. Örnek olarak kullanılan *cis*-2S-(2S-propil-1- $d_3$ )-1S-(1E-propenil-2- $d$ )siklopropan'ın (26) etiketlenmemiş rasemik eşleniği, yaklaşık 230 °C de 2-metil -2Z,5Z-oktadien'e (27) düzenlenmiştir. Bu tepkime temiz, birinci dereceden bir gaz fazı tepkimesidir ve aktivasyon parametreleri de  $E_a=35.5$  kcal/mol,  $A=12.05$  s<sup>-1</sup> olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bulgulardan böyle homodienil hidrojen kaymalarının stereokimyasının yaygın olarak bilinen dienil 1,5-H kaymalarıninkilerden farklı olduğu anlaşılmıştır. Şöyle ki, normal 1,5-H kaymalarında "suprafacial" olarak izinli olan reaksiyon elektron yoğunluğunun homojenliğinden dolayı her iki yüzden gerçekleşebildiği halde, homodienil hidrojen kaymasında siklopropil halkasının neden olduğu anizotropik elektron dağılımından dolayı yalnızca tek bir yüzden gerçekleşir. Böylece siklopropil halkası 1,5-homodienil hidrojen kaymasının stereokimyasını kontrol eder.

Berson, J. A. ve grubu[17] siklobutil halkasının da benzer bir rolü olup olmadığını test etmek amacı ile Şekil II.27'de gösterilen homodienil hidrojen kaymalarını da incelemişlerdir.

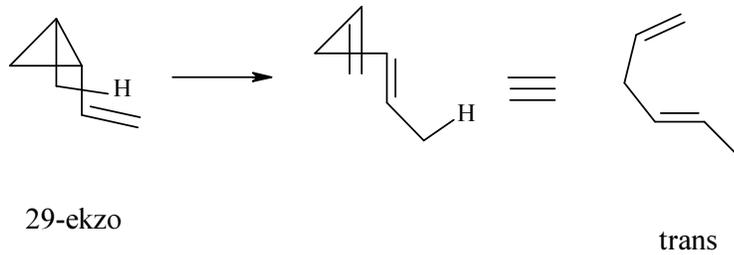
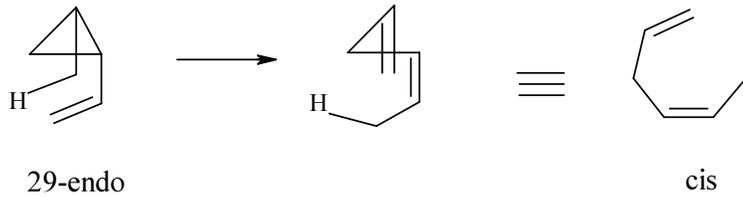


Şekil II.27. Siklobutil halkasına sahip sistemde H kayması.

Birbirinin stereoizomeri olan iki alkenin homodienil 1,5 H kayması reaksiyonlarının aktivasyon enerjilerini 250 °C'de (28a) için 47.8 kcal/mol, (28b) için 48.6 kcal/mol olarak tespit etmişlerdir.

Berson, J. A. ve grubunun yukarıda özetlenen çalışmaları bu tez çalışmasındaki gerilimli siklopropil halkasının 1,5 H kayması sırasında açılmasına ait tepkimelere (Şekil I.2 ve I.3) yakından benzerlik göstermektedir.

Houk ve grubunun yaptığı bir çalışma da ise Şekil II.28'de gösterilen endo ve ekzo sistemler incelenmiştir[18].



Şekil II.28. Siklo propil halkasına sahip sistemde endo ve ekzo stereokimya.

Tepkimeler sonunda, endo ile başlanırsa cis ürün, ekzo ile başlanırsa trans ürün elde edilmiştir. Bu değişimler birbirleriyle kıyaslandığında endo pozisyonunun değişimi ekzo'ya göre daha tercih edilir olduğu görülmüştür. Endo değişimin, ekzo değişimden 17 kcal/mol daha düşük aktivasyon enerjisi gerektirdiği HF/3-21G\* hesaplaması ile bulunmuştur. Bu değerler deneysel verilere de uygunluk göstermektedir çünkü (29) numaralı bileşiğin 1,5-homodienil hidrojen kayması 31 kcal/mol'lük bir aktivasyon enerjisi ile yalnızca cis ürünü oluşturmuştur.

**TabloII.4. Cis-1-metil-2-vinilsiklopropan'ın retro-en (homodienil H kayması) tepkimesinin aktivasyon enerjileri (kcal/mol)[18]**

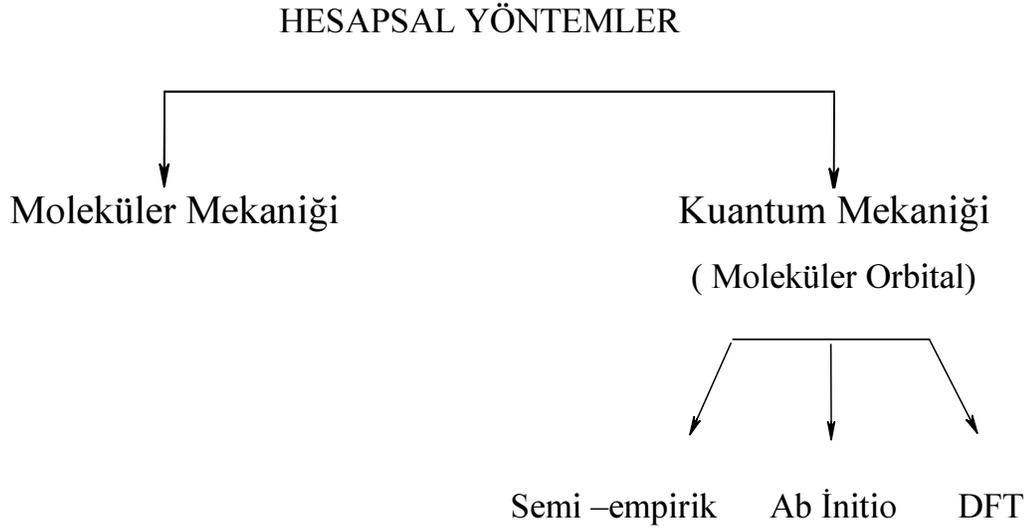
Yapı	E <sub>a</sub> kcal/mol
29-endo	48.8
29-ekzo	65.9
Deneysel I[19]	31.3 (543 K)
Deneysel II[20]	31.2 (439-493K)
Deneysel III	31.1 (443-463K)

# BÖLÜM III

## YÖNTEM VE HESAPLAMALAR

### III.1. HESAPSAL YÖNTEMLER

Hesapsal yöntemler iki ana başlıkta incelenmektedir.



#### III.1.1. Kuantum Mekanîği

Kuantum mekanîği , yöntemi moleküler mekanik yöntemlerine göre çok daha karmaşık ve uzun hesaplamalar yapar. Bu yöntemin temelleri Schrödinger tarafından

ortaya konulan denklem ile atılmıştır ve bunlar modern yapı tespit etme yöntemleridir

$$H\Psi = E\Psi \quad (III.1)$$

H= Hamilton operatörü

E= Enerji

$\Psi$ = Dalga fonksiyonu

Hamilton operatörü moleküldeki parçacıkların kinetik enerjisinin ve bütün parçacıkların birbirleri arasındaki elektrostatik etkileşimleri simgeler.

Schrödinger denklemi hidrojen atomu için tam olarak çözülmüştür. Bu çözümler atomik orbitallerdir. (s, p, d, ...) Bu denklem çok elektronlu sistemler için de yazılabilir. Ancak çözülebilmesi için bazı yaklaşımların yapılması gerekir. Üç önemli yaklaşım vardır ki bunları kullanan yöntemlere “Hartree- Fock” modelleri denir[21].

### III.1.1.1. Hartree –Fock Modelleri [22]

1. Yaklaşım : Çekirdek ve elektronların hareketlerini farklı değerlendirerek, çekirdeğin hareketini elektronlara göre çok az olduğundan ihmal eder. Buna Born-Oppenheimer yaklaşımı denir. Schrödinger denkleminin bu kütleden bağımsız haline elektronik Schrödinger denklemi denir.
2. Elektronların hareketlerinin ayrıştırılması ( Hartree-Fock Yaklaşımı ) : Çok elektronlu dalga fonksiyonu, tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamları halinde yazılır ve bir determinant oluşturulur. (Slater determinanı )
3. Moleküler orbitalleri atomik orbitallerin lineer kombinasyonu olarak yazma ( LCAO yaklaşımı ):

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \phi_{\mu} \quad (III.2)$$

$C_i$ =katsayılar

$\phi_{\mu}$ =atomik orbitaller (basis fonksiyonları da denir)

Bu yaklaşımla en iyi fonksiyonu bulma yerine en iyi katsayıları bulma hedeflenir.

$\phi_{\mu}$  ' yi s, p, d, f, vs. gibi atomik orbitaller olarak düşünebiliriz. Aslında bunlar Gaussian basis fonksiyonları denilen fonksiyonların lineer kombinasyonlarıdır. “Gaussian basis fonksiyonları” x, y, z cinsinden polinomların  $r^2$  ' li exponensiyel ile çarpımıdır.

$$x^l y^m z^n \exp(-a r^2)$$

a = sabit sayı ve fonksiyon çapının büyüklüğüdür .Polinomun derecesine göre bu fonksiyonlar adlandırılır. Buna göre;

$$l + m + n = 0 \text{ ise , s}$$

$$l + m + n = 1 \text{ ise , p}$$

$$l + m + n = 2 \text{ ise , d gibi fonksiyonlar oluşmaktadır.}$$

### III.1.1.2 Hartree –Fock Self – Consistent Field Metodu (HF-SCF)[23]

Schrödinger denkleminin en zor çözülen kısmı, elektron–elektron etkileşimleridir. Bu çözüm için Hartree –Fock yaklaşımı yapılmaktadır. Buna göre; elektron –elektron itmesi belli olan bir orbitaldeki bir elektronun , moleküldeki diğer elektronların tamamının oluşturacağı ortalama potansiyel tarafından itilmesi olarak hesaplanır. Bu hesaplama için ise “Self –Consistent Field” yöntemi uygulanır. Bu yöntemde, orbitaller her döngüde geliştirilip, sonunda “kendi içinde tutarlı” denilen sabit bir minimum enerji değerine ulaşana kadar sürer.

Enerjinin minimize edilmesi “varyasyon metodu” ile olur.

$$E_0 = \frac{\int \psi_0^* H \psi_0 d\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 d\tau} \quad (\text{III.3})$$

$E_0$ = En düşük enerji

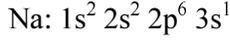
$\psi_0$ = Temel durum moleküler dalga fonksiyonu

Varyasyon metodu şu mantığa dayanır: Denklem III.4 de  $\psi_0$  yerine herhangi bir başka moleküler dalga fonksiyonu koyarak enerji hesaplanırsa,

$$E_{\psi} = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi} \quad (\text{III.4})$$

elde edilen enerji,  $E_0$  'dan (yani molekülün temel durumdaki enerjisinden ) mutlaka daha büyük olacaktır. Varyasyon prensibi işte bu  $E_{\psi} \geq E_0$  ilişkisine dayanır. Bir çok dalga fonksiyonu tek tek yukarıdaki eşitliğe konarak karşılığındaki enerji bulunur. Denenen  $\psi, \psi_0$  ' a ne kadar yakın ise elde edilen  $E_{\psi}$  de  $E_0$  'ye o kadar yakındır.

Örneğin Na atomu için yukarıdaki işlem şöyle gerçekleşir:



3s orbitalindeki bir elektronu düşünelim. Bu elektronun Schrödinger denklemi yazılıp, varyasyon yöntemiyle enerjisi bulunur. Bulunan bu enerji başlangıçtaki tahmin edilen enerjiden farklı olacaktır. İşlem başka bir orbital ile tekrarlanır; mesela 2p. Schrödinger denklemi tekrar yazılır ama bu sefer denklemdaki elektron-elektron itişmesi terimi, geliştirilmiş 3s orbitalleri kullanılarak ayarlanır. Enerji tekrar hesaplanır ve 2p orbitalinin de geliştirilmiş şekli elde edilir. İşlem 2s ve 1s orbitalleri için de yapılır. Döngü bu şekilde devam eder, ta ki artık elde edilen enerji ve orbitaller bir önceki döngüdekenden farksız hale gelene kadar. Böylece her elektronun diğer bütün elektronların oluşturduğu statik alanda en iyi şekilde tarifi yapılır. Bu tarif tekrar geriye elektronların alanına konularak sıradaki diğer bir elektronun en iyi tarifi yapılır ve işlem kendi içinde tutarlılığa ulaşana kadar devam eder (Yani enerji bir önceki döngünün enerjisiyle aynı olana kadar)[21].

İki çeşit HF-SCF yöntemi vardır.

1. Kısıtlanmış Hartree-Fock (RHF): Kapalı yörünge sistemler için geçerlidir.
  2. Kısıtlanmamış Hartree-Fock (UHF): Açık yörünge sistemler için geçerlidir.
- Radikal içeren tepkimeler bu yöntem ile çalışılır.

## III.2. AB INITIO MOLEKÜLER ORBİTAL TEORİSİ

Ab initio kelime anlamı olarak moleküler orbital teorisi prensiplerinin tam olarak uygulanması demektir. Fakat bazı yaklaşımlar yapılarak işlemler basitleştirilmektedir. Buna rağmen diğer yöntemler içinde en hassas ve en güvenilir olanıdır. Çok büyük moleküller için oldukça zaman alan ve zorlaşan bu yöntemin bazı seviyeleri vardır. Küçük moleküller için yüksek seviyeler kullanılarak kesin sonuçlar bulunabilmektedir. Molekül büyüdükçe seviyenin düşürülmesi gerekmektedir. Ancak bilgisayar teknolojisi ilerledikçe bu hesaplamalar daha da kolay yapılabilir hale gelmektedir.

Bilgisayar programları HF-SCF yöntemini kullanarak Schödinger denklemini ab initio hesapları ile çözerler[24].

### III.2.1. Temel Kümeler [21,22]

1957 yılında Roothan HF orbitallerinin, bilinen bazı fonksiyon kümelerinin lineer kombinasyonu şeklinde yazılabileceğini önerdi. Bu fonksiyon kümelerine “basis functions”, temel fonksiyonlar ya da “basis set”, temel kümeler denir. İki fonksiyon çeşidi bulunmaktadır.

1. Slater tipi (STO)
2. Gaussian tipi (GTO)

Daha çok kullanılan GTO ile integraller daha hızlı hesaplanmaktadır.

Molekül hesaplamalarında AO basis setleri optimize edilir. MO' ler bu AO'lerin yani basis fonksiyonların lineer kombinasyonlarından elde edilir.

Basit HF modelinde, her atom üzerindeki temel fonksiyonlar olabilecek en az sayıda, fakat tüm elektronları bulundurup, küresel simetri oluşturabilecek kadardır. Bu durum MO'lerin esnekliğinin minimum olduğu bir seviyedir. Temel kümeler yükseltiyle moleküle esneklik kazandırılır. Böylece, daha doğru sonuçlar elde edilebilir. En çok kullanılan temel kümeler:

- 1- “Minimal Basis Set” (STO-nG) ; STO-3G, STO-4G gibi
- 2- “Split- Valence Basis Set” ; 4-21G, 6-31G gibi
- 3- Polarizasyon “Basis Set” ; 6-31G\*, 6-31G\*\* gibi
- 4- Difüzyon Fonksiyonları ; 6-31+G\* , 6-31+G\*\* gibi dir.

Bu sıralamaya göre ; 1'den 4'e doğru gidildikçe elektron hareketlerine esneklik kazandırıldığından elde edilen sonuçlar gerçeğe daha yakın olur.

Ab initio yöntemine göre enerji hesaplanması sırasında en zor ve zaman alıcı kısım elektron-elektron etkileşimleridir. Bunlar hesaplanırken, herhangi bir elektronun hareket ederken diğer elektronların hepsinin ortalaması ile itişerek potansiyel enerji yaratacağı düşünülür. Yani bu tek elektron haricindeki diğer elektronların hareketi ihmal edilip, basitleştirilerek o anda sabit durdukları varsayılır.

Yapılan birçok yaklaşım içinde en ciddi olanı ve yöntemin hassasiyetini azaltan bu yaklaşımdır.

Özellikle aşağıdaki durumlarda sonuçlar hassas bulunmamaktadır :

1. Molekülde anormal bağlanmalar varsa (örneğin çok gergin halkalar,geçiş metalleri kompleksleri vs. )
2. Molekül temel durumunda değilse (örneğin geçiş konumunda veya uyarılmış durumda ise )

Bunlara benzer durumların haricinde normal moleküller için HF-SCF sonuçları güvenilirdir. Ancak anormal moleküller çalışılırken elektron korelasyonunu da içeren hesaplar yapılmalıdır

### **III.3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ, DFT[25]**

DFT, atom ve moleküllerin elektronik yapılarını tespit etmek için ortaya çıkmış bir yaklaşımdır. Hartree-Fock hesaplamalarında N elektronlu bir molekülün dalga fonksiyonu N tane dalga fonksiyondan oluşan bir kümenin Slater determinantı olarak ifade edilmektedir. DFT ise tek elektronlu fonksiyonları içerir. Aynı zamanda toplam elektronik enerji ve elektron yoğunluk dağılımını hesaplar. DFT'nin ana fikri, molekülün elektronik enerjisinin molekülün elektron yoğunluğuyla ilişkili olmasıdır.

DFT metotları elektronik enerjiyi birkaç terimin toplamı olarak ifade eder[49].

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (III.5)$$

$E^T$  = Elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerji

$E^V$  = Çekirdek-elektron çekimlerine ve çekirdek çiftlerinin itmesine ait potansiyel enerji

$E^J$  = Elektron-elektron itmesi

$E^{XC}$  = Diğer elektron-elektron etkileşimlerini kapsar. Değişim-korelasyonu olarak adlandırılır.

$E^{XC}$  terimi genellikle “değişim” ve “korelasyon” olarak iki kısma ayrılır.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (III.6)$$

Denklem III.5’deki her terim yine birer fonksiyoneldir.  $E^X(\rho)$  değişim fonksiyoneli,  $E^C(\rho)$  ise korelasyon fonksiyonelidir. Bu fonksiyoneller in iki çeşidi vardır.

1. Lokal fonksiyoneller : Bunlar sadece elctron yoğunluğuna ,  $\rho$ , bağlıdır.
2. Gradient-Düzeltilmiş fonksiyoneller : Bunlar hem  $\rho$ , hem de onun gradientine ,  $\nabla\rho$  , bağımlıdırlar. Non-lokal fonksiyoneler olarak da adlandırılırlar.

Yukarıdaki gibi, bir değişim fonksiyoneli korelasyon fonksiyoneli ile çiftleştiren yaklaşımlar saf DFT yöntemlerdir. Örneğin, çok yaygın bilinen BLYP fonksiyoneli, Becke’nin gradient-düzeltilmiş korelasyon fonksiyoneli , Lee, Yang, Parr’ın gradient- düzeltilmiş korelasyon fonksiyoneli ile çiftleştirmiştir.

### III.3.1. Hibrit Fonksiyoneller

Son yıllarda Becke, Hartree –Fock ve DFT değişim terimlerinin karışımından yeni bir değişim terimi formüle edilmiştir.

$$E_{Hibrit}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^X \quad (III.6)$$

Bunlara “hibrit fonksiyonelleri” denilmektedir. Değişim fonksiyonellerini HF, lokal ve gradient–düzeltilmiş değişim terimlerinin lineer fonksiyonları olarak tanımlar. Bu yolla elde edilen değişim fonksiyoneli daha sonra lokal ve veya gradient-düzeltilmiş korelasyon fonksiyoneli ile birleştirilir.

Hibrit fonksiyonellerinden en iyi sonuç veren ve yaygın olarak kullanılan Becke’nin üç parametrelili formülasyonlarıdır ki, kısaca B3LYP ve B3PW91 olarak bilinirler. Bunların, saf DFT yöntemlerine göre daha üstün ve daha hassas sonuçlar verdikleri görülmüştür[25].

### III.4. SEMİ-EMPIRİK YÖNTEMLER[21]

Ab initio metodu gibi kuvantum mekaniği prensiplerini kullanarak SCF hesaplamaları yaparlar. Ancak Schrödinger denklemini çözerken çok sayıda yaklaşımdan faydalanırlar. Hesaplanması güç integrallerin bazılarını ihmal edip, bazılarının yerine deneysel parametreler kullanırlar. Bu parametreleri belirlemek için atomik spektra, iyonlaşma enerjisi gibi birçok deneysel veriden yararlanırlar. Bu nedenle “semi-empirik” yöntemler olarak adlandırılırlar. Semi-empirik yöntemlerin temelinde Hückel MO teorisi vardır. Daha sonraları SCF teorisi de devreye sokularak birçok semi-empirik yöntem geliştirilmiştir. MNDO, AM1, PM3 en yaygın kullanılan yöntemlerdir.

Semi-empirik yöntemler, ab initio ve DFT'ye göre daha ucuz olup, büyük moleküllere de uygulanabilirler. Ancak, sonuçlar her zaman güvenilir değildir. Bu nedenle, bu yöntemler, genellikle, daha üst seviye hesaplamalara başlamadan önce başlangıç geometrilerini tahmin etmek için kullanılır.

### III.5. PROGRAMLAR NASIL ÇALIŞIR?[26]

Gaussian 98W hesapsal yöntemler kullanarak işlem yapan bir bilgisayar programıdır. Input dosyalarıyla programa kullanacağı molekülün geometrisi, kullanacağı yöntemleri ve hesaplayacağı özellikler tanıtılır. Molekülün geometrisi input dosyasıyla çeşitli şekillerde hazırlanabilir. Molekülün Z matrisi veya kartezyen koordinatlar molekülü bilgisayara tanıtır. Bunun elle yapılması uzun sürdüğü için Spartan, Gaussview gibi programlarla bilgisayarda molekülün geometrisi çizilip Z matrisi veya kartezyen koordinatları elde edilebilir.

Molekülün verilen geometrisiyle;

1. Moleküldeki atomların atom numaraları, elektron sayıları gibi özellikleri bulunur.

2. Her çekirdek için atomik orbitaller bu işi yaparken, önceden belirlenmiş parametreler kullanarak atomik orbitallerin şekillerini ve enerjilerini belirler. Ab initio programları ise basis setler kullanırlar.
3. Ab initio programları 2. adımdan sonra daha sonraki hesaplamalarda kullanacağı bir çok integrali hesaplar. Hesapsal programlar, SCF hesaplarında başlangıç noktası olarak kullanılmak üzere bir küme deneme moleküler orbital üreterek başlangıç tahmini yaparlar. Bunun için bir çok olasılık vardır. Yarı-ampirik yöntemler genellikle elektronları atomik orbitallere eşit olarak bölerler ve daha doğru MO'ler bulma işini SCF işlemlerine bırakırlar. Ab initio programları ise genelde, gelişmiş Hückel hesapları yaparak bunları başlangıç tahmini olarak kullanırlar.
4. Programlar başlangıç tahmini kullanarak SCF hesaplarına başlarlar. SCF denklemlerinin çözümleri her döngüde geliştirilerek elektronik enerji minimum bir değere odaklanana kadar devam eder. Bu noktaya kendi içinde tutarlı durum denir.
5. Atomik kuvvetler hesaplanarak geometrinin optimize olup olmadığı kontrol edilir. Optimize olmamış ise, geometrisi biraz değiştirilerek tekrar yeni geometrinin enerjisi SCF yöntemi ile hesaplanır. Bu işlem, geometri optimize edilene kadar devam eder.
6. Bu step programa verilen işin çeşidine göre değişir. Fazladan başka şeyler hesaplatılmak istenmediyse direkt popülasyon analizi stepine geçer ve buradan atom yüklerini, çakışmalarını, dipol momenti vs. hesaplar.

Eğer molekülün geometrisi optimize edilmek üzere iş verilmişse önce bu yapılır. Geometri optimizasyonu için atomik kuvvetler hesaplanır. Minimum enerjiye karşılık gelen geometri bulunur.

Atomik kuvvetler sıfır değilse molekülün geometrisi az miktar değiştirilir ve yeni geometriyle SCF hesapları tekrar yapılır. Enerji minimize edilince tekrar atomik kuvvetler hesaplanır. Bu işlem de atomik kuvvetler sıfır olana kadar her yeni geometri için tekrarlanır. Bu noktada geometri optimize olmuştur. Artık program optimize edilmiş molekülün popülasyon analizini yapmak için son stepe geçer.

## III.6. HESAPLAMALAR

Bu çalışmada 2-asetoksi-2,6,6-trimetil[3.1.0]hekzan'ın termal ester piroliz mekanizması hesapsal olarak incelenmiştir. Bütün hesaplamalar Spartan Pro[27] ve Gaussian 98W[28] programıyla yapılmıştır. Hesaplamalarda yarı-empirik PM3, HF/6-31G\* ve B3LYP/6-31G\* metodları kullanılmıştır. Reaksiyon mekanizması çalışıldığı için reaksiyona giren moleküllerin, komplekslerin, geçiş konumlarının ve ürünlerin yapıları incelenmiştir.

Bu reaksiyon için dört ayrı mekanizma düşünülmüştür.

Mekanizma I (1,3 Eliminasyonu): Tek basamaklı “concerted” ester pirolizidir.

Mekanizma II ve III : Her iki mekanizmanın da ilk basmağı ester pirolizi, ikinci basmağı ise 1,5-H kaymasıdır.

Mekanizma IV: Biradikal mekanizma üzerinden gerçekleşen bir reaksiyondur.

Bu tahmini mekanizmalardan I için yapılan çeşitli hesaplamalarda geçerli bir geçiş konumu tespit edilememiştir. Mekanizma IV ise özel bir çalışma gerektirdiği için bu teze dahil edilmemiştir. Diğer iki mekanizma için ise gereken hesaplamalar yapılabilmmiştir. Mekanizma II ve III'e ait her basamak detaylı bir şekilde incelenmiştir. Şekil I.2 ve I.3'deki tepkimelerde konum değiştiren protonların halkanın hem altından hem de üstünden hareket edebilme olasılıkları ayrı ayrı denenmiştir. Bu denemelerin optimizasyonları şekil IV.1 ve IV.2 deki yapıları vermiştir.

Mekanizma incelemesi yaparken geçiş konumları Spartan Pro programı ile çizilip, geometri optimizasyonu yapıldı. Her bir reaksiyonun her iki basamağı için geçiş konumları tespit edildi. Spartan Pro'da çizilen geçiş konumları için PRINTCOORDS anahtar kelimesi kullanılarak her bir yapı için kartezyen koordinatlar elde edildi. Bu kartezyen koordinatlar, Gaussian 98'de yine her bir yapı için hazırlanan input dosyalarına aktarıldı ve geçiş konumu optimizasyonu yapıldı. Böylece, her iki mekanizmaya ait olan yapıların geometri optimizasyonları yapılmış oldu. Geçiş konumu hesaplaması için oluşturulan örnek bir Gaussian inputu Ek II.1 de verilmiştir.

Geometri optimizasyonlarından sonra IRC hesaplamaları (Bkz. Bölüm II.4.3) yapılarak geçiş konumlarının doğruluğu ve reaksiyonun başlangıç maddeleri ile ürünleri verip vermediği saptandı. Her tepkime için; IRC hesaplamaları iki şekilde yapıldı. IRC “forward” anahtar sözcüğü ile elde edilen yapı optimize edilerek ürün, “reverse” anahtar sözcüğü ile elde edilen yapı optimize edilerek de başlangıç maddesine ulaşıldı. Örnek IRC inputları Ek II.2 de verilmiştir. Elde edilen yapıların gerçek minimum yapılar olup olmadıkları frekans hesaplarıyla tespit edildi. Bu hesaplama gaussian 98’de freq anahtar kelimesiyle, hem 25°C, hem de 350° C için ayrı ayrı yapıldı. Örnek input dosyası Ek II.3 de verilmiştir. Geçiş konumlarının frekansları tek bir (-) eksi değer vererek bunların potansiyel enerji yüzeyinde maksimum noktası gösterdiği bulundu. Başlangıç maddelerinin ve ürünlerin ise minimum noktaları verecek şekilde titreşim frekanslarının hepsinin pozitif değerler olduğu gözlemlendi. Böylece, her yapı için enerji değerleri hesaplandı. Bu enerji değerlerinden elde edilen sonuçlara göre, her iki reaksiyonun iki adımı için aktivasyon enerjileri ve toplam reaksiyon enerjileri bulundu. Bu değerlere göre de reaksiyonun hangi mekanizma üzerinden gerçekleşeceği tespit edildi.

### III.7. DENEYSEL İŞLEMLER

Bu tez çalışmasına konu olan tepkime (Şekil II.6) K. Yelekeçi’nin doktora çalışması sırasında aşağıda anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.[2]

1,3,3-Trimetil-1,4-sikloheksadien eldesi: 2-Asetoksi-2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.0]hekzan (1) akış sisteminde 350° C’de, taşıyıcı gaz olarak saf N<sub>2</sub> kullanılarak piroliz edildi. Piroliz ürünü buz banyosunda soğutulmuş bir kaptaki toplandı. Ürün sırası ile önce su sonra doygun NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ve tekrar su ile yıkanarak oluşan asetik asit uzaklaştırıldı. Organik faz susuz CaCl<sub>2</sub> ile kurutuldu. Ürün preparatif gaz kromatografisi ile 10 ft uzunluğunda Cromosorb G üzerine tutturulmuş %10 carbowax 20 M kolonu kullanılarak saflaştırıldı. Ürün, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları alınarak 1,3,3-trimetil-1,4-sikloheksadien olarak tanımlandı.

<sup>1</sup>H-NMR: 5.02 (s, 1H), 4.64 (s, b, 2H), 3.24 (s, b, 2H), 1.67 (m, 3H), 1.16 ppm (d, 6H).

<sup>13</sup>C-NMR: 149.76, 141.46, 127.22, 108.25, 53.04, 36.68, 30.28, 20.48, 16.63 ppm.

# BÖLÜM IV

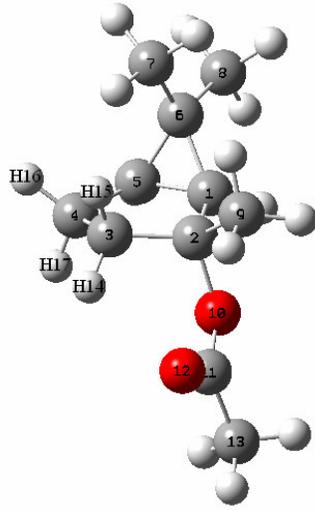
## SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### IV.1. HESAPLAMALARDAN ELDE EDİLEN OPTİMUM YAPILAR

#### IV.1.1. Mekanizma II'ye Ait Yapılar

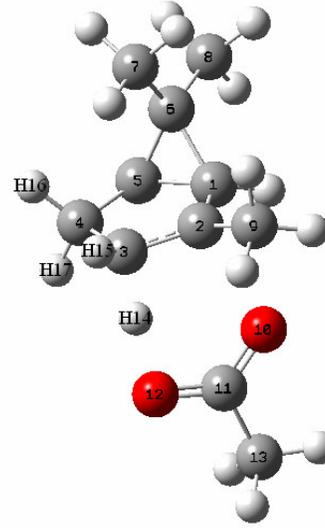
Şekil I.2'de gösterilen Mekanizma II'in potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki durağan noktalara karşılık gelen bütün yapılar üç farklı hespalama yöntemi ile (PM3, HF/6-31G\*, B3LYP/6-31G\*) optimize edilmiştir. Elde edilen optimum yapılara ait kartezyen koordinatları EK I'de ve bunların 3-boyutlu görüntüleri Şekil IV.1 de verilmiştir. Mekanizma II'nin birinci ve ikinci basamağına ait tepkimelerin gerçekleşmesi sırasında değişikliğe uğraması beklenen ve tepkime koordinatını gösteren önemli bağ uzunlukları da Şekil IV.1 de listelenmiştir.

Mekanizmanın birinci basamağında başlangıç maddesi olan bisiklik ester (1a) 1,2-eliminasyonu ile geçiş konumu TS1 üzerinden geçerek bisiklik alken (2) ve asetik aside dönüşmektedir. Bu nedenle, geçiş konumu TS1'in yapısı incelendiğinde, C3-H14 bağı kırılırken yeni bir O12 -H14 bağının oluşumu, C2-O10 bağının kırılması, C2 ve C3 atomları arasında ise yeni bir  $\pi$ -bağı oluşumu gözlenmektedir. Buna paralel olarak, üç



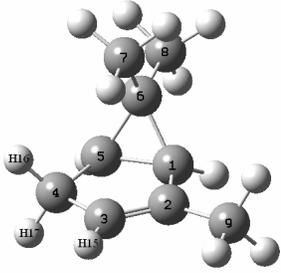
**1a**

C2-C3 : 1.553 **1.547** 1.550  
 C2-O10 : 1.447 **1.451** 1.482  
 C11-O10: 1.361 **1.322** 1.347  
 C11-O12: 1.215 **1.188** 1.214  
 O12-H14: 2.518 **2.561** 2.427  
 C3-H14 : 1.111 **1.084** 1.093



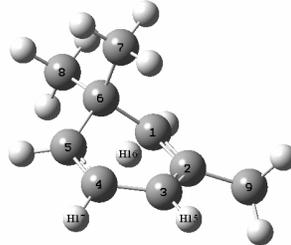
**TS1**

C2-C3 : 1.450 **1.410** 1.426  
 C2-O10 : 1.715 **2.567** 2.308  
 C11-O10: 1.285 **1.232** 1.262  
 C11-O12: 1.284 **1.255** 1.277  
 O12-H14: 1.093 **1.494** 1.459  
 C3-H14 : 1.490 **1.216** 1.229



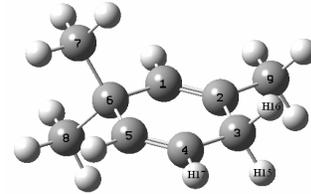
**2**

C2-C3 : 1.347 **1.323** 1.342  
 C3-C4 : 1.503 **1.513** 1.514  
 C4-H16: 1.106 **1.088** 1.100  
 C1-C2 : 1.492 **1.499** 1.497  
 C1-C5 : 1.518 **1.509** 1.526  
 C4-C5 : 1.521 **1.528** 1.533



**TS2**

C2-C3 : 1.417 **1.397** 1.411  
 C3-C4 : 1.456 **1.477** 1.486  
 C4-H16: 1.205 **1.202** 1.217  
 C3-H16: 1.655 **1.501** 1.510  
 C1-C2 : 1.359 **1.373** 1.380  
 C1-C5 : 2.446 **2.261** 2.333  
 C4-C5 : 1.400 **1.392** 1.401



**4**

C2-C3 : 1.491 **1.508** 1.511  
 C3-C4 : 1.484 **1.502** 1.504  
 C4-C5 : 1.331 **1.317** 1.333  
 C5-C6 : 1.500 **1.510** 1.512  
 C1-C2 : 1.337 **1.321** 1.338  
 C3-H16: 1.109 **1.090** 1.103

Şekil IV.1. Mekanizma II deki yapıların PM3 , HF/6-31G\* , B3LYP/6-31G\* yöntemler ile optimize olmuş kritik bağ uzunlukları (Å°)

PM3 (Normal); HF/6-31G\* (Kalınlı); B3LYP/6-31G\* (İtalik)

farklı hesaplama yönteminden elde edilen bağ uzunluklarında şu değişimler göze çarpmaktadır: Tepkime koordinatı boyunca (1a→TS1→2+3) kırılan bağların (C3-H14, C2-O10 ve C11-O12  $\pi$ -bağı) bağ uzunlukları artmakta, yeni oluşan bağların (O12-H14, C2-C3 ve C11-O10  $\pi$ -bağı ) uzunlukları ise azalmaktadır. Bu bulgular, elde edilen geçiş konumunun incelemek istediğimiz tepkimeyi tarif eden mantıklı bir geçiş konumu olduğunu göstermektedir. Ancak, TS1 yapısının gerçekten de tepkime koordinatındaki başlangıç maddesini ürünlere dönüştüren doğru bir geçiş konumu olduğunu ispatlamak için yeterli değildir. Bunu kanıtlamak için iki yöntem kullanılmıştır. Birinci yöntem göre (Bkz. Bölüm II.4.3), geçiş konumuna uygulanan frekans hesabı sonucunda yalnızca bir tane negatif titreşim frekansı elde edilmiş ve bu hareket animasyonla izlenerek incelenen tepkimedeki bağ değişimlerini içerdiği gözlenmiştir. Bu tez çalışmasında optimize edilen bütün geçiş konumlarına ait sanal frekanslar Tablo IV.1’de verilmiştir. İkinci yöntem göre, optimize olmuş geçiş konumu yapısına IRC hesaplamaları (Bkz. Bölüm II.4.3) uygulanarak ürünler (3 ve 4) ve başlangıç maddesi (1a) elde edilebilmiştir. Böylece elde edilen geçiş konumu tam olarak karakterize edilmiştir.

TS1 yapısına ait üç farklı yöntemden elde edilen C3-H14 ve O12-H14 uzunlukları karşılaştırıldığına, PM3 yönteminin bulunduğu geçiş konumunun, ab initio ve DFT yöntemlerinininkilere göre daha “geç geçiş konumu” olduğu gözlenmektedir. Çünkü, PM3 ile elde edilen C3-H14 uzunluğu diğer iki yöntemdekilerden yaklaşık 0.3 Å° daha uzun, O12-H14 ise 0.4 Å° daha kısadır. Yani, PM3 hesaplarına göre, tepkimenin geçiş konumu yapısına ulaşabilmesi için, C3-H14 bağının önemli miktarda kırılmış ve O12-H14 bağının ise önemli miktarda oluşmuş olması gerekmektedir ki böyle bir geçiş konumu tepkime koordinatı üzerindeki ileri safhalarda oluşabilir. Başlangıç maddesinden ziyade ürünlerin (2 ve 3) yapısına benzerlik göstermektedir.

Mekanizmanın ikinci basamağında, C4 e bağlı hidrojenlerden biri (H16) 1,5 sigmatropik göç yaparak C3’e bağlanmaktadır. Bu esnada, siklopropil halkası açılarak, kırılan C1-C5 bağının  $\sigma$ -elektronları da sigmatropik düzenlenmeye katılmaktadır. 1,5 H kaymaları Woodward- Hoffmann kurallarına göre simetri izinli tepkimeler olduklarından literatürde pek çok örneklerini bulmak mümkündür. Bu çalışmada incelenen 1,5 H kayması ise, gerilimli bisiklik bir halkada gerçekleşen, siklopropil halkasının açılmasını da kapsayan ilginç bir örnektir ve literatürde böyle bir tepkimeye

rastlanmamıştır. Bununla beraber, Şekil II.26 ve II.27’de gösterilen homodienil H kaymaları [16-20] bir miktar benzerlik göstermektedir.

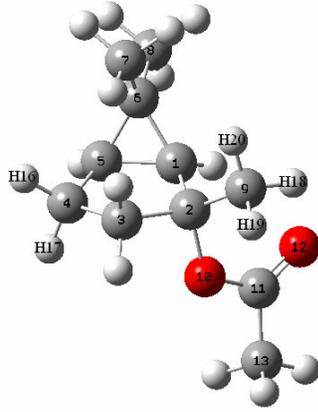
C4’ten C3’e H kayması bisiklik halkanın içinden (H16 kayması) veya dışından (H17 kayması) doğru olmak üzere iki şekilde gerçekleşebilir(Bkz. Şekil IV.1, molekül 2). Bu nedenle, her iki olasılığa ait geçiş konumları ayrı ayrı oluşturularak optimize edilmeye çalışılmıştır. Ancak, birçok deneme sonunda yalnızca Şekil IV.1 de gösterilen ve tepkimenin Houk ve grubunun sözünü ettiği endo duruma benzer şekilde gerçekleştiğine işaret eden TS2 yapısı bulunmuştur. Bu yapıda C4-H16 bağı kırılırken, C3-H16 bağı oluşmakta ve buna paralel olarak, C2-C3 arasındaki  $\pi$ -bağı C1-C2 arasına, C1-C5  $\sigma$ -bağı ise açılarak C4-C5 arasına kaymaktadır. Kırılan ve oluşan bağlara ait hesaplanan bağ uzunlukları başlangıç maddesindeki (2) ve ürünlerdeki (4) bağ uzunluklarının arasında kalan değerlerdir ve geçiş konumunu doğrulamaktadır. Ancak yine de geçiş konumunu tam olarak karakterize edebilmek için TS1 için uygulanan frekans ve IRC hesaplamaları TS2 için de tekrarlanmış ve yapı doğrulanmıştır.

**Tablo IV.1. Geçiş konumlarına ait sanal frekansların değerleri (cm<sup>-1</sup>)**

Yöntem	TS1	TS2	TS3	TS4
PM3	-1188.6091	-1042.9468	-1502.6053	-1648.0280
HF/6-31G*	-777.0324	-1400.0939	-844.8186	-1974.0083
B3LYP/6-31G*	-696.3136	-1153.0296	-508.0622	-1507.6530

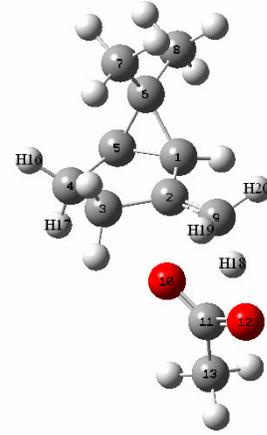
## IV.1.2. Mekanizma III’e Ait Yapılar

Şekil I.3’de gösterilen Mekanizma III’ün potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki durağan noktalara karşılık gelen bütün yapılar üç farklı hespalama yöntemi ile (PM3, HF/6-31G\*, B3LYP/6-31G\*) optimize edilmiştir. Elde edilen optimum yapılar ait kartezyen koordinatları EK I’de ve bunların 3-boyutlu görüntüleri Şekil IV.2 de verilmiştir. Mekanizma III’ün birinci ve ikinci basamağına ait tepkimelerin gerçekleşmesi sırasında değişikliğe uğraması beklenen ve tepkime koordinatını gösteren önemli bağ uzunlukları da Şekil IV.2 de listelenmiştir.



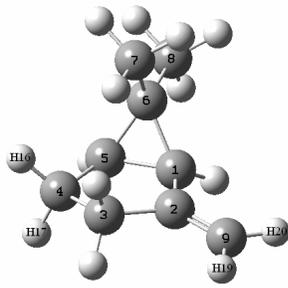
**1b**

C2-C9 : 1.525 **1.523** 1.527  
 C2-C10 : 1.449 **1.454** 1.484  
 C11-O10: 1.360 **1.322** 1.348  
 C11-O12: 1.216 **1.190** 1.213  
 O12-H18: 2.531 **2.463** 2.436  
 C9-H18 : 1.098 **1.085** 1.096



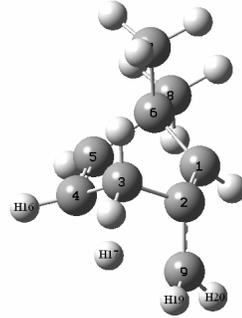
**TS3**

C2-C9 : 1.429 **1.410** 1.425  
 C2-O10 : 1.732 **2.712** 2.403  
 C11-O10: 1.287 **1.231** 1.262  
 C11-O12: 1.281 **1.255** 1.274  
 O12-H18: 1.114 **1.486** 1.505  
 C9-H18 : 1.456 **1.222** 1.209



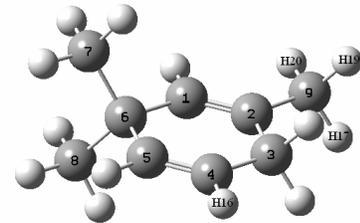
**5**

C2-C9 : 1.328 **1.319** 1.336  
 C1-C2 : 1.483 **1.493** 1.490  
 C4-C5 : 1.513 **1.525** 1.529  
 C1-C5 : 1.510 **1.508** 1.525  
 C4-H17: 1.105 **1.084** 1.096



**TS4**

C2-C9 : 1.390 **1.400** 1.417  
 C1-C2 : 1.390 **1.372** 1.379  
 C1-C5 : 2.202 **2.136** 2.224  
 C4-C5 : 1.421 **1.402** 1.410  
 C9-H17: 1.782 **1.658** 1.659  
 C4-H17: 1.318 **1.411** 1.394



**4**

C2-C3 : 1.491 **1.508** 1.511  
 C3-C4 : 1.484 **1.502** 1.504  
 C4-C5 : 1.331 **1.317** 1.333  
 C5-C6 : 1.500 **1.510** 1.512  
 C1-C2 : 1.337 **1.321** 1.338  
 C9-H17: 1.487 **1.507** 1.507

**Şekil IV.2 : Mekanizma III deki yapıların PM3 , HF/6-31G\* , B3LYP/6-31G\* yöntemler ile optimize olmuş kritik bağ uzunlukları (Å°)**

**PM3 (Normal); HF/6-31G\* (Kalımlı) ; B3LYP/6-31G\* (İtalik)**

Mekanizmanın birinci basamağında başlangıç maddesi olan bisiklik ester (1b) 1,2-eliminasyonu ile geçiş konumu TS3 üzerinden geçerek bisiklik alken (5) ve asetik aside dönüşmektedir. Bu nedenle, geçiş konumu TS3'ün yapısı incelendiğinde, C9-H18 bağı kırılırken yeni bir O12 -H18 bağının oluşumu, C2-O10 bağının kırılması, C2 ve C9 atomları arasında ise yeni bir  $\pi$ -bağı oluşumu gözlenmektedir. Buna paralel olarak, üç farklı hesaplama yönteminden elde edilen bağ uzunluklarında şu değişimler göze çarpmaktadır: Kırılan bağların (C9-H18, C2-O10 ve C11-O12  $\pi$ -bağı) bağ uzunlukları artmakta, yeni oluşan bağların (O12-H18, C2-C9 ve C11-O10  $\pi$ -bağı ) uzunlukları ise azalmaktadır. Bu bulgular, elde edilen geçiş konumunun incelemek istediğimiz tepkimeyi tarif eden mantıklı bir geçiş konumu olduğunu göstermektedir. Ancak, TS3 yapısının gerçekten de tepkime koordinatındaki başlangıç maddesini ürünlere dönüştüren doğru bir geçiş konumu olduğunu ispatlamak için yine iki yöntem kullanılmıştır. Birinci yöntem göre, geçiş konumuna uygulanan frekans hesabı sonucunda yalnızca bir tane negatif titreşim frekansı elde edilmiş ve bu hareket animasyonla izlenerek incelenen tepkimedeki bağ değişimlerini içerdiği gözlenmiştir.(Tablo IV.1'de verilmiştir.) İkinci yöntem göre, optimize olmuş geçiş konumu yapısına IRC hesaplamaları (Bkz. Bölüm II.4.3) uygulanarak ürünler (3 ve 5) ve başlangıç maddesi (1b) elde edilebilmiştir. Böylece elde edilen geçiş konumu tam olarak karakterize edilmiştir.

TS3 yapısına ait üç farklı yöntemden elde edilen C9-H18 ve O12-H18 uzunlukları karşılaştırıldığına, PM3 yönteminin bulduğu geçiş konumunun, ab initio ve DFT yöntemlerinininkilere göre daha “geç geçiş konumu” olduğu gözlenmektedir. Çünkü, PM3 ile elde edilen C9-H18 uzunluğu diğer iki yöntemdekilerden yaklaşık 0.2 Å° daha uzun, O12-H18 ise 0.4 Å° daha kısadır. Yani, PM3 hesaplarına göre, tepkimenin geçiş konumu yapısına ulaşabilmesi için, C9-H18 bağının önemli miktarda kırılmış ve O12-H18 bağının ise önemli miktarda oluşmuş olması gerekmektedir ki böyle bir geçiş konumu tepkime koordinatı üzerindeki ileri safhalarda oluşabilir. Başlangıç maddesinden ziyade ürünlerin (5 ve 3) yapısına benzerlik göstermektedir.

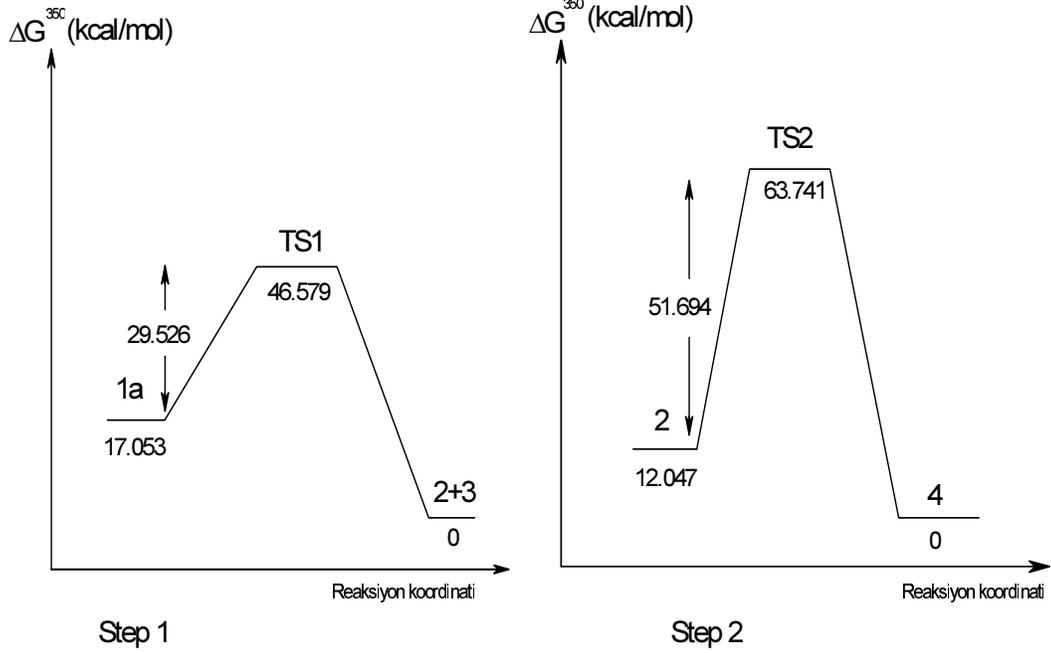
Mekanizmanın ikinci basamağında, C4 e bağlı hidrojenlerden biri (H17) 1,5 sigmatropik göç yaparak ekzosiklik C9'a bağlanmaktadır. Bu esnada, siklopropil halkası

açılarak, kırılan C1-C5 bağıının  $\sigma$ -elektronları da sigmatropik düzenlenmeye katılmaktadır.

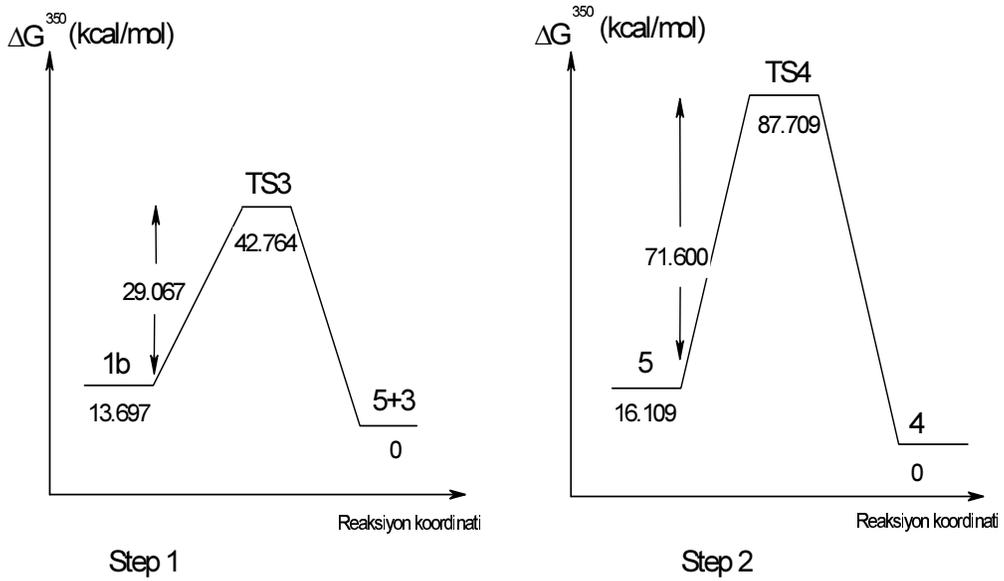
C4'ten C9'a H kayması bisiklik halkanın içinden (H16 kayması) veya dışından (H17 kayması) doğru olmak üzere iki şekilde gerçekleşebilir. Bu nedenle, her iki olasılığa ait geçiş konumları ayrı ayrı oluşturularak optimize edilmeye çalışılmıştır. Ancak, mekanizma II'dekinin tersine birçok deneme sonunda hiçbir endo geçiş konumu elde edilememiştir. Yalnızca Şekil IV.2 de gösterilen ve tepkimenin ekzo olarak gerçekleştiğine işaret eden TS4 yapısı bulunmuştur. Bu yapıda C4-H17 bağı kırılırken, C9-H17 bağı oluşmakta ve buna paralel olarak, C2-C9 arasındaki  $\pi$ -bağı C1-C2 arasına, C1-C5  $\sigma$ -bağı ise açılarak C4-C5 arasına kaymaktadır. (5) Numaralı alkende  $sp^2$  hibritleşmesine sahip olarak trigonal planar geometride bulunan C9'un, geçiş konumunda (TS4) bükülerek bu geometriyi bozduğu gözlenmiştir. C2'nin  $120^\circ$  lik açıları değişerek, C1-C2-C3  $115.5^\circ$  , C3-C2-C9  $107.1^\circ$  , C1-C2-C9  $119.5^\circ$  değerlerini almaktadır. Bu bükülme, ekzo geçiş sırasında, H17'nin C4'den C9'a göç edebilmesi için gereklidir. Ancak, yapının kararlılığını azaltan bir durumdur.

## IV.2. HESAPLAMALARDAN ELDE EDİLEN ENERJİLER

Enerji hesaplamalarından elde edilen sonuçlar kullanılarak her iki mekanizmaya ait potansiyel enerji yüzeyleri oluşturulmuş ve Şekil IV.3'de gösterilmiştir. Minimum ve maksimum noktadaki yapıların enerjileri beş farklı biçimde ( $E_{el}$ ,  $E_o$ ,  $E$ ,  $H$ ,  $G$ ) listelenmiş ve tablolarda verilmiştir. Elektronik enerjiler ( $E_{el}$  ve  $E_o$ ) sıcaklık etkisinden bağımsız değerlerdir. Termal enerji ( $E$ ), entalpi ( $H$ ) ve Gibbs serbest enerjileri ( $G$ ) ise termodinamik büyüklüklerdir ve sıcaklık etkisini de kapsarlar. (Bkz. Bölüm II.4.4 ve II.4.5) Bu nedenle  $25^\circ\text{C}$  ve  $350^\circ\text{C}$  de yapılmış hesaplamalarda yalnızca termodinamik büyüklükler değişmektedir. Her mekanizmaya ait reaksiyon enerjileri ( $\Delta E_T^1$ ,  $\Delta E_T^2$ ) ve aktivasyon enerjileri de ( $\Delta E^{\#}_1$ ,  $\Delta E^{\#}_2$ ) yine beş farklı biçimde listelenmiş ve tablolarda verilmiştir.



B3LYP/6-31G\* Mechanizma II



B3LYP/6-31G\* Mechanizma III

Şekil IV.3. Mekanizma II ve III'e ait enerji-reaksiyon koordinati grafikleri.

## IV.2.1. Mekanizma II'ye Ait Enerjiler

PM3 yöntemi, optimum yapılarda olduğu gibi reaksiyon enerjilerinde de ab initio ve DFT yöntemlerine göre farklı sonuçlar vermiştir. Örneğin  $E_0$  değerleri kullanılarak reaksiyon enerjileri karşılaştırıldığında, PM3 sonuçlarına göre mekanizmanın her iki basamağı da ekzotermiktir (TabloIV.3) ancak birinci basamağının ekzotermikliği çok azdır. Diğer iki yöntem ise yalnızca ikinci basamağı ekzotermik olarak bulmaktadırlar (TabloIV.5 ve TabloIV.7). Diğer yandan, sıcaklık ve entropi etkisini içine alan Gibbs serbest enerji (G) değerleri kullanılarak elde edilen reaksiyon enerjilerinin hemen hemen hepsi negatif değerlerdir.  $350^{\circ}\text{C}$  de  $25^{\circ}\text{C}$ 'ye nazaran her iki basamağın reaksiyon enerjileri azalmasına rağmen bu azalma birinci basamakta daha belirgin olarak görülmektedir. Bu durum,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  bağıntısına göre sıcaklığın ve entropinin artması sonucunda  $\Delta G$ 'nin küçülmesinden kaynaklanmaktadır. Çünkü birinci basamak  $1a \rightarrow 2 + 3$  tepkimesini içermektedir ve böyle ayrışma tepkimelerinde ürünlerin entropisi gireninkine göre önemli bir artış göstermektedir. İkinci tepkime ise  $2 \rightarrow 4$  düzenlenmesidir ve tepkime sırasında molekül sayısı değişmediğinden entropi değişimi ihmal edilebilecek kadar azdır.

Mekanizmanın birinci ve ikinci basamağına ait aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında her durumda ikinci basamağın aktivasyon enerjisinin çok daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Bu sonuca dayanarak 1,5 H kayması basamağının, ester pirolizi basamağına göre, çok daha zor gerçekleşeceği söylenebilir; bu nedenle hız belirleme basamağıdır. Kullanılan üç farklı hesaplama yöntemi arasında en güvenilir olanı B3LYP/6-31G\* yöntemidir. Çünkü yoğunluk fonksiyoneli teorisine (DFT) dayalı bir hesaplama olduğundan HF/6-31G\* yönteminin içermediği elektron korelasyonunu da hesaplamalara dahil etmekte ve bu nedenle daha gerçeğe yakın sonuçlar vermesi beklenmektedir. PM3 hesaplamaları ise semi-empirik parametreler kullanır ve yöntemin seçilen tepkime için ne kadar iyi parametrize edildiği çok önemlidir. Bu nedenle, tepkimeye ve kullanılan moleküllere göre hata miktarı değişebilir. Örneğin, PM3 yöntemi piroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi B3LYP/6-31G\* yöntemine göre

yaklaşık 13-14 kcal/mol yüksek olacak şekilde hatalı bulmuştur. Diğer yandan, 1,5 H kayması basmağının aktivasyon enerjisini, B3LYP/6-31G\* yönteminin bulduğu değere

**TabloIV.2. Mekanizma II'ye ait yapıların PM3 yöntemiyle 25°C'de elde edilen enerjileri, a.u.**

	E <sub>el</sub>	E <sub>o</sub>	E	H	G
1a	-0.1404567	0.130474	0.144420	0.145364	0.089763
TS1	-0.0628974	0.201656	0.215721	0.216665	0.160530
Ara ürün kompleksi	-0.1427566	0.124573	0.141310	0.142254	0.073244
2	0.0231058	0.228666	0.238292	0.239236	0.194376
3	-0.1626439	-0.101298	-0.096472	-0.095528	-0.129215
TS2	0.1102869	0.309554	0.319603	0.320547	0.274393
4	-0.0004287	0.204260	0.214200	0.215145	0.169218

**TabloIV.3. Mekanizma II'ye ait PM3 yöntemiyle 25°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. (kcal/mol)**

	E <sub>el</sub>	E <sub>o</sub>	E	H	G
$\Delta E_1^{\ddagger}$	0.0775593	0.071182	0.071321	0.071321	0.070665
	(48.6684)	(44.6667)	(44.7539)	(44.7539)	(44.3422)
$\Delta E_{r1}$	0.0009186	-0.003106	-0.00258	-0.001636	-0.024704
	(0.5764)	(-1.9490)	(-1.6189)	(-1.0265)	(-15.5017)
$\Delta E_2^{\ddagger}$	0.0871811	0.080888	0.081311	0.081311	0.080017
	(54.7061)	(50.7572)	(51.0226)	(51.0226)	(50.2106)
$\Delta E_{r2}$	-0.0235345	-0.024406	-0.024097	-0.024097	-0.025233
	(-14.7678)	(-15.3147)	(-15.1208)	(-15.1208)	(-15.8337)

$\Delta E_1^{\ddagger}$ ,  $\Delta E_2^{\ddagger}$  1. ve 2. basamağın aktivasyon enerjileri ;  $\Delta E_{r1}$ ,  $\Delta E_{r2}$  1. ve 2. basamağın reaksiyon enerjileri.

**TabloIV.4. Mekanizma II'ye ait yapıların HF/6-31G\* yöntemiyle 25°C'de elde edilen enerjileri, a.u.**

	E <sub>el</sub>	E <sub>o</sub>	E	H	G
1a	-576.74699	-576.45407	-576.44106	-576.44012	-576.49271
TS1	-576.66911	-576.38525	-576.37117	-576.37023	-576.42684
Ara ürün kompleksi	-576.73872	-576.44944	-576.43435	-576.43341	-576.49418
2	-348.92119	-348.69999	-348.69124	-348.69030	-348.73277
3	-227.81064	-227.74378	-227.73942	-227.73848	-227.77061
TS2	-348.79591	-348.58128	-348.57245	-348.57151	-348.61412
4	-348.94236	-348.72137	-348.71240	-348.71145	-348.75460

**TabloIV.5. Mekanizma II'ye ait HF/6-31G\* yöntemiyle 25°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. (kcal/mol)**

	E <sub>el</sub>	E <sub>o</sub>	E	H	G
$\Delta E_1^{\ddagger}$	0.0778865	0.068824	0.069886	0.069886	0.065875
	(48.8737)	(43.1870)	(43.8534)	(43.8534)	(41.3365)
$\Delta E_{T1}$	0.0151513	0.010302	0.010391	0.011335	-0.010067
	(9.5074)	(6.4632)	(6.5203)	(7.1127)	(-6.3170)
$\Delta E_2^{\ddagger}$	0.1252782	0.118716	0.118790	0.118790	0.1186647
	(78.6120)	(74.4942)	(74.5407)	(74.5407)	(74.4620)
$\Delta E_{T2}$	-0.0211665	-0.021374	-0.021156	-0.021156	-0.021835
	(-13.2819)	(-13.4121)	(-13.2753)	(-13.2753)	(-13.7014)

**TabloIV.6. Mekanizma II'ye ait yapıların B3LYP/6-31G\* yöntemiyle 25°C'de elde edilen enerjileri, a.u.**

	E <sub>el</sub>	E <sub>o</sub>	E	H	G
1a	-580.45082	-580.17757	-580.16343	-580.16249	-580.21789
TS1	-580.39363	-580.12745	-580.11297	-580.11202	-580.16906
Ara ürün kompleksi	-580.44107	-580.17080	-580.15512	-580.15418	-580.21543
2	-351.34953	-351.14256	-351.13326	-351.13232	-351.17575
3	-229.08178	-229.01975	-229.01518	-229.01424	-229.04700
TS2	-351.25966	-351.05906	-351.04951	-351.04857	-351.09256
4	-351.36704	-351.16029	-351.15075	-351.14981	-351.19401

**TabloIV.7. Mekanizma II'ye ait B3LYP/6-31G\* yöntemiyle 25°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. ve ( kcal/mol)**

	E <sub>el</sub>	E <sub>o</sub>	E	H	G
$\Delta E_1^{\ddagger}$	0.0571935	0.050120	0.050469	0.050470	0.048834
	(35.8889)	(31.4503)	(31.6692)	(31.6699)	(30.6433)
$\Delta E_{T^1}$	0.0195044	0.015264	0.014987	0.015931	-0.004859
	(12.2390)	(9.5781)	(9.4043)	(9.9967)	(-3.0490)
$\Delta E_2^{\ddagger}$	0.089873	0.083493	0.083751	0.083751	0.083191
	(56.3953)	(52.3918)	(52.5537)	(52.5537)	(52.2023)
$\Delta E_{T^2}$	-0.017515	-0.017737	-0.017488	-0.017488	-0.018257
	(-10.9909)	(-11.1299)	(-10.9737)	(-10.9737)	(-11.4562)

**TabloIV.8. Mekanizma II'ye ait yapıların PM3 yöntemiyle 350°C'de elde edilen enerjileri, a.u.**

	E	H	G
1a	0.184969	0.186942	0.014131
TS1	0.256251	0.258223	0.084308
Ara ürün kompleksi	0.183249	0.185222	-0.017697
2	0.266845	0.268818	0.134855
3	-0.086110	-0.084138	-0.170197
TS2	0.348531	0.350504	0.213235
4	0.243092	0.245065	0.108357

**TabloIV.9. Mekanizma II'ye ait PM3 yöntemiyle 350°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. (kcal/mol)**

	E	H	G
$\Delta E_1^{\ddagger}$	0.071282 (44.6329)	0.071281 (44.7288)	0.070177 (44.0360)
$\Delta E_{r1}$	-0.004234 (-2.6568)	-0.002262 (-1.4194)	-0.049473 (-31.0443)
$\Delta E_2^{\ddagger}$	0.081686 (51.2579)	0.081686 (51.2579)	0.078838 (49.4708)
$\Delta E_{r2}$	-0.023753 (-14.9050)	-0.023753 (-14.9050)	-0.026498 (-16.6274)

**TabloIV.10. Mekanizma II'ye ait yapıların HF/6-31G\* yöntemiyle 350°C'de elde edilen enerjileri, a.u.**

	E	H	G
1a	-576.40324	-576.40127	-576.56406
TS1	-576.33302	-576.33105	-576.50273
Ara ürün kompleksi	-576.39540	-576.39342	-576.57497
2	-348.66472	-348.66275	-348.78893
3	-227.72991	-227.72793	-227.80955
TS2	-348.54561	-348.54364	-348.67060
4	-348.68566	-348.68369	-348.81163

**Tablo IV.11. Mekanizma II'ye ait HF/6-31G\* yöntemiyle 350°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. ( kcal/mol)**

	E	H	G
$\Delta E_1^{\ddagger}$	0.070222	0.070222	0.061329
	(44.0643)	(44.0643)	(38.4839)
$\Delta E_{T^1}$	0.008609	0.010582	-0.03443
	(5.4021)	(6.6402)	(-21.6048)
$\Delta E_2^{\ddagger}$	0.119107	0.119106	0.118325
	(74.7396)	(74.7390)	(74.2489)
$\Delta E_{T^2}$	-0.020942	-0.020942	-0.022699
	(-13.1411)	(-13.1411)	(-14.2436)

**Tablo IV.12. Mekanizma II'ye ait yapıların B3LYP/6-31G\* yöntemiyle 350°C'de elde edilen enerjileri, a.u.**

	E	H	G
1a	-580.12289	-580.12092	-580.29336
TS1	-580.07248	-580.07051	-580.24631
Ara ürün kompleksi	-580.11373	-580.11176	-580.29769
2	-351.10483	-351.10285	-351.23369
3	-229.00509	-229.00312	-229.08685
TS2	-351.02073	-351.01875	-351.15130
4	-351.12215	-351.12018	-351.15289

**TabloIV.13. Mekanizma II'ye ait B3LYP/6-31G\* yöntemiyle 350°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. ( kcal/mol)**

	E	H	G
$\Delta E_1^{\ddagger}$	0.050415	0.050415	0.047054
	(31.6354)	(31.6354)	(29.5263)
$\Delta E_T^1$	0.012965	0.014938	-0.027177
	(8.1355)	(9.3735)	(-17.0535)
$\Delta E_2^{\ddagger}$	0.084101	0.084101	0.082382
	(52.7733)	(52.7733)	(51.6947)
$\Delta E_T^2$	-0.017325	-0.017325	-0.019199
	(-10.8714)	(-10.8714)	(-12.0473)

**TabloIV.14. Mekanizma III'e ait yapıların PM3 yöntemiyle 25°C'de elde edilen enerjileri, a.u.**

	$E_{el}$	$E_o$	E	H	G
1b	-0.1403081	0.130636	0.144668	0.145612	0.089764
TS3	-0.0563989	0.206717	0.220717	0.221661	0.165129
Ara ürün kompleksi	-0.140637	0.126738	0.142982	0.143926	0.077829
5	0.0261547	0.231537	0.240690	0.241634	0.198015
3	-0.1626439	-0.101298	-0.096472	-0.095528	-0.129215
TS4	0.1596792	0.359142	0.367857	0.368801	0.326441
4	-0.0004302	0.204236	0.214192	0.215136	0.169144

**TabloIV.15. Mekanizma III'e ait PM3 yöntemiyle 25°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. (kcal/mol)**

	$E_{el}$	$E_o$	E	H	G
$\Delta E_1^{\ddagger}$	0.0839092	0.076081	0.076126	0.076125	0.075161
	(52.6530)	(47.7408)	(47.7690)	(47.7684)	(47.1635)
$\Delta E_{T^1}$	0.0038189	-0.000397	-0.000371	-0.000572	-0.021034
	(2.3963)	(-0.2491)	(-0.2328)	(-0.3589)	(-13.1988)
$\Delta E_2^{\ddagger}$	0.1335245	0.127605	0.127165	0.127165	0.128422
	(83.7866)	(80.0721)	(79.7960)	(79.7960)	(80.5848)
$\Delta E_{T^2}$	-0.0265849	-0.027301	-0.026500	-0.026500	-0.028876
	(-16.6820)	(-17.1313)	(-16.6287)	(-16.6287)	(-18.1196)

**TabloIV.16. Mekanizma III'e ait yapıların HF/6-31G\* yöntemiyle 25°C'de elde edilen enerjileri, a.u.**

	E <sub>el</sub>	E <sub>o</sub>	E	H	G
1b	-576.74937	-576.45648	-576.44330	-576.44235	-576.49548
TS3	-576.66728	-576.38336	-576.36946	-576.36852	-576.42518
Ara ürün kompleksi	-576.73348	-576.44359	-576.42862	-576.42767	-576.48915
5	-348.91566	-348.69382	-348.68520	-348.68426	-348.72684
3	-227.81064	-227.74378	-227.73942	-227.73848	-227.77061
TS4	-348.75272	-348.53715	-348.52918	-348.52824	-348.56906
4	-348.94236	-348.72136	-348.71240	-348.71145	-348.75460

**TabloIV.17. Mekanizma III'e ait HF/6-31G\* yöntemiyle 25°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. ( kcal/mol)**

	E <sub>el</sub>	E <sub>o</sub>	E	H	G
$\Delta E_1^{\ddagger}$	0.0820963	0.073122	0.073837	0.073836	0.070300
	(51.5154)	(45.8840)	(46.3327)	(46.3320)	(44.1132)
$\Delta E_{T^1}$	0.0230675	0.018875	0.018668	0.019611	-0.00198
	(14.4748)	(11.8440)	(11.7141)	(12.3059)	(-1.2424)
$\Delta E_2^{\ddagger}$	0.1629329	0.156670	0.156021	0.156021	0.157782
	(102.2403)	(98.3104)	(97.9031)	(97.9031)	(99.0082)
$\Delta E_{T^2}$	-0.0267015	-0.027542	-0.027197	-0.027197	-0.027763
	(-16.7551)	(-17.2826)	(-17.0661)	(-17.0661)	(-17.4212)

**TabloIV.18. Mekanizma III'e ait yapıların B3LYP/6-31G\* yöntemiyle 25°C'de elde edilen enerjileri, a.u.**

	E <sub>el</sub>	E <sub>o</sub>	E	H	G
1b	-580.45145	-580.17780	-580.16383	-580.16289	-580.21757
TS3	-580.39033	-580.12377	-580.10931	-580.10837	-580.16698
Ara ürün kompleksi	-580.43511	-580.16442	-580.14885	-580.14790	-580.21002
5	-351.34301	-351.13561	-351.12640	-351.12546	-351.16908
3	-229.08178	-229.01975	-229.01518	-229.01424	-229.04700
TS4	-351.22663	-351.02511	-351.01661	-351.01566	-351.05726
4	-351.36704	-351.16029	-351.15075	-351.14981	-351.19400

**TabloIV.19. Mekanizma III'e ait B3LYP/6-31G\* yöntemiyle 25°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. ( kcal/mol)**

	E <sub>el</sub>	E <sub>o</sub>	E	H	G
$\Delta E_1^{\ddagger}$	0.0611161	0.054032	0.054516	0.054516	0.050593
	(38.3503)	(33.9050)	(34.2087)	(34.2087)	(31.7471)
$\Delta E_{T^1}$	0.026647	0.022441	0.022244	0.023188	0.001482
	(16.7209)	(14.0817)	(13.9581)	(14.5504)	(0.9299)
$\Delta E_2^{\ddagger}$	0.1163796	0.110496	0.109796	0.109796	0.111823
	(73.0281)	(69.3362)	(68.8969)	(68.8969)	(70.1689)
$\Delta E_{T^2}$	-0.024031	-0.024683	-0.024349	-0.024349	-0.024914
	(-15.0795)	(-15.4885)	(-15.2789)	(-15.2789)	(-15.6335)

**TabloIV.20.Mekanizma III'e ait yapıların PM3 yöntemiyle 350°C'de elde edilen enerjileri, a.u.**

	E	H	G
1b	0.185241	0.187213	0.013851
TS3	0.261480	0.263453	0.088396
Ara ürün kompleksi	0.184855	0.186828	-0.009875
5	0.269176	0.271149	0.139904
3	-0.086110	-0.084138	-0.170197
TS4	0.396328	0.398301	0.269710
4	0.243088	0.245061	0.108210

**TabloIV.21. Mekanizma III'e ait PM3 yöntemiyle 350°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. ( kcal/mol)**

	E	H	G
$\Delta E_1^{\ddagger}$	0.076239	0.076240	0.074545
	(47.8399)	(47.8406)	(46.7769)
$\Delta E_T^1$	-0.002175	-0.000202	-0.044144
	(-1.3648)	(-0.1267)	(-27.7003)
$\Delta E_2^{\ddagger}$	0.127152	0.127152	0.129806
	(79.7878)	(79.7878)	(81.4532)
$\Delta E_T^2$	-0.026088	-0.026088	-0.031694
	(-16.3702)	(-16.3702)	(-19.8879)

**TabloIV.22. Mekanizma III'e ait yapıların HF/6-31G\* yöntemiyle 350°C'de elde edilen enerjileri, a.u.**

	E	H	G
1b	-576.40546	-576.40349	-576.56742
TS3	-576.33131	-576.32933	-576.50111
Ara ürün kompleksi	-576.38979	-576.38781	-576.57063
5	-348.65879	-348.65682	-348.78305
3	-227.72991	-227.72793	-227.80955
TS4	-348.50288	-348.50091	-348.62327
4	-348.68566	-348.68369	-348.81624

**TabloIV.23. Mekanizma III'e ait HF/6-31G\* yöntemiyle 350°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. ( kcal/mol)**

	E	H	G
$\Delta E_1^{\#}$	0.074153	0.074153	0.066306
	(44.8850)	(44.8850)	(41.6070)
$\Delta E_{T^1}$	0.016756	0.018729	-0.025192
	(10.5143)	(11.7524)	(-15.8079)
$\Delta E_2^{\#}$	0.155913	0.155913	0.159774
	(97.8354)	(97.8354)	(100.2581)
$\Delta E_{T^2}$	-0.026869	-0.026869	-0.028571
	(-16.8602)	(-16.8602)	(-17.9283)

**TabloIV.24. Mekanizma III'e ait yapıların B3LYP/6-31G\* yöntemiyle 350°C'de elde edilen enerjileri, a.u.**

	E	H	G
1b	-580.12336	-580.12138	-580.29222
TS3	-580.06889	-580.06692	-580.24590
Ara ürün kompleksi	-580.10752	-580.10554	-580.29318
5	-351.09801	-351.09604	-351.22720
3	-229.00509	-229.00312	-229.08685
TS4	-350.98834	-350.98637	-351.11309
4	-351.12215	-351.12018	-351.25287

**TabloIV.25. Mekanizma III'e ait B3LYP/6-31G\* yöntemiyle 350°C'de elde edilen aktivasyon enerjileri ve reaksiyon enerjileri, a.u. (kcal/mol)**

	E	H	G
$\Delta E_1^{\ddagger}$	0.054464	0.054464	0.046322
	(34.1761)	(34.1761)	(29.0670)
$\Delta E_{T^1}$	0.020250	0.022222	-0.021829
	(12.7068)	(13.9443)	(-13.6976)
$\Delta E_2^{\ddagger}$	0.109670	0.109671	0.114105
	(68.8179)	(68.8185)	(71.6008)
$\Delta E_{T^2}$	-0.024144	-0.024143	-0.025672
	(-15.1503)	(-15.1497)	(-16.1091)

çok yakın olarak hesaplayabilmiştir. Halbuki HF/6-31G\* yöntemi, piroliz basmağının aktivasyon enerjisini 10-12 kcal/mol, 1,5 H kayması basmağının aktivasyon enerjisini ise yaklaşık 22 kcal/mol daha yüksek olacak şekilde, B3LYP/6-31G\* yönteminden farklı hesaplamıştır. Her iki basamağın gerçekleşebilme olasılığı güvenilirliği en fazla olan B3LYP/6-31G\* yönteminin sonuçlarına göre tartışılacaktır.

Birinci basamağın aktivasyon enerjileri yaklaşık 30 kcal/mol mertebesindedir. Çok yüksek sıcaklıklarda bu engel aşılarak tepkime gerçekleşebilir. Örneğin propionik asidin pirolizinin deneysel olarak tespit edilen aktivasyon enerjisi 40-44 kcal/mol dür (Bkz. Bölüm II.4.6.1). İkinci basamağın aktifleşme enerjisi ise 52 kcal/mol olarak hesaplanmıştır ve aşılması zor bir engeldir. Ancak birinci basamak ekzotermiktir ve 350 °C de hesaplanmış Gibbs serbest enerjilere göre 17 kcal lik bir enerji açığa çıkmaktadır. Tepkimenin gerçekleştiği koşullarda birinci tepkimeden açığa çıkan bu enerji, ikinci tepkime için gerekli aktivasyon enerjisinin 17 kcal lik bölümünü sağlamak için kullanılabilir. Geriye yaklaşık 35 kcal/mol kalır ki literatürde incelenen 1,5 H kaymalarının deneysel yöntemlerle ölçülmüş aktivasyon enerjileri yaklaşık 36 kcal/ mol dür (Bkz. Bölüm II.4.6.2). Bu durum ikinci basamağın da gerçekleşebileceğini göstermektedir. Diğer yandan, 25 °C de hesaplanmış Gibbs serbest enerjilere göre, birinci basamaktan yalnızca 3 kcal/mol enerji açığa çıktığından, geriye kalan 49 kcal/mol hala aşılması zor bir engeldir. Bu nedenle böyle bir düzenlenmenin oda sıcaklığında gerçekleşmesi beklenemez.

## **IV.2.2. Mekanizma III'e Ait Enerjiler**

Reaksiyon enerjileri incelendiğinde Mekanizma II için elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar tespit edilmiştir. PM3 yöntemi, birinci basamağı diğer iki yöntemle göre daha fazla ekzotermik olarak tahmin etmektedir. Ancak ab initio ve DFT yöntemleri, Gibbs serbest enerji değerleri kullanılarak elde edilen reaksiyon enerjileri karşılaştırıldığında, birinci basamağı ikinci basamaktan daha az ekzotermik, hatta  $E_0$  enerjileri kullanıldığı durumlarda ise endotermik olarak tahmin etmektedirler. Bu durum, Mekanizma II ve Mekanizma III'ün birinci basamaklarının enerjilerini karşılaştırmayı gerekli kılmaktadır. Her iki basamak da başlangıç esterini pirolizi ile izomerik ürünlere dönüştürmektedir.

Mekanizma II de endosiklik bir bisiklik alken (2) oluşurken Mekanizma III de ekzosiklik bir bisiklik alken (5) oluşmaktadır. Zaitsev kuralına göre ekzosiklik alkenin daha kararsız olması beklenir ve gerçekten de hesaplanan enerjileri karşılaştırıldığında (Tablo IV.2 ve IV.14 ) (2)'nin (5)'ten 0.003 a.u (1.88 kcal/mol) daha kararlı olduğu görülür. Buna paralel olarak, piroliz tepkimesine ait basamaklarda Mekanizma III'ün Mekanizma II'den daha az ekzotermiktir olduğu Tablo IV.3 ve IV.15'den gözlenmektedir. (2) ve (5) numaralı alkenler incelenen mekanizmaların ikinci basamaklarının başlangıç maddeleri olduklarından, bu basamağın reaksiyon enerjileri de yukarıda açıklanan durumdan etkilenmektedir. Bu nedenle, Mekanizma III'ün ikinci basamağı Mekanizma II'ninkinden 3-4 kcal/mol daha ekzotermiktir.

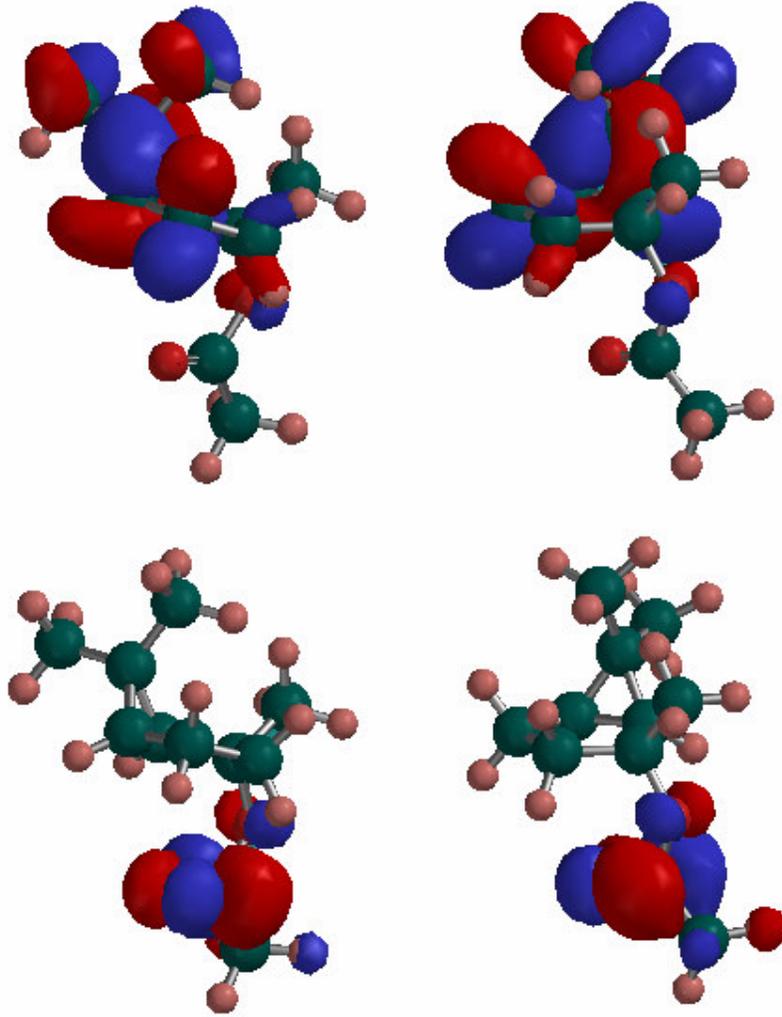
Mekanizma III için hesaplanan aktivasyon enerjileri Mekanizma II'ninkilerle karşılaştırıldığında genel bir artış göze çarpmaktadır. Ancak bu artış piroliz tepkimesinde yalnızca 3 kcal/mol kadar (PM3 ve HF/6-31G\* sonuçlarına göre) olmasına rağmen 1,5-H kaymasında çok daha fazladır ve kullanılan hesaplama yöntemine göre 18-32 kcal/mol arasında değişmektedir. Uygulanan üç hesaplama yöntemi arasında bu artışı en az bulan B3LYP/6-31G\* seviyesidir. B3LYP/6-31G\* en güvenilir hesaplama seviyesi olduğuna göre Mekanizma III için de bu yöntemin sonuçları incelendiğinde birinci basamağın aktivasyon enerjisi 29-34 kcal/mol, ikinci basamağınki ise 69-72 kcal/mol mertebesinde dir. Mekanizma III'ün ikinci basamağının aktivasyon enerjisinin Mekanizma II'ninkinden çok daha yüksek olmasına neden olan önemli bir faktör de geçiş konumlarının kararlılıklarının farklı olmasıdır. Bölüm IV.1.2'de açıklandığı sebepten dolayı TS4, TS2'den daha kararsızdır. Örneğin, Tablo IV.12 ve IV.24'teki G değerlerine göre, TS4 ile TS2 arasındaki enerji farkı 0.038 au. (23.845 kcal/mol) dir. Sonuç olarak, hız belirleme basamağı olan ikinci basamağın aktivasyon enerjisi çok yüksek olduğundan 2-asetoksi-2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.0]hekzan'ın (1) Mekanizma III üzerinden 1,3,3-trimetil-1,4-sikloheksadien'e (4) dönüşmesi mümkün görünmemektedir. Ayrıca, Mekanizma III'ün birinci basamağının açığa çıkaracağı enerji de Mekanizma II dekinden yaklaşık 5 kcal/mol daha az olduğundan ikinci basamağın enerji engelini aşmaya yeterli değildir. (Bkz. Şekil IV.3 )

# BÖLÜM V

## GENEL DEĞERLENDİRME

Bu çalışma kapsamında 2-asetoksi-2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.0]hekzan'ın (1) 1,3,3-trimetil-1,4-sikloheksadien'e (4) dönüşebilmesi için dört farklı mekanizma önerilmiş ve bunlardan üç tanesi semi-empirik, ab initio ve DFT yöntemleri ile denenmiştir. Tek basamaklı bir ester pirolizi olan Mekanizma I için, bütün denemelere rağmen, mantıklı bir geçiş konumu karakterize edilememiştir. Mekanizma I bir çeşit 1,3-eliminasyonudur ve böyle tepkimelere literatürde sadece çok özel durumlarda ve çok nadir rastlanmaktadır. Sebebi tam olarak açıklanamamasına rağmen, bu önerilen mekanizma pek mümkün görülmemektedir. Konuya PMO teorisi prensiplerinden faydalanılarak bir açıklama getirebilmek amacı ile, 2-asetoksi-2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.0]hekzan'ın sözkonusu tepkimenin olabilmesi için gerekli olan konformasyonu PM3 yöntemi ile optimize edildikten sonra HOMO ve LUMO moleküler orbital yüzeyleri görüntülenmiştir. (Bkz. Şekil V.1). bu görüntüler incelendiğinde molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin simetri uyumlu etkileşimlere sahip olduğu gözlenmiştir. O halde, bu tepkime simetri izinli olduğu halde diğer olumsuz etkenlerden dolayı gerçekleşmesi zordur.

Mekanizma II ve III için ise gerekli bütün yapılar üç farklı hesaplama yöntemi ile optimize edilerek karakterize edilmiştir. Hesaplamalara sıcaklık etkisi de dahil edilerek 25°C ve 350 °C deki termal enerjiler, entalpiler ve Gibbs serbest enerjileri bulunmuştur. Kullanılan bütün yöntemler mekanizmaların ikinci basamaklarını (1,5-H kayması) hız belirleme basamağı olarak tahmin etmiştir. Ancak, Mekanizma III'ün hız belirleme basamağının aktivasyon enerjisi Mekanizma II'ninkinden çok daha



**Şekil V.1. Mekanizma I için gerekli başlangıç konformasyonunun PM3 yöntemi ile optimize edilmiş yapısına ait HOMO (üstteki şekiller) ve LUMO (alttaki şekiller) orbitalleri. Orbitaller iki farklı bakış açısından gösterilmiştir.**

yüksek olduğundan, tepkimenin Mekanizma II üzerinden ilerlemiş olabileceği tespit edilmiştir. Mekanizma II'ye ait H-kayması basamağının daha kolay gerçekleşebilir olması iki şekilde açıklanabilir:

1. Gerilimli bir halkanın açılarak düzenlenmeye katıldığı 1,5 H-kaymalarının bölge seçici oldukları gözlenmiştir. Şekil IV.1 ve Şekil IV.2'deki TS2 ve TS4 yapılarından görüldüğü gibi, böyle kaymalar endosiklik bir alkende (2) gerçekleştiğinde siklopropil halkasına göre endo yüzden, ekzosiklik bir

alkende (5) oluştuğunda ise ekzo yüzden ilerlemeyi tercih etmektedir. Bu bulgular Houk, K.'nin [18] 3-21G temel kümesini kullanarak benzer tepkimeler için hesapladığı aktivasyon enerjileri ile uyumludur. Houk'ın sonuçlarına göre ekzo H-kaymasına ait aktivasyon enerjisi endo olanından 17 kcal/mol daha yüksektir. (Bkz. Bölüm II.4.2.6). Bizim hesaplarımıza göre de ekzo tepkimenin (Mekanizma III) aktivasyon enerjisi endo'nunkinden (Mekanizma II) 18-32 kcal/mol daha fazladır. Sonuç olarak Mekanizma II'ye ait H-kayması endo yüzden gerçekleşebildiği için bu mekanizmanın aktivasyon engelini daha küçük olmasından sorumludur.

2. Mekanizma II ve III'n eliminasyon basamağı sonunda oluşan bisiklik alken izomerlerinin kararlılıklarının farklı olması da Mekanizma II'nin daha kolay gerçekleşmesini sağlamaktadır. Mekanizma II de oluşan endosiklik alken (2), Mekanizma III de oluşan ekzosiklik alkenden (5) daha karalıdır. Bunun sonucu olarak Mekanizma II'nin birinci basamağı daha fazla ekzotermiktir ve açığa çıkabilecek enerji ikinci basamağın enerji engelini aşmada önemli derecede katkı yapmaktadır.

2-Asetoksi-2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.0]hekzan'ın (1) 1,3,3-trimetil-1,4-sikloheksadien'e (4) dönüşebilmesi ile ilgili önerdiğimiz dördüncü mekanizma ise biradikaller üzerinden ilerleyen bir tepkimedir. Ancak böyle açık yörünge sistemleri teorik yöntemlerle inceleyebilmek için özel ve yüksek seviyeli hesaplamalar gerekmektedir. Spin kontaminasyonu dikkat edilmesi gereken çok önemli bir sorundur. Bu nedenle söz konusu mekanizma bu çalışmaya dahil edilmemiştir. Farklı bir proje olarak incelenmesi planlanmıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] Huntsman, W.D.; Chen, J.P.; Yelekçi, K.; Yin, T.K.; Zhang, L.J. : “Thermal Aromatization of Alkylidenecyclopentenes and Related Hydrocarbons”, *J. Org. Chem.*, (1988), 53, 4357-4363.
- [2] Yelekçi, K. : “Synthesis and Thermal Aromatization of Bicyclo[3.1.0]hex-2-enes”, *Doktora tezi*, Ohio University, (1987), USA.
- [3] Sugawara, M. ; Yoshida, J. : “Evaluation of  $\beta$ - and  $\gamma$ -Effects of Group 14 Elements Using Intramolecular Competition”, *J. Org. Chem.* , (2000), 65, 3135-3142.
- [4] Beruben, D. ; Marek, I. ; Normant, J. F. : “Cyclic Stereocontrol via Organobismetallic Reagents<sup>1</sup>. Part VI. Stereodefined Substituted Cyclopropyl Zinc Reagents”, *Tetrahedron Letters*, Vol. 34, No. 47, (1993), 7575-7578.
- [5] Parker, W. L. ; Woodward, R. B. : “ $\gamma$  Elimination of a Sulfonyl Group to Form a Cyclopropane Ring”, *The J. Org. Chem.* , Vol. 34, No. 10, (1969), 3085-3089.
- [6] Chang, M. N. T. ; Walsh, C. T. : “Stereochemical Analysis of  $\gamma$ -Replacement and  $\gamma$ -Elimination Processes Catalyzed by a Pyridoxal Phosphate Dependent Enzyme”, *J. Am. Chem. Soc.* , 103, (1981), 4921-4927.
- [7] Ellis, R. J. ;Frey, H. M. : *J. Chem. Soc. A*, (1966), 553-556.
- [8] March, S. : “March’s Advanced Organic Chemistry : Reaction, Mechanisms, and Structure”; 5 th Edition, *Wiley-Interscience Publication* , (2001), 1322 - 1330.
- [9] Lowry, T. H. ; Richardson K. S. : “Mechanism and Theory in Organic Chemistry”; 2 nd Edition, *Harper & Row Publishers*, New York, (1981), 556.
- [10] Erdem, S. : “Teorik Yöntemler Ders Notları”, (2002).
- [11] Hehre, W. J. :”Practical Strategies for Electronic Structure Calculations”, *Wavefunctions, Inc.* California, (1995), 173-181.

- [12] Foresman, J. B. ; Frish A. : “Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods”; 2 nd Edition, *Gaussian, Inc.* Pittsburg, PA, (1993), 68-69.
- [13] Hehre, W. J. :”Practical Strategies for Electronic Structure Calculations”, *Wavefunctions, Inc.* California, (1995), 166-168.
- [14] Hehre, W. J. : “ A Guide to Molecular Mechanic and Quantum Chemical Calculations”, *Wavefunctions, Inc.*, 18401 Von Karman Ave. , Suite 370 Irvine, CA 92612, (2003), 293-303.
- [15] Jensen, F. ; Houk, K. N. : “Correlated Transition Structure for the 1,5-sigmatropik Hydrogen Shift”, *J. Am. Chem. Soc.* , 109, (1987), 3139-3140.
- [16] Parziale, P. A. ; Berson, J. A. :”Stereochemistry of the Thermal Homodienyl Hydrogen Shift Reverse Ene Reaction. Stereoelectronic Control of Stereogenicity Transfer through the Anisotropic Influence of a Cyclopropane Ring”, *J. Am. Chem. Soc.* , 112, (1990), 1650-1652.
- [17] Getty, S. J. ; Berson, J. A. : “Persistence of Stereospecificity of Thermal Homodienyl Hydrogen Shift Reverse Ene Reaction in Cyclobutane systems”, *J. Am. Chem. Soc.* , 112, (1990), 1652-1653.
- [18] Loncharich, R. J. ; Houk, K. N. : “Transition Structures for Homodienyl 1,5-Sigmatropic Hydrogen Shifts: Origin of the High Endo Stereoselectivity”, *J. Am. Chem. Soc.* , 110, (1988), 2089-2092.
- [19] Daub, J. P. ; Berson, J. A. : “Quantitative Measurement of Endo Preference in Homodienyl Hydrogen Shifts”, *Tetrahedron Letters*, Vol. 25, No. 40, (1984), 4463-4466.
- [20] Ellis, R. J. ; Frey, H. M. : “The Thermal Unimolecular Isomerizations of cis- and trans-1-Methyl-2-Vinylcyclopropanes”, *J. Chem. Soc. , Suppl. 1*, 1068, (1964), 5578-5583.
- [21] Erdem, S. : “Hesapsal Organik Kimya Ders Notlari”, (2002).
- [22] Hehre, W. J. ; Radom, L. ; Schleyer, P. V. R. ; Pople, J. A. : “Ab Initio Molecular Orbital Theory”, 1 st Ed. , *Wiley-Interscience Publication*, New York, USA, (1986), 64-88.
- [23] Lowe, J. P. : “Quantum Chemistry”, 2 nd Ed. , *Academic Press*, San Diego, CA, (1993), 350-359.
- [24] Carey, F. A. ; Sundberg, R. J. : “Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms”, 2 nd Ed. , *Plenum Press*, New York, USA,

(1985), 179-190.

- [25] Leach, A. R. : “Molecular Modelling Principles and Applications”, 2 nd Ed. , *Prentice Hall Pearson Education*, England, (2001), 126-137.
- [26] Clark, T. : “A Handbook of Computational Chemistry, A Practical Guide to Chemical Structure and Energy Calculations”, 1 st Ed. , *Wiley-Interscience Publication*, New York, USA, (1985), 99-101.
- [27] PC SPARTAN Pro , Ver. 1, *Wavefunction Inc.* 18401 Von Karman Ave. , #370, Irvine, CA 92715, USA, (1999).
- [28] Frisch, M.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; *et al.* GAUSSIAN 98 (Gaussian, Pittsburgh).
- [29] Glass, D. S. ; Boikess, R. S. ; Winstein, S. : “Dienyl and Homodienyl 1,5-Hydrogen shifts (1)”, *Tetrahedron Letters*, No. 10, (1966), 999-1008.
- [30] Crandall, J. K. ; Watkins, R. J. : “1,5-Hydrogen Migrations in Medium-Ring 3,4-Epoxy cycloalkenes”, *Tetrahedron Letters*, No. 18, (1967), 1717-1720.

## EKLER

### I.KARTEZYEN KOORDİNATLAR

#### Ek. I.1. 1a için PM3 yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları

C	0.317591	0.262424	-0.259500
C	-0.842965	-0.741761	-0.340975
C	-1.521318	-0.813487	1.001806
C	-0.863736	0.173460	1.936779
C	0.109809	1.001677	1.090390
C	0.336095	1.208558	-1.456589
H	-0.643564	-1.638771	-0.952301
C	-2.284489	-0.283908	-0.195132
H	-1.834285	-1.764926	1.460051
H	-0.333104	-0.367192	2.741850
H	-1.613748	0.814075	2.436606
H	1.056283	1.189208	1.625965
H	-0.332515	1.998969	0.877544
C	-3.323136	-1.203577	-0.787117
C	-2.713163	1.154295	-0.278798
H	-1.857912	1.850088	-0.185517
H	-3.426713	1.389374	0.521342
H	-3.201241	1.367606	-1.239161
H	-3.436169	-1.022802	-1.864214
H	-4.300563	-1.039335	-0.315134
H	-3.066308	-2.263298	-0.655658
H	0.475565	0.663204	-2.398191
H	1.129883	1.962652	-1.381166
H	-0.623877	1.747494	-1.517927
O	1.476100	-0.605439	-0.250840
C	2.745107	-0.136141	-0.102808
O	2.983810	1.050669	0.010458
C	3.753499	-1.255278	-0.099569
H	4.777290	-0.863622	-0.154492
H	3.604746	-1.935150	-0.948608
H	3.667189	-1.846986	0.821142

**Ek. I.2. 1a için HF/6-31G\* yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	0.289027	0.850808	0.009953
C	-0.579806	-0.212141	-0.645331
C	-1.078599	-1.174632	0.391844
C	-0.603071	-0.698911	1.759543
C	0.107299	0.657792	1.534507
C	0.018579	2.275148	-0.460904
H	-0.238526	-0.546727	-1.610063
C	-2.062931	-0.342542	-0.372906
H	-1.061157	-2.235151	0.209479
H	0.093938	-1.422125	2.156071
H	-1.419579	-0.605760	2.469804
H	1.065229	0.696711	2.036081
H	-0.477742	1.480187	1.929371
C	-2.821722	-1.073621	-1.471182
C	-2.934205	0.710491	0.291087
H	-2.454753	1.226254	1.110006
H	-3.828644	0.238581	0.688770
H	-3.254102	1.456685	-0.430930
H	-3.132950	-0.385808	-2.253198
H	-3.714001	-1.546885	-1.070130
H	-2.216331	-1.847191	-1.931139
H	0.165569	2.348790	-1.532405
H	0.701484	2.965289	0.023083
H	-0.994814	2.574437	-0.231513
O	1.665881	0.665804	-0.410462
C	2.391837	-0.408749	-0.152888
O	2.033017	-1.346157	0.483658
C	3.759119	-0.286011	-0.776017
H	3.663153	-0.179473	-1.850483
H	4.344091	-1.163209	-0.542321
H	4.254787	0.602438	-0.402286

**Ek. I.3. 1a için B3LYP/6-31G\* yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	0.298624	0.347186	-0.286848
C	-0.865798	-0.625383	-0.444604
C	-1.484821	-0.886538	0.916776
C	-0.757085	-0.012563	1.936187
C	0.131979	0.964454	1.125032
C	0.443756	1.352930	-1.428063
H	-0.690033	-1.429663	-1.154840
C	-2.316840	-0.249978	-0.178188
H	-1.750631	-1.895742	1.224962
H	-0.133220	-0.658572	2.565070
H	-1.438419	0.521478	2.610384
H	1.103826	1.138878	1.588643
H	-0.334343	1.949123	1.031537
C	-3.314513	-1.190803	-0.847994
C	-2.864948	1.167723	-0.098887
H	-2.220909	1.868075	0.434069
H	-3.833434	1.160270	0.417780
H	-3.037911	1.572339	-1.104523
H	-3.544411	-0.859119	-1.868811
H	-4.257567	-1.220440	-0.287047
H	-2.930291	-2.215010	-0.908505
H	0.585801	0.826898	-2.378684
H	1.293426	2.017870	-1.262575
H	-0.467363	1.954060	-1.507389
O	1.454129	-0.581335	-0.299751
C	2.712023	-0.139642	-0.096475
O	3.029892	1.012185	0.117272
C	3.687713	-1.296820	-0.164016
H	3.586691	-1.824829	-1.117402
H	3.471576	-2.017400	0.631785
H	4.704499	-0.918426	-0.052159

#### Ek. I.4. TS1 için PM3 yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları

C	0.132082	0.626213	-0.442248
C	-0.774769	-0.584724	-0.482253
C	-1.187723	-0.879179	0.942639
C	-0.553995	0.164130	1.845526
C	0.247835	1.066613	0.935003
C	0.000444	1.641186	-1.542619
H	-0.519665	-1.366388	-1.216516
C	-2.227626	-0.432242	-0.062536
H	-1.239035	-1.901598	1.346962
H	0.091944	-0.319589	2.601674
H	-1.320619	0.723363	2.414488
H	1.703519	0.901855	1.211808
H	0.182325	2.142722	1.129460
C	-3.167123	-1.493797	-0.578011
C	-2.911205	0.900810	0.041232
H	-2.250652	1.685012	0.438436
H	-3.779915	0.834374	0.709685
H	-3.268974	1.232836	-0.942828
H	-3.538207	-1.234470	-1.578203
H	-4.036056	-1.598513	0.084908
H	-2.685889	-2.478510	-0.648610
H	0.133091	1.200861	-2.540036
H	0.726283	2.457302	-1.433086
H	-1.006020	2.083651	-1.511382
O	1.615916	-0.085607	-0.926673
C	2.585402	-0.237943	-0.096123
O	2.686766	0.504314	0.947068
C	3.635176	-1.277756	-0.377185
H	4.618076	-0.971405	0.004128
H	3.732861	-1.480132	-1.451704
H	3.364490	-2.220882	0.117108

**Ek. I.5. TS1 için HF/6-31G\* yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	-0.214712	0.910804	-0.311940
C	-0.885645	-0.347840	-0.612549
C	-1.237859	-0.982361	0.725412
C	-0.700768	-0.079506	1.830610
C	0.007655	1.055825	1.073125
C	0.113790	1.930417	-1.339211
H	-0.574977	-0.892364	-1.482365
C	-2.337199	-0.475381	-0.134920
H	-1.132565	-2.046133	0.840060
H	0.005993	-0.613906	2.452398
H	-1.492654	0.287648	2.475151
H	1.172115	0.705086	1.032732
H	0.042535	2.054746	1.486152
C	-3.126075	-1.521678	-0.905055
C	-3.186755	0.726353	0.240840
H	-2.643084	1.494903	0.773799
H	-4.007155	0.406862	0.876622
H	-3.617026	1.177124	-0.648533
H	-3.525752	-1.107023	-1.825417
H	-3.960759	-1.874341	-0.306239
H	-2.513799	-2.378635	-1.161260
H	0.424402	1.463096	-2.260478
H	0.883476	2.605320	-0.993743
H	-0.798196	2.499588	-1.517488
O	1.997443	-0.171276	-1.037668
C	2.778135	-0.280441	-0.090278
O	2.552546	0.135080	1.072655
C	4.119787	-0.958419	-0.308080
H	4.223153	-1.296570	-1.330489
H	4.214798	-1.799760	0.370422
H	4.917456	-0.262720	-0.068955

**Ek. I.6. TS1 için B3LYP/6-31G\* yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	-0.117531	0.816027	-0.405959
C	-0.859720	-0.433631	-0.577168
C	-1.235270	-0.928895	0.826042
C	-0.654944	0.059707	1.836714
C	0.067812	1.120445	0.975539
C	0.131972	1.773264	-1.519443
H	-0.596968	-1.087416	-1.401974
C	-2.329768	-0.461156	-0.086579
H	-1.176053	-1.991507	1.046629
H	0.054235	-0.443398	2.502651
H	-1.432516	0.505759	2.469252
H	1.261186	0.839646	1.060467
H	0.034641	2.173581	1.269717
C	-3.161103	-1.549702	-0.750977
C	-3.125145	0.805690	0.181385
H	-2.532119	1.604287	0.633749
H	-3.958194	0.585857	0.861446
H	-3.557558	1.193862	-0.749262
H	-3.562590	-1.209805	-1.713613
H	-4.011018	-1.822039	-0.112193
H	-2.574065	-2.456426	-0.931221
H	0.397089	1.249818	-2.439844
H	0.922348	2.484566	-1.268341
H	-0.796116	2.338725	-1.696365
O	1.855835	-0.238736	-0.970977
C	2.728526	-0.271761	-0.059764
O	2.617698	0.302340	1.075327
C	4.012534	-1.053209	-0.305895
H	4.045752	-1.431097	-1.330455
H	4.070618	-1.892866	0.396215
H	4.878890	-0.411050	-0.115024

**Ek. I.7. 2 için PM3 yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	1.192285	-0.179692	0.065633
C	-0.036735	-0.446500	-0.786802
H	1.125822	1.394864	-1.564190
C	-1.377672	-0.330817	-0.143452
H	0.032350	-1.117449	-1.655627
C	0.564651	0.946551	-0.731380
C	2.496273	-0.723474	-0.458656
C	1.138168	-0.208757	1.565728
C	-0.454821	1.847304	-0.049351
H	2.627727	-1.773407	-0.165677
H	3.344300	-0.154601	-0.055643
H	2.556217	-0.676193	-1.554223
H	1.404499	-1.203157	1.947278
H	0.138294	0.035336	1.950831
H	1.845079	0.515719	1.990950
C	-2.275333	-1.490582	-0.013916
H	-0.762003	2.682004	-0.704803
H	-0.053167	2.299417	0.876728
H	-2.520975	1.308238	0.722435
C	-1.614858	0.937318	0.244541
H	-3.255213	-1.207233	0.390805
H	-1.837647	-2.242663	0.656301
H	-2.437033	-1.968986	-0.989231

**Ek. I.8. 2 için HF/6-31G\* yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	1.192253	-0.182241	0.075032
C	-0.030852	-0.426052	-0.782340
H	1.146612	1.355222	-1.515476
C	-1.388690	-0.309342	-0.157727
H	0.080456	-1.049049	-1.655406
C	0.577812	0.952529	-0.695072
C	2.494372	-0.717230	-0.497954
C	1.157557	-0.247022	1.589772
C	-0.461297	1.863312	-0.040624
H	2.645203	-1.754885	-0.212212
H	3.342099	-0.144775	-0.130409
H	2.506663	-0.667094	-1.581935
H	1.328625	-1.266015	1.927241
H	0.216359	0.085021	2.004342
H	1.946175	0.373500	2.007807
C	-2.301557	-1.492763	-0.029643
H	-0.754345	2.662605	-0.717703
H	-0.088777	2.343383	0.862005
H	-2.506488	1.254343	0.759561
C	-1.616742	0.929876	0.247704
H	-1.842429	-2.272155	0.573466
H	-2.511686	-1.927225	-1.004011
H	-3.245598	-1.219278	0.427848

**Ek. I.9. 2 için B3LYP/6-31G\* yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	1.201781	-0.186774	0.080171
C	-0.037474	-0.444318	-0.782671
H	1.160347	1.338702	-1.547497
C	-1.392372	-0.316690	-0.158031
H	0.082677	-1.091501	-1.650834
C	0.584903	0.947533	-0.711838
C	2.503518	-0.735345	-0.486028
C	1.151604	-0.221897	1.596598
C	-0.454734	1.869531	-0.063639
H	2.655180	-1.779765	-0.183928
H	3.363708	-0.156687	-0.124312
H	2.515589	-0.699312	-1.581476
H	1.346848	-1.237516	1.964945
H	0.183130	0.095864	1.990836
H	1.922487	0.434785	2.021147
C	-2.317571	-1.489203	-0.020970
H	-0.754543	2.671392	-0.754118
H	-0.068801	2.371598	0.836152
H	-2.502935	1.276946	0.776449
C	-1.611494	0.943513	0.250197
H	-1.869468	-2.280060	0.596011
H	-2.531856	-1.941118	-0.999351
H	-3.271331	-1.201436	0.433232

**Ek. I.10. 3 için PM3 yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

H	1.732572	-0.788357	0.000442
O	0.678738	1.163864	-0.000006
C	0.057869	0.116099	-0.000192
O	0.807324	-1.012649	-0.000056
C	-1.422819	-0.103862	-0.000073
H	-1.731279	-0.690253	-0.875585
H	-1.965662	0.849655	-0.020262
H	-1.734434	-0.654187	0.897493

**Ek. I.11. 3 için HF/6-31G\* yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

H	1.714020	-0.797420	0.001161
O	0.621467	1.187101	0.000074
C	0.094815	0.123424	-0.000489
O	0.786887	-1.014948	-0.000087
C	-1.386585	-0.123057	-0.000149
H	-1.658660	-0.715184	-0.866059
H	-1.910707	0.820503	-0.014899
H	-1.660854	-0.687321	0.883726

**Ek. I.12. 3 için B3LYP/6-31G\* yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

H	1.723502	-0.801245	0.001076
O	0.645045	1.202304	0.000077
C	0.092203	0.125661	-0.000449
O	0.778922	-1.046696	-0.000071
C	-1.397178	-0.110244	-0.000124
H	-1.683109	-0.704146	-0.874354
H	-1.917185	0.847744	-0.013093
H	-1.685098	-0.679724	0.889760

**Ek. I.13. TS2 için PM3 yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	1.111892	-0.217659	-0.010268
C	-0.190687	-0.951591	-0.125663
H	1.774211	1.770955	-0.750880
C	-1.401977	-0.342813	-0.030233
H	-0.125097	-2.035472	-0.277593
C	0.917266	1.217311	-0.359226
C	2.140259	-0.842450	-0.957581
C	1.626001	-0.334337	1.432678
C	-0.305818	1.867499	-0.150445
H	2.310066	-1.901290	-0.721418
H	3.108944	-0.329948	-0.890012
H	1.805920	-0.784101	-2.000907
H	1.765259	-1.383962	1.721239
H	0.919074	0.113235	2.143326
H	2.588156	0.179021	1.555249
C	-2.665201	-1.130425	-0.031089
H	-0.434441	2.860754	-0.605785
H	-0.528933	1.955664	1.030623
H	-2.491085	1.552733	0.069539
C	-1.510095	1.069326	0.034122
H	-3.213524	-0.982017	0.908808
H	-2.484676	-2.207538	-0.143788
H	-3.323715	-0.817197	-0.852169

**Ek. I.14. TS2 için HF/6-31G\* yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	1.130260	-0.215078	0.012361
C	-0.160662	-0.866175	-0.399464
H	1.561598	1.563794	-1.277128
C	-1.379601	-0.327630	-0.066911
H	-0.123512	-1.830238	-0.882692
C	0.867242	1.139912	-0.574575
C	2.330216	-0.878900	-0.670531
C	1.360246	-0.219252	1.533385
C	-0.284363	1.842669	-0.230970
H	2.448847	-1.902975	-0.329454
H	3.247488	-0.344064	-0.443594
H	2.205724	-0.894963	-1.748792
H	1.496839	-1.237424	1.888283
H	0.519426	0.198915	2.075626
H	2.246613	0.356839	1.787259
C	-2.634865	-1.174835	-0.042672
H	-0.448018	2.840732	-0.601913
H	-0.451942	1.792631	0.958754
H	-2.367968	1.553699	0.455057
C	-1.473072	1.050663	0.144958
H	-2.790999	-1.624283	0.934055
H	-2.556374	-1.983125	-0.761975
H	-3.520124	-0.597786	-0.286963

**Ek. I.15. TS2 için B3LYP/6-31G\* yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	1.133362	-0.221251	0.003812
C	-0.171648	-0.895235	-0.369914
H	1.648518	1.628187	-1.188125
C	-1.394385	-0.330918	-0.069356
H	-0.136089	-1.892129	-0.809896
C	0.904732	1.167624	-0.544861
C	2.324493	-0.894116	-0.698669
C	1.379964	-0.236150	1.531030
C	-0.275120	1.855827	-0.232354
H	2.439616	-1.931352	-0.362405
H	3.258607	-0.364465	-0.477398
H	2.185663	-0.902028	-1.786066
H	1.494149	-1.267385	1.889389
H	0.541454	0.207540	2.080718
H	2.289111	0.324571	1.785022
C	-2.662903	-1.160310	-0.047210
H	-0.435697	2.869661	-0.596869
H	-0.470113	1.811125	0.968300
H	-2.391535	1.579359	0.406089
C	-1.479504	1.063825	0.129084
H	-2.894573	-1.510882	0.967203
H	-2.550913	-2.048934	-0.677783
H	-3.532139	-0.599048	-0.407551

**Ek. I.16. 4 için PM3 yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	-1.120077	-0.207967	-0.000083
C	0.184117	-0.950252	-0.002163
H	-1.859284	1.871733	0.000706
C	1.380731	-0.353691	-0.001856
H	0.101230	-2.044794	-0.003045
C	-0.935306	1.281365	0.000531
C	-1.904367	-0.603278	1.253372
C	-1.909476	-0.602510	-1.251131
C	0.257666	1.873615	0.000605
H	-2.086372	-1.685611	1.283595
H	-2.880031	-0.100759	1.286501
H	-1.358700	-0.331999	2.165607
H	-2.091731	-1.684772	-1.281440
H	-1.367250	-0.330653	-2.165103
H	-2.885171	-0.100126	-1.280552
C	2.645847	-1.135030	0.000174
H	0.339841	2.966527	0.001686
H	2.135913	1.432245	-0.887835
H	2.137476	1.430190	0.885477
C	1.541537	1.129215	-0.001055
H	3.259669	-0.882859	-0.875396
H	2.471354	-2.219169	-0.017656
H	3.239024	-0.908751	0.897085

**Ek. I.17. 4 için HF/6-31G\* yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	-1.130629	-0.209496	-0.000010
C	0.199847	-0.929220	0.000142
H	-1.827873	1.884826	-0.000038
C	1.390533	-0.356457	0.000077
H	0.137722	-2.007173	0.000275
C	-0.929070	1.287945	-0.000216
C	-1.929233	-0.614750	1.254831
C	-1.929135	-0.615147	-1.254782
C	0.246292	1.883946	-0.000127
H	-2.100183	-1.687627	1.274853
H	-2.898852	-0.124368	1.272761
H	-1.394140	-0.340449	2.157319
H	-2.100427	-1.687988	-1.274298
H	-1.393801	-0.341462	-2.157337
H	-2.898597	-0.124462	-1.273115
C	2.670721	-1.151711	0.000008
H	0.300329	2.960363	-0.000129
H	2.145920	1.443707	-0.865025
H	2.145562	1.443784	0.865248
C	1.553424	1.143642	0.000008
H	3.274315	-0.916377	-0.873746
H	2.479205	-2.218442	-0.000211
H	3.274322	-0.916840	0.873852

**Ek. I.18. 4 için B3LYP/6-31G\* yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	1.135419	-0.205905	0.000051
C	-0.192519	-0.932967	-0.000039
H	1.837930	1.896676	-0.001089
C	-1.401231	-0.359116	0.000144
H	-0.125729	-2.022478	-0.000727
C	0.929858	1.292886	-0.000296
C	1.943133	-0.612198	-1.258707
C	1.942740	-0.611465	1.259205
C	-0.262013	1.891789	-0.000364
H	2.119259	-1.695105	-1.275618
H	2.920473	-0.113412	-1.273413
H	1.405382	-0.338909	-2.172436
H	2.118388	-1.694409	1.277128
H	1.405013	-0.337110	2.172591
H	2.920284	-0.113032	1.273507
C	-2.675026	-1.164237	-0.000062
H	-0.321711	2.979441	-0.000951
H	-2.172944	1.447360	0.870660
H	-2.173328	1.447061	-0.869981
C	-1.566229	1.143050	0.000202
H	-3.291490	-0.933891	0.880496
H	-2.474485	-2.240439	-0.000845
H	-3.291833	-0.932788	-0.880124

**Ek. I.19. 1b için PM3 yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	1.497815	0.840523	0.998494
H	1.580230	-0.746360	2.483677
H	0.272251	0.419865	2.717872
C	-0.318842	-0.275146	-0.258926
C	-0.102394	-1.001881	1.094870
C	0.838239	0.730772	-0.351800
H	0.373839	-1.986323	0.894214
O	-1.477461	0.596161	-0.235854
C	2.284361	0.298203	-0.176773
H	1.791193	1.805349	1.441271
C	3.309537	1.226973	-0.780986
H	0.637449	1.611746	-0.986059
C	2.755093	-1.127732	-0.227845
H	2.938413	-1.442457	-1.264147
H	2.032175	-1.834203	0.213744
H	3.697162	-1.237047	0.325876
H	3.475909	0.986644	-1.839324
H	4.272562	1.136311	-0.261280
H	3.003550	2.280441	-0.725212
H	-1.047636	-1.217456	1.622204
C	0.834752	-0.134056	1.943892
C	-0.363112	-1.218636	-1.456780
H	0.627122	-1.655924	-1.645046
H	-0.665282	-0.691666	-2.371547
H	-1.063998	-2.049244	-1.300095
C	-2.746084	0.126181	-0.093172
O	-2.982073	-1.060989	0.024179
C	-3.759351	1.240786	-0.108807
H	-3.370642	2.166236	0.336208
H	-4.664245	0.954096	0.442063
H	-4.052909	1.465009	-1.143032

**Ek. I.20. 1b için HF/6-31G\* yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	1.323724	0.120793	-1.271564
H	1.957048	2.216975	-1.274752
H	0.436076	1.890283	-2.065738
C	-0.316682	0.513377	0.522993
C	0.282497	1.867750	0.098830
C	0.528274	-0.541046	-0.177395
H	0.932449	2.244878	0.876203
O	-1.628207	0.526598	-0.105388
C	2.038324	-0.556687	-0.138757
H	1.400219	-0.325492	-2.248967
C	2.627634	-1.918929	-0.481302
H	0.051323	-1.490608	-0.322283
C	2.920337	0.172643	0.861762
H	2.974911	-0.383766	1.793311
H	2.598680	1.175379	1.095232
H	3.929971	0.243844	0.466622
H	2.701821	-2.541757	0.405907
H	3.625677	-1.810623	-0.897465
H	2.021562	-2.449217	-1.207546
H	-0.510965	2.593591	-0.022712
C	1.052882	1.618360	-1.215531
C	-0.471700	0.366463	2.031225
H	-1.120246	1.147139	2.417518
H	0.495763	0.463485	2.509392
H	-0.889168	-0.594657	2.292519
C	-2.468518	-0.493549	-0.064872
O	-2.262620	-1.533471	0.475958
C	-3.740807	-0.165289	-0.803338
H	-3.513051	0.073252	-1.835866
H	-4.207008	0.707269	-0.360462
H	-4.414236	-1.008287	-0.757780

**Ek. I.21. 1b için B3LYP/6-31G\* yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	1.339407	0.128642	-1.281379
H	1.989248	2.233667	-1.279706
H	0.455551	1.910336	-2.083860
C	-0.311785	0.526873	0.520999
C	0.298248	1.883600	0.094478
C	0.524608	-0.536435	-0.183995
H	0.953344	2.257836	0.885555
O	-1.650900	0.556309	-0.118426
C	2.048891	-0.563065	-0.136058
H	1.419466	-0.323105	-2.268308
C	2.632125	-1.931088	-0.478511
H	0.035162	-1.492738	-0.329507
C	2.922239	0.166591	0.874612
H	2.975550	-0.395506	1.815941
H	2.589859	1.177887	1.111461
H	3.946253	0.246008	0.486968
H	2.696818	-2.565779	0.414573
H	3.644820	-1.829937	-0.890022
H	2.021557	-2.459469	-1.218643
H	-0.500350	2.621157	-0.025646
C	1.074016	1.631271	-1.223008
C	-0.477305	0.374128	2.031781
H	-1.111764	1.174841	2.429434
H	0.500723	0.438873	2.519103
H	-0.926885	-0.588721	2.279752
C	-2.482982	-0.503911	-0.065823
O	-2.245058	-1.563054	0.477407
C	-3.775839	-0.185674	-0.788761
H	-3.570178	0.076979	-1.831868
H	-4.264261	0.678402	-0.325932
H	-4.436985	-1.052367	-0.747153

**Ek. I.22. TS3 için PM3 yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	1.570802	0.463679	1.173839
H	2.212044	-1.475464	1.919582
H	0.832853	-0.773492	2.776187
C	-0.190355	-0.559728	-0.182407
C	0.315693	-1.604095	0.814622
C	0.662926	0.675624	-0.012759
H	0.860304	-2.386315	0.241403
O	-1.615108	-0.030673	0.649464
C	2.163182	0.545922	-0.218726
H	1.796059	1.262380	1.897870
C	2.892501	1.819469	-0.563925
H	0.177010	1.638848	-0.234920
C	2.782065	-0.643592	-0.896824
H	2.767192	-0.516740	-1.987402
H	2.253269	-1.584750	-0.668049
H	3.827023	-0.765679	-0.583735
H	2.861341	2.005363	-1.645543
H	3.947035	1.756463	-0.264953
H	2.459423	2.696637	-0.064708
H	-0.500436	-2.119313	1.351122
C	1.282947	-0.894433	1.773991
C	-0.570481	-0.969004	-1.498771
H	-0.507834	-2.032082	-1.726847
H	-0.206550	-0.359315	-2.324682
H	-2.015047	-0.783790	-1.537697
C	-2.687898	0.234728	-0.010196
O	-2.961987	-0.410222	-1.083610
C	-3.637090	1.280471	0.506669
H	-3.659019	1.297875	1.604072
H	-4.660706	1.114034	0.146738
H	-3.318562	2.274545	0.164385

**Ek. I.23. TS3 için HF/6-31G\* yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	-1.339445	-1.007041	0.582893
H	-1.745662	-0.117120	2.530314
H	-0.137663	-0.794309	2.330586
C	-0.231088	0.988004	-0.141881
C	-0.360453	1.107134	1.344475
C	-0.878935	-0.212070	-0.627144
H	-0.983097	1.966461	1.577482
O	1.871375	-0.568280	0.575484
C	-2.373849	-0.436179	-0.306528
H	-1.195561	-2.072245	0.581256
C	-3.026255	-1.402234	-1.283593
H	-0.496968	-0.652895	-1.527911
C	-3.320192	0.679652	0.099689
H	-3.624721	1.253042	-0.770175
H	-2.909002	1.366623	0.824329
H	-4.214307	0.246541	0.537918
H	-3.342858	-0.887935	-2.185606
H	-3.903959	-1.851086	-0.828082
H	-2.353553	-2.202068	-1.570061
H	0.623006	1.302836	1.747556
C	-0.922731	-0.243573	1.834854
C	0.503985	1.881862	-0.947803
H	0.683728	2.856801	-0.516950
H	0.222109	1.904246	-1.990831
H	1.591306	1.324300	-0.933776
C	2.857966	-0.289905	-0.107014
O	2.916332	0.651071	-0.935992
C	4.120110	-1.124741	0.035943
H	4.386602	-1.546394	-0.927676
H	3.982328	-1.918112	0.758648
H	4.941932	-0.486472	0.343696

**Ek. I.24. TS3 için B3LYP/6-31G\* yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	-1.376380	-1.073742	0.520976
H	-1.743210	-0.335168	2.557181
H	-0.148650	-1.055818	2.275243
C	-0.118415	0.910822	-0.037729
C	-0.316594	0.944103	1.452658
C	-0.836354	-0.210605	-0.619952
H	-0.960615	1.797760	1.708018
O	1.726409	-0.568552	0.391824
C	-2.369280	-0.370371	-0.348200
H	-1.303533	-2.155355	0.441264
C	-3.049101	-1.224084	-1.411298
H	-0.480963	-0.611259	-1.563401
C	-3.259803	0.762159	0.134062
H	-3.508073	1.439660	-0.691800
H	-2.824323	1.357039	0.937852
H	-4.202706	0.346715	0.511698
H	-3.323967	-0.623251	-2.286802
H	-3.969004	-1.665609	-1.007430
H	-2.405743	-2.042488	-1.750367
H	0.642906	1.123410	1.943689
C	-0.925765	-0.429302	1.832799
C	0.557763	1.922162	-0.780940
H	0.671427	2.875578	-0.258623
H	0.220180	2.036014	-1.813717
H	1.682530	1.484140	-0.863131
C	2.821520	-0.258633	-0.155492
O	3.018771	0.790649	-0.851021
C	4.004673	-1.209556	-0.005235
H	4.171301	-1.734188	-0.953832
H	3.812277	-1.946622	0.778582
H	4.915155	-0.645054	0.219252

**Ek. I.25. 5 için PM3 yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	-0.011395	-0.583952	-0.768002
C	0.458681	0.849397	-0.851910
C	-0.620634	1.747633	-0.287749
C	-1.696695	0.818279	0.297893
H	0.147729	-1.322830	-1.568678
C	1.168486	-0.121611	0.070927
H	0.999355	1.246924	-1.724913
H	-1.037901	2.384541	-1.088830
H	-0.214435	2.437198	0.474743
H	-2.715407	1.111215	-0.008856
H	-1.667783	0.850190	1.407970
C	2.528396	-0.596695	-0.371512
C	1.081291	-0.002116	1.566174
H	0.079795	0.311581	1.905894
H	1.803464	0.737118	1.936843
H	1.306702	-0.963340	2.046018
H	2.753073	-1.584616	0.051455
H	3.310678	0.096870	-0.036319
H	2.605365	-0.679351	-1.463910
C	-1.357612	-0.577035	-0.143704
C	-2.146501	-1.638081	-0.015292
H	-1.850614	-2.628893	-0.345540
H	-3.136096	-1.579883	0.426817

**Ek. I.26. 5 için HF/6-31G\* yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	0.000397	-0.590323	-0.713202
C	0.477021	0.836940	-0.821665
C	-0.606719	1.758444	-0.271964
C	-1.712666	0.846937	0.316477
H	0.181163	-1.310018	-1.492876
C	1.195565	-0.116100	0.084445
H	1.002099	1.172132	-1.700126
H	-1.005498	2.350622	-1.088967
H	-0.222755	2.458290	0.463834
H	-2.691561	1.120516	-0.061937
H	-1.768507	0.932013	1.396142
C	2.537355	-0.614535	-0.428345
C	1.174427	0.004631	1.597097
H	1.951067	0.689291	1.928091
H	1.371441	-0.962074	2.051668
H	0.233945	0.361308	1.990700
H	2.771810	-1.590799	-0.012729
H	3.334632	0.067847	-0.145346
H	2.546419	-0.703646	-1.509605
C	-1.359303	-0.576876	-0.096142
C	-2.156995	-1.622917	0.011499
H	-1.848231	-2.603752	-0.305652
H	-3.150510	-1.538936	0.417615

**Ek. I.27. 5 için B3LYP/6-31G\* yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	-0.016283	-0.632298	-0.673730
C	0.478291	0.798815	-0.862524
C	-0.604045	1.750084	-0.351034
C	-1.686759	0.868749	0.333812
H	0.164617	-1.404647	-1.417736
C	1.209499	-0.117152	0.088757
H	0.997447	1.084085	-1.775265
H	-1.034808	2.279872	-1.208549
H	-0.208462	2.516880	0.326306
H	-2.697950	1.151411	0.020007
H	-1.666610	0.985771	1.424106
C	2.536708	-0.661452	-0.424794
C	1.214773	0.083313	1.595183
H	2.023559	0.767458	1.883976
H	1.393783	-0.871014	2.106343
H	0.282113	0.493230	1.986383
H	2.772930	-1.626501	0.041725
H	3.357694	0.029828	-0.193316
H	2.522151	-0.809651	-1.510394
C	-1.373382	-0.572123	-0.061200
C	-2.217113	-1.602734	0.045368
H	-1.932445	-2.606530	-0.259696
H	-3.224146	-1.481399	0.437080

**Ek. I.28. TS4 için PM3 yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	0.024266	0.910266	-0.619426
C	0.318332	-0.330721	1.175718
C	-0.988556	-0.883117	1.091809
C	-1.403166	-1.077367	-0.375774
H	0.199652	1.983532	-0.741122
C	1.119277	0.071234	-0.033638
H	0.733546	-0.097994	2.161895
H	-1.802483	0.149664	1.180069
H	-1.308943	-1.604910	1.850043
H	-2.431098	-1.466411	-0.486421
H	-0.754529	-1.759399	-0.954055
C	2.294431	0.959638	0.386491
C	1.678001	-1.058646	-0.887741
H	0.906023	-1.752833	-1.248457
H	2.408028	-1.651768	-0.321384
H	2.186109	-0.655316	-1.773554
H	2.798121	1.384515	-0.491425
H	3.039470	0.387731	0.954928
H	1.971075	1.798403	1.017472
C	-1.263453	0.393118	-0.713773
C	-2.348829	1.109070	-0.219905
H	-2.300990	2.188525	-0.097843
H	-3.365193	0.722368	-0.265188

**Ek. I.29. TS4 için HF/6-31G\* yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	0.008562	0.896328	-0.564291
C	0.326403	-0.317279	1.164906
C	-0.954445	-0.886124	1.104165
C	-1.400088	-1.086899	-0.362181
H	0.104738	1.964798	-0.469359
C	1.155075	0.065916	-0.045621
H	0.693816	-0.002261	2.128862
H	-1.867811	0.189776	1.123805
H	-1.255659	-1.552920	1.899260
H	-2.430891	-1.409700	-0.421088
H	-0.795380	-1.791031	-0.908786
C	2.315755	0.974655	0.385082
C	1.750856	-1.048155	-0.917884
H	2.479396	-1.613502	-0.343462
H	2.262317	-0.601042	-1.765456
H	1.029441	-1.746169	-1.308492
H	2.805965	1.403226	-0.482666
H	3.056128	0.409972	0.943291
H	1.971737	1.789437	1.013502
C	-1.249427	0.374521	-0.731566
C	-2.353550	1.055688	-0.204869
H	-2.300161	2.117103	-0.022922
H	-3.348487	0.670401	-0.352933

**Ek. I.30. TS4 için B3LYP/6-31G\* yöntemiyle optimize olmuş kartezyen koordinatları**

C	0.011329	0.917445	-0.589893
C	0.347113	-0.400427	1.170281
C	-0.962486	-0.915269	1.080800
C	-1.404043	-1.078176	-0.399614
H	0.104633	1.995414	-0.457025
C	1.151076	0.073143	-0.041373
H	0.736104	-0.141573	2.156077
H	-1.854085	0.155545	1.136868
H	-1.290085	-1.612026	1.857073
H	-2.443134	-1.411198	-0.470549
H	-0.780360	-1.770576	-0.963985
C	2.305803	0.982283	0.424793
C	1.765146	-1.015979	-0.945667
H	2.513424	-1.590154	-0.385050
H	2.267338	-0.540207	-1.797284
H	1.040371	-1.723398	-1.347860
H	2.811613	1.437104	-0.433999
H	3.048760	0.404566	0.986887
H	1.942796	1.788498	1.072381
C	-1.258048	0.396955	-0.735891
C	-2.360844	1.070050	-0.151523
H	-2.295046	2.134382	0.072217
H	-3.372609	0.693483	-0.297234

**EK.II. INPUT ÖRNEKLERİ**

**Ek II.1. Geçiş konumu input örneği**

%chk=13

#b3lyp/6-31G\* freq

freq

0 1

6	1.130260	-0.215078	0.012361
6	-0.160662	-0.866175	-0.399464
1	1.561598	1.563794	-1.277128
6	-1.379601	-0.327630	-0.066911
1	-0.123512	-1.830238	-0.882692
6	0.867242	1.139912	-0.574575
6	2.330216	-0.878900	-0.670531
6	1.360246	-0.219252	1.533385
6	-0.284363	1.842669	-0.230970
1	2.448847	-1.902975	-0.329454

1	3.247488	-0.344064	-0.443594
1	2.205724	-0.894963	-1.748792
1	1.496839	-1.237424	1.888283
1	0.519426	0.198915	2.075626
1	2.246613	0.356839	1.787259
6	-2.634865	-1.174835	-0.042672
1	-0.448018	2.840732	-0.601913
1	-0.451942	1.792631	0.958754
1	-2.367968	1.553699	0.455057
6	-1.473072	1.050663	0.144958
1	-2.790999	-1.624283	0.934055
1	-2.556374	-1.983125	-0.761975
1	-3.520124	-0.597786	-0.286963

--Link1--

%chk=13

#b3lyp/6-31G\* opt=(readfc,ts,maxcycle=10000,noeigen) geom=check guess=read

ts

0 1

--Link1--

%chk=13

#b3lyp/6-31G\* freq geom=check guess=read

freq

0 1

### Ek. I.2. IRC input örneği

%chk=46

#HF/6-31G\* irc=(reverse,calcfc)

3 mek 1a rev

0 1

6	-1.339445	-1.007041	0.582893
1	-1.745662	-0.117120	2.530314
1	-0.137663	-0.794309	2.330586
6	-0.231088	0.988004	-0.141881
6	-0.360453	1.107134	1.344475
6	-0.878935	-0.212070	-0.627144
1	-0.983097	1.966461	1.577482
8	1.871375	-0.568280	0.575484

6	-2.373849	-0.436179	-0.306528
1	-1.195561	-2.072245	0.581256
6	-3.026255	-1.402234	-1.283593
1	-0.496968	-0.652895	-1.527911
6	-3.320192	0.679652	0.099689
1	-3.624721	1.253042	-0.770175
1	-2.909002	1.366623	0.824329
1	-4.214307	0.246541	0.537918
1	-3.342858	-0.887935	-2.185606
1	-3.903959	-1.851086	-0.828082
1	-2.353553	-2.202068	-1.570061
1	0.623006	1.302836	1.747556
6	-0.922731	-0.243573	1.834854
6	0.503985	1.881862	-0.947803
1	0.683728	2.856801	-0.516950
1	0.222109	1.904246	-1.990831
1	1.591306	1.324300	-0.933776
6	2.857966	-0.289905	-0.107014
8	2.916332	0.651071	-0.935992
6	4.120110	-1.124741	0.035943
1	4.386602	-1.546394	-0.927676
1	3.982328	-1.918112	0.758648
1	4.941932	-0.486472	0.343696

**Ek. I.3. Sıcaklık etkisi input örneği**

%chk=fah11

#b3lyp/6-31G\* freq

freq

0	1		
6		-0.472626	1.125104 -0.361036
6		-0.895020	-0.302588 -0.507670
6		-1.227086	-0.784767 0.904259
6		-0.954656	0.385636 1.856745
6		-0.511532	1.504439 0.932570
6		-0.087904	1.959287 -1.546053
1		-0.369555	-0.924340 -1.228860
6		-2.328193	-0.684784 -0.129604
1		-0.936610	-1.781302 1.227574
1		-0.175387	0.128287 2.588039
1		-1.841888	0.668787 2.442117
1		1.613277	0.653119 0.651020
1		-0.310772	2.513894 1.285415
6		-2.805562	-2.013850 -0.697535
6		-3.438085	0.344954 -0.016295
1		-3.077813	1.320420 0.320423
1		-4.203502	0.004374 0.693374

1	-3.930451	0.487718	-0.986823
1	-3.227354	-1.883219	-1.702274
1	-3.586601	-2.452576	-0.063010
1	-1.987926	-2.739758	-0.770399
1	0.756244	1.496897	-2.072186
1	0.197644	2.975378	-1.253487
1	-0.918838	2.027667	-2.260345
8	2.516584	-0.338178	-1.250615
6	3.031897	-0.326655	-0.150543
8	2.477824	0.267578	0.925358
6	4.356186	-0.967091	0.192722
1	4.792666	-1.410172	-0.702670
1	4.209716	-1.738504	0.956241
1	5.037378	-0.219980	0.612538

--Link1--  
%chk=fah11  
#b3lyp/6-31G\* freq(ReadIso,ReadFC) Geom=AllCheck

623.00 1.

# ÖZ GEÇMİŞ

## ŞAHSİ BİLGİLER

Adı- Soyadı : Fahriye UYAR  
Doğum tarihi : 09/12/1979- İstanbul  
Ev Adresi : Altayçeşme mah. Palmiye sok. No:15/11  
Aslantaş Ap. Yüzevler/ Maltepe/ İstanbul  
Tel : 0 532 673 68 39  
: 0216 441 15 18  
E-mail : fahriye.uyar@gmail.com

## EĞİTİM DURUMU

Orta okul : Nevzat Ayasbeyoğlu İlkokulu  
Lise : Küçükyalı Kadir Has Lisesi  
Lisans : M. Ü. Atatürk Eğ. Fak. Kimya bölümü

## İŞ TECRÜBESİ

- Kadıköy Üstem Dershanesi (stajer kimya öğretmeni-2001)
- Küçükyalı Efor Dershanesi (kimya öğretmeni-2002)
- Kadıköy İmam-Hatip Lisesi (kimya öğretmeni-2003)