

1,2,4 – TRİAZOL – 5 – ON TÜREVLERİNİN
NİTROLANMASI ÜZERİNE
KUANTUM KİMYASAL ÇALIŞMALAR

ASLI KÜÇÜKYILMAZLAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

2005

QUANTUM CHEMICAL STUDIES
ON NITRATION OF SOME 1,2,4 – TRIAZOLE-5-ON
DERIVATIVES

ASLI KÜÇÜKYILMAZLAR

MSc Thesis

Department of Chemistry

2005

1,2,4 – TRIAZOL – 5 – ON TÜREVLERİNİN
NİTROLANMASI ÜZERİNDE
KUANTUM KİMYASAL ÇALIŞMALAR

ASLI KÜÇÜKYILMAZLAR

OSMANGAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ YÖNETMELİĞİ UYARINCA
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA DALINDA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
OLARAK HAZIRLANMIŞTIR.

DANIŞMAN : Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR

ŞUBAT 2005

Aslı Küçükyılmazlar'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı 1,2,4 – Triazol – 5 – on Türevlerinin Nitrolanması Üzerine Kuantum Kimyasal Çalışmalar başlıklı bu çalışma jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

..../..../2005

Üye : Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR

Üye : Yrd. Doç. Dr. Halil BERBER

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nevin KANIŞKAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/..../ 2005 gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

ÖZET

Bu çalışmada 1,2,4-triazol-5-on türevlerinin ve model moleküllerinin nitrolanması teorik olarak incelenmiştir. Semiempirik yöntemler ile hesaplanan aktiflenme enerjileri, oluşum ısısı, entalpi, entropi ve serbest enerji değerleri bulunarak nitrolanma hız sabitleri, k , hesaplanmış ve asıl moleküller ile model moleküller için elde edilen veriler, karşılaştırılarak nitrolanmanın protonlanmış dikasyon üzerinden yürüdüğü saptanmıştır.

SUMMARY

In this study the nitration kinetics of some 1,2,4-triazol-5-one derivatives and their model molecules were studied theoretically. Semiempirically computed activation energies, heat of formation, enthalpy, entropy and free energy values were used to calculate the kinetic nitration reaction rates. The evaluation of the obtained results had indicated a free base nitration mechanism as reported in the literature.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanması, sürdürülmesi ve sonuçlanmasında yardımcı olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Cemil Öğretir'e desteğinden ötürü sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında bilgisini ve desteğini esirgemeyen İbrahim İsmet Öztürk 'e tezime olan katkısından dolayı teşekkürlerimi iletirim.

Aslı Küçükylmazlar

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
σ	Süstitüent Sabiti
ρ	Reaksiyon Sabiti
k	Hız Sabiti
ΔG	Serbest Enerji Değişimi
ΔH	Serbest Entalpi
ΔS	Serbest Entropi

Kısaltmalar

AM1	Austin Model 1. (MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarındaki değişikliklerle oluşturulmuştur)
PM3	Parametrization of MNDO third. (MNDO yönteminin üçüncü parametrizasyonudur)

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Yarı Deneysel Hesaplamalarda Kullanılan Yöntemler.....	5
Çizelge 3.1. H ₂ O ₂ 'ye Ait Bozunma Tepkimesinin Hesaplanan Hız Verileri.....	10
Çizelge 3.2. Termodinamik Faktörlerin Konjuge Asit ve Serbest Baz Mekanizmalarına Göre Değişimleri.....	22
Çizelge 4.1. 1,2,4-Triazol-5-on Türevlerinin ΔH_f , ΔS , $T\Delta S$ ve ΔG_f Değerleri....	24
Çizelge 4.2. 1,4-Dimetil 1,2,4-Triazol-5-on Türevlerinin ΔH_f , ΔS , $T\Delta S$ ve ΔG_f Değerleri.....	26
Çizelge 5.1. 1,2,4-Triazol -5-on Molekülünün Nitrolama Kinetiği Tepkimelerinin Termodinamik Değerleri.....	29
Çizelge 5.2. 1,2,4-Triazol -5-on Molekülünün Nitrolama Kinetiği Tepkimelerinin Termodinamik Değerlerin Yararlanarak Bulunan log k Değerleri.....	29
Çizelge 5.3. 1,4-Dimetil 1,2,4-Triazol -5-on Molekülünün Nitrolanma Kinetiği Tepkimelerinin Termodinamik Değerleri.....	31
Çizelge 5.4. 1,4-Dimetil 1,2,4-Triazol -5-on Molekülünün Nitrolanma Kinetiği Tepkimelerinin Termodinamik Değerlerinden Bulunan log k Değerleri.....	31

ŞEKİLLER VE GRAFİKLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3.1. H ₂ O ₂ 'nin Bozunma Tepkimesine Ait Derişim-Zaman Grafiği.....	10
Şekil.3.2. Sıfırncı Dereceden Bir Tepkimenin Derişim- Zaman Grafiği.....	12
Şekil. 3.3. Birinci Dereceden Bir Tepkime Olan [H ₂ O ₂]'nin Bozunma Tepkimesinin ln [H ₂ O ₂]- Zaman Grafiği.....	13
Şekil 3.4. “A → ürünler” Şeklindeki İkinci Dereceden Bir Tepkimenin Doğusal Grafiği.....	14
Şekil 3.5. Moleküllerin Çarpışması ve Kimyasal Tepkimenin Oluşması.....	15
Şekil 3.6. Bir Kimyasal Tepkimenin Enerji Grafiği.....	16
Şekil 3.7. Nitrolanma Reaksiyonu Hız Profili.....	21
Şekil 4.1. 1,2,4-Triazol-5-on Molekülünün Protonlanma ve Nitrolanma Kinetiğinin Şematik gösterimi.....	23
Şekil 4.2. 1,4-Dimetil 1,2,4-Triazol-5-on molekülünün protonlanma ve nitrolanma Kinetiğinin Şematik Gösterimi....	25
Şekil 5.1. 1,2,4-Triazol-5-on Molekülünün Nitrolanma Kinetiğinin Şematik Gösterimi.....	28
Şekil 5.2. 1,4-Dimetil 1,2,4-Triazol-5-on molekülünün nitrolanma kinetiğinin şematik Gösterimi.....	30

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER VE GRAFİKLER DİZİNİ.....	ix
İÇİNDEKİLER.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. BİLGİSAYAR HESAPLAMALARI ÜZERİNE GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Teorik Hesaplama Yöntemleri.....	2
2.1.1. Bilgisayar ile Kimya Hesaplamaları.....	2
2.1.1.1. Moleküler Mekanik.....	3
2.1.1.2. Elektronik Yapı Yöntemleri.....	4
a) Abinitio Yöntemler.....	4
b) Yarı Deneysel Yöntemler.....	4
2.1.2. MOPAC 7 Programının Özellikleri.....	8
3. GENEL BİLGİLER.....	9
3.1. Kimyasal Tepkimelerde Hız.....	9
3.1.1. Hız Yasası.....	11
3.1.2. Sıfırıncı Dereceden Tepkimeler.....	11
3.1.3. Birinci Dereceden Tepkimeler.....	12
3.1.4. İkinci Dereceden Tepkimeler.....	13
3.2. Kimyasal Kinetik.....	14
3.2.1. Çarpışma Kuramı.....	14
3.2.1.1. Geçiş Hali Kuramı.....	15
3.3. Sıcaklığın Tepkime Hızına Etkisi.....	16
3.4. Heteroaromatik Moleküllerde Sübstitüent Etkisi.....	17

3.4.1. Hammett Eşitliği ve Kullanımı.....	17
3.5. Nitrolanma Reaksiyonu Mekanizması.....	18
3.5.1. Genel Nitrolanma Mekanizması.....	18
3.5.2. Heteroaromatik Maddelerin Nitrolanma Mekanizmaları.....	20
3.5.3. Aromatik Maddelerin Nitrolanma Mekanizmalarının Aydınlatılması.....	20
i. Hız Profilleri.....	20
a) Yüksek Asidite Hız Profili.....	20
b) Düşük Asidite Hız Profili.....	21
ii. Model Madde.....	22
iii. Arrhenius Parametreleri.....	22
iv. Rast Geliş Hızı.....	22
4. SEMİEMPİRİK YÖNTEMLERLE BULUNAN SONUÇLAR.....	23
4.1. 1,2,4-Triazol-5-on Türevlerinin SE-MO Yöntemlerle Bulunan Sonuçları.....	23
4.2. 1,4-Dimetil 1,2,4-Triazol-5-on Türevlerinin SE-MO Yöntemlerle Bulunan Sonuçları.....	25
5. SONUÇ.....	26
5.1. 1,2,4-Triazol-5-on Türevlerinin Hesaplanan Verilerinin Yorumlanması.....	32

1. GİRİŞ

Heterosiklik moleküller doğada bol bulunmaları ve yaşamda farklı yerlerde kullanılmaları sebebiyle büyük önem taşırlar. Karbonhidratlar, nükleik asitler, peptid ve proteinler heterosiklik moleküllere örnek olarak verilebilir. Bu moleküller, ilaç ve boya sanayinde kullanılmaları ayrıca birçoğunun sentetik olarak elde edilmeleri sebebiyle önemlerini daha da arttırmıştır.

Yaşamda bu derece yaygın olarak karşılaşılan bu moleküllerin detaylı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir. Bu incelemeler sentez için olabileceği gibi olası biyolojik etkinliklerinin ve kullanılabilmesi için de yapılmaktadır. Bu incelemeler deneysel olabileceği gibi teorik çalışmalar şeklinde, bilgisayar teknolojisine paralel olarak geliştirilen paket programlarla başarılı çalışmalar yapılmıştır.

Kimyasal araştırmalarda, moleküllerin yapılarını, enerjilerin ve diğer özelliklerini belirlemek açısından hesaplama çok önemlidir. Hesaplamalar ve deneysel yöntemler arasında dayandıkları temel ilkeler açısından pek çok benzerlikler yer almasına karşın çok önemli bir fark vardır. Deneysel yöntemleri gerçekleştirebilmek için depolarda şişelenmiş maddelere ihtiyaç vardır. Hesaplamalar ise şimdiye kadar elde edilmemiş, hatta gerçek koşullarda oluşmayan bileşikler için bile kolayca uygulanabilmektedir. Zamanımıza kadar yapılan hesaplamaların çoğunluğu bilinen ve kararlı maddeler hakkında ekstra bilgilerin hesaplama yoluyla kontrolü ile sınırlıdır. Halbuki bugün bilgisayar programları ile yapılan hesaplamalar sonucu edinilen bilgiler, deneysel yöntemlere kıyasla daha fazla dikkate değer nitelikte olduğunu ortaya koymuştur. Hesaplama sonuçlarının güvenilir olmayabileceği şeklinde itirazlar olsa da yaygın olarak kullanılan yöntemlerin iyi ve zayıf yönleri bilinmektedir. Böylece gerçekçi tahminler yapılabilmektedir. Bazı durumlarda, yaygınlaşmakta olan birçok hesaplama yöntemi sonuçları, deneysel sonuçlara göre daha güvenli olmaktadır.

Çoğu durumda iki yapı arasında ya da iki olası tepkime ara ürünü arasında bir seçme şansı verildiğinde yaygın olarak kullanılan hesaplama yöntemleri kesinliğe yakın bir yanıt verebilir.

Hızla gelişen bilgisayar teknolojisi kimyacıların pek çok çalışma alanına girmiştir. Deneysel sonuçların teorik hesaplamalarla desteklenmesi zorunlu hale gelmiştir.

Deneysel yöntemlerle yapılması oldukça zor olan destekleyici veriler, bilgisayar programları ile elde edilebilmektedir.

Son zamanlarda paket program kullanılan daha pratik hesaplamalara ağırlık verilmektedir. Bunlar kimyasal amaçlara yönelik bugünün standart yöntemleridir.

2. BİLGİSAYAR HESAPLAMALARI ÜZERİNE GENEL BİLGİLER

2.1. Teorik Hesaplama Yöntemleri

Heterosiklik maddelerin yapı-etki ve yapı-enerji ilişkilerinin incelenmesi kimyanın bir çok dalında önemli yer almaktadır. Heteroaromatik maddelerin bir çok fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi, maddenin sıvı bir ortamda çözünmesi ve reaktiflerin bu ortama eklenmesi veya ortamda oluşturulmasını gerektirir. Oluşan tepkimenin birçok fizikokimyasal özellikleri, fiziksel organik kimyanın dönüştürülebilir yöntemleri ile ölçülmesini gerektirir. Bu yöntemler çok miktarda güvenilir veri elde edilmesine karşın; birçok karmaşa bunların uygulanabilme alanını sınırlamakta ve elde edilen verilerin değerlendirilmesini güçleştirmektedir. Her şeyden önce verilen bir çözücüde incelenebilir yapısal etkiler heteroaromatik molekül ile tepkime ortamının etkileşmesi sonucu yan tepkimeler nedeniyle sınırlıdır. Örneğin heteroaromatik maddelerin tautomerik dengeleri çözücünün proton donör veya proton akseptör özelliklerine sıkı bir şekilde bağlıdır. Diğer tarafta asitli ortam ve katalizör varlığı normal olarak elektrofilik heteroaromatik süstitüsyonda istenmeyen yan ürün oluşumuna birçok durumda kinetik olarak takip edilemeyecek bir mekanizma izlenmesine neden olur. Hatta birçok heteroaromatik nükleofilik süstitüsyon, kuvvetli bazik ortamda bu tepkimenin konjuge baz ve heteroaromatik substratın arasında oluşacak prototropik dengeden de etkilenebilir. Farklı çözücü sistemleri heteroaromatik süstitüsyon yönelmeleri saptar, ancak bu etkinin değerlendirilmesi çeşitli fiziksel olaylara tarafından engellenir. Örneğin, dipol moment gibi elektron yoğunluğu dağılımı ile ilgili bir özellik gözlenmek istendiğinde substrat molekülleri arasındaki olası hidrojen bağı göz önüne alınmalıdır.

2.1.1. Bilgisayar İle Kimya Hesaplamaları

Kimya eğitiminde moleküllerin yapılarını anlamak için çoğu kez modeller üzerinde çalışılır. Son zamanlarda modellerin yerini bilgisayarda kimyasal çizim programları almaya başlamıştır. Bununla da yetinilmeyip fiziğin temel kanunlarının bir kısmını veya tümünü esas alarak kimyasal yapıları ve tepkimeleri taklit ederek bilgisayarlarda kimya hesaplamaları adı verilen bir yöntem geliştirmişlerdir. Bilgisayarla kimya hesaplamaları kimyacılar, tepkimeleri ve bileşikleri deneysel olarak inceleme yerine kimyasal olayları bilgisayarlarla çalışma olanağı sağlar. Bazı yöntemler sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa ömürlü kararsız ara ürünleri ve hatta geçiş hallerini modellemekte kullanılır. Bu yöntemle, gözlem yoluyla elde edilmesi imkansız moleküller ve tepkimelere ait bir bilgi elde etmiş oluruz. Bu nedenle bilgisayarla kimya hesaplamaları hem bağımsız bir araştırma alanı hem de deneysel çalışmalara çok önemli katkıları olan bir bilgisayarla kimya hesaplamaları içinde moleküllerin yapılarını ve bunların reaktivitelerini inceleyen iki alan vardır:

Moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramı. Elektronik yapı kuramı içerisinde *yarı deneysel (semi-empirik)moleküler orbital yöntemi (SE-MO)* ve *abinitio yöntemleri* yer alır. Her ikisi de aynı temel hesaplamaları gerçekleştirir. Bu yöntemlerin her birisinin iyi ya da kötü olduğu durumlar mevcuttur. Bunlar:

- Belli bir molekül yapısının enerjisini hesaplama
- Geometri optimizasyonunu gerçekleştirme
- Molekülünde atomlar arası hareketten oluşan titreşim frekanslarını hesaplama

2.1.1.1. Moleküler Mekanik

Moleküler mekanik hesaplamaları moleküler yapının basit klasik-mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Bazı moleküllere uygulanması başarılı sonuçlar vermiştir. Moleküler mekanik yöntemler birçok bilgisayar programında mevcuttur. Örneğin HYPERCHEM, QUANTA, SYBYL, ALCHEM, MACMIMIC, PCMODEL, CHEM3D, MACROMODEL.

Moleküler mekanik hesaplamaları bir molekül sistemindeki elektronlar ile açıkça ilgilenmez. Bunun yerine, çekirdekler arası etkileşimleri göz önüne alan hesaplamaları yapar. Moleküler mekanik hesaplamaları yapan programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilirler. Ancak doğru değerden sapmalar tartışmalıdır. Enzimler gibi büyük yapıları sistemler için bile tepkime ısı ve konformasyon kararlılıkları gibi nicelikler hesaplanabilir. Bununla birlikte bu yöntemlerle elektronik yapıya bağlı olan özellikler ya da elektronik yapı hakkında bilgi edinilmektedir. Bir tepkime sistemi modellenerek bağ oluşumu ya da bağ parçalanmasını içeren işlemler yapılamaz.

2.1.1.2. Elektronik Yapı Yöntemleri

Elektronik yapı yöntemleri hesaplamalarında klasik fizikten çok kuantum mekaniğinin kanunları kullanılır. Kuantum mekaniği, bir molekülün enerjisinin ve enerji ile ilgili diğer özelliklerinin Schrödinger eşitliğinin çözülmesiyle elde edilebileceğini ifade eder.

$$H\Psi = E\Psi$$

Elektronik yapı yöntemleri bu eşitliği çeşitli matematiksel yaklaşımlarla çözümlenmeye çalışır. Bu yöntemler iki gruba ayrılır:

- a) *Ab-initio* yöntemler
- b) *Yarı deneysel* yöntemler

a) Ab-initio yöntemler: *Ab-initio* terimi, temel prensiplerden türetilmiş ve parametreler kullanılmadan yapılan hesaplama yöntemi demektir. Ancak *ab-initio* terimi teoride birçok teoride birçok basitleştirici yaklaşım ve ön kabuller içerir.

Ab-initio, moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır ve bu yöntemlerle elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Teoride bir tepkime sistemi tam olarak modellenebilir. Hesaplama süresi moleküler orbital yöntemlere göre binlerce kere daha fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için geometrilerde ve parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak bu basitleştirmeler kesin olmayan sonuçların elde edilmesine neden olur. Doğru değerden sapmaları çok azdır.

b) Yarı Deneysel Yöntemler: Yarı deneysel moleküler orbital (SE-MO) yöntemleri iki uç durum arasında yer alır. *Ab-initio* moleküler orbital yöntemleri gibi SE-MO yöntemleri de kuantum mekaniği esaslarına dayanır. Bu yöntemlerde moleküler özelliklerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler vardır. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi *ab-initio* yöntemlere göre oldukça kısadır. Çok küçük sistemler için kullanılabilirdiği gibi çok büyük sistemler için de kullanılabilir. SE-MO yöntemlerinden bazıları şunlardır: AM1, PM3, MNDO, MINDO/3, CNDO. Bunlar MOPAC, AMPAC, HYPERCHEM, HUCKEL, HONDO, GAUSSIAN 92 gibi program isimleri ile hesaplanmaktadır. Hesaplamaları kolaylaştırmak için verilerden elde edilen parametreler SE-MO yöntemlerde kullanılmaktadır. Moleküler mekanikte olduğu gibi incelenen sistem için tüm parametrelerin uygun olması gereklidir.

SE-MO ve *ab-initio* yöntemleri elde edilen sonuçların doğruluğu ve hesaplama maliyeti açısından birbirinden farklılık gösterir. SE-MO yöntemleri ile hesaplamalar oldukça ucuz ve iyi parametre setlerinin olduğu sistemlerde hem kalitatif hem de kantitatif açıdan yapılar hakkında oldukça doğru tahmin verir.

Çizelge 2.1: Yarı Deneysel Hesaplamalarda Kullanılan Yöntemler

Kısaltma	Tanım
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap. Singlet ve triplet yarılımlarında iyi sonuç verir.
MINDO/3	Modified INDO Oluşum ısılarında doğruya yakın sonuçlar verir.
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap. Farklı atomlar üzerindeki orbitaller arasındaki örtüşmeyi ihmal eder.
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap. NNDO yaklaşımına benzer. Özellikle oluşum ısuları ve diğer moleküler özellikler hakkında iyi sonuçlar verir.
AM1	Austin Model1 MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklikle oluşturulmuştur.
PM3	MNDO yönteminin üçüncü parametrizasyonudur. En son geliştirilen yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerdendir.

LCAO-SCF (Linear Combinations of Atomic Orbitals- Self Consistent Field) moleküler orbital yaklaşımına dayanan ilk yarı deneysel molekül orbital yöntemi (Pople ve diğerleri (1965) tarafından gerçekleştirilen CNDO'dur. Bundan sonra yine aynı kişiler tarafından INDO ve NDDO yöntemleri geliştirilmiştir. CNDO, INDO yöntemleri moleküler özelliklerin hesaplamalarında oldukça zayıftır. Dewar ve diğerleri bu yaklaşımlara dayanarak MINDO/3 adlı yeni bir yöntem geliştirdiler. Sadece 10 element için geliştirilen bu yöntem C, H, N, O içeren moleküllerin oluşum ısılarında, bağ uzunluklarında ve iyonlaşma potansiyellerinde uygun sonuçlar vermesine rağmen bazı yetersizliklere sahipti. Diatomik parametrelerin kullanılmasından dolayı diğer elementler için bu yöntemi geliştirmek oldukça zordu. Bu nedenle Dewar ve diğerleri tarafından NDDO yaklaşımına dayanan MNDO yöntemi geliştirildi. Bu yöntemle C, H, N, O içeren moleküllerin hesaplanan çeşitli değerlerdeki ortalama hatalar azaldı. Bu yöntemde sadece atomik parametre kullanıldığı için yöntemin diğer elementler için de gelişimini sağlamak kolaydı. İleriki 8 yıl içinde C, H, N, O elementlerine ek olarak 16 element için de bu yöntem kullanılabilir hale geldi.

AM1 yöntemi de yine Dewar ve diğerleri tarafından MNDO yönteminin geliştirilmiş halidir. Bu yöntem esas olarak moleküldeki büyük itmeleri ortadan kaldırmak için MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklik yapılmasıyla oluşturulmuştur. MNDO'nun üçüncü parametrizasyonu olan PM3 isimli program ise en son geliştirilen yöntemlerden birisidir. Çok sayıda element için parametreleri aynı anda optimize edebilen bir yaklaşımdır.

MINDO/3, MNDO, AM1, PM3 gibi SE-MO yöntemlerindeki deneysel oluşum ısısını (heat of formation) ve deneysel olarak gözlenen geometrileri 25 °C'de oluşturmak üzere optimize edilmiştir. Denge ve dengedeki geometrisini oluşturmak için değildir.

CNDO, INDO, NDDO yöntemleri moleküler geometri ve oluşum enerjisi hakkında bilgi vermiyordu. Sadece dipol moment hakkında bilgi veriyordu. CNDO, atomik orbitalleri küresel simetrik olarak kabul ediyor ve p orbitallerinin yönünün sadece bir elektron rezonans integrali içerdiğini savunuyordu. (Elektron rezonans integralinin büyüklüğü orbitaller arası uzaklığa ve her çeşit bağ için belirlenmiş sabite bağlıdır) INDO yaklaşımında ise aynı atom üzerinde atomik orbitaller tek merkezli itme integrali içermektedir. NDDO, itme integrallerinin hesaplanması için de atomik

orbitallerinin yönünü hesaba katan ilk yaklaşımdır. Bu durum aynı atom üzerinde atomik orbitaller arasında çakışan üç veya dört merkezli integralleri içermektedir.

MINDO/3. INDO yönteminin geliştirilmiş halidir. Analitik olarak bir merkezli itme integralini geliştirmekten ziyade bunlara yakın parametreler kullanılır. MINDO/3, MINDO yöntemlerinin sonucusudur ve kimyada birçok hesaplamaların temsilcisidir. Otomatik geometri optimizasyonu ile kullanımı kolay olan ilk paket programdır. MINDO/3 birçok şekilde tartışıldığı halde, organik kimyasal araştırmalarda yapı ve enerji hesaplamaları inkar edilemez.

MINDO, MINDO/3 versiyonunun daha geliştirilmiş hali değildir, fakat NDDO, yaklaşımından daha bağımsız bir yöntemdir. INDO'dan ziyade NDDO, moleküller için sistematik MINDO/3 hatalarından sakınmak gerekir.

Ab-initio hesaplamalarının yanında MINDO/3 ve MNDO'nun avantajı hızlı olmasının yanı sıra aynı zamanda büyük moleküllerin hesaplamalarını SE-MO yöntemlerle mümkün kılar.

MNDO'nun MINDO/3'ten en önemli avantajı her bir element için özel parametrelere ihtiyaç duymasıdır. Bunun anlamı, örneğin azot-lityum bağı bileşiklerini hesaplamak için MNDO sadece lityum bileşikleri gruplarını ve azot bileşikleri gruplarını parametrize etmeye ihtiyaç duyar. MINDO/3 ikinci sıra elementleri için yanlış sonuç verir. Geniş uygulama alanlarında yapı ve enerji hesaplamalarında ortaya çıkan problemlerin yanı sıra, rezonans kapling sabitinde, polarizebiliteler ve doğrusal olmayan optik sabitlerde, titreşim frekanslarının hesaplanmasında problem çıkarır. İyi sonuçlar verdiği alanlar ise karbokasyonlar, karbonil bileşiklerinin proton ilgisi ve basit primer aminlerdir. MINDO/3 floropiridinlerin SE-MO yöntemi ile hesaplamalarında MNDO'ya tercih edilir. MINDO/3 üçlü bağların kararlılığı ve aromatik bileşiklerin kararlılığının tahmininde yetersiz kalır. Yeniden hidrojen bağı üretmede yetersizdir. Bu durum biyolojik sistemlerin modellendirilmesini imkansız kılar.

MINDO/3'ün problem oluşturduğu ikili ve üçlü bağlanmış izomerlerde MINDO/3'e kıyasla önemli bir gelişme kaydetmişlerdir. Bunun sebebi NDDO'da yönsel etkinin tanımlanmasıdır. MNDO moleküler orbital diziliminin tahmininde çok esnektir. Dallanma hataları MNDO'da daha azdır. MNDO küresel moleküller için MINDO'dan daha iyi performans gösterir. MINDO/3'ten en önemli avantajı daha polar moleküller için uygulanmasıdır.

PM3 yöntemi kuantum mekanik olarak AM1 ile aynıdır. Ancak parametrize edilmiştir. Modern NDDO temelli AM1 ve PM3 yöntemleri daha öncekilerin dezavantajlarını içermediklerinden ve bilgisayar teknolojisinin hızla gelişmesinin sonucu olarak büyük moleküllerle uygulanabilme olanakları ortaya çıkmış, deneysel ve teorik olarak kimyacıların odak noktası haline gelmiştir.

NDDO yaklaşımında farklı atomlardaki yükler arasındaki iki elektron integrali ihmal edilmektedir. CNDO ve INDO'nun aksine NDDO temelli yöntemler p orbitallerini içeren itme olayını doğru olarak hesaplama imkanı vermektedir. MNDO ise NDDO temelli olup AM1 ve PM3 'ün oluşmasını sağlamıştır. MNDO daha önceki INDO temelli MINDO/3'ten birçok kimyasal problemlerin çözümünde ve moleküler geometri ve enerji hesaplamalarında daha başarılı uygulanmıştır. AM1 yönteminin MNDO'ya avantajı çekirdek-çekirdek itmesinin bir seri Gauss çekirdek itme fonksiyonu ile prodifiye edebilecek parametreler içermesidir. p ve s içeren moleküller için PM3 yöntemi daha uygundur. PM3 ve AM1 yöntemleri MNDO ve MINDO/3 yöntemlerine göre daha güvenilir, fakat *ab-initio* SCF hesaplamalarına kıyasla oldukça az güvenilirdir. PM3 yöntemi nitro türevleri ve yüksek değerli moleküller için AM1'dan daha başarılıdır.

SE-MO ve *ab-initio* yöntemleri elde edilen sonuçların doğruluğu ve hesaplama maliyeti açısından birbirinden farklıdır. SE-MO yöntemi ile hesaplamalar oldukça ucuz ve iyi parametre setlerinin olduğu sistemlerde hem kalitatif hem de kantitatif açıdan yapılar hakkında oldukça doğru tahminler verir.

Ab-initio moleküler orbital yöntemleri molekülün toplam enerjisini verir. Toplam enerji, moleküllerin ve çekirdek-çekirdek etkileşimlerine ilişkin izole edilmiş (titreşim olmadığı) vakum içindeki toplam enerjisidir.

Ab-initio yöntemleri ile hesaplamalar ise birçok sistem için yüksek nitelikte tahminlerde bulunur.

Ab-initio ve SE-MO yöntemlerinin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbital olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater veya Gaussian tipi orbitaller kullanılır.

Hem *ab-initio* hem de SE-MO yöntemleri, molekülleri gaz fazında, çözeltilde, temel hal veya uyarılmış hallerde inceleme yapabilmektedir.

2.1.2. MOPAC7 Programının Özellikleri

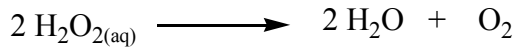
Son birkaç yıldır moleküler orbital yöntemlerini yapısında bulunduran MOPAC, AMPAC ve MNDO88 gibi paket programlar geliştirilmişlerdir. Bunlardan MOPAC, J.P. Stewart tarafından geliştirilen son paket programlarından biridir. Bu programların hepsi benzer özelliklere sahiptir. Ancak MOPAC7 diğer üç paket programın önemli özelliklerini de bünyesinde toplamıştır.

MOPAC7, kimyasal yapıları ve tepkimeleri çalışmak için geliştirilmiş ve MNDO, MINDO/3, AM1, PM3 gibi SE-MO yöntemlerinden oluşmuş bir paket programdır. Böyle bir programla, moleküller, radikaller, iyonlar ve polimerler için oluşum ısısı gibi termodinamik özellikler, titreşim frekansı, kuvvet sabitleri, bağ dereceleri vb. değerler hesaplanabilir. Tepkimeler için geçiş hali yapıları ve bu yapılara ait özellikler bulunabilir. Ayrıca MOPAC7 ile sıvı faz hesaplamaları yapılabilir.

3. GENEL BİLGİLER

3.1. Kimyasal Tepkimelerde Hız

Bir tepken veya ürünün derişiminin zamana göre değişimine “*Tepkime Hızı*” denir.

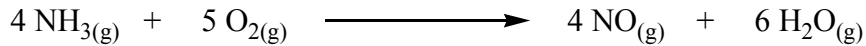


reaksiyonunu ele aldığımızda H_2O_2 'nin değişme hızı;

$$\text{Hız} = \Delta [\text{H}_2\text{O}_2] / \Delta t \quad (3.1.1)$$

şeklindedir. Ancak burada H_2O_2 'nin değişimi, tükenmesi şeklinde olduğundan hız negatif değer alır. Bunu önlemek için (-) ile çarpılır.

Tepkime hızı terimi her tepkime için çok farklı bir şekilde açıklanabilir. Bu durum çeşitli karmaşıklıklara neden olabilmektedir. Bunu bir örnek tepkime ile açıklayacak olursak:



tepkimesine göre hız denklem şu şekilde ifade edilebilir:

$$\begin{aligned} \text{Hız} &= -1/4 ([\text{NH}_3]\text{'nin değişme hızı}) = -1/5 ([\text{O}_2]\text{'nin değişme hızı}) \\ &= 1/4 ([\text{NO}]\text{'nin değişme hızı}) = 1/6 ([\text{H}_2\text{O}]\text{'nin değişme hızı}) \end{aligned} \quad (3.1.2)$$

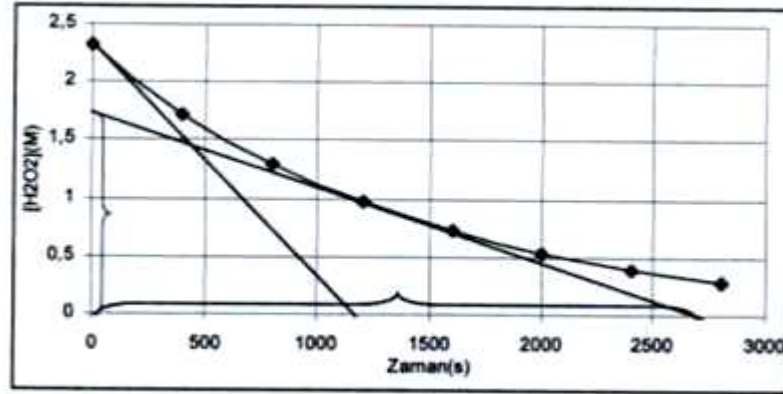
Bir tepkimenin hızını saptayabilmek için, derişim ve zaman değişimlerinin ölçülmesi, yani tepkimenin belirli bir süre sonunda uğradığı kimyasal değişikliğin gözlenmesi gerekir.

Bu durumu H_2O_2 'nin bozunma tepkimesi verileri yardımıyla şu şekilde açıklayabiliriz.

Çizelge 3.1. H₂O₂'ye ait bozunma tepkimesinin hesaplanan hız verileri

Zaman(s)	Δt(s)	[H ₂ O ₂](M)	Δ[H ₂ O ₂](M)	Tepkime Hızı = Δ[H ₂ O ₂] / Δt(Ms ⁻¹)
0		2,32		
	400		-0,60	15,0 x 10 ⁻⁴
400		1,72		
	400		-0,42	10,5 x 10 ⁻⁴
800		1,30		
	400		-0,32	8,0 x 10 ⁻⁴
1200		0,98		
	400		-0,25	6,3 x 10 ⁻⁴
1600		0,73		
	400		-0,19	4,8 x 10 ⁻⁴
2000		0,54		
	400		-0,15	3,8 x 10 ⁻⁴
2400		0,39		
	400		-0,11	2,8 x 10 ⁻⁴
2800		0,28		

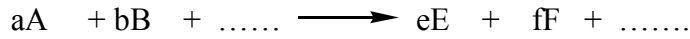
Çizelgeden de görüleceği üzere 400 s'den 800 s'ye kadar geçen süre içerisinde tepkimenin ortalama hız değeri $10,5 \times 10^{-4}$ M/s'dir. Bu hızı 600 üncü s'deki hız olarak düşünebiliriz. Ancak $t = 600$ s'deki hızın tam olarak bulunabilmesi için $\Delta t \longrightarrow 0$ yaklaşımı kullanılmalıdır. Bu işlem yapıldığında tepkime hızı Şekil 3.1.'de görülen *teğetin eksi eğimine* eşit olur. Derişim / zaman grafiğine çizilen herhangi bir teğetin eğiminden saptanan tepkime hızına *tepkimenin anlık hızı* denir.



Şekil 3.1: H₂O₂'nin bozunma tepkimesine ait derişim zaman grafiği.

3.1.1. Hız Yasası

Kimyasal kinetik çalışmalar neticesinde tepkime hızının tepken derişimine bağlı olduğu anlaşılmış ve deneysel çalışmalar neticesinde ortaya *Hız Yasası* yada *Hız Denklemi* denilen bağıntı ortaya çıkmıştır.



eşitliğinde a, b, Denklemdaki stokiyometrik katsayılarıdır. Buna göre tepkimenin hız denklemi;

$$\text{Tepkime Hızı} = k [A]^m [B]^n \dots \quad (3.1.3)$$

şeklindedir. Burada [A] ve [B] tepken molariteleridir, k orantı sabiti ve tepkime hızı ile tepken derişimleri arasında ilişki kurar. k'nın değeri tepkimenin niteliğine, katalizöre ve sıcaklığa bağlıdır. k'nın değeri ne kadar büyükse tepkime o kadar hızlı olur. Birimi tepkimenin derecesine, yani m, n, ... üslerinin aldığı değerlere bağlıdır. m ve n üsleri ise küçük tamsayılarıdır. Bazı durumlarda sıfır, kesirli sayı ya da hem kesirli hem de negatif tamsayılar olabilir. Stokiyometrik katsayılar ile bu üsler arasında genellikle bir ilişki yoktur.

Bir tepkimenin hızının belirtilmesinde “*derece*” terimi iki şekilde kullanılır:

1. $m = 1$ ise tepkime A'ya göre birinci derecedendir. $n = 2$ ise tepkime B'ye göre ikinci derecedendir.
2. Tepkimenin toplam derecesi ise tüm üslerin toplamıdır. ($m + n + \dots$)

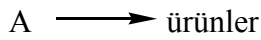
Bir tepkimenin hız yasasından yararlanarak:

- Bilinen tepkime derişimlerinden tepkime hızlarının hesaplanması mümkündür.

- Bir tepkenin derişiminin zamanla nasıl değiştiiğini gösteren bir denklem oluşturulabilir.

3.1.2. Sıfıncı Dereceden Tepkimeler

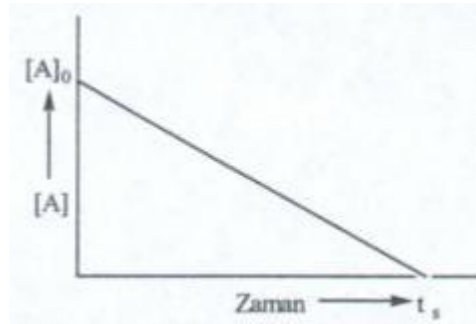
Sıfıncı Dereceden Tepkimelerde tepkimenin hız eşitliğindeki üslerin toplamı sıfırdır ($m + n + \dots = 0$). Buna göre A tepkimesinin ürünlere dönüştüğü bir tepkimede tepkime derecesi 0 ise tepkimenin hız eşitliği şöyledir;



$$\text{Tepkime Hızı} = k [A]^0 = k = \text{sabit} \quad (3.1.4)$$

Sıfıncı dereceden tepkimelerin diğer özellikleri şunlardır:

- Derişim – zaman grafiği, eğimi eksi olan bir doğrudur.
- Tepkime hızı tepkime süresince sabittir ve bu doğrunun eksi eğimine eşittir.
- k'nın birimleri tepkime hızı birimleri ile aynı olup M/s'dir.

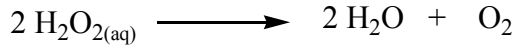


Şekil 3.2. Sıfıncı dereceden bir tepkimenin derişim – zaman grafiği

Şekil 3.2'de görüldüğü gibi A'nın başlangıç derişimi $[A]_0$ 'dır. $t = 0$ 'da $[A] = [A]_0$ olur. Tepkime $t = t_s$ ve $[A] = 0$ 'da durur.

3.1.3. Birinci Dereceden Tepkimeler

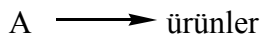
Birinci Dereceden Tepkimelerde tepkimenin hız eşitliğindeki üslerin toplamı 1'e eşittir ($m + n + \dots = 1$). Birinci dereceden tepkimelerin en çok karşılaşılan türü tek bir tepkenin ürünlere dönüştüğü tepkimedir. H_2O_2 'nin bozunma tepkimesi birinci derecedendir.



$$\text{Tepkime Hızı} = k [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (3.1.5.)$$

Bir tepkimenin birinci dereceden olduğunu anlamak için başlangıç hızları yöntemi kullanılabilir. Bunun yanı sıra tepkime hızı eşitliğinin integrali ile elde edilen hız eşitliği (bu eşitlik tepken derişiminin zamana bağlı olduğunu ifade eder) yardımıyla da bulunabilir.

Örneğin;



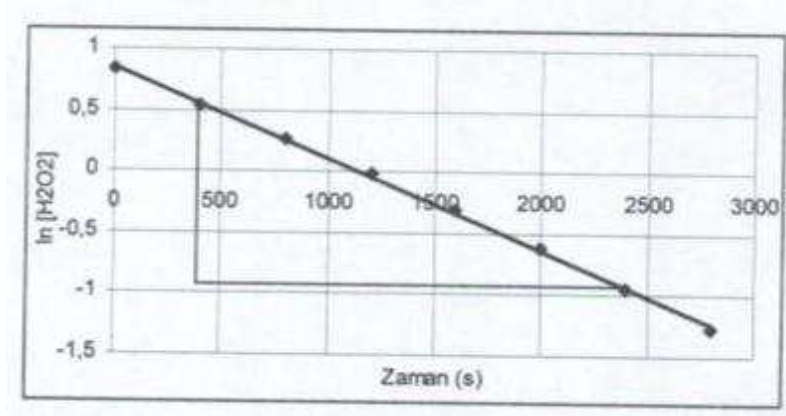
$$\text{Tepkime Hızı} = k [\text{A}] \quad (3.1.6.)$$

Eşitlik (3.1.6.)'nin integrali alındığında;

$$\ln [\text{A}]_t / [\text{A}]_0 = -k.t \quad \text{yada} \quad \ln [\text{A}]_t = -kt + \ln [\text{A}]_0 \quad (3.1.7)$$

elde edilir. Burada $[\text{A}]_t$, t zamanında A'nın derişimi; $[\text{A}]_0$ ise t = 0 anındaki A'nın derişimidir. Birinci dereceden tepkimelerde k'nın birimi s^{-1} ya da dak^{-1} 'dir.

Diğer bir yol ise tepkenlerden birinin derişiminin logaritmasının zamana göre grafiğinin çizilmesidir. Grafik doğrusal ise tepkime birinci derecedendir.



Şekil 3.3. Birinci dereceden bir tepkime olan $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 'ye ait bozunma tepkimesi grafiği.

Şekil 3.3'te görülen grafikte – eğim k hız sabiti değerini verir.

Yöntemlerden sonuncusu ise *yarılanma ömrü* yöntemidir. Bir tepkimenin yarılanma ömrü bir tepkenin yarısının tükenmesi için geçen zamandır.

$$\ln [\text{A}]_t / [\text{A}]_0 = \ln 1/2 \quad [\text{A}]_0 / [\text{A}]_0 = \ln 1/2 = -\ln 2 = -kt_{1/2} \quad (3.1.8)$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = 0.693 / k \quad (3.1.9)$$

birinci dereceden tepkimelerde yarılanma ömrü sabittir. Yani $t = t_{1/2}$ olduğu anda $[A] = \frac{1}{2} [A]_0$ olur.

3.1.4. İkinci Dereceden Tepkimeler

İkinci Dereceden Tepkimelerde tepkimenin hız denkleminde üslerin toplamı ($m + n + \dots$) ikiye eşittir. Peroksidisülfat-iyodür iyonu tepkimesi tepkenlerin her birine göre birinci dereceden toplam olarak ise ikinci derecedendir. buna göre tepkimenin hız denklemini;

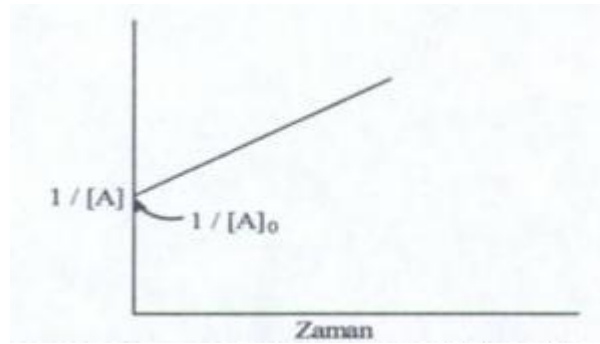
$$\text{Tepkime Hızı} = k [S_2O_8^{2-}] [I^-]$$

“ $A \longrightarrow$ ürünler” şeklindeki tek bir tepkenin bulunduğu bazı tepkimeler ise ikinci dereceden olabilir. Bunların hız eşitliği;

$$\text{Tepkime Hızı} = -([A]'nın \text{değişme hızı}) = k [A]^2 \quad (3.1.10)$$

Yukarıdaki eşitliğin integrali alındığında bir doğru denklemi elde edilir.

$$1 / [A]_t - 1 / [A]_0 = kt \quad (3.1.11)$$



Şekil 3.4: “ $A \longrightarrow$ ürünler” şeklindeki ikinci dereceden bir tepkimenin doğrusal grafiği.

Şekil 3.4.’teki grafikte doğrunun eğimi k değerini dikey eksenini kestiği nokta ise $1 / [A]_0$ değerini verir. Eşitlik (3.1.11) deki k ’nın birimi $M^{-1}s^{-1}$ yada $M^{-1}dak^{-1}$ dir. Yarılanma ömrü ise;

$$1 / ([A]_0 / 2) - 1 / [A]_0 = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = 1 / k [A]_0 \quad (3.1.12)$$

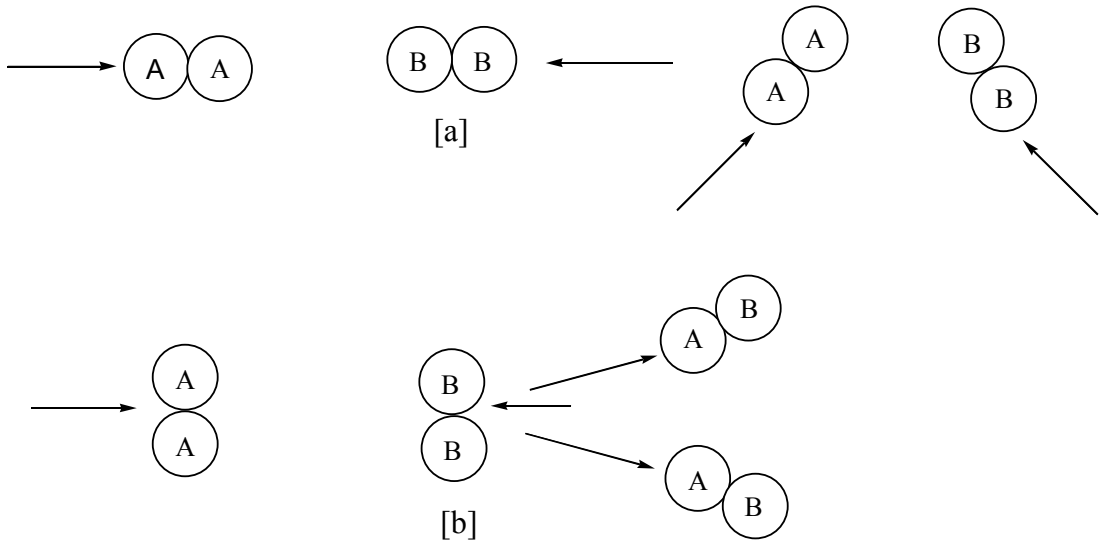
Eşitlik (3.1.12)'de görüldüğü üzere yarılanma ömrü sabit değildir, hız sabitine ve başlangıç derişimine bağlıdır. Başlangıç derişimi bir öncekinin yarısına eşit olacağından, her yarılanma ömrü bir öncekinin iki katıdır.

3.2. Kimyasal Kinetik

3.2.1. Çarpışma Kuramı

Tipik bir gaz tepkimesinde tepkenlerin meydana getirdiği çarpışmaların tamamı ürün oluşturmaz. Yani, gaz molekülleri arasındaki çarpışmaların sadece küçük bir kesri kimyasal tepkimeye yol açar. Bunun sebebi hızlı hareket eden iki molekülün yada çok hızlı bir molekül ile yavaş hareket eden bir molekülün çarpışması sonucunda bağların kopabilmesidir.

Bir kimyasal tepkimenin olabilmesi için çarpışan moleküllerin sahip olmaları gereken minimum toplam kinetik enerjiye, *eşik (aktifleşme) enerjisi* denir.



Şekil 3.5: Moleküllerin çarpışması ve kimyasal tepkimenin oluşması.

(a) AB ürününün oluşmasına yeterli olmayan çarpışma.

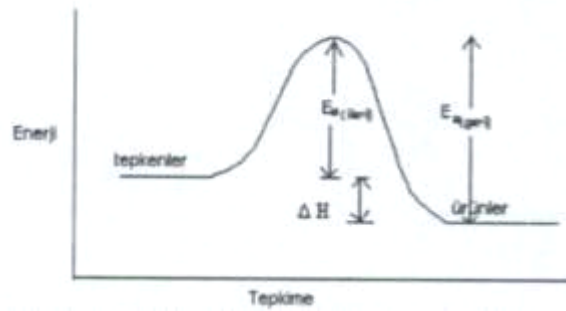
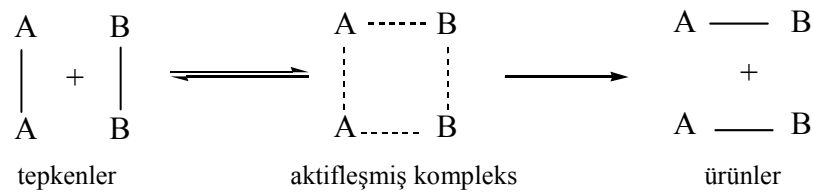
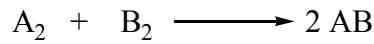
(b) AB ürünün veren çarpışma.

Bir tepkimenin eşik enerjisi ne kadar büyükse ürün veren çarpışma sayısı o kadar küçüktür. Dolayısıyla tepkime hızı yavaştır.

3.2.1.1. Geçiş Hali Kuramı

Henri Eyring tarafından ürün veren bir tepkimedeki tepkime gerçekleşirken özellikleri hem tepken hem de ürün özelliklerine benzeyen ve *etkinleşmiş kompleks* ya da *geçiş hali* denilen bir ara maddenin oluştuğunu ortaya atmıştır. Çarpışmalar neticesinde oluşan bu ara ürün ya tekrar tepkenlere dönüşür veya ürün moleküllerini meydana getirir.

A_2 ve B_2 moleküllerinin gerçekleştirdiği bir tepkime düşünersek;



Şekil 3.6: Bir kimyasal tepkimenin enerji grafiği.

Şekil 3.6'ta yer alan tepkime enerji grafiğinde görüldüğü üzere enerjinin maksimum olduğu nokta eşik enerjisidir ve tepkime sol tarafta tepkenlerle başlar, tepe noktada etkinleşmiş kompleks hali oluşturur ve sağ tarafta ürünleri meydana getirerek sona erer.

3.3. Sıcaklığın Tepkime Hızına Etkisi

1889 yılında Svante Arrhenius, kimyasal tepkimelerin hız sabitlerinin, aşağıdaki bağıntıya göre, sıcaklıkla değiştiğini ileri sürmüştür.

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (3.3.1)$$

3.3.1. eşitliğinde her iki tarafın doğal logaritması alınır;

$$\ln k = -E_a / RT + \ln A \quad (3.3.2)$$

Bir tepkimede birim zamanda meydana gelen çarpışma sayısına *çarpışma frekansı* denir. Kimyasal bir tepkimenin gerçekleşmesinde;

1. Moleküllerin çarpışma frekansı
2. Tepkime ile sonuçlanan enerjili çarpışmaların oranı
3. Çarpışmada yönlenme

önemlidir. Kinetik kuramında yeterli enerjili çarpışmaların oranı $e^{-E_a/RT}$ 'dir. Çarpışan moleküllerin doğru yönlenme olasılığını p , çarpışma frekansını ise Z_0 ile ifade edersek; tepkimenin hız sabiti bu üç terimin çarpımı şeklinde ifade edilebilir. $Z_0 \times p$ yerine A koyarsak Arrhenius'un deneysel olarak bulduğu terimi elde ederiz.

$$k = Z_0 \cdot p \cdot e^{-E_a/RT} = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3.3.3)$$

3.4. Heteroaromatik Moleküllerde Sübstitüent Etkisi

Aromatik ve heteroaromatik moleküllerin bir kısmındaki değişikliğin tepkimeye olan etkisine *sübstitüent etkisi* adı verilir. Sübstitüentlerin belirli bir düzende değiştirilmesi ve bu değişime bağlı olarak sübstitüent etkisinin incelenmesi, tepkime mekanizmalarının aydınlığa kavuşturulmasında çok önemli bilgiler verir.

Tepkime mekanizması bilinen birçok tepkime için, sübstitüent etkisinin reaktiviteye olan katkısı önceden bilinebilir.

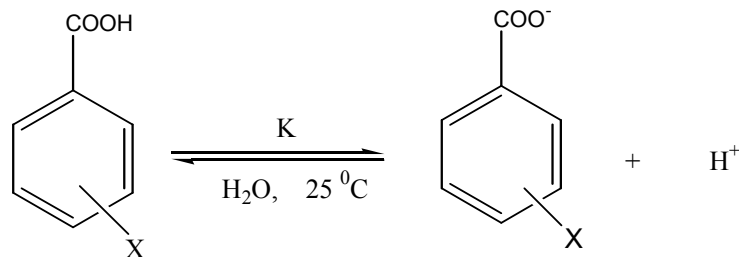
Sübstitüentlerin elektron itme ve elektron çekme yetenekleri bir standart tepkimeye göre incelenebilir. Hatta sübstitüentlerin nisbi elektron çekme ve elektron itme yetenekleri ile reaktivite arasında kantitatif bir korelasyon kurulabilir. Böyle bir korelasyonun varlığı ilk kez Louis P. Hammett tarafından ortaya atılmıştır.

3.4.1. Hammett Eşitliği ve Kullanımı

Hammett eşitliği asitlik sabitlerinin en önemli kullanım alanlarından birisidir.

Organik kimyada sık karşılaşılan konulardan biri, elektronik geçişlerdir. Bunlar *indüktif etki* ve *mezomerik etki* adını alırlar. Bu iki etki organik tepkimelerin mekanizmalarının teorik açıklamalarının temel taşlarıdır. Bu arada sterik etkileşmelerin olaylara karmaşıklıklar getirdiğini belirtmek gerekir.

Hammett eşitliğinin amacı, bir moleküldeki süstitüentlerin tepkime hızı veya denge sabiti üzerine olan etkilerini kantitatif bir temele oturtmaktır. Hammett 25 °C'de sulu çözelti içindeki benzoik asidin asitliği üzerine benzen çekirdeği üzerindeki m- ve p- süstitüentlerin etkilerini pKa cinsinden inceleyerek elektronik etkilerin kantitatif ölçüsünü vermiştir. (Hammett, Physical Organic Chemistry)



$$\sigma_x = \log K - \log K_0 = pK_{a0} - pK_a \quad (3.4.1.)$$

σ : Süstitüent sabiti.

K: Süstitüent taşıyan benzoik asidin denge sabiti

K_0 : Benzoik asidin denge sabiti.

Hammett bu aşamadan sonra σ değerlerinin diğer tepkime ve denge durumları için de korelasyon verip vermediğini araştırmış ve benzoik asit için elde edilen σ_x değerleriyle orantılı olduğunu kabul etmiş ve Hammett denklemi olarak bilinen ilişkiyi ortaya atmıştır.

$$\log K / K_0 = \sigma \rho \quad (3.4.2)$$

K: Süstitüe molekülün verdiği tepkimenin hız sabiti.

K_0 : Süstitüe olmayan molekülün verdiği tepkimenin hız sabiti.

$\log K / K_0$ değerlerine karşı çizilen σ grafiğinin eğimi ile bulunan ρ , negatif ise tepkimenin pozitif yüklü ara ürün üzerinden, pozitif ise negatif yüklü ara ürün üzerinden yürüdüğü anlaşılır.

Hammett eşitliği, tepkime ile enerji değişimini birleştirdiğinden doğrusal serbest enerji değişimi ilgilerini belirler.

$$\Delta G_0 = -RT \ln K \quad (3.4.3)$$

$$\log K = -\Delta G_0 / 2,303 RT \quad (3.4.4)$$

buradan,

$$- [(\Delta G_{OX} - \Delta G_{OH}) / 2,303RT] = \sigma_x \rho \quad (3.4.5)$$

Orijinal Hammett eşitliğinden sapmalar da gözlenmiştir. Bu sapmaların nedenleri, farklı yapı ve tepkimelerde sübstitüentlerle tepkime merkezinin doğrudan konjugasyon içinde bulunması, moleküler tür veya iyonik türlerdeki kararlılık farklılıkları veya sterik faktörlerce tepkime merkezinin büyük bir etki altında kalmasından kaynaklanır.

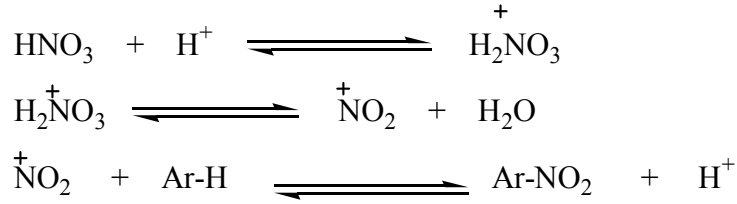
3.5. Nitrolanma Tepkime Mekanizması

3.5.1. Genel Nitrolanma Mekanizması

Aromatik maddelerin en önemli özelliklerinden biri, katılma tepkimeleri yerine sübstitüsyon tepkimelerine daha yatkın olmalarıdır. Elektrofilik sübstitüsyon tepkimelerinin nükleofilik sübstitüsyon tepkimelerine oranla uygulama alanları daha geniştir. Nitrolanma tepkimeleri, elektrofilik sübstitüsyonun en klasik örneğidir.

İlk nitrolanma tepkimesinin 1903'te Euler tarafından yapılmasından bu yana, yapılan çalışmalarda tepkime mekanizması aydınlatılmıştır. Kriyoskopik ölçümler raman spektral analizleri ve X-ışınları kristal çalışmalarıyla, tepkime ortamında nitronyum katyonunun varlığı saptanmış, tepkimelerde etkin elektrofilin nitronyum iyonu olduğu bezenoid maddelerin nitrolanmalarının bir iki istisna dışında ikinci dereceden tepkimeler olduğu bir seri kinetik çalışmayla saptanmıştır. (Gillespie R.V., Melander L.)

Ingold'un kinetik çalışmaları, nitrolanma tepkimesinin aşağıdaki aşamalardan oluştuğunu ortaya koymuştur.



Ortamda bulunan iki katyondan, nitrik asidum ve nitronyumun hangisine aromatik maddenin atak yaptığını Westheimer ve Kharash'ın çalışmaları aydınlatmıştır. Eğer nitrolama ajanı nitrik asidum katyonu ise, bu iyonun oluşumu,

$$H_0 = \text{pK} (\text{H}_2\text{NO}_3^+) + \log [\text{H}_2\text{NO}_3^+] / [\text{HNO}_3] \quad (3.5.1.)$$

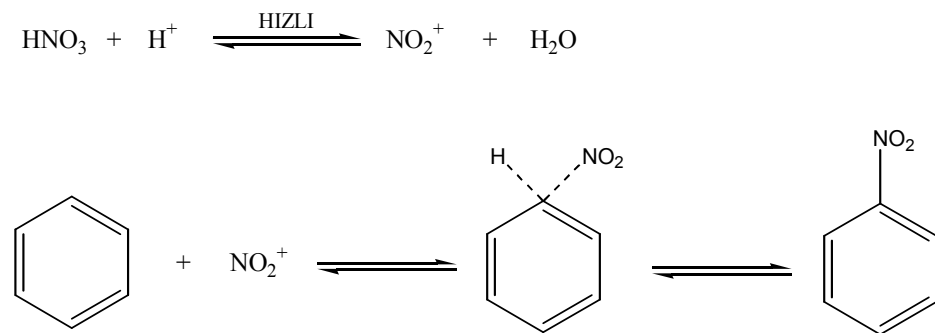
eşitliğine uymalı, eğer nitronyum katyonu ise,

$$H_0 = \text{pK} (\text{HNO}_3) + \log [\text{HNO}_3] / [\text{NO}_2^+] \quad (3.5.2.)$$

eşitliğine uymalıdır. Yapılan çalışmalar, nitrolama hızının H_R fonksiyonuna paralel yürüdüğü ve aromatik yapının atak yaptığı elektrofilin nitronyum iyonu olduğunu göstermiştir.

Melander'in benzen $-D_6$ türevleriyle yaptığı kinetik çalışmalarında, herhangi bir izotop etkisi gözlenmemiş ve karbon-azot bağının hız saptayan basamakta oluşup, bunu hızlı karbon-hidrojen bağının kopmasının izlediği saptanmıştır.

Bu bilgiler ışığında, aromatik nitrolama mekanizması aşağıdaki gibi verilebilir:



3.5.2. Heteroaromatik Maddelerin Nitrolanma Mekanizmaları

Heteroaromatik maddelerin nitrolanma ve hız konumlarında benzen bileşiklerine göre bazı karmaşıklıklar gözlenmiştir. Piridinin benzene oranla çok daha güç şartlarda nitrolanabildiği uzun süredir bilinmektedir. Piridin halkasına aktifliği azaltıcı olarak bilinen gruplar (-Cl, -NO₂ gibi) sokulduğu zaman, nitrolanmanın olmaması beklenirken benzene oranla daha kolay nitrolanması da bu karmaşıklıklardan biridir. Piridin oldukça kuvvetli bir baz olduğu (pKa = 5,17) için nitrolanma ortamında protonlanmış halde bulunur. bu nedenle piridin, iki pozitif yüklü bireyin bir araya gelmesi güç olduğu için oldukça zor nitrolanır.

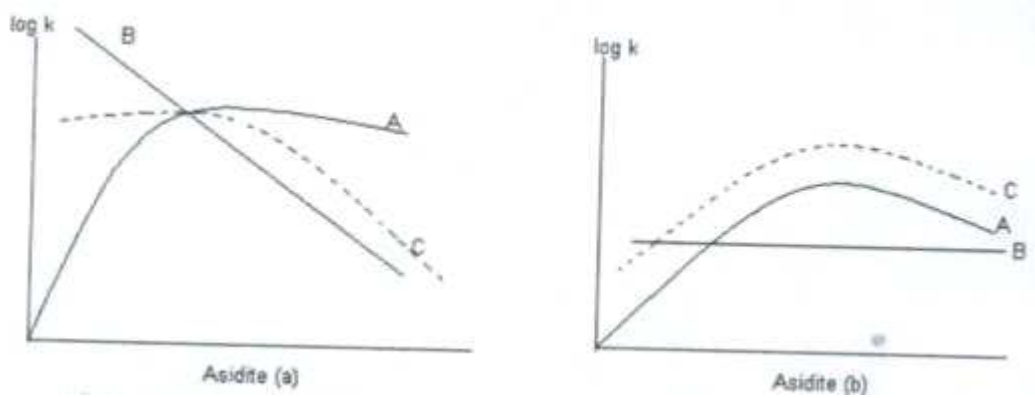
3.5.3. Aromatik Maddelerin Nitrolanma Mekanizmalarının Aydınlatılması

Bunun için dört ayrı yöntemden yararlanılır:

i. Hız Profilleri:

Yüksek Asidite Hız Profili: (> % 85 H₂SO₄): Bu bölgede oluşan nitrolanma tepkimelerinin hız profillerinin şekilleri, nitrolanmanın serbest baz veya konjuge asit üzerinden yürümesine göre çok farklıdır. Konjuge asit üzerinden yürüyen tepkimelerde, nitrolanan maddenin derişimi ortamın asitliğine bağlı değildir ve tepkime hızı a_{NO₂⁺}'nin asitliğe bağlı olarak derişimiyle paralel yürür. Nitrik asidin pKa'sına karşı gelen asiditeye kadar (%85 H₂SO₄) devam eder. Paralellik, bu asiditeden sonra bozulur. Eğim küçük ve negatiftir.

Asidite büyüdükçe madde protonlandığından, serbest baz mekanizmasında nitrolanan maddenin hız profilinin şekli, nitronyum iyon aktivitesiyle derişen madde derişiminin bileşimidir.



Şekil 3.7: Nitrolanma Mekanizması Hız Profili

(a) Serbest baz hız profili

A: $a^+_{NO_2}$ B: Serbest baz derişimi C: Hız profilinin oluşumu.

(b) Konjuge asit hız profili

A: $a^+_{NO_2}$ B: Konjuge asit derişimi C: Hız profilinin oluşumu.

H_0 'a karşı çizilen $\log k$ grafiğinin eğiminin $H_0 = -9$ 'dan sonra serbest baz nitrolanması için 0,8 – 1,5 arasında ve konjuge asit nitrolanması için de 0,2 – 0,6 arasında değerler aldığı saptanmıştır. Serbest baz nitrolanma profilinin eğiminin yüksek olması, asiditenin yükselmesiyle maddenin derişiminin zamanla azalmasından ileri gelir. bu azalmanın miktarı göz önüne alınıp hız sabitleri hesaplanarak elde edilen $\log k_{(sb)}$ ile H_0 arasında çizilen grafiğin şekli, konjuge asit hız profiline paralel hale gelir.

$$k_{(den)} ([BH^+] + [B]) = k_{(sb)} [B] \quad (3.5.3)$$

$$k_{(sb)} = k_{(den)} ([BH^+] + [B] / [B]) \quad (3.5.4)$$

$$\log k (sb) = \log k (den) + \log ([BH^+] + [B] / [B]) \quad (3.5.5)$$

bu ortamda, $[BH^+] \gg [B]$ alınırsa

$$\log k(sb) = \log k(den) + \log ([BH^+] / [B]) \quad (3.5.6)$$

elde edilir. $\log [BH^+] / [B]$ 'nın değerı yerine konulursa, eşitlik (3.5.7) elde edilir.

$$\log k_{(sb)} = \log k_{(den)} + pK_a - mH_0 \quad (3.5.7)$$

Düşük Asidite Hız Profili: (% 85 H_2SO_4): Modie ve Schofield, $-(H^+ \text{ Log } A_{H_2O})$ 'a karşı çizilen $\log k_{(den)}$ grafiğinin bir doğru verdiğini ve bu doğrunun eğiminin, birçok benzenoid maddede ve konjuge asit üzerinden yürüyen heteroaromatik maddelerin nitrolanmasında 1 civarında, serbest baz üzerinden yürüyen tepkimelerde 0,5 civarında olduğunu göstermişlerdir. (Moodie R.)

ii. Model Madde: Bu yöntem kesin sonuç vermekle beraber, model madde hazırlanmasındaki güçlükler nedeniyle kısıtlıdır. Bu yöntemde heteroaromatik maddenin nitrolanma hızıyla modelin hızı karşılaştırılır. Hazırlanan model maddenin yapısındaki her türlü proton alma, verme ve tautomerik dengenin yok edilmiş olması gerekir. (Tahran O.H.)

iii. Arrhenius Parametreleri: Nitrolanma hızlarının sıcaklığa bağlı olarak değişiminin incelenmesi Arrhenius eşitliği yardımıyla bazı termodinamik parametrelerin hesaplanmasını sağlar. (Öğretir C. Doktora Tezi) (E_a : Aktivasyon enerjisi $\log A$: Frekans Faktörü)

$$\log k_{(\text{den})} = (- E_a / 2,303RT) + \log A \quad (3.5.9)$$

Mutlak hız teorisinden yararlanarak bulunan eşitlik (3.5.8) kullanılarak, ΔS ve ΔH değerleri hesaplanmıştır. (Öğretir C.)

$$\log k_{(\text{den})} / T = -\Delta H / 4,574 + \Delta s / 4,574 + 10,319 \quad (3.5.9)$$

Elde edilen bu değerler de aşağıdaki eşitlik yardımıyla ΔG 'nin bulunmasını sağlamıştır.

$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S \quad (3.5.10)$$

Termodinamik faktörler de konjuge asit veya serbest baz mekanizmalarına göre değişik değerler alırlar.

Çizelge 3.2: Termodinamik faktörlerin konjuge asit ve serbest baz mekanizmalarına göre değişimleri.^a

Mekanizma	ΔS	E_a	$\log A$
Serbest baz	-20 entropi birimi	20-26 kcal/mol	9 – 12
Konjuge asit	-10 entropi birimi	10-17 kcal/mol	6 – 8

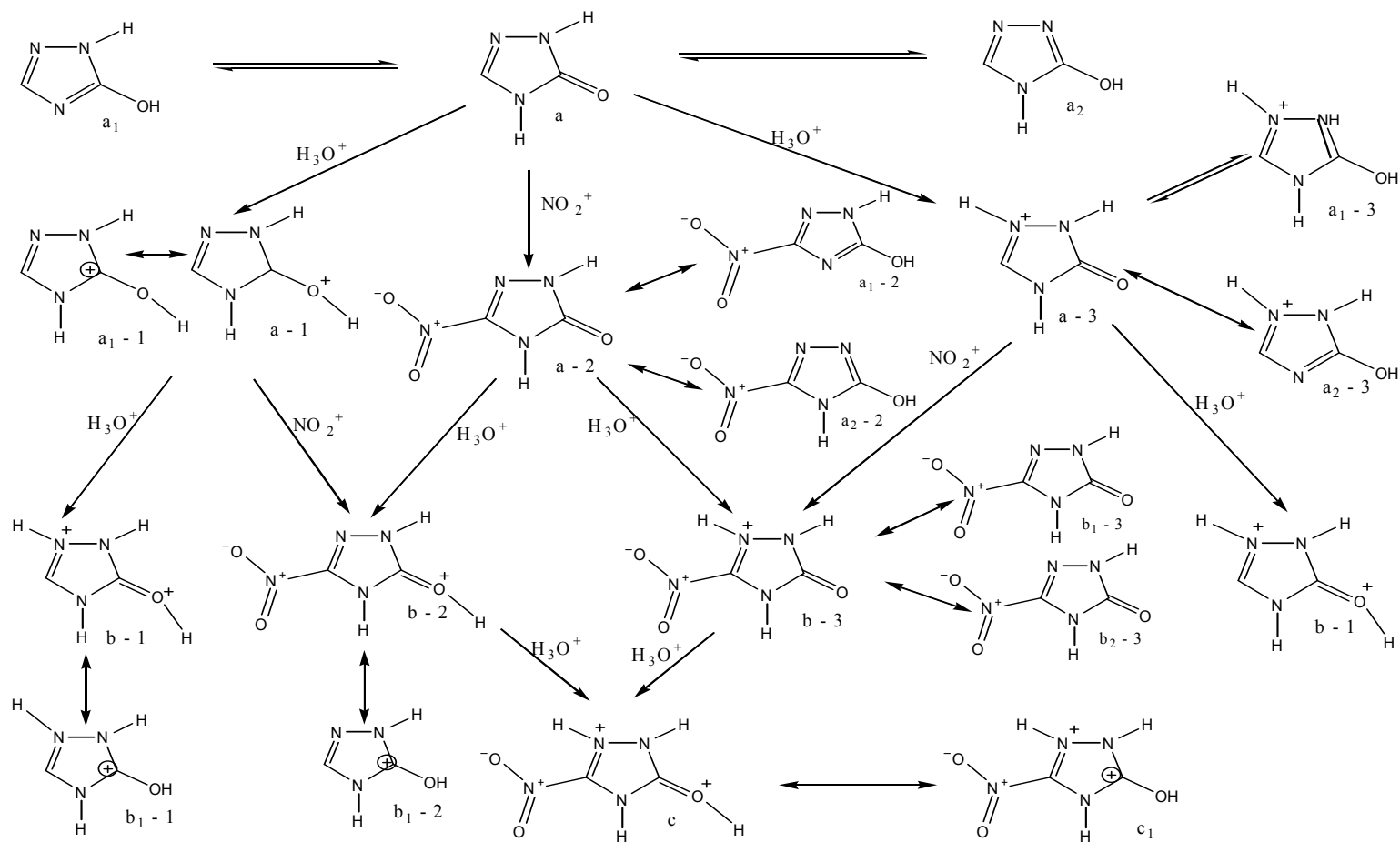
a: C.Öğretir, Doktora Tezi

iv. Rast geliş hızı: Eşitlik (3.5.10) kullanılarak serbest baz moleküllerinin nitronyum iyonu ile her çarpışmasında tepkime verdiği varsayılarak rast geliş hızları hesaplanmıştır. (Öğretir C.)

η ortamın vizkozite katsayısıdır. Eşitlik (3.5.7) yardımıyla bulunan $k_{(\text{sb})}$ değeri $k_{(\text{rh})}$ değerlerinden daha büyük ise tepkimenin serbest baz üzerinden yürümesi olası değildir. Aksine $k_{(\text{sb})}$ 'nin $k_{(\text{rh})}$ 'den küçük olması ise tepkimenin serbest baz üzerinden yürüyebileceğini gösterir.

4. SEMİEMİRİK YÖNTEMLERLE BULUNAN SONUÇLAR

Çalışılan 1,2,4-triazol-5-on türevlerinin olası protonlanma ve nitrolanma yolları Şema 4.1.'de verilmiştir.

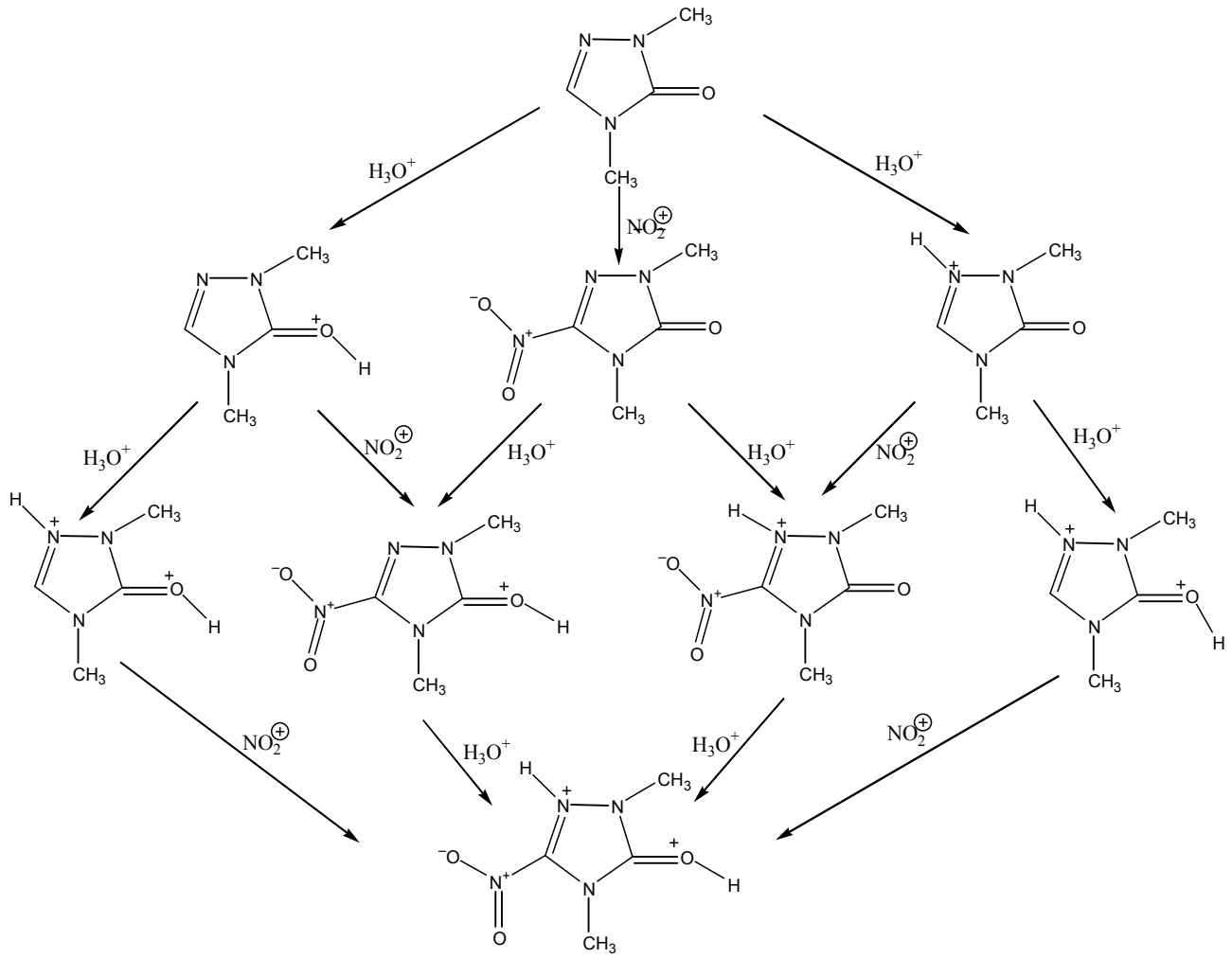


Çizelge 4.1. 1,2,4-Triazol-5-on türevlerinin hesaplanan termodinamik değerleri

Molekül	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	T ΔS (kcal/mol)	ΔG^a (kcal/mol)
PM3				
a'	-22,69	70,76	21,09	-43,78
a ₁	-14,31	71,95	21,44	-35,50
a ₂	-18,11	71,80	21,40	-39,51
a - 1	91,47	73,34	21,86	66,61
a ₁ - 1	92,31	70,39	20,98	71,33
a - 2	-42,79	81,00	24,14	-66,93
a ₁ - 2	-36,54	82,13	24,47	-61,01
a ₂ - 2	-40,60	82,13	24,50	-65,10
a - 3	89,80	72,97	21,75	68,05
a ₁ - 3	87,99	71,92	21,43	66,56
a ₂ - 3	99,80	72,41	21,58	78,22
b - 1	211,11	73,45	21,89	189,22
b ₁ - 1	210,20	73,69	21,96	188,24
b - 2	74,38	81,23	24,21	50,17
b ₁ - 2	74,19	81,49	24,28	49,91
b - 3	78,09	82,29	24,52	53,57
b ₁ - 3	72,82	81,96	24,42	48,80
b ₂ - 3	82,66	82,29	24,52	60,14
c	200,31	83,65	24,93	175,38
c ₁	201,83	82,88	24,7	177,13
AM1				
a'	7,92	72,96	21,74	-13,82
a ₁	20,21	73,50	21,90	-1,69
a ₂	12,01	71,45	21,29	-9,28
a - 1	123,61	72,08	21,48	102,13
a ₁ - 1	12,61	72,69	21,66	100,95
a - 2	19,40	21,26	24,22	-4,82
a ₁ - 2	26,90	81,18	24,19	2,71
a ₂ - 2	21,01	81,28	24,22	-3,21
a - 3	118,42	71,93	21,44	96,98
a ₁ - 3	120,15	71,94	21,44	98,71
a ₂ - 3	132,23	71,98	21,45	110,78
b - 1	241,40	72,65	21,65	219,75
b ₁ - 1	241,38	75,06	22,37	219,01
b - 2	142,07	81,98	24,43	117,64
b ₁ - 2	139,56	80,97	24,13	115,43
b - 3	146,68	82,32	24,53	122,15
b ₁ - 3	144,65	82,81	24,68	119,97
b ₂ - 3	153,03	83,66	24,93	128,10
c	273,92	85,37	25,44	248,48
c ₁	273,94	23,89	7,12	266,82

a/ $\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S$ eşitliğinden hesaplandı

4.2. 1,4-Dimetil 1,2,4-Triazol -5-on Molekülünün Nitrolanma Kinetiği



Şema 4.2. 1,4-Dimetil 1,2,4-Triazol-5-on molekülünün olası protonlanma ve nitrolanma mekanizmasının şematik gösterimi

Çizelge 4.2. 1,4-Dimetil 1,2,4-Triazol-5-on Türevlerinin Hesaplanan Termodinamik Parametreleri

Molekül	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	T ΔS (kcal/mol)	ΔG_f^a (kcal/mol)
PM3				
a'	-20,36	79,05	23,56	-43,92
a'-1	106,13	91,43	27,25	78,88
a'-2	-36,53	89,33	26,62	-63,15
a'-3	94,21	88,34	26,33	67,88
b'-1	295,73	98,34	29,31	266,42
b'-2	92,82	97,74	29,13	63,69
b'-3	90,71	96,27	28,69	62,02
c'	234,31	100,63	29,99	204,32
AM1				
a'	21,33	80,71	24,05	-2,72
a'-1	148,07	89,36	26,63	121,44
a'-2	34,37	89,91	26,79	7,58
a'-3	141,0	85,55	25,49	115,58
b'-1	297,57	98,59	29,38	268,19
b'-2	166,9	91,26	27,20	139,70
b'-3	169,25	93,23	27,78	141,47
c'	313,02	98,15	29,25	283,77

a/ $\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S$ eşitliğinden hesaplandı

5. SONUÇ

Bilindiği gibi heterosiklik moleküllerin elektrofilik süstitüsyonları deneysel olarak çok çalışılmıştır. Bu kadar yaygın olarak çalışılan bu konuda teorik uygulanmaya literatürde birkaç uygulama girişimleri yapılmıştır (Speranza). Bu boşluğu kısmen gidermek üzere bu çalışmada nitrolanma kinetiği daha önce çalışılmış (Öğretir C.) olan triazol türevleri üzerinde kuantum kimyasal çalışmalar yapılarak deneysel veriler ile uyum araştırılmıştır.

Hesaplamalar sırasında elde edilen termodinamik veriler (AM1, PM3) çizelge 4.1. ve çizelge 4.2.de verilmiştir.

Çizelge 5.1, 5.2 ve 5.3'te yer alan AM1, PM3 hesaplamalarının sonuçlarının yer aldığı $\delta\Delta G_f$, $\delta\Delta S$, $\delta\Delta H_f$ değerleri;

$$\delta\Delta H_f = \Delta H_{f(\text{ürünler})} - \Delta H_{f(\text{girenler})}$$

$$\delta\Delta S = \Delta S_{(\text{ürünler})} - \Delta S_{(\text{girenler})}$$

$$\delta\Delta G = \Delta G_{(\text{ürünler})} - \Delta G_{(\text{girenler})}$$

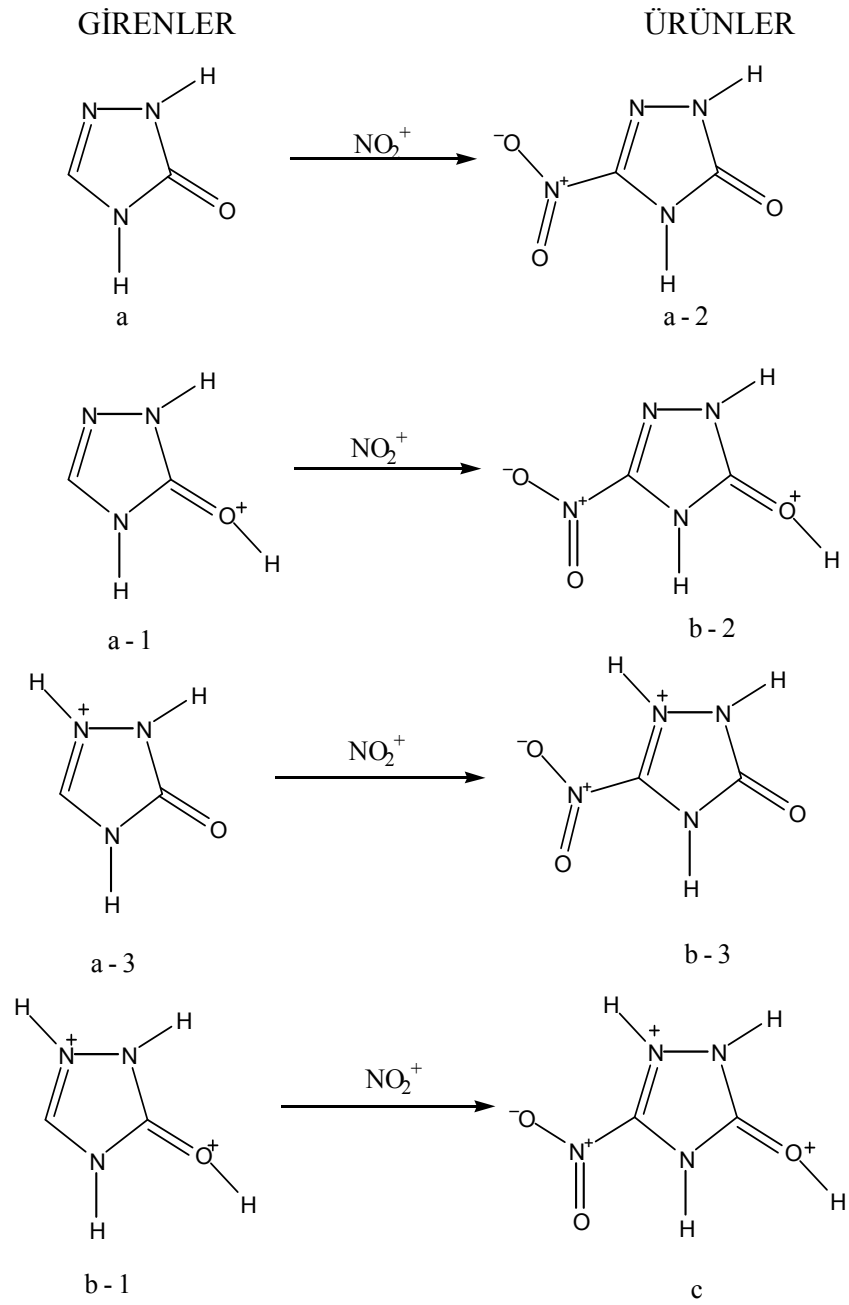
formülleri ile bulunmuştur.

Çizelge 5.4 de yer alan log K değerlerinin hesaplanmasında Arrhenius Denklemi kullanılmıştır.

$$\log k = \log A = (\Delta E/2,303 RT)$$

Denklemden yer alan ΔE yerine $\delta\Delta H_f$, $\delta\Delta S$, $\delta\Delta G$ verileri konarak değişik Log k değerleri elde edilmiştir.

log A değeri olarak nötral triazol türevleri için 6,74; metil grubu içeren triazol türevleri için 10,37; protonlu triazol türevleri için ise bu iki değerlerin ortalaması olan 8,56 değerleri kullanılmıştır.



Şekil 5.1. 1,2,4-Triazol-5-on türevlerinin nitrolanma kinetiğinin şematik gösterimi

Çizelge 5.1: 1,2,4-Triazol-5-on molekülünün nitrolanma kinetiği tepkimelerinin termodinamik değerleri

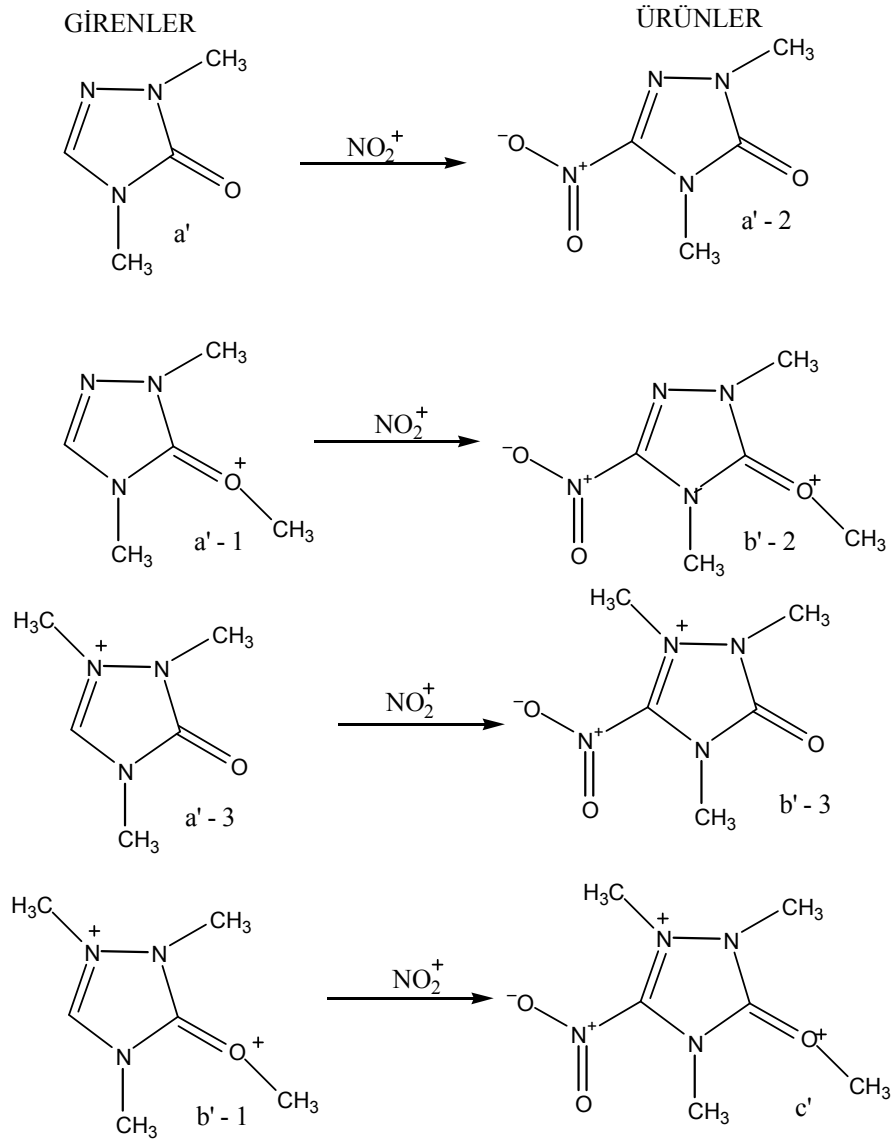
Nitrolanma	$\delta\Delta H_f$ (kcal/mol)	$\delta\Delta S$ (kcal/molK)	$\delta\Delta G_f^a$ (kcal/mol)
PM3			
a-2↔a	-20,10	0,01024	-23,14
b-2↔a-1	-17,09	0,00789	-19,44
b-3↔a-3	-11,71	0,00932	-14,48
c↔b-1	-10,80	0,0102	-13,84
AM1			
a-2↔a	11,48	0,0083	9,01
b-2↔a-1	18,46	0,0099	15,51
b-3↔a-3	28,26	0,01039	25,16
c↔b-1	32,52	0,01272	28,73

a/ $\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S$ eşitliğinden hesaplandı

Çizelge 5.2: 1,2,4-Triazol-5-on molekülünün nitrolanma kinetiği tepkimelerinin termodinamik değerlerinden yararlanarak bulunan log k değerleri

Nitrolanma	log k($\delta\Delta H_f$)	log k($\delta\Delta S$)	log k($\delta\Delta G_f^a$)
PM3			
a-2↔a	21,479678	6,732667	23,708962
b-2↔a-1	21,092393	8,554214	22,815688
b-3↔a-3	17,147146	8,553165	19,178434
c↔b-1	16,479826	8,55252	18,709111
AM1			
a-2↔a	-1,678483	6,733913	0,140144
b-2↔a-1	-4,977037	8,55274	-2,813751
b-3↔a-3	-12,163547	8,552381	-9,897596
c↔b-1	-15,287479	8,550672	-12,508206

a/ $\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S$ eşitliğinden hesaplandı



Şekil 5.2: 1,4-Dimetil 1,2,4-Triazol- 5-on türevlerinin nitrolanma kinetiğinin şematik gösterimi

Çizelge 5.3. 1,4-Dimetil 1,2,4-Triazol-5-on molekülünün nitrolanma kinetiği tepkimelerinin termodinamik değerleri

Nitrolanma	$\delta\Delta H_f$ (kcal/mol)	$\delta\Delta S$ (kcal/molK)	$\delta\Delta G_f^a$ (kcal/mol)
PM3			
a'-2↔a	-16,17	10,28	-19,23
b'-2↔a-1	-13,31	6,31	-15,19
b'-3↔a-3	-3,50	7,93	-5,86
c'↔b-1	-61,42	2,29	-62,10
AM1			
a'-2↔a	13,04	9,20	10,30
b'-2↔a-1	18,83	1,90	18,26
b'-3↔a-3	28,18	7,68	25,89
c'↔b-1	15,45	-0,44	15,58

a/ $\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S$ eşitliğinden hesaplandı

Çizelge 5.4. 1,4-Dimetil 1,2,4-Triazol-5-on molekülünün nitrolanma kinetiği tepkimesinin termodinamik değerlerinden yararlanarak bulunan log k değerleri

Molekül	$\log k(\delta\Delta H_f)$	$\log k(\delta\Delta S)$	$\log k(\delta\Delta G_f)$
PM3			
a'-2↔a	18,59774	6,732461	20,841692
b'-2↔a-1	20,130453	10,356373	21,50909
b'-3↔a-3	12,93661	10,354185	14,66724
c'↔b-1	55,410348	10,368321	55,909004
AM1			
a'-2↔a	0,807542	3,62348	2,816831
b'-2↔a-1	-5,248364	7,166697	-4,830373
b'-3↔a-3	-12,014881	2,928123	-10,385584
c'↔b-1	-2,769752	8,882659	-2,865083

a/ $\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S$ eşitliğinden hesaplandı

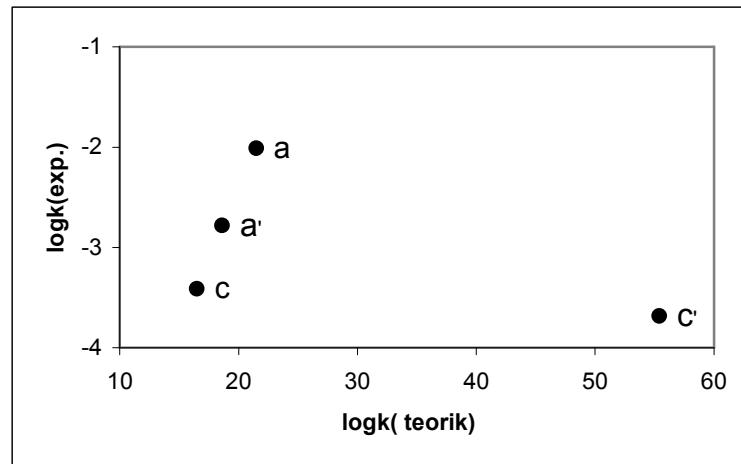
5.2. 1,2,4-Triazol-5-on Türevlerinin Hesaplanan Verilerinin Yorumlanması

1,2,4-Triazol-5-on molekülünde 1,2- ve 4- konumlarında azot atomunun bulunması nedeniyle nitrolama tepkimesinde nitro grubu üçüncü konuma bağlanır. 1,2,4-Triazol-5-on molekülünün nitrolanma mekanizması çeşitli yollardan yürüyebilir. Nitrolanmanın hangi mekanizma üzerinden olacağı semiempirik yöntemlerden hesaplanan veriler yardımıyla bulunmaya çalışılmıştır. Bu molekülün ilk önce üç konumundan nitrolanacağı daha sonra oksijen üzerinden protonlanacağı literatür verilerini destekleyecek şekilde bulunmuştur. Bu durum bu moleküllerin thiazol-2-on türevlerinde olduğu gibi serbest baz üzerinden nitrolandığını göstermektedir.

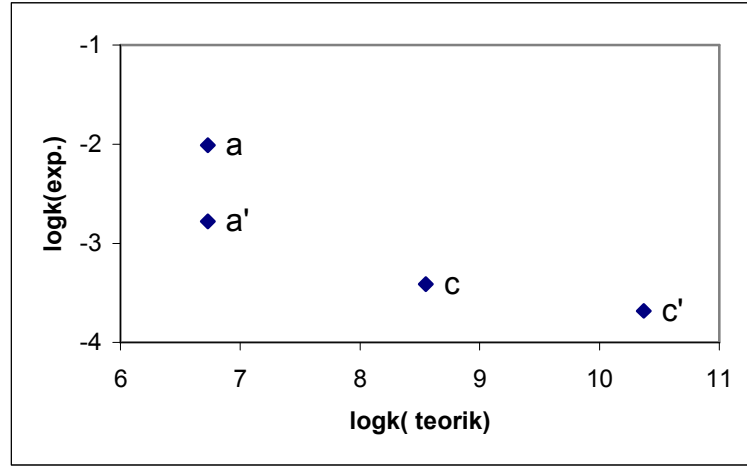
Çizelge 4.1'de görüleceği gibi AM1 ve PM3 yöntemleri ile hesaplanan ΔH_f değerleri molekülün ilk önce 3 konumundan protonlanacağını doğrulamaktadır.

Aynı hesaplamalar model molekül (1,4-Dimetil 1,2,4-Triazol-5-on) üzerinde de yapılmış ve nitrolanma mekanizması incelenmiştir. AM1 ve PM3 sonuçlarına göre model molekülün de nitrolanma sırasında aynı yolu izlediği görülmektedir.

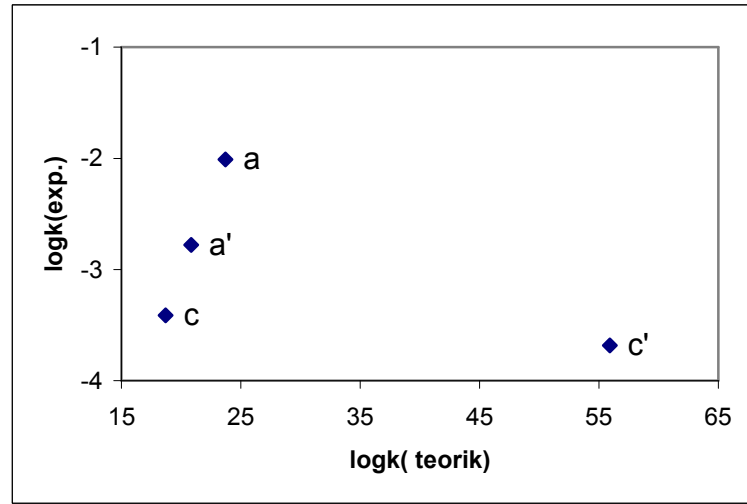
1,2,4-Triazol-5-on molekülünün ve 1,4-Dimetil-1,2,4-Triazol-5-on molekülünün nitrolanma kinetiğinin PM3 hesaplamalarına ait deneysel log k değerlerinin ΔH_f , ΔS ve ΔG_f kullanılarak bulunan log k değerlerine karşı çizilen grafikleri aşağıdaki gibidir.



Grafik 1. 1,2,4-Triazol-5-on Türevlerinin Nitrolanma Kinetiğinin Deneysel log k Değerlerinin ΔH_f Kullanılarak bulunan log k değerlerine karşı çizilen grafiği



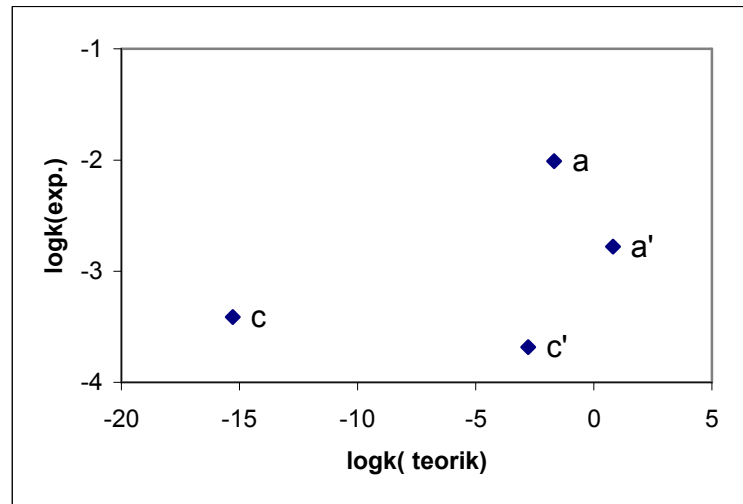
Grafik 2. 1,2,4-Triazol-5-on Türevlerinin Nitrolanma Kinetiğinin Deneysel log k Değerlerinin ΔS Kullanılarak bulunan log k değerlerine karşı çizilen grafiği



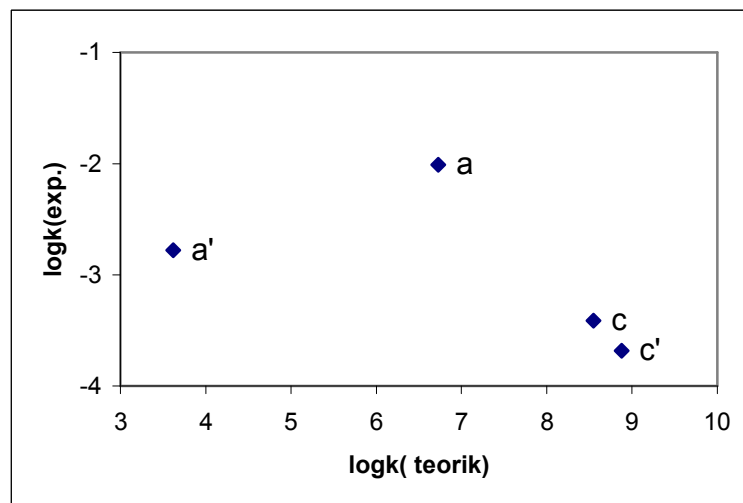
Grafik 3. 1,2,4-Triazol-5-on Türevlerinin Nitrolanma Kinetiğinin Deneysel log k Değerlerinin ΔG_f Kullanılarak bulunan log k değerlerine karşı çizilen grafiği

Her üç grafikte de c' olarak gösterilen 1,4- Dimetil – 1,2,4-Triazol-5-on molekülünün diğer üç molekülden farklı değerlere sahip olduğu, sapma gösterdiği gözlenmiştir. Bu sapmanın ikinci ve üçüncü grafiklerde daha fazla olduğu görülmüştür.

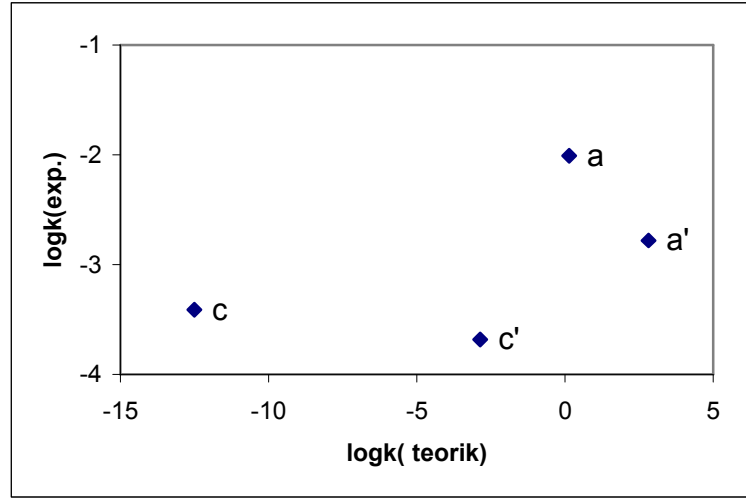
Aynı moleküllerin AM1 hesaplamalarına ait deneysel log k değerlerinin ΔH_f , ΔS ve ΔG_f değerleri kullanılarak bulunan log k değerlerine karşı çizilen grafikleri aşağıdaki gibidir.



Grafik 1. 1,2,4-Triazol-5-on Türevlerinin Nitrolanma Kinetiğinin Deneysel log k Değerlerinin ΔH_f Kullanılarak bulunan log k değerlerine karşı çizilen grafiği



Grafik 2. 1,2,4-Triazol-5-on Türevlerinin Nitrolanma Kinetiğinin Deneysel log k Değerlerinin ΔS Kullanılarak bulunan log k değerlerine karşı çizilen grafiği



Grafik 3. 1,2,4-Triazol-5-on Türevlerinin Nitrolanma Kinetiğinin Deneysel log k Değerlerinin ΔG_f Kullanılarak bulunan log k değerlerine karşı çizilen grafiği

Bu grafiklerde ise sapmaların daha fazla olduğu görülmüştür. a ve a' molekülleri arasında çok fazla fark olmazken, c ve c' moleküllerinin yani model moleküllerin değerlerinin birbirinden oldukça farklı olduğu görülmüştür.

Bunun sonucunda PM3 hesaplamalarının daha doğru sonuçlar verdiği, AM1 hesaplamalarına göre daha güvenilir olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Dewar, M.J.S. and Gleicher, G.J., J. Chem. Phys., 44-759 1966.
- Dewar, M.J.S. and Morita, T., J. Amer. Chem. Soc. 91-796 1969.
- Dewar, M.J.S. and Morita, T., J. Amer. Chem. Soc. 99-4899 1977.
- Dewar, M.J.S. and Dougherty, G.C., The PMO Theory of Organic Chemistry, Plenum Press, New York, 1975.
- Hammett, L.P., "Physical Organic Chemistry" Mc. Graw-Hill, New York, 1940.
- Hammett, L.P.; J. Amer. Chem. Soc. 59, 96, 1937.
- Modie, R.B., Schofield, K. And Williamson, M. J., "Nitro Compounds" Pergamon Press,
London, 1964.
- Melander, L., Nature, 63, 599, 1949.
- Öğretir, C. "Değişik Pirolo [3,4-d] Piridazin Türevlerinin Asitlik Sabitlerinin Bulunması ve Değerlendirilmesi" Eskişehir Devlet Mühendislik ve Mimarlık Akademisi, Doçentlik Tezi Eskişehir 1985.
- Öğretir, C., Demirayak, Ş., "Bazı Benzimidazol Türevlerinin Sentezi ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi." TBAG Proje, Anadolu Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, 1985
- Öğretir, C., Doktora Tezi, Üniv. Of East Anglia, Norwich, England, 1975.
- Petrucci, R.H., and Harwood, W.S., Genel Kimya, Prensipler ve Modern Uygulamalar (Çeviri) Palme Yayıncılık, 1995.
- Speranza M., "Advences in Heterocyclic Chemistry" (Ed. A.R. Katrizky) 40, 85-95, Academic Press. 1985.
- Tarhan, O.H., "Pirazollerin Nitrolanma Reaksiyonları" Doçentlik Tezi, 1973.
- Uyar, T., Organik Kimya. Ank. İkt. ve İd. İlimler Akademisi Ecz. Fak. Yay. No:1 Ankara 1981.
- Westheimer, F. H., and Kharash, M. S., J. Amer. Chem. Soc., 68, 1971 1946.
- Thomas, G.J. "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry" Academic Press, New York, 1971.