

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**NORBORNADİEN TÜREVLERİNİN DİMERLEŞME VE TRİMERLEŞME
REAKSİYON ÜRÜNLERİNİN KONFORMASYONLARININ, GEOMETRİK VE
ELEKTRON YAPILARININ TEORİK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet ŞENOCAK

HAZİRAN 2012

TRABZON

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**NORBORNADİEN TÜREVLERİNİN DİMERLEŞME VE TRİMERLEŞME
REAKSİYON ÜRÜNLERİNİN KONFORMASYONLARININ, GEOMETRİK VE
ELEKTRON YAPILARININ TEORİK İNCELENMESİ**

Ahmet ŞENOCAK

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"YÜKSEK LİSANS(KİMYA)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29.05.2012
Tezin Savunma Tarihi : 15.06.2012**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Rza ABBASOĞLU

Trabzon 2012

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalında

Ahmet ŞENOCAK Tarafından Hazırlanan

**NORBORNADİEN TÜREVLERİNİN DİMERLEŞME VE TRİMERLEŞME
REAKSİYON ÜRÜNLERİNİN KONFORMASYONLARININ, GEOMETRİK VE
ELEKTRON YAPILARININ TEORİK İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 29 /05 / 2012 gün ve 1458 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Rza ABBASOĞLU

Üye :Prof. Dr Ahmet Hakan YILMAZ

Üye :Yard. Doç. Dr Sedat KELEŞ

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında bilimsel katkılarıyla benden yardımlarını esirgemeyen, değerli danışman hocam Prof. Dr. Rza ABBASOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca tüm eğitim ve öğretim hayatım boyunca benden desteklerini esirgemeyen sevgili aileme ve özellikle bu dönemde büyük bir hastalığı yenerek bana en önemli moral kaynağı olan anneme teşekkür ederim.

Ahmet ŞENOCAK
Trabzon 2012

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Norbornadien Türevlerinin Dimerleşme ve Trimerleşme Reaksiyon Ürünlerinin Konformasyonlarının, Geometrik ve Elektron Yapılarının Teorik İncelenmesi“ bu çalışmayı danışmanım Prof.Dr Rza Abbasoğlu'nun sorumluluğunda tamamladığımı verileri/örnekleri kendim topladığımı, başka kaynaklardan aldığım ilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VII
SUMMARY.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar(ÇİZELGELER)DİZİNİ.....	XI
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Hesaplamalı kimya.....	1
1.1.1. Moleküler Mekanik	2
1.1.2 Kuantum Mekanikği.....	2
1.1.3 Schrödinger Denklemi.....	2
1.1.4 Born-Oppenheimer Yaklaşımı	3
1.1.5. Hartree-Fock Metodu	4
1.2. Kimyasal Reaksiyonların Mekanizması ve Kuantum Kimyasının Metotları.....	6
1.2.1. Kimyasal Reaksiyonların Mekanizmasının Teorik Araştırılması.....	6
1.2.2. Kuantum Kimyasının Metotlarının Genel Özellikleri.....	11
1.3. Uzaydan ve σ -Bağları Boyunca Orbital Etkileşimleri	18
1.3.2. Elektron Sistemleri veya Bir Elektron Çiftine Sahip Ekuvalent Substituentler Arasındaki Etkileşimleri	19

1.3.2.1. Model Fikir	19
1.3.2.2. Konjuge Olmayan π - Elektron Sistemi.....	21
1.4. Konfigürasyon ve Konformasyon.....	25
1.4.1. Konfigürasyon ve R, S Adlandırmaları	26
1.5. Piramitleşmiş Alkenler	29
1.5.1. Piramitleşmiş Alkenlerin Özellikleri.....	34
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	36
2.1. Norbornadien Dimerinin Fizikokimyasal Özellikleri.....	36
2.1.1. Norbornadienin $[2\pi+2\pi]$ Dimerleşme Reaksiyonunun Ürünlerinin Konformasyon Analizi ve Elektron Yapısının İncelenmesi	38
2.1.2. Norbornadien Dimerlerinin Orbital Etkileşimlerinin Teorik İncelenmesi	44
2.2. Benzonorbornadien Dimerinin Fizikokimyasal Özellikleri	45
2.3. Spironorbornadien Dimerinin Fizikokimyasal Özellikleri.....	52
2.4. Norbornadien Trimerinin Fizikokimyasal Özellikleri	60
2.4.1. Norbornadienin $[2\pi+2\pi+2\pi]$ Trimerleşme Reaksiyonunun Ürünlerinin Konformasyon Analizi ve Elektron Yapısının İncelenmesi	64
3. BULGULAR.....	70
4. TARTIŞMA.....	71
5. SONUÇLAR.....	72
6. ÖNERİLER.....	73
7. KAYNAKLAR.....	74
ÖZGEÇMİŞ.....	82

ÖZET

NORBORNADİEN TÜREVLERİNİN DİMERLEŞME VE TRİMERLEŞME REAKSİYON ÜRÜNLERİNİN KONFORMASYONLARININ, GEOMETRİK VE ELEKTRON YAPILARININ TEORİK İNCELENMESİ

Ahmet ŞENOCAK

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof.Dr. Rza ABBASOĞLU
2012, 81 Sayfa

Norbornadien, spironorbornadien ve benzonorbornadienin dimerleşme ve trimerleşme reaksiyonları son yıllarda organik kimyacıların ve hesapsal kimyacıların oldukça ilgisini çekmektedir. Bu dimerleşme ve trimerleşme reaksiyonları organik kimyanın iyi bilinen önemli reaksiyonlarıdır. Dolayısıyla bu alkenler hakkındaki bilgilerimiz, yapılan deneysel çalışmaların yanında son yıllarda gelişmekte olan hesapsal metotların sonuçlarına dayanmaktadır.

Çalışılacak moleküllerin geometrileri, elektron yapıları ve konformasyon analizleri HYPERCHEM ve GAUSS VIEW 3.0 adlı bilgisayar programlarında moleküler mekanik ve kuantum kimyasal metotlar kullanılarak belirlenmiştir.

İkinci aşamada, norbornadien ve benzonorbornadien molekülünün dimerleşmesi sonucu oluşması mümkün olan izomerlerinin piramitleşme parametreleri, gerilim enerjileri ve elektron yapıları AM1 metoduyla hesaplanmış ve konformasyon analizi MM2 metoduyla yapılmıştır.

Daha sonra, spironorbornadien molekülünün dimerleşmesi sonucu oluşan ürünler incelenmiş ve onların gerilim enerjileri MM2 metoduyla belirlenmiştir. Deneysel olarak sentzlenebilen ürünlerin neden sentzlendiği ve sentzlenemeyen ürünlerin neden sentzlenemediği teorik verilere dayanarak belirlenmiştir.

Son olarak, norbornadienin trimerleşmesi sonucu mümkün olan ürünlerin teorik parametreleri AM1 metoduyla elektron yapıları ve geometrileri, DFT metoduyla nispi enerjileri belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Dimerleşme, Trimerleşme, Norbornadien, Spironorbornadien, Benzonorbornadien, Piramitleşme, Konformasyonel Analiz, Elektron Yapısı

SUMMARY

THEORETICAL EXAMINATION OF CONFORMATIONS, GEOMETRIC AND ELECTRONIC STRUCTURE OF DIMERIZATION AND TRIMERIZATION REACTION PRODUCTS OF NORBORNADIEN AND ITS DERIVATIVES

Ahmet ŞENOCAK

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program

Supervisor: Prof.Dr. Rza ABBASOĞLU
2012, 81 Page

In recent years, dimerization and trimerization reactions of norbornadien, spironorbornadien and benzonorbornadien attract attention of organic and computational chemists. The dimerization and trimerization reactions are the most known important reactions in organic chemistry. Hence, our knowledges about these alkenes are base on experimental works in addition to results of computational methods are developing.

Geometries, electron structures and conformation analyses of the molecules that will work are determined by using molecular, mechanical, and quantum chemical methods on the HYPERCHEM and GAUSS VIEW 3,0 computer programs.

In the second step, parameters of pyramidization, regression energies and electron structures of isomers which may be formed by result of dimerization of benzonorbornadien and norbornadien molecule are calculated by AM1 method and conformation analyses are made by MM2 method.

Afterwards, the products are form of dimerization of spironorbornadien molecule are examined and regression energies are determined by MM2 method. Experimental synthesized products are why or not synthesize are determined by the teorical datas. Consequently, teorical parameters of products which may be formed by result of trimerization of norbornadien are determined by AM1 method electron structures and geometries, by DFT method relative energies.

Key Words: Dimerization, Trimerization, Norbornadien, Spironorbornadien, Benzonorbornadien, Pyramidization, Conformational Analysis, Electron Structure

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. RHF ve UHF yöntemlerinde alfa ve beta orbitallerinin diyagram.....	6
Şekil 2. Kimyasal reaksiyonun üç boyutlu potansiyel enerji yüzeyi (a) ve onun kontur haritası (b).....	8
Şekil 3. σ -bağları boyunca ve uzay boyunca etkileşimlerin şematik gösterimi.....	19
Şekil 4. σ -bağı sistemi tarafından bölünen π -elektron sistemi	21
Şekil 5. Dik düzlemlerde yer alan doymamış parçaları içeren başka bağlantılı halkalar....	22
Şekil 6. σ -iskeleti tarafından paylaşılmış iki çifte bağın etkileşimi.....	22
Şekil 7. a) σ ve σ^* orbitalleri (yalancı π orbitalleri) π -simetrik kombinasyonları tarafından yaklaştırıldı. b) dolu olmayan π^* orbitalleri ve dolu π orbitallerinin etkileşimleri.....	23
Şekil 8. Etilenin düzlemsel konfigürasyonu	25
Şekil 9. Çifte bağın geometrik yapısı	29
Şekil 10. Simetrik (a) ve antisimetrik (b) piramitleşmiş çifte bağların şematik ve onların Newman proksiyonu	29
Şekil 11. Çifte bağının piramitleşmesinin sistematik görünüşleri	30
Şekil 12. Norbornadien (a) ve bisiklo[2.2.2]oktadien (b) moleküllerinde çifte bağın piramitleşmesinin sistematik görünüşü	31
Şekil 13. İlk sentezlenen norbornadien dimerleri.....	35
Şekil 14. Norbornadien dimerlerinin optimize edilmiş halleri	36
Şekil 15. Norbornadien dimerinin teorik olarak oluşması mümkün 6 izomeri;endo-trans-endo, endo-trans-ekzo, ekzo-trans-ekzo, ekzo-cis-ekzo, endo-cis-endo, ekzo-cis-endo.....	39
Şekil 16. Ekzo-cis-ekzo (IV) iki H atomu arasındaki uzaklık.....	42
Şekil 17. Moleküler sistemlerde π -orbitallerinin etkileşimleri	43
Şekil 18. Endo-cis-endo (V) iki çifte bağ arasındaki uzaklık.....	44

Şekil 19. Benzonorbornadien dimerinin teorik olarak oluşması mümkün 6 izomeri; endo-trans-endo, endo-trans-ekzo, ekzo-trans-ekzo, ekzo-cis-ekzo, endo-cis-endo, ekzo-cis-endo.....	46
Şekil 20. Benzonorbornadien dimerlerinin optimize edilmiş halleri	48
Şekil 21. Spironorbornadien dimerinin teorik olarak oluşması mümkün 6 izomeri; endo-trans-endo, endo-trans-ekzo, ekzo-trans-ekzo, ekzo-cis-ekzo, endo-cis-endo, ekzo-cis-endo.....	53
Şekil 22. Spironorbornadien dimerinin teorik olarak oluşması mümkün 6 izomerinin optimize halleri.....	54
Şekil 23. Ni komplekslerinin iştirakı ile sentezlenen norbornadien trimeri	59
Şekil 24. Norbornadien trimerlerinin teorik oluşması mümkün 12 izomeri.....	61
Şekil 25. Norbornadien Trimerlerinin teorik olarak oluşması mümkün ilk altı izomerinin optimize halleri.....	67
Şekil 26. Norbornadien Trimerlerinin teorik olarak oluşması mümkün son altı izomerinin optimize halleri.....	68

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Metilen gruplarının deneysel π -iyonlaşma enerjileri	24
Tablo 2. Norbornadien dimerlerinin Toplam Enerjileri, Dipol momentleri, ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} ve Bağ uzunlukları.....	37
Tablo 3. Norbornadien dimerlerinin Oluşma Entalpileri, Dipol momentleri, ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} ve Bağ uzunlukları.....	38
Tablo 4. Norbornadien Dimerlerinin Toplam Gerilim Enerjileri ve Onların Elemanları (MM2).....	40
Tablo 5. Norbornadien Dimerlerinin DFT metodu ile Çeşitli Bazislerde Hesaplanan Nispi Enerjileri.....	41
Tablo 6. Norbornadien Dimerlerinin çifte bağlarının Piramitleşme Açılıarı ve Düzlemden Sapma Açılıarı (χ)	41
Tablo 7. Norbornadien Dimerlerinin İyonlaşma Potansiyelleri (AM1).....	43
Tablo 8. Benzonornadien dimerlerinin Toplam Enerjileri, Dipol momentleri, ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} ve Bağ uzunlukları.....	47
Tablo 9. Benzonornadien dimerlerinin Oluşma entalpileri, Dipol momentleri, ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} ve Bağ uzunlukları.....	47
Tablo 10. Benzonornadien Dimerlerinin Toplam Gerilim Enerjileri ve Onların Elemanları (MM2).....	50
Tablo 11. Benzonornadien Dimerlerinin DFT metodu ile Çeşitli Bazislerde Hesaplanan Nispi Enerjileri.....	51
Tablo 12. Spironornadien dimerlerinin Toplam Enerjileri, Dipol momentleri, ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} ve Bağ uzunlukları.....	52
Tablo 13. Spironornadien dimerlerinin Oluşma entalpileri, Dipol momentleri, ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} ve Bağ uzunlukları.....	55
Tablo 14. Spironornadien Dimerlerinin Toplam Gerilim Enerjileri ve Onların Elemanları (MM2).....	56

Tablo 15. Spironorbornadien Dimerlerinin DFT metodu ile Çeşitli Bazislerde Hesaplanan Nispi Enerjileri.....	57
Tablo 16. Spironorbornadien Dimerlerinin Piramitleşme Açıları (ϕ) ve Düzlemden Sapma Açıları (χ)	58
Tablo 17. Norbornadien Trimerlerinin Dipol momentleri, ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} ve Bağ uzunlukları.....	60
Tablo 18. Norbornadien Trimerlerinin Dipol momentleri, ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} ve Bağ uzunlukları.....	62
Tablo 19. Norbornadien Trimerlerinin DFT metodu ile Çeşitli Bazislerde Hesaplanan Nispi Enerjileri.....	63
Tablo 20. Norbornadien Trimerlerinin Piramitleşme Açıları (ϕ) ve Düzlemden Sapma Açıları (χ).....	64
Tablo 21. Norbornadien Trimerlerinin Piramitleşme Açıları (ϕ) ve Düzlemden Sapma Açıları (χ)	65
Tablo 22. Norbornadien Trimerlerinin Toplam Gerilim Enerjileri ve Onların Elemanları (MM2).....	66

SEMBOLLER DİZİNİ

AM1	: Austin Model
MM	: Moleküler Mekanik
B3LYP	: Korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
B3PW91	: Korelasyon enerjili Perdew ve Wang'ın karma metodu
DFT	: Density function teorii (Yoğunluk fonksiyon teorisi)
F	: Hartree-Fock operatörü
$F_{\mu\nu}$: Hartree-Fock operatörü matris elemanları
GAUSSIAN03W	: Gaussian 03W paket programı
GTO	: Gauss tipli orbitaller
\hat{H}_e	: Hamilton operatörü (çok elektronlu sistemin kinetik ve potansiyel enerjilerinin operatörlerinin toplamı)
HF	: Hatree-Fock metodu
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital (Yüksek enerjili moleküler orbital)
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital(Düşük enerjili moleküler orbital)
LYP	: Lee-Yong-Parr korelasyon fonksiyonu
MESP	: Moleküler elektrostatik potansiyel
MO	: Moleküler orbital
MP2	: Müller Plestinin ikinci dereceden uyarılma teorisi
PEY	: Potansiyel enerji yüzeyi
PM3	: Parametrize Model
PW91	: Perdew-Wang's 91 fonksiyonu
SFN	: Sıklık Fonksiyon teorisi
STO	: Sleter tipli orbitaller

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Hesaplamalı kimya

Hesaplamalı kimya, teorik kimyanın hızla gelişen bir alt dalıdır. Bu bilim dalı yardımıyla kimya, özellikle organik kimya ve fizikokimya ile ilgili problemler çözülmeye çalışılır. Konunun temeli, üç ana noktadan oluşmaktadır.

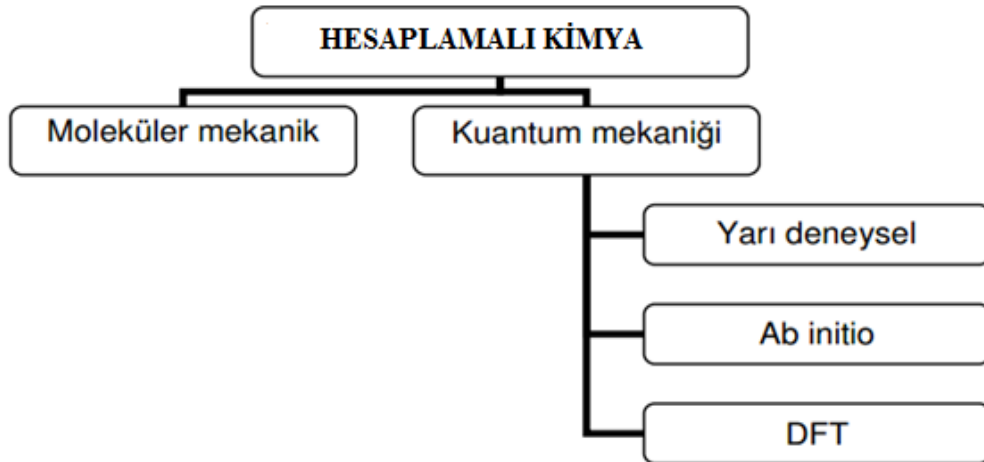
a) Kodların çözümü; Hesaplamalı kimyada kullanılan pek çok kısaltma ve kodlanmış terim mevcuttur. Bunların her birinin ne anlama geldiğinin bilinmesi gerekmektedir.

b) Teknik problemler; Hesaplamalar programlar yardımıyla yapıldığından dolayı, programların nasıl kullanıldığının bilinmesi gerekmektedir.

c) Kalite kontrol; Yapılan hesaplamaların kalitesinin iyi bilinmesi gerekmektedir.

Birinci noktada belirtilen husus, hesapsal kimyada kullanılan yöntemlerin kısaltmalar ile kodlanması sonucu ortaya çıkmıştır. Burada kullanılan bütün hesapsal yöntemlerin kodları mevcuttur. Örneğin MM kodu moleküler mekanik anlamına gelmektedir.

Üçüncü noktada, yapılan hesap sonuçlarının yorumlanabilmesi için, konu hakkında iyi bir bilgiye sahip olunması gerekliliği vurgulanmaktadır. Bunları öğrenmeye başlamadan önce hesapsal yöntemler aşağıdaki şekilde özetlemeye çalışıldı.



1.1.1. Moleküler Mekanik

Geometrik hesaplama metodu ve mevcut moleküllerin karakteristik enerjileri klasik mekanikten alınan empirik potansiyel fonksiyonlarına dayanmaktadır. Bu, bir molekül ağı içerisindeki benzer fonksiyonların dönüşebilirliği anlamına gelir. Gerilme sonucunda bağdaki uzunlukları ve açıdaki sapmaları doğal farz eder. En basit modellerde potansiyel enerji V_{Toplam} dört bileşen içerir [2].

$$V_{\text{toplam}} = \sum V_r + \sum V_{\theta} + \sum V_{\phi} + \sum V_{\text{vdw}} \quad (1.1)$$

Buradaki r , bağdaki gerilmeyi, θ rotasyonel ve torsiyonel terimini, w ise van der waals etkileşimini temsil eder. Bu yaklaşımın avantajlarından bir tanesi, enzim gibi büyük moleküller için kullanılabilir olmasıdır. Elektronik özelliklerin hesaplanmaması ve deneysel verilerin gerekli olması, bu metodun dezavantajlarıdır. En iyi sonuç büyük sistemlerden alınır.

1.1.2 Kuantum Mekanik

Kuantum mekaniği newtonyumu mekaniği ve klasik elektromanyetik teorilerden temel olarak daha teoriktir. Bu bakımdan atomik altı seviyede ve teorilerin açıklayamadığı tanımları daha tam ve kesin olarak açıklamayı sağlar.

Kuantum mekaniğine göre, elektronlar tanecik değildir. Elektronlar dalgaya benzer bir karaktere sahiptirler. Kuantum mekaniği elektronların özelliklerini tanımlamak için Schrödinger denklemi kullanılır [3].

1.1.3 Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniğinde bir molekülün enerjisi ve dalga fonksiyonu Schrödinger denklemi tarafından verilir.

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi$$

Schrödinger denklemi

(1.2)

Burada m parçacığın kütlesi, V potansiyel enerji E taneciğin kuantlaşmış veya izin verilmiş enerjisi ve Ψ dalga fonksiyonu (hal fonksiyonu)'dur. Burada, m ve V bilinmektedir. E ve Ψ denkleminin çözümünden elde edilir. Bu hal fonksiyonu kütlesi m , potansiyel enerjisi E olan bir tanecik içindir [4].

Moleküler kuantum mekanik daha sistematik bir yolda ilerlemek için, Schrödinger denklemi kullanılır ve Schrödinger denkleminin türetilen;

$$H\Psi = E\Psi$$
(1.3)

ifadesinde H , moleküler hamilton operatörü, Ψ dalga fonksiyonu ve E enerjidir. E ve Ψ denkleminin çözümünden elde edilir. Ψ tek başına herhangi bir anlam ifade etmemekle beraber $(\Psi)^2$ elektronun orbitaldeki durumunu ifade eder. $(\Psi)^2$, H gibi tek elektronlu sistemlere rahatlıkla uygulanabildiği halde daha fazla elektronlu atomlara ancak bazı yaklaşımlar kullanılarak uygulanabilir.

1.1.4 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Tek elektronlu sistemden daha büyük sistemler için Schrödinger denkleminin çözülebilmesi için çeşitli yaklaşımların yapılmasına gerek duyulur. Bu yaklaşımların her birinde hesaplanması gereken sonuçlarda hataların olduğu kabullenilir. Born-Oppenheimer olarak bilinen yaklaşım, bu yaklaşımların içerisinde önemli olanlardan bir tanesidir.

Born-Oppenheimer yaklaşımı, iki veya daha büyük elektronlu sistemler için Schrödinger denklemini daha kompleks eşitlikler halinde çözmeye çalışan önemli birkaç yaklaşımdan bir tanesidir. Bu yaklaşım çekirdeğin kütlesinin elektronun kütlesinden çok daha büyük olduğunu ve bundan dolayı çekirdek ile elektronun devinimlerini farklı kabul eder. Başka bir ifadeyle, çekirdeğin kütlesi elektronların kütlesinden bir kez daha büyüktür. Çekirdeğin büyük kütleye sahip olmasından dolayı devinimi çok küçük periyoda sahip ve dolayısıyla çekirdeğin bu hareketi ihmal edilebilir. Çekirdeğin anlık hal değişimlerini ihmal eder. Bu eşitlik bir moleküler sistem için Hamiltonian ifadesini doğrudan gösterir.

$$H = (\text{kinetik enerji})E + (\text{itme})EE + (\text{itme})NN + (\text{çekme})NE \quad (1.4)$$

Atomların sabit konfigürasyonları için çekirdek-çekirdek itmesi de sabittir. Bu terim de, ifadeden düşürülürse saf hamilton ifadesi;

$$H = (\text{kinetik enerji})E + (\text{çekme})NE \quad \text{şeklinde olur.} \quad (1.5)$$

1.1.5. Hartree-Fock Metodu

Kuantum mekaniği ilkelerine dayanan hesapsal yöntemler, Hartree Fock metodu kullanılarak, denklemini çözebilir ve moleküllerin enerjilerini bulabilirler.

Daha önce de değinildiği gibi Schrödinger denkleminin çözümü oldukça zordur. Fakat bazı yaklaşımlar, denklemin parametrelerinden bazılarını çözebilmek için uygulanabilmektedir.

$$H\Psi = E\Psi$$

Genel olarak moleküler hamilton şöyle ifade edilir;

$$H = \underbrace{\frac{-\eta^2}{2} \sum_a \frac{1}{m_a} \nabla_a^2}_{1.\text{terim}} - \underbrace{\frac{\eta^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_{2.\text{terim}} + \underbrace{\sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}}}_{3.\text{terim}} - \underbrace{\sum_a \sum_i \frac{Z_a e^2}{r_{ia}}}_{4.\text{terim}} + \underbrace{\sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{5.\text{terim}}$$

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

Burada; A,b çekirdekler, Z_a, Z_b atom numaraları ve i, j elektronları temsil (1.6)

$$\eta = \frac{h}{2\pi}$$

1. Terim : çekirdeklerin kinetik enerjilerine ait kısım
2. Terim : elektronların kinetik enerjilerine ait kısım
3. Terim : çekirdekler arası itme kuvvetine ait kısım
4. Terim : elektronlar ve çekirdeklerin çekimlerinin potansiyel enerjilerine ait kısım.
5. Terim : elektronlar arası itmenin potansiyel enerjisine ait kısım.

Born-Oppenheimer yaklaşımı ile 1. ve 3. terimler iptal edilerek denklem basitleştirilir ve elektronik Hamilton operatörü elde edilir.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_a \sum_i \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.8)$$

Schrödinger denklemini çözmenin en büyük zorluğu en sondaki terimin, yani elektron-elektron etkileşimlerinin var olmasıdır. Böyle bir denkleme analitik bir çözüm bulmak çok zordur. Fakat HF-SCF yöntemleriyle çözülebilmekte; $H\Psi = E\Psi$ denklemindeki dalga fonksiyonları ve enerjilerin değerleri bulunabilmektedir.

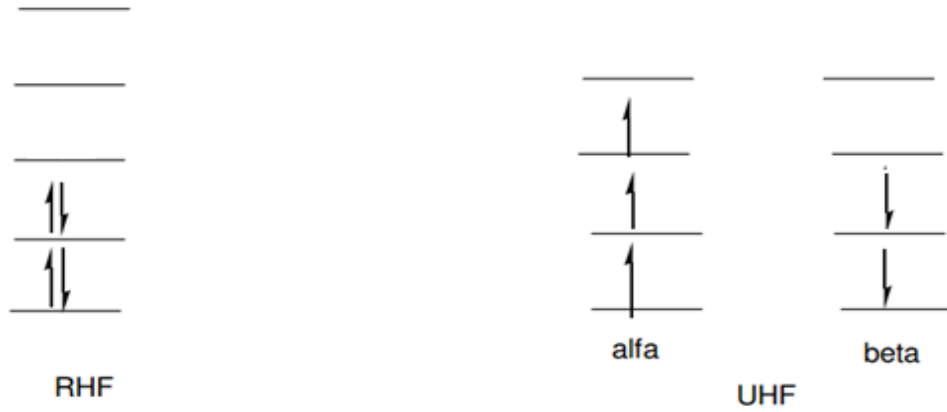
Hartree-Fock yaklaşımına göre elektronların hareketleri ayrıştırılır ve çok elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamları olarak yazılır. Elektron-elektron itmesi belli bir orbitaldeki bir elektronun, moleküldeki diğer bütün elektronların oluşturacağı averaj potansiyel tarafından itilmesi olarak düşünülerek hesaplanır.

Kuantum mekaniği hesaplamalarında dalga fonksiyonları, sınırlanmış Hartree-Fock (RHF) veya sınırlanmamış Hartree-Fock (UHF) şeklinde kullanılır [5].

RHF, en basit HF-SCF yöntemidir. Moleküldeki bütün elektronların çiftleşmemiş olduğunu varsayar. Oluşturulan MO'lar ya iki elektronla doludur ya da boştur. Elektronların hepsi çiftleşmemiş olduğundan elektron spinlerini hesaba katmadan işlemleri yapar. Böyle moleküllere “kapalı kapak” sistemler denir. Bu nedenle RHF yöntemi, radikal için uygulanmaz. Ancak yine de en yaygın kullanılan yöntemdir ve çift sayıda elektron bulduran bütün moleküllerin temel durum tariflerini yeterince iyi yapabilir.

UHF, “açık kapak” sistemlerin hesaplamaları için alternatif bir yöntemdir. Bu yöntemde, her MO α ve β diye ikiye ayrılır; α elektronunun bir yöndeki spinini, β ise ters yöndeki spinini temsil eder. RHF ve UHF yöntemleri şu diyagramdaki gibi karşılaştırılırsa daha iyi anlaşılabilir.

Örneğin bir radikalın α elektronlarının sayısı β elektronlarından bir fazla olacaktır. İki ayrı çiftleşmemiş elektronu bulunan bir sistemde ise α elektronları β elektronlarından iki fazla olacaktır.



Şekil 1. RHF ve UHF yöntemlerinde alfa ve beta orbitallerinin diyagramı

UHF yöntemi RHF yönteminden daha esnektir çünkü α ve β orbitallerinin tıpa tıp aynı olmaları zorunluluğu ortadan kaldırır. α ve β orbitalleri birbirine çok benzer ama tamamen aynı olmaları şart değildir. Bu hem bir averaj hem de bir dezavantaj getirir. Spin polarizasyonuna izin verir. Bir başka deyişle çiftleşmemiş elektron, çiftleşmemiş olan elektronları da etkileyebilir. Böylece, gerçeğe daha yakın bir hesaplama yapılmış olur.

1.2. Kimyasal Reaksiyonların Mekanizması ve Kuantum Kimyasının Metotları

Bu kısımda kimyasal reaksiyonların mekanizminin teorik araştırılmasından söz edilmiştir. Kimyasal reaksiyonun potansiyel enerji yüzeyinin, reaksiyonun ilerleyişinde meydana gelen ara ürünlerin (intermediatların) geometrisi ve elektron yapısının hesaplanmasından, reaksiyon yolunun ve yönünü belirleyen faktörlerden söz edilmiştir.

Birinci kısımda, halojenlerin alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarının mekanizminin genel özelliklerinden bahsedilmiştir.

İkinci kısımda, kuantum kimyasının metotlarının özeti, bu metotların faydaları ve eksiklikleri hakkında bilgiler verilmiştir.

1.2.1. Kimyasal Reaksiyonların Mekanizmasının Teorik Araştırılması

Kimyasal reaksiyonların mekanizmi reaktantların ürüne çevrilmesini sağlayan basamakların toplamıdır. Mekanizmi, reaksiyonun gidişinde sistemde gerçekleşen enerji ve yapı değişmelerini ayrıntılı bir şekilde tasviri gibi düşünülebilir. Reaksiyonun gidişinde

meydana gelen kimyasal çevrilmenin basamaklarının tabiatının ve özelliklerinin belirlenmesi reaksiyon mekanizmi hakkında ayrıntılı bilgi verilmesine imkan sağlar. Reaksiyon mekanizminin açıklığa kavuşturulması için, öncelikle reaktantlardan ürünlerin alınmasına kadar olan artarda basamakların her birinde (özellikle reaksiyonun hızını belirleyen limitleştirici basamak) reaksiyon sisteminde gerçekleşen enerji ve strüktür değişimleri hakkında ayrıntılı bilgi elde edilmelidir. Bu bilgilerin elde edilmesi için reaksiyonun gidişinde meydana gelen ara ürünlerin (intermediatların) ve geçiş hallerinin tabiatı, yapısı ve kararlılığı araştırılmalıdır. Reaksiyonun araürünleri ve geçiş halleri kararsız ve kısa ömürlü oldukları için onların yapı ve özelliklerinin deneysel yöntemlerle öğrenilmesi zordur. Bundan dolayı, reaksiyonun iç mekanizminin deneysel metodlarla tayin etmek her zaman mümkün olmuyor. Reaksiyona giren maddelerin, ürünlerin ve bazı kararlı ara ürünlerinin yapı ve özelliklerinin öğrenilmesi ile elde edilen sonuçlar çoğu zaman reaksiyonun iç mekanizmi ve stereokimyası hakkında bilgi sahibi olmamıza imkan sağlamıyor.

Kimyasal reaksiyonların gidişinde meydana gelen ara ürünlerin ve geçiş hallerinin araştırılması kuantum kimyasının temel konularından biridir [7, 8, 9]. Kuantum kimyası reaksiyonlarının mekanizminin ve stereokimyasının belirlenmesi için yeni imkanlar sağlamaktadır. Kuantum kimyası metotlarının yardımı ile ara ürünlerin yapı ve özellikleri hakkında geniş bilgi sağlanabilir. Bu metotların yardımı ile reaksiyonun iç mekanizmini belirleyen yapı ve enerji değişmelerinin bütün parametrelerinin hesaplanması mümkün olabilir.

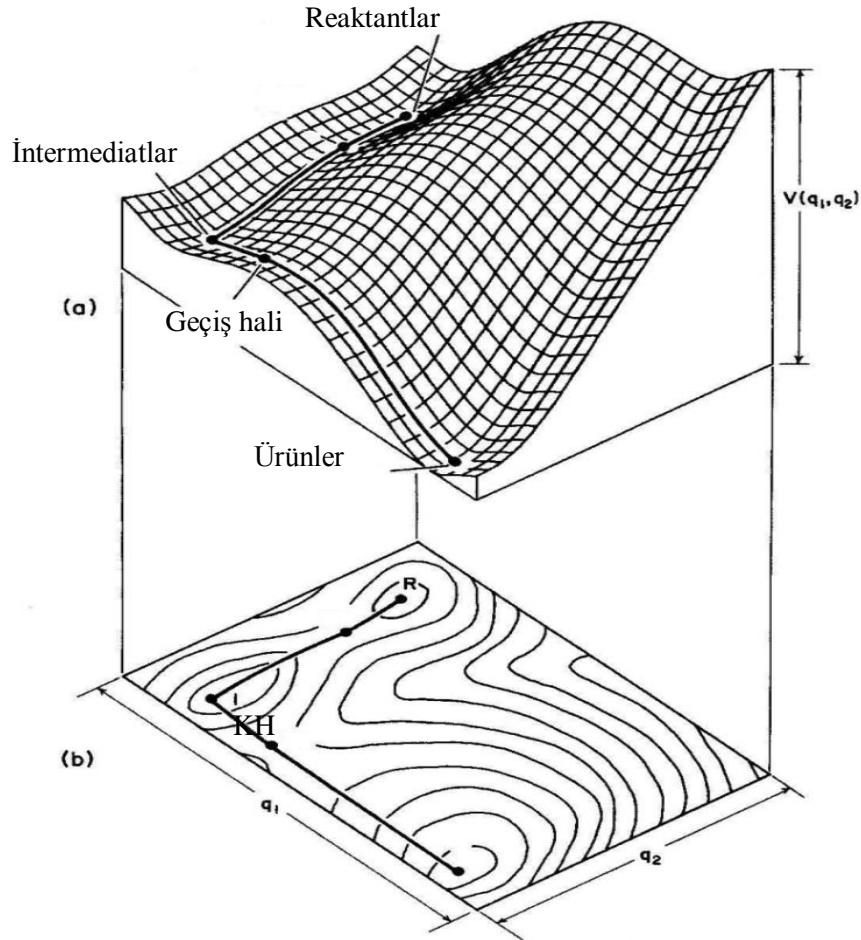
Kimyasal reaksiyonun gidişinde sistemde gerçekleşen strüktür ve enerji değişmelerinin (reaksiyonun iç mekanizmini) daha detaylı ve genel şekilde öğrenilmesi için reaksiyon sisteminin potansiyel enerji yüzeyi (PEY) hesaplanmalıdır [10, 11]. Potansiyel enerji yüzeyinin hesaplanması ise, reaksiyonun dinamiğinin ayrıntılı araştırması için kullanılan önemli bir yöntemdir.

Moleküler sistemin potansiyel enerji yüzeyi sistemin tam enerjisini, onun geometrik yapısını belirleyen koordinatlarının (parametrelerin) fonksiyonu şeklinde belirlenir.

$$E(q) = E(q_1, q_2, \dots, q_{3N-6})$$

Burada, E-tam enerji, q_i -N atomdan meydana gelmiş moleküler sistemin bağlı olmayan $3N-6$ iç koordinatlarından (serbestlik derecelerinden) biridir. Lineer yapılu moleküler sistemin serbestlik derecesi $3N-5$ 'e eşittir. Potansiyel enerji yüzeyinin hesaplanması reaksiyon mekanizminin belirlenmesi alanında yapılan bütün teorik

araştırmaların temel taşını oluşturur. Potansiyel enerji yzeyinin haritasında reaksiyon mekanizmini belirlemek için gerekli olan önemli bilgiler verilir. Yani, reaksiyon sisteminin potansiyel enerji yzeyinin fonksiyonu, reaksiyon mekanizmi hakkında oldukça geniş bilgiler verir. Reaksiyon mekanizmi hakkında son derece önemli bilgilere sahip olan potansiyel enerji yzeyini sadece iki-üç atomlu sistemler için hesaplamak mümkündür. Çok atomlu büyük moleküler sistemlerin potansiyel enerji yzeyinin tamamını hesaplamak mümkün değildir. Bu öncelikle, potansiyel enerji yzeyinin çok ölçülü olması ile bağıntılıdır. N atomlu ve enerjisi $3N-6$ serbestlik derecesine bağlı olan moleküler sistemin potansiyel enerji yzeyi $(3N-5)$ -ll uzayda bir hiper yzeydir.



Şekil 2. Kimyasal reaksiyonun üç boyutlu potansiyel enerji yzeyi (a) ve onun kontur haritası (b)

Böyle bir hiper yüzeyin hesaplanması ve araştırılması teorik ve kuantum kimyası imkanlarının dışındadır. Ancak reaksiyon mekanizminin analizi için potansiyel enerji yüzeyinin tamamının hesaplanmasına gerek yoktur.

Reaksiyon mekanizmasının analizi için potansiyel enerji yüzeyini belirli alanların, özellikle stasionar (maksimum ve minimum) noktalara karşılık gelen reaksiyon sisteminin konfigürasyonlarının belirlenmesi ve onların özelliklerinin öğrenilmesi yeterli olur. Reaksiyon sisteminin potansiyel enerji yüzeyinde, reaksiyona giren ve oluşan maddelere karşılık gelen noktaları birleştiren ve enerji bakımından en elverişli konfigürasyonlara karşılık gelen noktaların geometrik yerinin reaksiyon yolunun) tayin edilmesi reaksiyon mekanizminin belirlenmesi için gereklidir.

Kimyasal reaksiyonların teorisi, özellikle organik reaksiyonların, potansiyel enerji yüzeyinde reaksiyonun yol eğrisinin stasionar noktalarına karşılık gelen konfigürasyonların yapı ve özelliklerinin belirlenmesine dayanmıştır [7, 1]. Kimyasal reaksiyonu, sistemin potansiyel enerji yüzeyinde minimum enerjiye sahip olan yol (reaksiyon yolu) boyunca hareketi gibi düşünmek mümkündür. Kimyasal reaksiyonun gidişinde sistemin hareket eğrisi reaksiyonun yol eğrisini verir. Aslında, reaksiyonun yolunun tayin edilmesi reaksiyon mekanizminin belirlenmesi demektir. Reaksiyonun mekanizminin belirlenmesi, reaksiyona giren maddelerin ürünlerine dönüşmesinin enerji bakımından en uygun yolunun belirlenmesi anlamına gelir. Reaksiyon mekanizmi ve yolu birbirlerine bağlı olan iki terimdir. Reaksiyon sisteminin potansiyel enerji yüzeyinde reaksiyon yol eğrisinin (potansiyel enerji eğrisinin) kararlı (minimum ve maksimum) noktalarına karşılık gelen moleküler konfigürasyonların belirlenmesi reaksiyon yolunun ve mekanizminin öğrenilmesi için çok büyük önem taşır. Potansiyel enerji yüzeyinde stasionar noktalarında enerjinin bütün bağlı olmayan koordinatlara (q_i) göre birinci dereceden türevi sifıra karşılık gelir. Minimum noktalarda ikinci türev sifırdan küçük maksimumda ise sifırdan büyüktür.

$$\frac{\partial E(q)}{\partial q_i} = 0, \quad \frac{\partial^2 E(q)}{\partial q_i^2} > 0 \text{ (minimum);} \quad \frac{\partial^2 E(q)}{\partial q_i^2} < 0 \text{ (maksimum)} \quad (2.1)$$

Potansiyel enerji eğrisinin, minimum noktaları ara ürünlere, maksimum noktalar ise geçit haline karşılık gelir.

Böylelikle, kimyasal reaksiyonun mekanizminin teorik bakımdan incelenmesi, potansiyel enerji eğrisinin minimumlarına karşılık gelen ara ürünlerin (moleküler

kompleks, karbokatyon, karboanyon ve serbest radikal) ve maksimumlara karşılık gelen geçiş hallerin (aktifleşmiş komplekslerin) teorik araştırılması ile elde edilen bilgilerdir.

Reaksiyonun basamaklarında meydana gelen aktifleşmiş komplekslerin yapı ve özelliklerinin araştırılması, ara ürünlerin incelenmesine göre daha zordur. Aktifleşmiş komplekslerin yapısı ve enerjisi hakkındaki bilgilerin elde edilmesi için kuantum kimyası metotlarından yararlanılmıştır. Aktifleşmiş kompleksler kararsız ve kısa ömürlü oldukları için bu bilgilerin deneysel yöntemlerle elde edilmesi mümkün değildir. Aktifleşmiş komplekslerin (geçit haller) yapı ve özelliklerinin belirlenmesi için birçok yöntemler önerilmiştir. Bunlardan pratik hesaplamalarda en çok kullanılanı reaksiyon koordinatı yöntemidir [10]. Bu yöntem, reaksiyon basamaklarında en çok değişmeye maruz kalan q_i koordinatı seçilir ve adım adım değiştirilir. Her yeni noktada diğer koordinatlar optimize edilerek sistemin minimum enerjisi hesaplanır. Sonra enerjinin q_i koordinatına bağlı eğrisi çizilir ve onun tepe noktasına karşılık gelen konfigürasyon (aktifleşmiş kompleks) belirlenir. Aktifleşmiş komplekslerin geometrisinin ve elektron yapısının hesaplanması ve onun kararlılığının belirlenmesi reaksiyon mekanizminin araştırılması için daha detaylı bilgiler verir. Ancak büyük moleküler sistemler için bu hesapların yapılması zordur ve çoğu durumlarda onların hassaslığı daha az olur. Diğer taraftan, birçok kimyasal reaksiyonların mekanizminin ve dinamik stereokimyasının belirlenmesi için ara ürünlerin (özellikle reaksiyon gidişinde meydana gelen moleküler komplekslerin ve karbokatyonların) yapısının ve kararlılığının araştırılması yeterlidir. Bu tip reaksiyonlar kararlı ara ürünler üzerinden meydana gelir. Ara ürünlerin geometrisi ve elektron yapılarına göre kimyasal reaksiyonların mekanizmini ve yönünü belirlemek mümkündür.

Düşük sıcaklıklarda halojenlerin alkenlere elektrofil katılma reaksiyonları, özellikle iyon mekanizmi ile gerçekleşir [12, 26]. Bu reaksiyonların mekanizminin teorik araştırılması özellikle, reaksiyonun basamaklarında meydana gelen karbokatyonların ve onların izomerlerinin yapı ve kararlılıklarının belirlenmesine yönelmiştir [7, 13-25].

Farklı konfigürasyonlu çift bağa sahip olan gergin yapılu alkenlerin ve onların halojenlerle meydana getirdikleri moleküler komplekslerin kuantum kimyasal araştırılmasının sonuçları katılma reaksiyonlarında yön ve bölge seçiciliğinin öğrenilmesi için çok önemlidir. Aynı zamanda bu sonuçlar, katılma reaksiyonlarında halojenlerin alkenlere elektrofil katılma merkezlerinin ve reaksiyon yönünün belirlenmesi için de yararlıdır.

1.2.2. Kuantum Kimyasının Metotlarının Genel Özellikleri

Kuantum kimyası metotlarının teorisi ve onların analizi hakkında geniş bilgiler elde edilmiştir [8, 9, 10]. Burada kuantum kimyası metotlarının temelini oluşturan moleküler orbitaller (MO) teorisinin temel noktalarından kısaca bahsedilmiş ve kuantum kimyası metotlarının imkanları, duyarlılığı ve eksiklikleri hakkında bilgiler verilmiştir.

Kuantum kimyasının temel prensibi stasioner şhrödinger denklemini çözmektir. Bu denklemden faydalanarak moleküler sistemlerin bütün özelliklerini (elektron yapısını, geometrik özelliklerini vb) teorik hesaplamaları mümkündür. Şhrödinger denklemini çözmek için adyobatik (Born-Oppenheimer) yaklaşımlardan yararlanılır. Bu yaklaşımlara göre, moleküler sistemin tam dalga fonksiyonu elektron ve dalga fonksiyonuna bağlı olarak yazılır. Şhrödinger denklemi elektron ve atom numaralarının dalga hareketleri için ayrıca hesaplanır. Moleküler sistemelerin elektronların hareketleri için Şhrödinger denklemi çözülerek elektronun dalga fonksiyonu ve enerjisi belirlenir.

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (2.2)$$

Burada \hat{H}_e - çok elektronlu sistemin kinetik ve potansiyel enerjilerinin operatörlerinin toplamı Hamilton operatörü, ψ_e - sistemin dalga fonksiyonu, E_e - sistemin tam elektron enerjisidir.

Bu denklemin duyarlılığı sadece tek bir elektronlu sistemler için geçerlidir. Bundan dolayı, çok elektronlu atomlar ve moleküler sistemler için bilinen metodların yardımı ile ancak çözülebilir. Bu metodlardan en çok kullanılanı ise Hartree-Fock metodudur. Hartree-Fock metoduna göre her bir elektron atom numaralarının ve diğer elektronların meydana getirdikleri etkileşime bakılır. Tek elektronlu dalga fonksiyonu yalnız elektronun faz ve spin koordinatlarına bağlı olan spin orbital $\varphi_i \alpha$ ve ya $\varphi_i \beta$ (φ_i -faz, α ve β -spin fonksiyonları) şeklinde ifade edilir. Elektronun faz koordinatlarına bağlı olan φ_i fonksiyonu moleküler orbital olarak adlandırılır.

Hartree-Fock (tek elektronlu yaklaşım) metodunda çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu Φ , spin orbitallerinden oluşmuş Şleter determinatı şeklinde yazılır.

$$\Phi = [(2n)!]^{-1/2} | \varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2)\dots\varphi_n(2n)\beta(2n) | \quad (2.3)$$

Burada $2n$ molekülde elektronların sayısıdır. Dalga fonksiyonunun bu şekilde yazılması istenilen iki elektronlu sütununun koordinatlarının yer değişmesine göre fonksiyonun antisimetrik olasılığını yani, Pauli prensibine uymasını gerektirir. Hartree-Fock yaklaşımında Şhrödinger denklemi tek elektronların hareketlerinin integral-diferansiyal denklemi şeklinde yazılır.

$$F\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.4)$$

Burada F , Hartree-Fock yaklaşımında Hamilton, ε_i - moleküler orbitalin enerjisidir.

Moleküler orbitaller metodunda (Hund, Malliken, Xyukkel) moleküller orbitalleri molekülü oluşturan atomların orbitallerinin hat kombinasyonu (MO AOKK) şeklinde tayin edilir.

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad i=1,2,3,\dots,n \quad (2.5)$$

Burada, χ_{μ} -atom orbitalleri (AO), $C_{\mu i}$ -i MO-ın meydana μ AO-ın payını gösteren simge, N -AO-ın genel sayı-bazis fonksiyonlarının sayısıdır.

Moleküller orbitallerin (MO) düzenlenmesinde yararlanılan atom orbitallerinin hat kombinasyonu (AOKK) yaklaşımı fiziksel ve kimyasal bakımdan en anlamlı ve mantıklı yaklaşımdır. Bu yaklaşıma göre, MO-ın fiziki anlamı daha doğru anlatılır. (2.4) ifadesinden yararlanılarak moleküler sistemin tam elektron enerjisinin minimum değerleri hesaplanır. Enerjinin minimum olduğu noktada $C_{\mu i}$ 'ye karşılık gelen yerler belirlenir. Hartree-Fock tekniklerinde (1.4) ifadesi kullanılarak Rutaan denklemleri elde edilir [26].

$$\sum_{\mu=1}^N (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\mu i} = 0 \quad (2.6)$$

Burada, $F_{\mu\nu}$ -Fok operatörünün matris elemanları, $S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \chi_{\nu}$ ve χ_{ν} orbitallerinin örtüşme integralidir.

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu/\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda/\nu\sigma) \right] \quad (2.7)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (2.8)$$

Burada, $H_{\mu\nu}$ -elektronların atom numaraları ile karşılıklı etkileşim enerjisinin ve elektronların kinetik enerjisinin katıldığı tek elektronlu Hamiltonianın matris elemanlarıdır. $P_{\lambda\sigma} - \chi_{\lambda}$ ve χ_{σ} atom orbitalleri arasındaki bağların matrisidir. Elektronlar arasındaki karşılıklı etkiyi karakterize eden $P_{\lambda\sigma}$ matrisinin elemanları Rutaan denklemlerinin aktarılan köklerinden oluşur. $S_{\mu\nu} - \chi_{\mu}$ ve χ_{ν} AO-ın örtüşme integralidir. $(\mu\nu/\lambda\sigma)$ -dört merkezli iki elektronlu Kulon karşılıklı etki (iteleme) integralidir.

$$(\mu\nu/\lambda\sigma) = \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}(2) \chi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.9)$$

Burada, r_{12} -1 ve 2 elektronları arasındaki mesafedir. Rutaan denklemi (2.5) bütün kuantum-kimyası metotların temel taşıdır.

Kuantum kimyasının bütün metotları bu tekniklere göre belirlenmiştir. Moleküler sistemlerin elektron ve geometrik yapılarının deneysel olmayan hesaplamaları (2.5) denklemler sisteminin çözülmesi ile oluşturulmuştur. Bu formüller moleküler orbitallerin yeni yarı-empirik metotlarının hazırlanması ve onların geliştirilmesi için yapıcı bir tekniktir.

No-hattı denklemler sistemini (2.5) çözmek için ÖUS metodundan yararlanılır. Bu denklemlerde $F_{\mu\nu}$ matris elemanı bilinmeyen $C_{\mu i}$ 'ye bağlıdır. Sıfırıncı yaklaşım alınarak $C_{\mu i}$ ye eşdeğer yerler seçilir ve onlara göre F matrisi belirlenir. Belirlenen F matrisine göre (2.5) denklemi çözülerek $C_{\mu i}$ 'nin eşdeğeri bulunur ve onlara göre yeni F matrisi elde edilir. Bu işlemler $F_{\mu\nu}$ matris elemanın ve $C_{\mu i}$ 'nin eşdeğer noktalarına karşılık gelen ihmal edilebilecek değişimlere kadar devam ettirilir.

Kuantum kimyası hesaplamalarında MO'nun meydana gelmesinde yararlanılan bazis (temel) fonksiyonlarının tipi ve miktarı çok önemlidir. Bazis fonksiyonlarından düzenlenmiş MO moleküler sistemin gerçek dalga fonksiyonu doğru hesaplanmalı ve bazis fonksiyonları çok merkezli integrallerin hesaplanmasına imkan vermelidir. Atomları için Hartree-Fock tekniklerinden elde edilmiş atom orbitalleri tecrit olunmuş atomlarda elektron yoğunluğunun paylaşıldığını doğru bir şekilde ortaya koyan en uygun atom

fonksiyonlarıdır. Moleküler sistemler için Rutaan denkleminin (2.5) durumunda bu AO'nun bazis fonksiyonu gibi düşünülmesi bir çok sorunun ortaya çıkmasına neden olur [24,25]. Bu ilk basamakta atomlardan farklı olarak moleküler sistemlerin küresel simetriye sahip olmaması ve atom fonksiyonlarının moleküler sistemlerde elektron paylaşılmasının bazı özelliklerini doğru olarak yansıtılamamasından ileri gelir. Kuantum kimyası hesaplamalarında, iki bazis fonksiyonundan sleter tipli orbitallerden (STO) ve gauss tipli orbitallerden (GTO) dan yararlanılır [9, 28, 29] .

$$\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = r^{n-1} e^{-\varepsilon r} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (\text{STO}) \quad (2.10)$$

$$\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (\text{GTO}) \quad (2.11)$$

Burada, n , ℓ , m -kuant sayıları; r, θ, ϕ -sterik koordinatlar; ε -atom numaralarının efektif yükü(sleter eksponenti); α -variasiya parametresi; $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ -sferik faktördür.

Sleter tipli orbitallerin (STO) üstünlüğü onların ifadelerinin analitik sadeliği, açıklığı, pratikliği ve hidrojen atomunun AO-ın ifadelerine açıklık getirmelidir. Ancak STO bazis fonksiyonu ile Fock operatoruna (2.6) dahil olan integrallerin hesaplanması çok zaman gerektirir. Gauss tipli orbitaller (GTO) oluşan integrallerle hesaplanmasında ise zaman kaybı aza iner ve hesaplanması zor olan dört merkezli integrallerin hesaplanmasına yardımcı olan iki merkezli integraller ile değişmesine imkan verir. Kuantum kimyasının deneysel olmayan metodları ile moleküler sistemlerin hesaplanmasında, gruplandırılmış bazis fonksiyonlarından yararlanılır. Gruplandırılmış bazislerde her bir sleter tipli atom orbitali gauss tipli fonksiyonun hat kombinasyonu ile ifade edilir. Bazis fonksiyonlarının sayısının artışına bakılmayarak, grublandırılmış bazislerle integrallerin hesaplanması sağlanır. Empirik olmayan metotlarla moleküler sistemlerin yapılarının ve özelliklerinin araştırılmasında Popl ve onun meslektaşları tarafından sunulmuş bazislerden geniş bir şekilde yararlanılmıştır.

Minimum bazislerde-STO-nG her bir sleter orbitali n tane gauss fonksiyonunun hat kombinasyonu ile ifade edilir [29]. Kuantum kimyası hesaplamalarında en çok kullanılan minimum bazis STO-3G'dir. Çünkü n 'nin artması hesaplamaların sonucuna ve hassaslığına çok az etki eder. Valent-ayrılmış bazislerde-MNPG (3-21G, 4-31G ve 6-31G) atomların iç seviyesindeki elektronun her bir sleter orbitali M gauss fonksiyonu ile değiştirilir [30]. S-valent orbitali N ve p-valent orbitali P gauss fonksiyonu ile ifade edilir. Moleküler

sistemlerde elektron paylaşılmasını 6-31G bazisi 3-21G göre daha kesin sonuçlar verir. Ancak 6-31G bazisi ile hesaplamalarda daha çok zaman gerektirir ve moleküler sistemlerin fizikokimyasal parametrelerinin hesaplanmış değerlerinin hassaslığını çok az artırır. Buna göre büyük moleküler sistemlerin parametrelerinin hesaplanmasında, çoğu zaman 3-21G bazisi kullanılır.

Polarize olunmuş (polarlanmış) d-orbitalli valens ayrılmış bazislerde 3-21G(d) ve 6-31G(d) p-elementlerinin fonksiyonlarına polarize olunmuş d-orbitalinin ilave edilmesi ile elde edilir [29]. Bu bazisler genişletilmiş ve daha esnek bazislerdir ve onlar moleküller arasındaki karşılıklı tesirin, moleküllerin ve katyonların yapılarının hesaplanmasında geniş bir şekilde yararlanır. 3-21G(d,p) ve 6-31G(d,p) genişlenmiş bazislerde hidrojen atomlarının fonksiyonlarına polarize olunmuş p ve d orbitali genişlenmiş valent-ayrılmış 6-311G(d) bazisinde p-elementlerinin fonksiyonlarına polarize olunmuş p ve d orbitalleri ilave edilmiştir [30]. Bazislerde polarize olunmuş orbitallerin ilave edilmesi moleküler sistemlerin kuantum kimyası hesaplamalarının hassaslığını artırmakla beraber, hesaplama zamanını (hesaplamalarda sarf olunan zaman) da artırır.

Difüze olunmuş s- ve p-orbitallerinin polarize valent ayrılmış bazislere ilave edilmesi ile elde edilen 3-21+G(d), 6-31+G(d) ve 6-31+G(d,p) difüze olunmuş orbitalli polarize valent ayrılmış bazisler anyonların bağlayıcı olmayan elektron sütununa sahip olan moleküler sistemlerin araştırılması için yararlanır. 3-21++G(d), 6-31++G(d) ve 6-31++G(d,p) bazislerinde ağır atomların fonksiyonlarına difüziye olunmuş s- ve p-orbitallerinin elde edilmesi ile beraber hidrojen atomlarının fonksiyonlarına da difüze olunmuş s-orbitali ilave edilmiştir. Difüze olunmuş orbitalli polarize valent ayrılmış bazisler elektronun hareketini atom numaralarından uzak mesafelerde daha doğru tavsir etmeye imkan sağlar.

Moleküler sistemlerde elektronlar birbirlerine bağlı şekilde hareket ederler yani, elektronların hareketi kollektif karakter taşır. Aynı spinli iki elektron fazda birbirinden uzakta yerleşmeye çalışırlar. Elektronların bu tür hareketleri elektronlar arasındaki korrelasyon efekti olarak adlandırılır. No-emprik kuantum kimyası hesaplamalarındaki korrelasyon efekti Müller ve Plessetinin moleküler sistemler için ikinci dereceden MP2 ile dikkate alınır [31]. Moleküler sistemlerin kuantum kimyası hesaplamalarında elektronların korrelasyon efektinin dikkate alınması çok zaman ve araç gerektirir.

Son yıllarda moleküler sistemlerin geometrisi ve elektron yapılarının araştırılmasında genelde yoğunluk fonksiyonal teorisinden (DFT) de geniş bir şekilde yararlanır [32].

Sıklık fonksiyonal teorisi (SFN) metodlarında var olan potansiyel ve fonksiyondan da yararlanır. Becerin üç parametrelili fonksiyonunun [33] Lee-Young-Parrın [34] değişen korrelasyon potansiyeli ile kombinasyonu B3LYP metodunda, Predew-Wang-91 değişen korrelasyon potansiyeli [35] ile kombinasyonu ise B3PW91 metodunda yararlanır. DFT metodları ile moleküler sistemlerin kuantum kimyasal parametrelerinin hesaplanmasında var olan bazis fonksiyonlarından yararlanır. Bu metodlarla moleküler sistemlerin araştırılmasında hesapların hassaslığı artar ve birçok kuantum kimyasal parametreler için bilinen sonuçlara uygun sonuçlar elde edilir. Moleküler sistemlerin geometrisi ve elektron yapılarının araştırılmasında faydalanılan B3LYP/6-311G(d) metodu ile hesaplamalarda bağ uzunluğu için aralık $\sim 0.004 - 0.005 \text{ \AA}$, valent açısı için $\sim 1.1-1.3^\circ$ ve iyonlaşma potansiyeli için $0.11 - 0.19 \text{ eV}$ -dur. DFT metodları ile moleküler sistemlerin araştırılması için yapılan hesaplamalarda çok zaman kaybı olur. Moleküler sistemlerin deneysel olmayan (ab initio) ve DFT metodları ile araştırılan bazis fonksiyonlarının sayısının (N) artırılması ile kuantum kimyasal parametrelerinin (bağ uzunluğu, valensacısı, tam enerji, iyonlaşma potansiyeli, dipol momenti, elektron sıklığı vb.) değerlerinin hesaplanmasında hata azalır ve elde edilen sonuçların hassaslığını artırır. Bir başka deyişle, deneysel olmayan ve DFT hesaplamalarında bazis fonksiyonlarının sayısının artırılması moleküler sistemlerin kuantum kimyasal parametreleri için tecrübe ile daha uygun sonuçların elde edilmesine imkan sağlar. Genellikle, bazis fonksiyonlarının sayısının artırılması moleküllerde elektron yoğunluğunun paylaşılmasını ve kimyasal reaksiyonlarda onun değişmesini doğru tanımlamaya imkan sağlar. Diğer taraftan, bazis fonksiyonlarının sayısının artırılması hesaplamalarda harcanan zamanı artırır. Kuantum-kimyası hesaplamalara harcanan zamanı bazis fonksiyonlarının sayısına bağlı olarak artırır. Buna göre, moleküler sistemlerin deneysel olmayan ve DFT metodlarla araştırılmasında, özellikle, bilinen yol seçilir. Kuantum-kimyası hesaplamalarda hatanın minimuma indirilmesi ile beraber, hesaplamaların pahalı olmamasına çalışılır. Bunun için gerektiği durumlarda (özellikle büyük moleküler sistemler için) orta yol seçilerek, orta sayıda bazis fonksiyonlarının yardımı ile daha basit sonuçların elde edilmesine imkan sağlanır. Çoğu durumda moleküler sistemlerin kuantum kimyası gözetiminde onların parametrelerinin değerlerinin belirlenmesi ile şekillenir. Bu hallerde bazis fonksiyonlarının sayısı gerekmiyor. Yani, aynı karbokasyon farklı izomerlerinin kararlılık sırası bazis fonksiyonlarının sayısına bağlı değildir.

Kuantum kimyasının ab initio ve DFT metodları üç temel amaç için kullanılmaktadır. Teorik olarak bilinen değerlerin ne derecede doğru olduğunu, moleküler sistemlerin bilinen yöntemlerle belirlenmesi zor olan veya mümkün olmayan özelliklerinin hesaplanmasında bir başka sözle, bilinen yöntemlerle tek başına araştırılması mümkün olmayan moleküler sistemlerin (kısa ömürlü ve yüksek reaksiyona girme kabiliyetine sahip olan ara ürünlerin oluşmasında) yapılarının ve özelliklerinin araştırılmasında, kuantum kimyasının yeni yarı-empirik metodlarının oluşturulmasında kullanılır.

Moleküler sistemlerin yapılarının ve özelliklerinin araştırılmasında ab initio ve DFT metodları ile beraber, yarı-empirik metodlardan da yararlanır. Yarı-empirik metodlarda özellikle, büyük moleküler sistemlerin ab initio ve DFT metodları ile araştırılmasında ortaya çıkan zorlukları gidermek için kullanılır. Büyük moleküler sistemlerin ab initio ve DFT metodları ile araştırılmasında bazis fonksiyonlarının sayısının çok olması ile hesaplamaya ayrılan zaman artar. Bu hesaplamalarda zamanın esas payı elektronlar arasındaki karşılıklı tesir integrallerinin ($\mu\nu/\lambda\sigma$) hesaplanmasına harcanır. Bazis fonksiyonlarının sayının (N) artması ile bu integrallerin sayısı N^4 oranında artırır.

Deneysel olmayan (ab initio) ve yarı-deneysel metodlar arasındaki temel fark Rutaan tekniğinde (2.5) elektronlarının atom numaraları ile aralarındaki karşılıklı etki enerjilerini karakterize eden matris elemanlarını (integralleri) hesaplaması ile alakalıdır. No-empirik metodlarla Fock operatorunun (2.6) denklemi ile ifade edilen matris elemanlarının ($F_{\mu\nu}$) tek başına analitik olarak hesaplanır. Yarı-empirik metodlarla bu integrallerin bir kısmı bilinen parametrelerle (iyonlaşma potansiyeli vb.) değiştirilir [36]. Bu değişiklikler hesaplamaların sadeleşmesine ve büyük moleküler sistemlerin yapı ve özelliklerinin araştırılmasına imkan sağlar. Yarı-deneysel metodlarla özellikle, valens elektronları dikkate alınır ve her bir metod moleküler sistemin belirli özelliklerini hesaplamak için parametrize olunur. Yani, her bir yarı-deneysel metod moleküler sistemin belirli özellikleri için bilinen sonuçlara uygun sonuçlar verirler. Buna göre de hangi yarı-deneysel metodla moleküler sistemin hangi özelliklerinin hesaplanmasını daha uygun olduğu bilinmelidir. Son yıllarda moleküler sistemlerin yapı ve özelliklerinin araştırılmasında AM1 (Austin model 1) [41] ve PM3 (parametrize model 3) [42] yarı-empirik metodları geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Bu metodlarla organik moleküllerin yapı parametrelerinin meydana gelme istekliliğinin, iyonlaşma potansiyelinin, dipol momentinin hesaplanmasında elde edilen sonuçlar beklenildiği gibidir, yani bilinen sonuçlara uygundur. AM1 metodu

moleküller arası karşılıklı etkilerin ve molekül içinin enerjisinin hesaplanmasında yararlanır. AM1 ve PM3 metodları ile hesaplamalarda bağ uzunluğu için $\sim 0.04 - 0.05 \text{ \AA}$, valent açısı için $\sim 3 - 4^\circ$, dipol momentini için $\sim 0.3 - 0.4$ Debay ve iyonlaşma potansiyeli için $0.3-0.8 \text{ eV}$ - dur [8].

Moleküler sistemlerin gerginlik enerjisinin hesaplanmasında ve konformasyonlarının araştırılmasında (konformasyon analizinde) MM2[44] ve AMBER (assited model bilding and energy refinement) [44] moleküler mekanik metodları kullanılır.

1.3. Uzaydan ve σ -Bağları Boyunca Orbital Etkileşimleri

Organik kimyada yeni teorik görüşte kıyaslardan birinin yeni hali olan grup halinde birleşen veya bir elektron çiftine sahip olan iki heteroatomun etkileşimi π -bağı σ -bağı sistemleri boyunca paylaşıldığı düşünülür. Bu karşılıklı etkileşimlerin iki mekanizması uzay boyunca ve σ -bağları boyunca olan etkileşimler tartışılmıştır. Bu etkileşimler UV'ye, fotoelektron ve spektroskopik elektron geçişine ve kuantum kimyasal bilgiye göre değerlendirildi, molekülün reaktivitesindeki yukarı etkileşimlerin değeri gösterilmiştir.

Organometalik molekül veya bir organik moleküldeki bileşenlerin karşılıklı etkileşimlerinin kalitatif veya kantitatif bir değerlendirmesi için, çeşitli elektronik etkilerin geniş bir aralığı kullanılmıştır [45,46]: α -etkisi bir elektron çiftine sahip düz zincir halkalı heteroatomların ikisinin etkileşimi [47] geminal etkileşim (α -etkileşimine benzer olarak tanımlanır) bir karbon atomu veya başka bir elementin bir atomu tarafından paylaşılmış 2 süstituentin etkileşimi; σ -bağları boyunca veya uzaydan orbital etkileşimleri σ -bağları tarafından bölünen bileşenlerin etkileşimi; anomerik etki [48,51] tavşan kulağı veya hokey sopası etkisi [52, 53]; yakın etkileşimler (β -etkisi) iki karbon atomu tarafından bölünmüş bileşenlerin etkisi [54, 56]; değişken etki (alan etkisi); indüktif etki [59, 61] hiperkonjügasyon; kojügasyonun [62] çeşitli türleri vs.

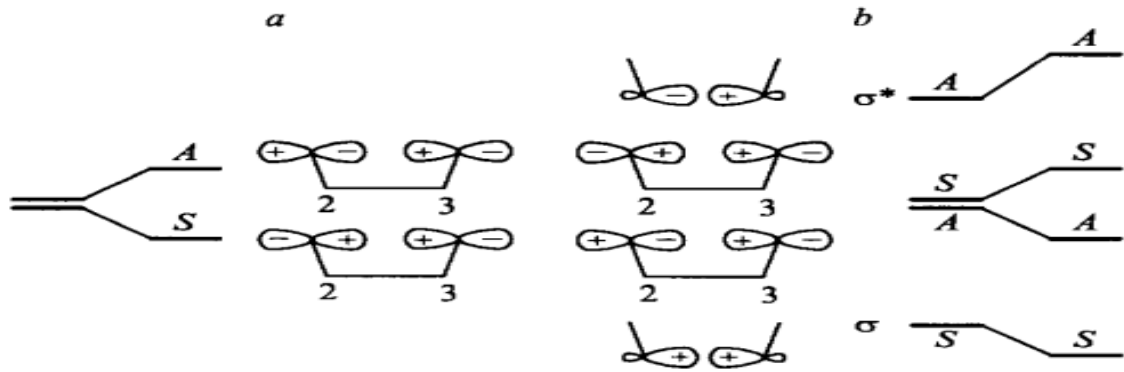
1968-1971 de Hoffman π -elektron sistemleri [64, 65] veya σ -bağı ile bölünmüş tek çifte sahip heteroatomlar arasındaki etkileşimleri çalışmıştır. Biradikal sistemlerle ilişkili olarak, o σ -bağı boyunca ve uzay boyunca orbital etkileşimlerinin iki türünü analiz etmiştir. Enerji seviyelerinin çok fazlası orbital etkileşimlerinin ölçümlerine yardımcı olur, yani böyle etkileşimlerin varlığında enerji seviyeleri bozulmalı, onların varlığı boyunca benzer enerjilere sahip olmalı.

Bu problemin şimdiki hali aşağıda tartışılmıştır [61-72]. Bu bilgiler birkaç kez gözden geçirilerek hazırlandı. Fakat bunlar bileşiklerin sadece bireysel sınıflandırılması düşüncesine dayandırıldı ve değişik teorik yaklaşımlar kullanılmıştır.

1.3.2. Elektron Sistemleri veya Bir Elektron Çiftine Sahip Ekuvalent Substituentler Arasındaki Etkileşimleri

1.3.2.1. Model Fikir

Karışık teoriye göre uzaydan (n_1 ve n_2 , doymamış grupların π orbitallerinin belli heteroatomların LEP (Bir elektron çifti) orbitalleri bir molekülün 2 farklı elektronik seviyesi n_1 ve n_2 'nin etkileşiminde, iki yeni elektronik seviye üretilmiştir; (n_1+n_2) bağ kombinasyonuna benzer düşük enerji seviyesi ve (n_1-n_2) antibağ kombinasyonuna benzer yüksek enerji seviyesidir. Üçe bölünmüş σ -bağıyla bir biradikal sistem için (başlangıç çalışması yapılmıştır), n_1+n_2 kombinasyonu C(2)-C(3) bağına simetri eksenine dik olmasına bağlı olarak, n_1-n_2 kombinasyonu asimetrik (A veya n^-) iken n_1+n_2 kombinasyonu simetriktir. (S veya n^+). Uzaydan etkileşimler A($E_s < E_a$)'ya bağlı olarak S'nin enerji seviyesini düşürür.



Şekil 3. σ -bağları boyunca ve uzay boyunca etkileşimlerin şematik gösterimi

σ -bağları boyunca etkileşim düşünüldüğü zaman C2-C3 bağının σ -orbitallerinin simetrik olduğu farz edildiğinde antibağ σ^* orbitalleri simetri eksenine bağlı olarak antisimetriktir. Aynı simetrisinin sadece orbitallerinin etkileşimlerinin olasılığı hesaba

katıldığında n_1-n_2 orbitalleri σ^* orbitalleriyle etkileşiyorken, n_1+n_2 de σ orbitalleriyle etkileşir. S seviyesinin enerjisi sonradan yükselir ve A seviyesi azalır. Seviyelerin azalması S'ye göre A'nın daha düşük enerjili olmasına neden olur. ($E_s > E_a$). Onların geniş ΔE 'si üst orbitallerinin örtüşmesinin bir fonksiyonudur. E_a ve E_a 'nın alakalı durumlarında C-H, C1-C2, ve C3-C4 bağlarının etkisi önemsizdir [64, 65].

Genel olarak, σ -bağları boyunca etkileşim merkezi C3-C4 bağının σ ve σ^* orbitalleri ile sadece heteroatomların LEP örtüşmelerine bağlıdır. Örtüşme derecesi bu bağ hakkındaki rotasyondan bağımsızdır, fakat simetri sonradan bozulduğu için C-X bağı rotasyonuna önemli derecede bağlıdır. Karışık teorinin bu kısmı A ve S (ΔE_s ve ΔE_a) seviyelerinin kullanmadan şu formülle hesaplanır [65];

$$E_i = \frac{H_{ij}}{E_i - E_j} \quad (3.1)$$

Burada $H_{ij} = \int \psi_i H \psi_j dt$ karışık matriks elementidir, E_i ve E_j etkileşim seviyelerinin enerjisidir. Hoffman ΔE_s ve ΔE_a ile E_i ve E_j enerji farklılıklarının bağlantısını tartışmamıştır. Sadece: eğer E_j dolu σ -orbitallerinin enerjisi ise [$E_i - E_j$] $\approx 0.3eV$ 'dur ve eğer E_j dolmamış σ -orbitallerinin enerjisi ise [$E_i - E_j$] $\approx 10eV$ olduğunu söylemiştir [64]. Molekülün son halinde orbitaller birbirine çok yaklaştığında önce uzaydan etkileşir fakat orbitaller arası uzaklık 3\AA 'dan fazla olduğunda σ -bağlarıyla etkileşim daha baskın olur.

Yarı deneysel metotlar kullanılarak elde edilen model hesaplamalar σ -bağlarını etkileyen m sistemindeki orbital etkileşimleri ile ilgili önemli sonuçlara yol açmıştır [64, 65, 73-77].

1. σ -bağlarını etkileyen m sisteminde oluşan enerji seviyelerinin sırası onların numaralarına bağlıdır. m 'nin tek sayı değerleri için $E_s < E_a$, m 'nin çift sayı değerleri için $E_s > E_a$ 'dır. Bu denklem kuraldan yola çıkarak, uzay etkileşimleri ve σ -bağları boyunca etkileşim m 'nin tek sayı olduğu durumlarda birbirini kuvvetlendirir; m 'nin çift sayı olduğu durumlarda birbirini zayıflatır.

2. Belirli bir m değeri için, σ -bağları boyunca orbital etkileşimleri σ iskeletinin geometrisine bağlıdır ve onların uzunluğu σ iskeletinin *trans* hali için bir maksimumdur.

Bu yüzden dört σ -bağı boyunca orbital etkileşimlerinin görülmesi durumunda moleküler konformasyonlar verilen sırada zayıflar: *trans*, *trans* > *cis*, *trans* > *cis*, *cis*

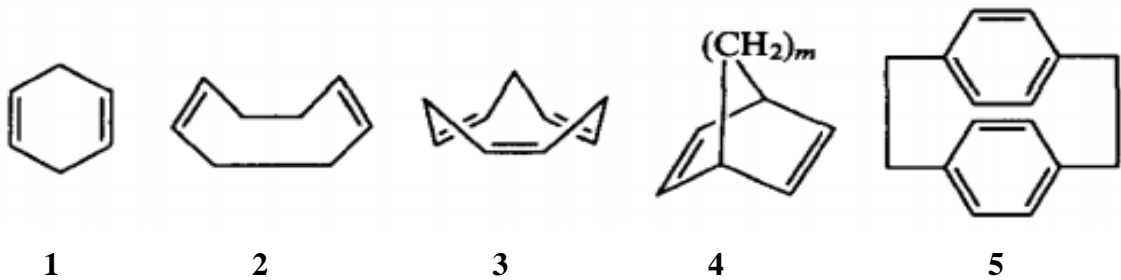
3. Genel olarak σ -bağı boyunca etkileşim molekülü kararlı hale getirir, fakat X-C-C-X'in yapısındaki C-C σ -bağı zayıflar.

Uzay ve σ -bağları boyunca orbital etkileşimlerinin araştırılması için başlıca deneysel metotlar fotoelektron, elektron taşıma 8 elektron yakalama) ve UV spektroskopisidir.

1.3.2.2. Konjuge Olmayan π - Elektron Sistemi

Bir σ -bağı sistemi tarafından bölünen π -elektron sistemi içeren moleküllerde (ikili veya üçlü bağ, aromatik veya heteroaromatik bileşikler) düşünülen iki tip etkileşim de (uzay ve σ -bağları boyunca etkileşimler) görülmüştür [66, 69, 71]. Bu tip bileşiklerdeki uzay boyunca etkileşimler homokonjugasyon [61, 100] ve spirokonjugasyon olmak üzere ikiye ayrılır.

Homojenasyon etkisi sikloheksa-1,4-dien **1**, siklookta-1,5-dien **2**, siklonona-1,4,7-trien **3**, [2.2.m]bisiklan **4** ve [2.2] parasiklopane **5** ile ilişkilendirilerek gösterilebilir [66, 71, 102, 103].

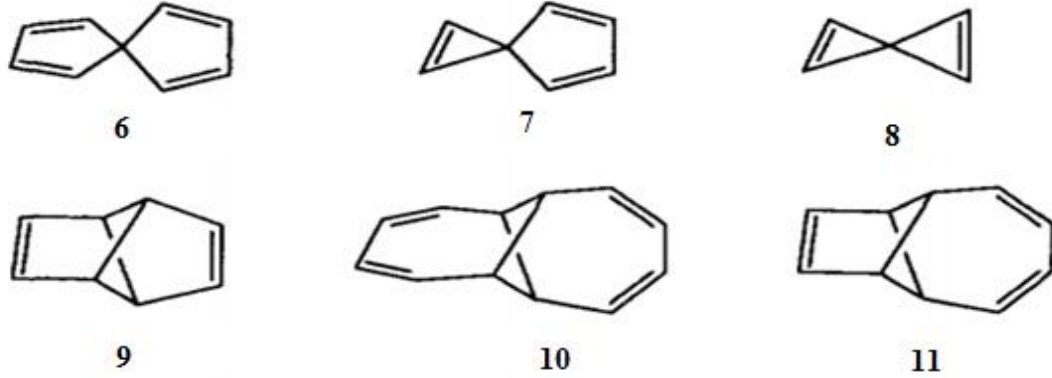


Şekil 4. σ -bağı sistemi tarafından bölünen π -elektron sistemi

Uzay boyunca etkileşimler norbornadiende baskındır ($m=1$). İki simetri yerinin varlığı göz önüne alındığında, dolu π orbitallerinin anti simetrik kombinasyona (SA) karşılık gelen enerji seviyesi daha yüksek iken dolu π orbitallerinin simetrik kombinasyonuna (SS) karşılık gelen enerji seviyesi daha düşüktür. Benzer olarak daha

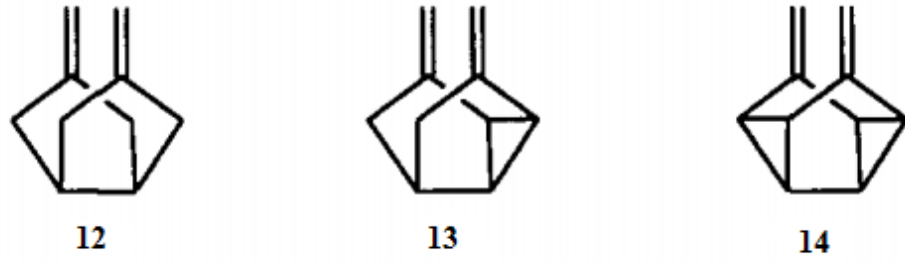
düşük bir enerji seviyesi ile dolu olmayan π^* orbitallerinin simetrik kombinasyonuna karşılık gelir ve daha yüksek enerji seviyesi antisimetrik kombinasyona (AA) karşılık gelir.

Spirokonjugasyon etkisi tamamen olarak dik düzlemlerde yer alan doymamış bileşikler içeren birbirine bağlı halkaların olduğu moleküllerde gösterilmiştir (6-8) [101, 104, 105, 106].



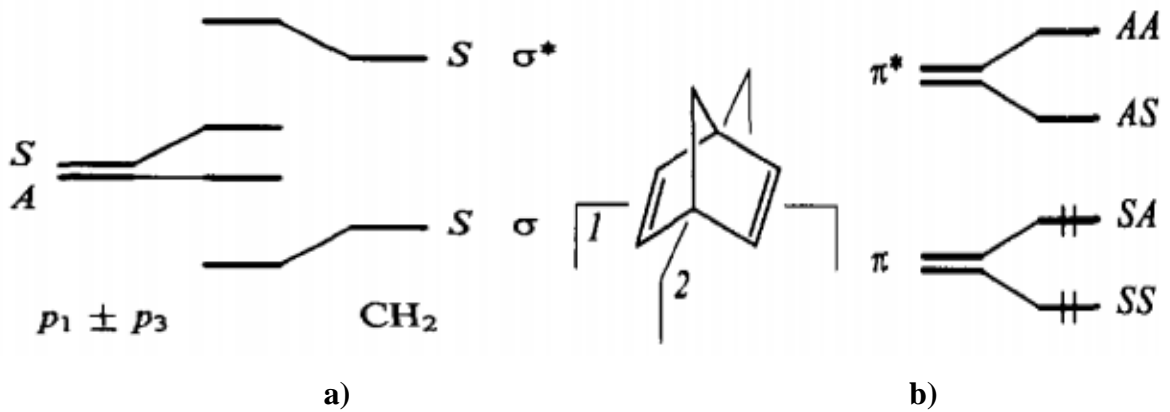
Şekil 5. Dik düzlemlerde yer alan doymamış parçaları içeren başka bağlantılı halkalar

Başlıca, bu moleküllerin spesifik simetrilerinden dolayı uzay boyunca doymamış parçaların dolu olmayan π^* orbitalleri ve dolu π orbitallerinin etkileşimleri gösterilmiştir. İki doymamış bileşenin $\pi(\pi^*)$ orbitallerinin bir kombinasyonunu oluşturan grup orbitalleri a_2 ve b_1 simetrilerine sahiptir. Bir spiro merkeze sahip olan 6-8 bileşikler için, σ -bağları boyunca etkileşim önemsizdir ve b_1 'in seviyesi a_2 'nin seviyesinin altındadır. 9-12 bileşikler için, dört üyeli halkaları etkileyen σ -bağları boyunca etkileşim daha önemlidir ve enerji seviyelerinin karşıt düzenini elde eder ($a_2 < b_1$) [104, 106]. Bu değişiklikler spiro bileşiklerinin UV spektrum ve fotoelektronun karakteristik yapısını belirler. Bu yüzden spiro [4,4] nanotetraenin yüksek enerji seviyesindeki yarılması UV spektroskopik bilgiye ve fotoelektrona göre 1,23 eV'dir [101].



Şekil 6. σ -iskeleti tarafından paylaşılmış iki çifte bağın etkileşimi

Uzay ve σ -bağları boyunca etkileşimlerinin bağıl katkılarını tahmin etmek için, Tablo 1'de metilen gruplarının sayısının bir fonksiyonu olarak bisiklik dienlerin (4) deneysel π -iyonlaşma enerjileri IP1 ve IP2 gösterilmektedir: Dewar benzen ($m=0$), norbornadien ($m=1$), bisiklo [2.2.2] oktadien ($m=2$), bisiklo [3.2.2] nonan-6,8-dien ($m=3$), bisiklo [4.2.2] dekan-7,9-dien ($m=4$) ve hipo-tetikal hidrokarbon ($m=\infty$). Son sisteme model olarak düzlemsel sikloheksa-1,4-dien (4) gösterilebilir. Δ IP bölünmesi çifte bağların düzlemleri arasında dihedral açılarındaki artışı ile düzenli bir şekilde azalır. Ancak 7 bileşiği olması durumunda minimuma düşer ($m=3$) ve hipotetikal hidrokarbonlar sebebiyle tekrardan 1,0 eV'ye yükselir ($m=\infty$). $m=1$ ve $m=2$ olan bileşiklerde uzay boyunca etkileşim π_a ve π_b orbitalleri arasında baskındır. Oysaki $m=3, 4$ veya ∞ olan bileşiklerde σ -bağı boyunca etkileşim baskındır [70, 107].



Şekil 7. a) σ ve σ^* orbitalleri (yalancı π orbitalleri) π -simetrik kombinasyonları tarafından yaklaşıldı. b) dolu olmayan π^* orbitalleri ve dolu π orbitallerinin etkileşimleri

Tip π_1 -CH₂- π_2 yapısındaki iki π -elektron sistemine bağlı olan etkin grup tek metilen grubudur. Etkileşimin oluşması için, C-H bağlarında yer alan σ ve σ^* orbitallerinin

(yalancı π orbitalleri) π -simetrik kombinasyonlarının bir yaklaşımıdır. Etkileşim diyagramları trimetilen radikalinin iki p orbitali ile σ ve σ^* orbitallerinin karışımının sonucunu gösterir (Şekil 6). p orbitallerinin antisimetrik bileşimi simetri şartları için CH_2 grubunun yalancı π -orbitalleriyle karışık olamaz. Dört üyeli siklik sistemlerde π orbitalleri veya endosiklik n_0 arasındaki etkileşimler ayrıca yalancı π -orbitalleri aracılığıyla gerçekleşir.

Tablo 1. Metilen gruplarının deneysel π -iyonlaşma enerjileri

İyonlaşma bandı	iyonlaşma enerjisi	m					
		0	1	2	3	4	∞
1	IP1	9,4	8,7	8,8	9,0	9,0	8,6
2	IP2	9,7	9,5	9,4	9,2	9,3	9,6
	Δ IP	0,3	0,8	0,6	0,2	0,3	1,0

σ -bağları boyunca etkileşim çarpıcı bir şekilde düzlemsel siklohegza-1,4-dien'de gösterilmiştir. Simetrinin uygun olduğu durumlarda bu bileşikte, iki çifte bağı π -orbitalleri σ orbital grubuyla örtüşür. İki metilen grubu boyunca çifte bağların π orbitallerinin etkileşiminin bir sonucu olarak uzay boyunca etkileşimleri olan norbornadienle karşılaştırıldığında SS ve SA seviyelerinin yarılmasının karşıt düzeni gözlemlenmiştir (SS<SA, Şekil 5). Siklohegza-1,4-dienin düzlemsel modeli için kuantum kimyasal hesaplamalar (EHM) 0.65 eV'luk bu yarıma ile düzeyini doğrulamaktadır (deneysel değer 1.0 eV) [102].

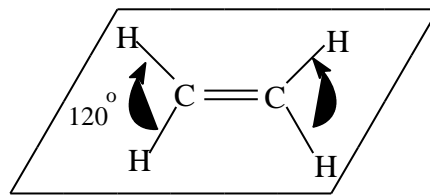
Model bileşik 1 için, temel orbitallerin karşılıklı oryantasyonu ve uzay ve σ -bağları boyunca etkileşimin mesafeye bağlılığı incelenmiştir. Siklookta-1,5-dien'in kayak konformerinde uzay boyunca etkileşim düşünülebilir. Ancak iki π -bağı arasındaki deneysel fark sadece 0.2 eV'dur; öte taraftan hesaplanmış yarıma SS<SA sırasında düzenlenmiş seviyelerle 1.67 eV'dur. Bunun sebebi, σ -bağları boyunca iki π -elektron sisteminin etkileşimi için ideal bir şekilde düzenlenmiş C(7)-C(8) ve C(3)-C(4)'in σ -bağlarının SS kombinasyonu ile π -orbitallerinin daha fazla etkileşiminin 2 bileşiğinde mevcut uzay boyunca etkileşimdeki çakışmadır. Bu SS kombinasyonunun kararsız olmasına sebep olur. Bu olgu hesaba katıldığında, hesaplanmış yarıma 0.48 eV'a düşer. Sandalye

konformasyonundaki **2** bileşiginde uzay boyunca etkileşim yoktur ve σ -bağları boyunca etkileşim hakimdir.

Kuantum kimyasal hesaplamalarıyla kanıtlanmış fotoelektron ve taşınım elektronik spektroskopu verilerine göre σ -iskeleti tarafından bölünmüş iki çifte bağ etkileşimi **12-14** bileşik serisinde daha belirgin hale gelir. π^- ve π^+ orbitallerinin enerjilerinin yarılması **12** bileşiginin **13** ve **14** bileşigine geçişinde yükselir (sırasıyla $0.2 < 0.4 < 1.26$ eV) σ iskeletinin rijitliğindeki artışla yoğunlaşan σ -bağları boyunca etkileşimler bu bileşiklerde baskındır ve π orbitallerinin düzeninin değişmesine yol açar ($\pi^- < \pi^+$).

1.4. Konfigürasyon ve Konformasyon

Konfigürasyon molekülü oluşturan grupların sterik merkezler (çifte bağ, kiral merkez, siklik halkalar vb.) etrafında uzayda elde ettiği çeşitli yapılarıdır. Bir başka deyişle konfigürasyon bir molekülü oluşturan atomların kesin bir düzen içinde yerleşmesi anlamına gelir. Molekülün konfigürasyonunun değişimi konformasyon değişiminden farklı olarak molekülün bütünlüğünün değişmesiyle sonuçlanır yani oluşan bu düzenli yapı bağlar kırılmadan bozulmaz. Örneğin etilen molekülünde düzleme dik olan π -bağı sebebiyle çifte bağ etrafında dönme engellenmiştir. Şekil 8’de etilenin düzlemsel konfigürasyonu görülmektedir.



Şekil 8. Etilenin düzlemsel konfigürasyonu

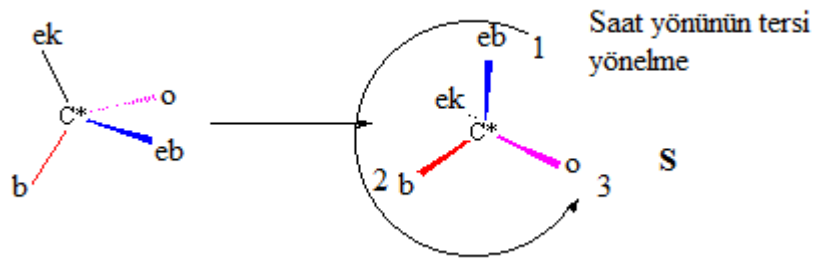
Çifte bağlı bileşiklerdeki engellenen bu dönme hareketine karşılık, doymuş bileşiklerde (Metan, Etan vb.) karbon atomuna bağlı atom ya da gruplar, bağ kırılması olmadan bağ çevresinde dönebilir. Isıl hareketler veya bir dış etki sonucu moleküllerdeki bu tür şekil değiştirmeler “konformasyonel değişimler” olarak adlandırılır.

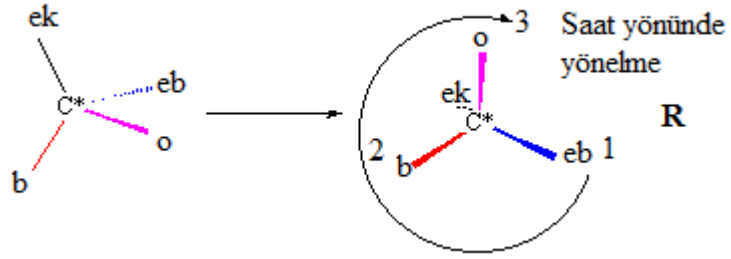
Konformasyonu çeşitli şekillerde tanımlayabiliriz. Bunlar;

- ✓ Molekülün farklı kısımlarının tek bağlar etrafında birbirine nazaran dönmesi sonucu molekülün uzayda elde ettiği yapısıdır.
- ✓ Molekülün bütünlüğünün (yapısının) bozulmaması şartıyla molekülün uzayda elde ettiği şekillerdir.
- ✓ Molekülün birbirine kolaylıkla dönüşebilen uzay yapılarına “konformer” denir. Molekülün bütünlüğünün (yapısının) bozulmaması şartıyla konformerlerin birbirine dönüşmesine “konformasyonel geçişler” denir. Bu geçişler genelde tek bağlar etrafında gerçekleşirler. Dolayısıyla konformerler molekülün uzayda elde ettiği konformasyonlardır.
- ✓ Molekülün ani değişen ve molekülün bütünlüğünün (yapısının) korunması şartıyla birbirine dönüşen uzay yapısına denir.
- ✓ Molekül bir küme ise konformasyon bu kümenin alt elemanlarıdır.

1.4.1. Konfigürasyon ve R, S Adlandırmaları

Alkenlerdeki yapısal izomerlik, cis-trans veya E, Z gibi enantiyomerlerin de bir birinden ayrı olarak adlandırılmaları gerekir. İki enantiyomerin birbirinin ayna görüntüsü olması aynı zamanda bunların konfigürasyonlarının da zıt yapıda olduğunu göstermektedir. Bunların adlandırılmasında R, S, kuralı ya da Chan-Ingold-Prelog (CIP) denilen bir adlandırma sistemi vardır ki, burada dikkat edilmesi gereken bazı kurallar vardır. Bu kural oldukça basittir, en küçük grubun stereojenik karbon atomunun arkasına getirilerek diğer üç grubun öncelik sırasına göre sağa (R) ya da sola (S) doğru yönlenmelerine bakılarak karar verilir.





eb= en büyük > b=büyük > o= orta büyüklükte > ek= en küçük

Grupların öncelik sırasının bulunması aşağıda tekrar özetlenmiştir;

1-Grupların öncelik sırası atom numaralarına göre. Büyük atom numaralı elementler önceliklidir.

Cl (35.5) > O (16) > C (12) > H(1) gibi

2- Eğer kural 1 ile buna karar verilemiyor ise yani; ilk bağlı atomlar aynı ise bu atomlara bağlı olan ikinci veya üçüncü şekilde devam eden atomlara bakılarak karar vermeye çalışılır. (Çiftli ya da üçlü bağlar aynı atomun iki veya üç defa bağlanmış olduğu kabul edilerek hesaplanır.

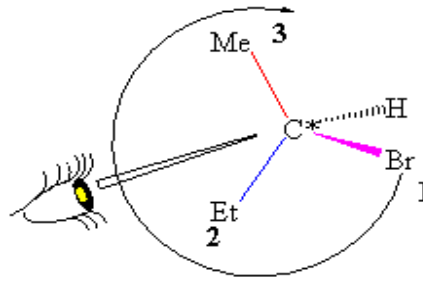
2-bromobutan için her iki konfigürasyonu da yazılıp adlandırabiliriz.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}^*\text{HBr-CH}_3$



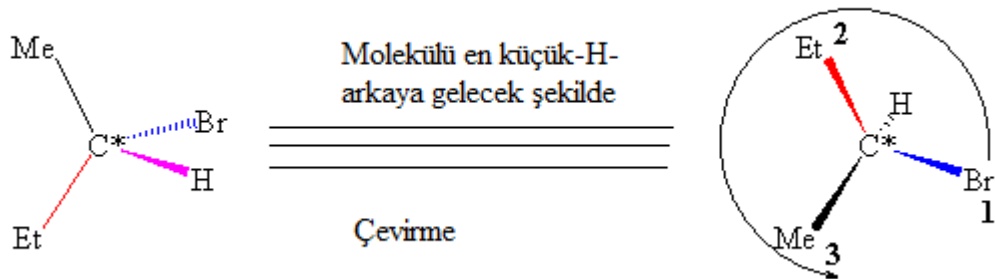
- 1- Br (80) > C (12) = C (12) (Br en öncelikli)
- 2- Etil grubunun birinci karbona başka bir metil grubu bağlı iken, metil grubu sadece üç tane hidrojen tarafından doyurulur. (İkinci öncelikli Etil grubu)
- 3- Me (Metil grubu da sonuncu sırada yer almalıdır)

İlk yapı I :



R-2-bromobütan

İkinci yapı II :



(Saat yönünün tersi) **S-2-Bromobütan**

1.5. Piramitleşmiş Alkenler

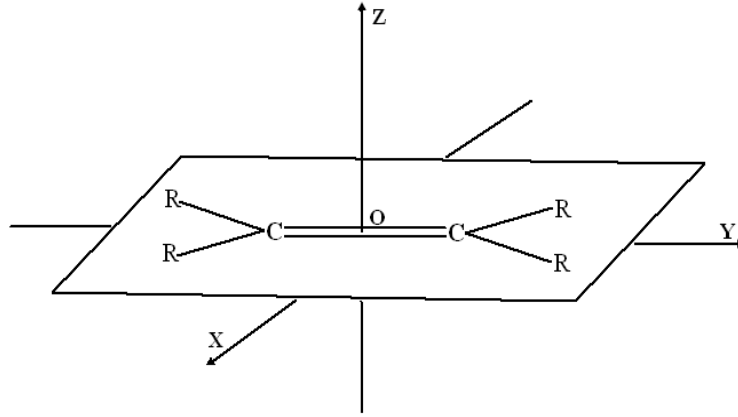
Normal alken moleküllerinde çifte bağların karbon atomları ve bu atomlara bağlı olan atom ve atom grupları aynı düzlem üzerinde bulunmaktadır. Bu normal alkenlerin çifte bağlarının karakteristik geometrik özelliğidir.

Çifte bağların bulunduğu düzlemin üst ve alt kısımlarında elektron bulutunun yoğunluğu eşdeğerdir. Yani, çifte bağların elektron bulutunun dağılımı molekül düzlemine göre simetriktir. Normal alkenlerden farklı olarak gerilmiş(gergin) alkenlerin çifte bağları piramitleşmiştir. Karbon atomlarından her ikisi(veya biri) ve onlara bağlı olan atomları (veya atom grupları) aynı düzlem üzerinde bulunmayan çifte bağlara piramitleşmiş çifte bağlar denir [108, 109]. Piramitleşmiş çifte bağa sahip olan alkenlere piramitleşmiş alkenler denir.

Piramitleşmiş alkenler ve onların özellikleri son yıllarda kimyacılar tarafından araştırılan konulardan biri olmuştur. Piramitleşmiş alkenlerin birçok özellikleri normal alkenlere göre farklıdır. Bu farklılıklardan birisi piramitleşmiş alkenlerin oldukça yüksek reaksiyona girme kabiliyetine sahip olmasıdır. Çifte bağların piramitleşmesinin moleküler kökenini daha iyi anlamak için piramitleşme sonucu çifte bağların geometrik yapısında gerçekleşen değişmelerin belirlenmesi önemlidir.

Normal çifte bağın geometrik yapısı kartezyen koordinatlar sisteminde şekil 9' da gösterilmiştir. Molekülün simetri merkezi koordinatın başlangıç noktasında yerleşmiştir ve molekül D_{2h} nokta grubuna sahiptir. Çifte bağın karbon atomları ve onlara bağlı 4R grubu xy düzlemi üzerinde yer almaktadır. xy düzlemi molekülün yatay düzlemidir ve bu molekül düzlem üzerinde yer almaktadır. y eksenini molekülün ikinci mertebeden simetri eksenidir ve bu eksen karbon atomlarının merkezinden geçer.

Çifte bağın karbon atomlarından birinin ve bu atoma heminal bağlanmış 2R grubun merkezinden geçen düzlem(RCR düzlemi) ile xy düzleminin (molekül düzleminin) oluşturduğu ϕ açısına çifte bağın piramitleşme açısı denir[109]. Yani, ϕ piramitleşme açısı RCR düzlemi ile karbon atomlarının merkezlerini birleştiren doğru (y eksenini) arasındaki açıdır.



Şekil 9: Çifte bağın geometrik yapısı

RCR ve RCC açıları ile belirlenen ϕ piramitleşme açısı aşağıdaki formül ile hesaplanır [5.3] .

$$\cos \phi = -\cos(RCC) / [\cos 1/2(RCR)] \quad (5.1)$$



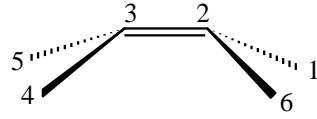
Şekil 10. Simetrik (a) ve antisimetrik (b) piramitleşmiş çift bağların şematik görüşleri ve onların Newman proksiyonu.

Aynı karbon atomuna heminal bağlanmış R gruplarının düzlemsel olmayan deformasyonu yani R gruplarının molekül düzleminde aynı yönde sapanı sonucunda çift bağlar piramitleşir. Yani, molekül düzleminin, karbon atomlarının birinden geçen ve x eksenine paralel doğru boyunca bükülmesi sonucu çift bağ piramitleşir. Farklı karbon atomlarına bağlanmış R gruplarının molekül düzleminde farklı yönlere sapanı mümkündür. Çifte bağın düzleminde aynı yöne sapan R gruplarına sahip olan alkenlere simetrik piramitleşmiş alkenler, zıt yönlere sahip R gruplara ise antisimetrik piramitleşmiş alkenler denir [110, 111] . Şekil 10' da simetrik ve antisimetrik piramitleşmiş çift bağların şematik görüşleri ve onların Newman proksiyonu gösterilmiştir.

Molekül düzleminin çift bağında bulunan karbon atomlarının merkezlerini birleştiren doğru (y koordinat eksenini) boyunca bükülmesi sonucunda karbon atomlarına

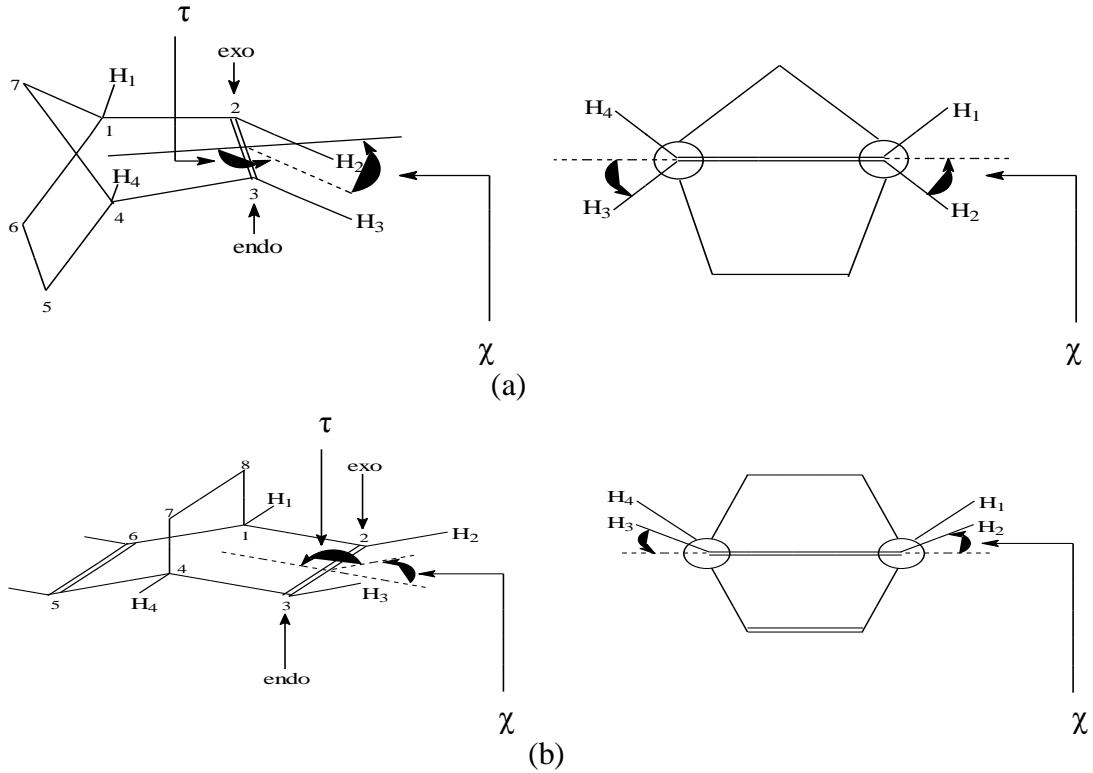
bağlanmış R grupları düzlem dışına çıkarlar ve çifte bağ piramitleşir. Çifte bağların bu tür piramitleşmesi düzlemden kenara bükülme açısı (ϕ_1) ile belirlenir [110, 111, 112]. Düzlemden kenara bükülme açısı(ϕ_1) Şekil 11’ de gösterilen dihedral açılarının yardımı ile belirlenir.

Şekil 12’den da görüldüğü gibi koordinat çizgisi (molekülün C2 simetri oku molekülün düzlemini (XY düzlemini) sistemi iki yarım düzleme ayırır. Düzlemden kenara bükülme açısı (χ), molekülün düzleminin Y okuna göre bükülmesinde iki yarım düzlem arasındaki açının komşu açısıdır. Bisiklo [2.2.1] heptadien (norbornedien) (a) ve bisiklo [2.2.2] oktadien (b) moleküllerinin çifte bağın piramitleşmesinin sistematik görünüşleri ve onların Newman proksiyonu (Hooke sendeleme modeli [113]) şekil 11’de gösterilmiştir.



$$(\phi_1)=180-D1 \quad D1=C1-C2-C3-C4$$

Şekil 11. Çifte bağın piramitleşmesinin sistematik görünüşleri



Şekil 12. Norbornedien (a) ve bisiklo[2.2.2]oktadien (b) moleküllerinde çifte bağın piramitleşmesinin sistematik görünüşü

Görüldüğü gibi (şekil 12), düzlemden kenara bükülme açısı (ϕ_1), çifte bağın bozulması sonucunda hidrojen atomlarının (R gruplarının) düzlemden kenara sapma derecesini karakterize eder. χ açısı C1C2C3C4 ve H2C2C3H3 düzlemlerinin arasındaki açının komşu açısıdır. ($\chi + \tau = 180^\circ$). Norbornedien molekülünde çifte bağ, hidrojen atomları düzleminde çifte bağın endo yüzü kenara çıktığı için endo piramitleşmiştir. Bisiklo[2.2.2]oktadien molekülünde hidrojen atomları düzlemin ekzo yüz tarafı kenara çıktığı için çifte bağ ekzo piramitleşmiştir. χ açısı $\phi_1 = \text{C1-C2-C3...H2(C1-C2-C3/H2-C2-C3)}$ ve $\phi_2 = \text{C4...C2-C3-H3(C4-C3-C2/H3-C3-C2)}$ iki yüzlü açılarının yardımı ile aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\chi = \frac{1}{2} [(180 - \phi_1) + (180 - \phi_2)] \quad (5.2)$$

Düzlemden kenara bükülme açısı (ϕ_1), molekül düzleminin y eksenini boyunca büküldüğünde iki yarım düzlemin arasındaki açının komşu açısıdır. Görüldüğü gibi, düzlemden kenara bükülme açısı çifte bağların deformasyonu sonucunda R gruplarının düzlemden sapma derecesini karakterize eder.

Alkenlerde çifte bağın piramitleşmesinin derecesini karakterize etmek için ϕ ve ϕ_D açılarından yararlanır. Bu açılara piramitleşme parametreleri de denilir [114]. Piramitleşmiş alkenlerde çifte bağların düzlemsel olmayan deformasyonu sonucunda çifte bağların normal yapısı bozulur ve bağlar piramitleşir. Çifte bağların düzlemsel olmayan deformasyonu molekül içinde var olan karşılıklı etkileşimlerin sonucu olarak gerçekleşir.

$$\phi_D = \frac{1}{2} [(C1 - C2 - C3 - C4) + (H2 - C2 - C3 - H3)] \quad (5.3)$$

Piramitleşmiş alkenlerde çifte bağın düzleminin bozulması sonucunda bağın normal yapısı değişir ve piramitleşir. Çifte bağın düzleminin bozulması molekül içinde var olan karşılıklı etkileşimlere sebep olur. Molekül, içerisinde var olan sterik, elektronik, elektrostatik ve diğer karşılıklı etkileşimlerin sonucunda geometrik yapısını değiştirerek daha

kararlı yapı elde etmeye çaba gösterir. Alken moleküllerinde diğer yapıların değişmesiyle beraber çifte bağların da yapıları değişebilir ve çifte bağın düzlemsel yapısı bozulur. Alkenlerin daha kararlı ve az gerilimli geometrik yapıya sahip olma çabası birçok yapı değişimlerine neden olduğu gibi çifte bağlarında piramitleşmesine neden olur. Yani çifte bağın piramitleşmesi normal yapıyı bozduğu için molekülün kararlılığının azalmasıyla sonuçlanmalıdır. Ancak alkenin çifte bağın piramitleşmesi ile artan gerginlik, piramitleşme sonucu kaybedilen gerginlikten çok çok azdır. Sonuçta çifte bağın piramitleşmesiyle molekül(alken) denge geometrik yapısına (kararlı geometrik yapısına) ulaşır ve genel gerilim azalmış olur. Kuantum kimyası metotlarıyla yapılan hesaplamalar, gerilmiş alkenlerin çoğunun çifte bağın piramitleştiği bir geometrik yapıya sahip olduğunu göstermektedir [115-119].

Teorik araştırmalara göre, trigonal merkezli çifte bağ özellikle, simetrik olmayan bir çevreye sahip olduğu zaman piramitleşir [116]. Çifte bağın piramitleşmesinde molekül içindeki orbitallerin ve birbirine bağlı olmayan atom gruplarının karşılıklı etkileşimlerinin (hiperkonjugasyon ve torsiyon etkilerinin, torsiyon ve açılı gerilimlerinin vb.) önemli olduğunu göstermektedir [120]. Böylece çifte bağların piramitleşmesi gerilmiş alkenlerin karakteristik özelliğidir ve molekülün iç yapısının tabiatıyla alakalıdır.

1.5.1. Piramitleşmiş Alkenlerin Özellikleri

Piramitleşmiş alkenler gerilmiş alkenler olduğundan dolayı yüksek kimyasal aktiviteye sahiptirler. Çifte bağların geometrik ve elektron yapılarındaki değişiklikler piramitleşmiş alkenlerin birçok özelliklerini normal alkenlerden farklı olmasına neden olur. Piramitleşmiş alkenler normal alkenlere göre daha yüksek reaksiyona girme kabiliyetine sahiptirler. Çifte bağların piramitleşme derecesi arttıkça alkenlerin kimyasal aktivitesi de artar [121].

Normal alkenlerden farklı olarak piramitleşmiş alkenlerde çifte bağlar düzlemsel olmayan yapıya sahip oldukları için elektron bulutunun karbon atomlarının çekirdeklerinin düzlemine göre dağılımı simetrik değildir. Piramitleşmiş çifte bağda bükülme sonucunda atomların yöneldikleri yönde (yüzde) elektron bulutunun yoğunluğu azalır ve diğer yüzde ise artar.

Endo piramitleşmiş norbornedien molekülünün çifte bağının ekzo yüzünde elektron bulutunun yoğunluğu endo yüzündeki elektron yoğunluğuna göre daha fazladır. Bundan dolayı bu tür moleküller stereoselektif (yön seçiciliği) olarak elektron yoğunluğu daha çok olan ekzo yönden reaksiyona girerler. Bu tür moleküller elektrofil katılma reaksiyonlarında ekzo selektivite (seçicilik) göstermeleri, özellikle çifte bağın piramitleşmesine bağlıdır. Gergin alkenlerin çifte bağının piramitleşmesi katılma reaksiyonlarındaki π yüz (yön) seçiciliğinde önemli bir rol oynamaktadır [122].

Piramitleşmiş alkenlerde çifte bağların karbon atomlarındaki hibritleşme türü de değişir. Çifte bağların karbon atomlarındaki hibrit orbitallerinin değişmesi çifte bağların elektron bulutunun dağılımını ve molekülün özelliğini etkiler.

Bilindiği gibi normal çifte bağlı molekülde (örneğin etilen molekülünde) π - orbitali genelde molekülün düzlemine dik olan P_z atom orbitallerinden oluşmaktadır. Çifte bağların piramitleşme derecesinin artmasıyla molekülün P orbitalinin oluşmasında P_z atom orbitalinin payı azalır ve diğer atom orbitallerinin (P_x ve s) payı ise artar. Çifte bağın piramitleşmesi molekülün sınır orbitallerinin (dolu yüksek moleküler orbital HOMO ve boş moleküler orbital LUMO) yapısının değişmesi ile beraber onların enerji seviyelerinin de değişmesine neden olur.

Piramitleşmiş alkenler üzerinde yapılan araştırmalar, çifte bağların piramitleşme derecesinin artmasıyla molekülün HOMO enerji seviyesinin az değiştiğini ve LUMO enerji seviyesinin ise önemli derecede azaldığını gösterir. Molekülün donör – akseptör ve birçok diğer özellikleri, sınır orbitallerinin enerji seviyeleri ile belirlendiği için çifte bağın piramitleşmesi molekülün birçok özelliğinin değişmesine neden olur.

Belirttiğimiz gibi çifte bağların piramitleşmesi alkenin geometrik yapısının değişmesiyle gerçekleşir ve molekülün nokta simetri grubunun da değişmesine yol acar.

Piramitleşmiş çifte bağın ve ona komşu olan C-C bağının (α -bağın) uzunluğu artar. RCR ve RCC açılarının da değerleri değişir. Normal alkenlerde RCR ve RCC açılarının değerleri yaklaşık olarak 120° dir. Piramitleşmiş alkenlerde genelde RCR açısının değeri artar, RCC değeri ise azalır.

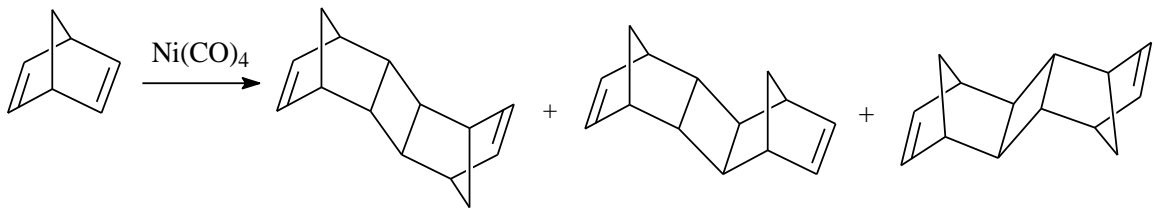
Piramitleşmiş alkenlerin çifte bağlarının elektron ve geometrik yapısının değişmesi onların reaksiyona girme yeteneğinin değişmesine neden olur. Halojenlerin gerilmiş alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarında bölge ve yön seçiciliği önemli derecede çifte bağların elektron ve geometrik yapısına bağlıdır. Bundan dolayı, halojenlerin gergin yapılı piramitleşmiş alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarının mekanizminin stereokimyasının,

bölge ve yön seçiciliğinin belirlenmesinde moleküllerinin elektron ve geometrik yapılarının araştırılmasında çifte bağların piramitleşme parametrelerinin hesaplanması son derece önemlidir.

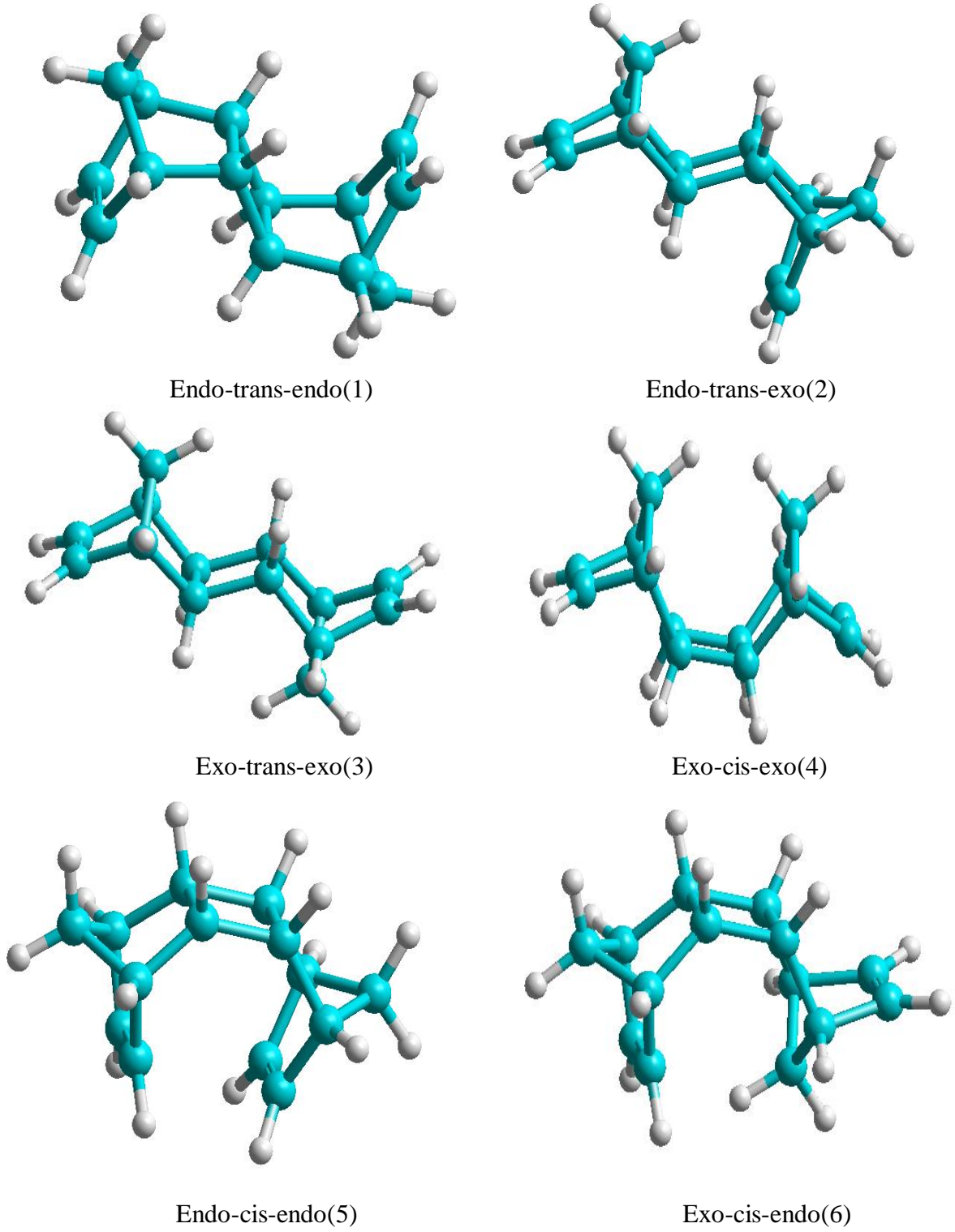
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Norbornadien Dimerinin Fizikokimyasal Özellikleri

Norbornadien molekülünün $[2\pi+2\pi]$ türlü dimerleşmesi sonucu teorik olarak 6 izomerinin oluşması mümkündür. Bu izomerlerden üç tanesi sentezlenebilmiştir. İlk kez tetrakarbonilnikel katalizörünün iştiraki ile norbornadienin $[2\pi+2\pi]$ dimerleşmesiyle endo-trans-endo, endo-trans-ekzo ve ekzo-trans-ekzo-pentasiçlo [8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,9}]-deka-5,11-dien izomerleri sentezlenmiştir. Daha sonra bu izomerler farklı katalizörlerin iştiraki ile sentezlenmiştir. Şimdiye kadar norbornadienin dimerleşmesinin diğer izomerleri (ekzo-cis-ekzo, endo-cis-endo, ekzo-cis-endo-pentasiçlo [8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,9}]-deka-5,11-dien) sentezlenememiştir. Norbornadienin $[2\pi+2\pi]$ dimerleşmesi sonucu oluşan pentasiçlo [8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,9}]-deka-5,11-dien molekülünün farklı izomerlerinin kararlılığı ve yapısı merak edilen konulardandır. Bu açıdan izomerlerin elektron ve geometrik yapılarının moleküler mekanik ve kuantum kimyasının metotlarıyla araştırılması ve onların kararlılıklarının değerlendirilmesi günümüzde araştırma konularındandır. Çalışmalarımızda amaç bu konunun detaylı araştırılarak sentezlenmemiş izomerlerin termodinamik kararlılıklarının değerlendirerek onların sentezlenmesinin zorluğunun nedenlerini açıklamaktır. Aynı zamanda izomerlerin elektron ve geometrik yapılarını araştırarak çifte bağların piramitleşme parametrelerini hesaplayarak onlarda gerçekleşen geometrik deformasyonları değerlendirmektir.



Şekil 13: İlk sentezlenen norbornadien dimerleri



Şekil 14. Norbornadien dimerlerinin optimize edilmiş halleri

2.1.1. Norbornadienin $[2\pi+2\pi]$ Dimerleşme Reaksiyonunun Ürünlerinin Konformasyon Analizi ve Elektron Yapısının İncelenmesi

Norbornadien molekülünün $[2\pi+2\pi]$ türlü dimerleşme reaksiyonundan oluşan üç (endo-trans-endo, endo-trans-ekzo ve ekzo- trans-ekzo) ve teorik mümkün olan üç (ekzo-cis-ekzo, endo-cis-endo ve ekzo-cis-endo) izomerlerinin konformasyon analizi moleküler mekaniğin MM2 metoduyla ve elektron yapılarının hesaplanması kuantum kimyasının AM1 (Austin Model 1) metoduyla gerçekleştirilmiştir. Bütün hesaplamalarda HYPERCHEM 8 ve Gaussian programları kullanılmıştır. Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Tablo 2' de verilmiştir.

Tablo 2. Norbornadien dimerlerinin Toplam Enerjileri (E_{toplam}), Dipol momentleri(D), ϵ_{HOMO} (en yüksek dolu moleküler orbital), ϵ_{LUMO} (en düşük boş moleküler orbital) ve Bağ uzunlukları ($r_{\text{c=c}}$, $r'_{\text{c=c}}$)

	B3LYP/6-311G(d,p)				AM1	
	D (debye)	ϵ_{HOMO} (eV)	ϵ_{LUMO} (eV)	$r_{\text{c=c}}$	$r'_{\text{c=c}}$	E_{toplam} (kcal/mol)
endo-trans-endo(1)	0	-0,231	0,002	1,3424	1,3424	-46339,0829
endo-trans-exo(2)	0,2168	-0,238	0,008	1,3425	1,3433	-46340,9415
exo-trans-exo(3)	0	-0,234	0,006	1,3435	1,3435	-46342,9209
exo-cis-exo(4)	0,439	-0,239	0,005	1,3441	1,3441	-46318,9051
endo-cis-endo(5)	0,6168	-0,208	0,006	1,3396	1,3396	-46317,1004
exo-cis-endo(6)	0,6293	-0,231	0,004	1,3442	1,3427	-46319,5154

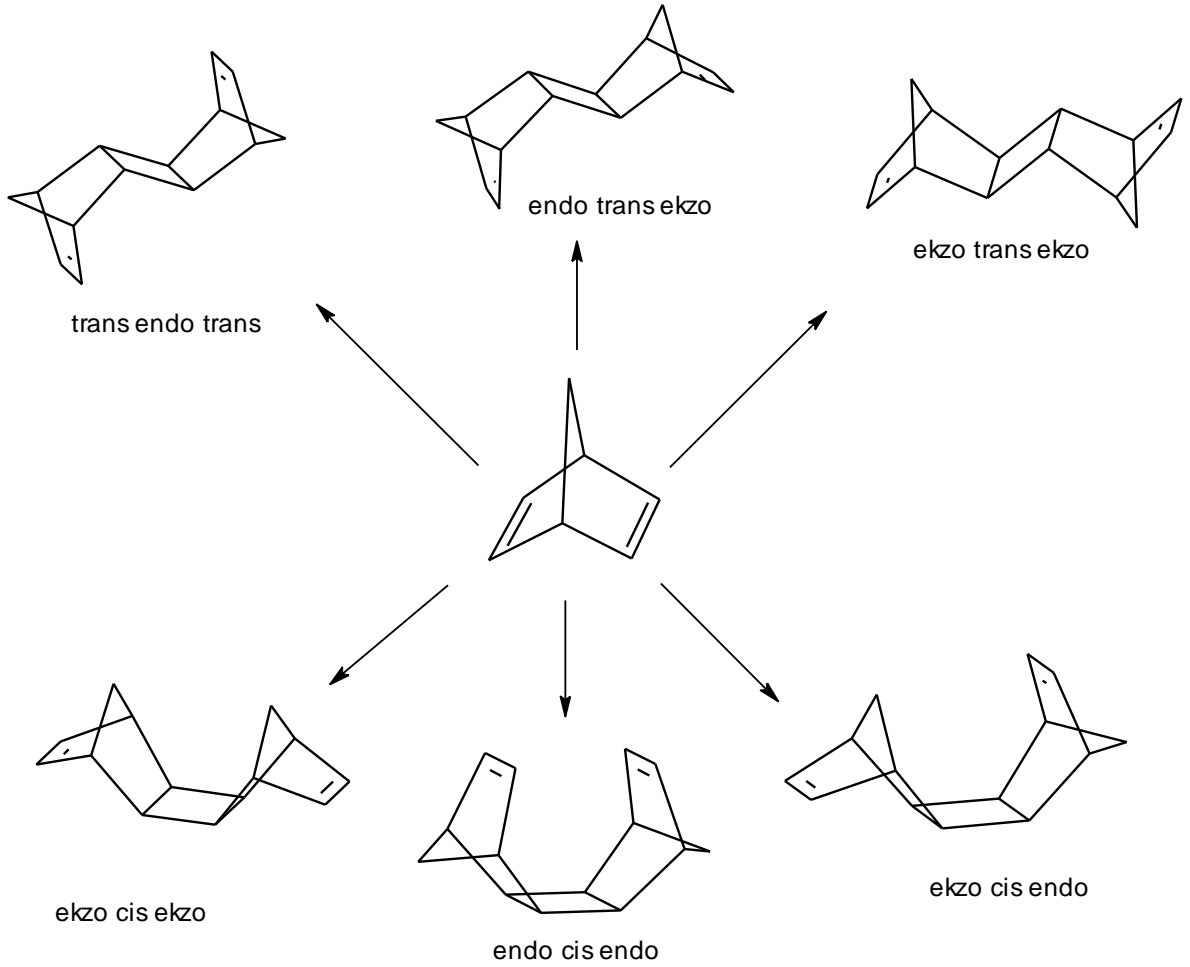
* $r_{\text{c=c}}$ ve $r'_{\text{c=c}}$ moleküllerde olan çifte bağların uzunluklarıdır.

Norbornadienin nikel ve farklı katalizörlerin iştirakıyla dimerleşmesi sonucuyla 6 izomerinin (endo-trans-endo, endo-trans-ekzo, ekzo- trans-ekzo, ekzo-cis-ekzo, endo-cis-endo ve ekzo-cis-endo- pentasiklo $[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,9}]$ -deka-5,11-dien) oluşması mümkündür.

Tablo 3. Norbornadien dimerlerinin Oluşma Entalpileri (ΔH), Dipol momentleri(D), ϵ_{HOMO} (en yüksek dolu moleküler orbital), ϵ_{LUMO} (en düşük boş moleküler orbital) ve bağ uzunlukları ($r_{\text{c=c}}$, $r'_{\text{c=c}}$)

	B3PW91/6-311G(d,p)				AM1	
	D (debye)	ϵ_{HOMO} (eV)	ϵ_{LUMO} (eV)	$r_{\text{c=c}}$	$r'_{\text{c=c}}$	ΔH (kcal/mol)
endo-trans-endo(1)	0	-0,231	0,002	1,3367	1,3367	97,7884
endo-trans-ekzo(2)	0,2462	-0,239	0,007	1,3366	1,3376	95,9298
ekzo-trans-ekzo(3)	0	-0,234	0,004	1,3377	1,3377	93,9504
ekzo-cis-ekzo(4)	0,4367	-0,239	0,003	1,3384	1,3384	117,9712
endo-cis-endo(5)	0,5971	-0,209	0,007	1,334	1,334	119,7709
ekzo-cis-endo(6)	0,6459	-0,232	0,003	1,3385	1,337	117,3558

Fakat bunların deneysel olarak 3 tane izomeri (endo-trans-endo, endo-trans-ekzo ve ekzo-trans-ekzo-pentasilko [8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,9}]-deka-5,11-dien) sentezlenebilmiştir, diğer 3 tane izomeri (ekzo-cis-ekzo, endo-cis-endo ve ekzo-cis-endo-pentasilko [8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,9}]-deka-5,11-dien) sentezlenememiştir. Elde edilmiş sonuçlar gösterir ki izomerlerin gerilme enerjileri III < II < I < IV < VI < V sırası ile artar ve trans izomerler cis izomerlerden daha kararlıdır. Bundan dolayı norbornadienin [2 π +2 π] dimerleşme ürünleri esasen trans izomerler olmalıdır. MM2 ve AM1 metodlarının yardımıyla yaptığımız hesaplamalara göre oluşması mümkün olan bu 6 tane izomerlerden termodinamik olarak en kararlı olanları yani gerilim enerjileri ve oluşma ısıları en düşük olanları sırasıyla III, II, I izomerleridir. Bu kararlı izomerlerden de termodinamik en kararlı (gerilim enerjisi en düşük, 86,6155 kcal/mol) olan ekzo-trans-ekzo-pentasilko [8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,9}]-deka-5,11-dien (III) izomeridir. Teorik olarak bulduğumuz sonuçlar (Tablo 4'de) deneysel sonuçlarla desteklenmektedir.



Şekil 15. Norbornadien dimerinin teorik olarak oluşması mümkün 6 izomeri; endo-trans-endo, endo-trans-ekzo, ekzo-trans-ekzo, ekzo-cis-ekzo, endo-cis-endo, ekzo-cis-endo

Dimerlerin MM2 metoduyla elde edilmiş gerilim enerjilerinin elemanları da araştırılmıştır. Gerilim enerjilerinin elemanları aşağıdaki enerjilerden oluşmaktadır ve iki kısma ayrılırlar:

1-Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşmeler:

a- Bağ Gerilme, b-Bükülme, c- Açık Gerilme, d- Düzlem dışı bükülme (dihedral).

2-Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşmeler:

a- Van der Waals etkileşmeleri, b- Elektrostatik etkileşmeler.

Bunların dışında moleküldeki bağlar ve açılar birbirlerinden bağımsız olmadıklarından verilen bir gerilme, bükülme veya burkulma hareketi komşu bağlara ve bağ açılara da bağlıdır. Bu tür çiftleşme ile oluşan etkileşimlerin enerjisi genelde saf etkileşimlerden daha küçüktür. Bu etkileşimler burkulma-bükülme, gerilme-bükülme gibi etkileşimlerdir. Atomlar arası etkileşimlerin herbiri gerilim enerji ile tanımlanır.

Molekölün toplam gerilim enerjisi bu etkileşimlere karşılık gelen gerilim enerjilerin toplamıdır.

$$E_{\text{toplam}} = E_b + E_a + E_d + E_{be} + E_v + E_e$$

Burada E_b : Bağ gerilim enerjisi, E_a : Açık gerilim enerjisi, E_d : Dihedral, E_{be} : Bükülme enerjisi, E_v : Van der Walls enerjisi, E_e : Elektrostatik enerjidir.

Tablo 4. Norbornadien Dimerlerinin Toplam Gerilim Enerjileri ve Onların Elemanları (MM2)

	Toplam enerji	Bağ Gerilim Enerjisi	Açık Gerilim Enerjisi	Düzlem Dışı Bükülme	Bükülme Enerjisi	Van der Walls Enerjisi	Elektrostatik Enerji
Endo-trans-endo(I)	90,440	2,6789	68,7334	12,5934	2,25138	8,37857	0,307865
Endo-trans-ekzo(II)	88,553	2,5666	68,3488	11,6307	2,21814	7,87387	0,352036
Ekzo-trans-ekzo(III)	86,615	2,4568	67,9797	10,6406	2,18432	7,38113	0,341673
Ekzo-cis-ekzo(IV)	109,721	3,2921	85,0126	10,8075	2,00743	12,2517	0,365156
Endo-cis-endo(V)	114,595	3,3567	88,6843	12,8060	2,24777	11,5681	0,428353
Ekzo-cis-endo(VI)	112,295	3,1764	86,6415	11,9959	2,16743	12,3435	0,305228

Bu tabloda norbornadienin sentezlenebilen ilk üç izomerinin (I, II, III) toplam gerilim enerjileri sentezlenemeyen diğer üç izomerlerin (IV,V,VI) toplam gerilim enerjilerinden oldukça düşüktür. Sentezlenebilen Ekzo-trans-ekzo- pentasiklo [8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,9}]-deka-5,11-dien (III) izomeri diğer izomerlerden termodinamik en kararlı olanıdır ve toplam gerilim enerjisi 86,615564 kcal/mol'dür. Bu enerji de $E_{\text{toplam}} = E_b + E_a + E_d + E_{be} + E_v + E_e$ enerjilerinden oluşmaktadır. Tablo 4'de görüldüğü gibi dimerlerin gerilim enerjilerinin elemanlarının analizi gösterir ki bütün izomerler için bu enerji esasen açık gerilim enerjisinden oluşur. Ekzo-cis-ekzo (IV) izomeri hariç diğer izomerlerde siklobütan halkasının karbon atomları aynı düzlem üzerindedirler ve karbon atomları arasındaki açı hemen hemen 90° dir. Ekzo-cis-ekzo(IV) izomerinde siklobütan halkası düzlem yapıya sahip değildir ve dihedral açısı 12°dir. Bu gerilme köprü Hidrojenlerin arasında mevcut olan Van der Walls etkileşimlerinden kaynaklanır.

Tablo 5. Norbornadien Dimerlerinin DFT metodu ile Çeşitli Bazislerde Hesaplanan Nispi Enerjileri

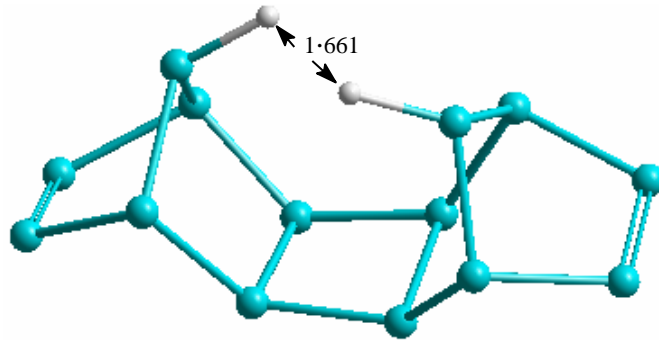
	Nispi Enerjiler E_r (kcal/mol)			
	B3LYP/6-311G(d,p)	B3PW91/6-31G(d,p)	B3PW91/6-311G(d,p)	B3LYP/6-31G+(d,p)
I	5.29706	6.26192	6.42951	6.51847
II	2.98999	3.14918	3.24576	3.28982
III	0.0	0.0	0.0	0.0
IV	22.23962	21.40700	21.30404	21.62759
V	30.04506	29.71013	29.95954	29.82282
VI	24.38120	23.66621	23.90639	23.97529

Bu tabloda norbornadienin izomerlerinin nispi enerjileri B3LYP/6-311G(d,p), B3PW91/6-31G(d,p), B3PW91/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-31G+(d,p) metodları ile hesaplanmıştır. Sentezlenebilen ilk üç izomerinin (I,II,III), nispi enerjileri sentezlenemeyen diğer üç izomerlerin (IV,V,VI) nispi enerjilerinden düşüktür. Sentezlenebilen Ekzo-trans-ekzo- pentasiklo [8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,9}]-deka-5,11-dien (III) izomeri diğer izomerlerden termodinamik en kararlı olanıdır ve nispi enerjisi sıfır olarak kabul edilir. Sentezlenemeyen diğer üç izomerlerin (IV, V, VI) nispi enerjileri yüksektir , termodinamik bakımdan oldukça kararsızdırlar ve deneysel olarak sentezlenemezler. Tablo 5’ de gösteriyor ki Gaussian programıyla değişik bazis setleriyle hesaplanan enerjilere bakılarak deneysel verilerin doğru olduğunu söyleyebiliriz.

Tablo 6. Norbornadien dimerlerinin çifte bağlarının piramitleşme açıları (ϕ) ve düzlemden sapma açıları (χ)

	B3LYP /6-311G(d,p)				B3PW91/6-311G(d,p)			
	ϕ_1 (o)	ϕ_2 (o)	χ_1 (o)	χ_2 (o)	ϕ_1 (o)	ϕ_2 (o)	χ_1 (o)	χ_2 (o)
Endo-trans-endo(I)	4,0096	4,0095	1,2598	1,2598	4,8301	4,8301	1,0785	1,0785
Endo-trans-ekzo(II)	4,2143	5,9724	1,2582	1,2515	7,1693	5,0223	1,0572	1,0714
Ekzo-trans-ekzo(III)	5,9250	5,9251	1,2602	1,2602	7,1465	7,1465	1,0582	1,0582
Ekzo-cis-ekzo(IV)	6,4742	5,4808	1,1055	1,1882	7,7483	7,7483	1,2107	0,9780
Endo-cis-endo(V)	4,4802	4,4827	1,4176	1,4180	5,2072	5,2072	1,1975	1,2881
Ekzo-cis-endo(VI)	6,1560	4,5109	1,2402	1,4013	7,5271	5,4378	1,0248	1,2256

Farklı konfigürasyonlara sahip olan çifte bağlar içeren moleküllerde bu bağların piramitleşme parametrelerinin belirlenmesi önemlidir. Çifte bağın piramitleşme parametrelerinin değerinin artmasıyla (çifte bağın deformasyon olması) çifte bağın reaktivitesi (reaksiyona girme yeteneği) artar. Çifte bağın piramitleşmesinin ters yönündeki yüzünde HOMO orbitalinde elektron yoğunluğu artar. Dolayısıyla piramitleşme parametrelerinin belirlenmesi reaksiyon merkezlerinin ve reaksiyon yönünün (seçiciliğinin) belirlenmesinde önemlidir. Bu araştırmalar sonucu çifte bağlara elektrofilik katılma reaksiyonlarında elektrofilin hangi çifte bağdan ve çifte bağın hangi yüzünden moleküle saldıracağına belirlenmesi önceden mümkündür. Bu araştırmalar çifte bağlara elektrofillerin katılma reaksiyonlarında regioselektivite ve stereoselektivitelerinin belirlenmesinde büyük bir öneme sahiptir. Aynı zamanda bu bilgiler ışığında elektrofilik katılma reaksiyonlarının ürünlerinin konfigürasyonları hakkında önceden bilgiye sahip olmak mümkündür.



Şekil 16. Ekzo-cis-ekzo (IV) (Uzaklık Å cinsinden verilmiştir.)

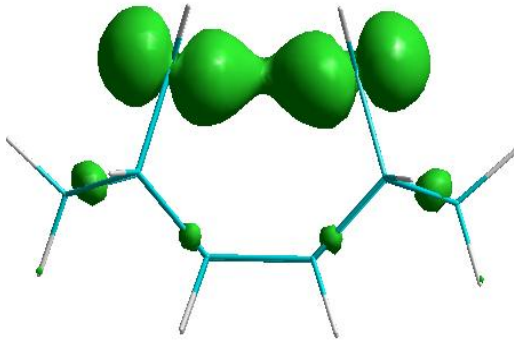
Van der Waals yarıçapı, birbiri ile temas halinde olan moleküller arasındaki uzaklığı temel alır. Çekirdekler arasındaki uzaklık, Van Der Waals yarıçapları toplamından büyükse bir bağ oluşmadığı söylenebilir. Hidrojen atomunun Van Der Waals yarıçapı 1,2 Å 'dur ve Ekzo-cis ekzo (IV) izomerinde (Şekil 11) hidrojenler arasındaki uzaklık 2,4 Å 'dan küçük olduğu için bu izomerde bu hidrojenlerin etkileşmesinden kaynaklanan bir gerilim oluşur ve bu da izomeri kararsız hale getirir.

2.1.2. Norbornadien Dimerlerinin Orbital Etkileşimlerinin Teorik İncelenmesi

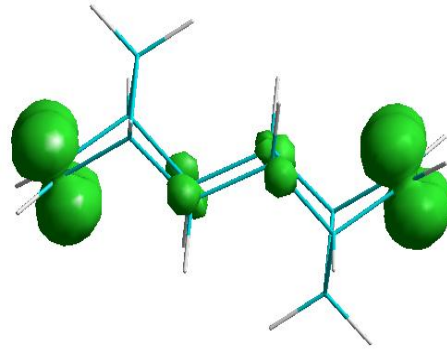
Bu çalışmada izomerlerin konformasyon analizi ve elektron yapısı AM1 metoduyla incelendi. Her bir izomer için birinci ($IP_1 = -\epsilon_{HOMO1}$) ve ikinci ($IP_2 = -\epsilon_{HOMO2}$) iyonlaşma potansiyellerinin değerleri ve onların farkı (ΔIP) belirlendi. ΔIP değerlerini etkileyen faktörler, orbitallerin uzaydan ve σ -bağlarının yardımı ile etkileşimleri araştırılmıştır.

Tablo 7. Norbornadien Dimerlerinin İyonlaşma Potansiyelleri (AM1)

İzomerler	Nokta Grubu	IP_1	IP_2	ΔIP
Endo-trans-endo(I)	C_{2H}	9,3962	9,6767	0,2805
Endo-trans-ekzo(II)	C_S	9,5316	9,5453	0,0137
Ekzo-trans-ekzo(III)	C_{2H}	9,4728	9,6812	0,2084
Ekzo-cis-ekzo(IV)	C_2	9,5265	9,6367	0,1102
Endo-cis-endo(V)	C_{2V}	8,6930	10,0312	1,3382
Ekzo-cis-endo(VI)	C_S	9,3167	9,5371	0,2204



Şekil 17. a



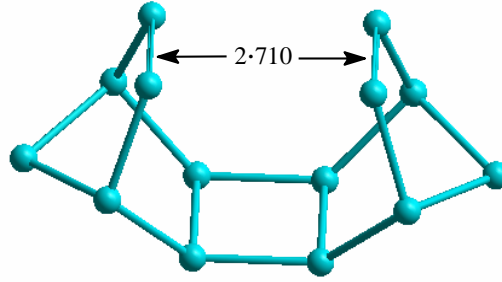
Şekil 17. b

Şekil 17. Uzakdan ve σ -bağları boyunca etkileşimin şematik gösterimi

Moleküler sistemlerde π -orbitallerinin etkileşimleri iki yolla gerçekleşir.

- 1- Orbitallerin uzaydan etkileşimi
- 2- Orbitalleri birbirine bağlayan σ -bağlarının (σ -bağlarının üzerinde) etkileşimi

Orbitallerin uzaydan etkileşimi için esas şart bu orbitallerin hemen hemen birbirine paralel olması ve aralarındaki mesafenin 3Å 'dan daha küçük olmasıdır. π -orbitallerinin σ -bağlarının yardımıyla etkileşimleri için esas şart bu orbitallerin trans, trans konumlarda yer almasıdır. İncelediğimiz moleküllerde Endo-cis-endo (V) izomerinde (Şekil 17.a) π -orbitalleri uzaydan etkileşirler. Ekzo-trans-ekzo (III) izomerinde (Şekil 17.b) ise π -orbitallerinin etkileşimleri σ -bağlarının üzerinden gerçekleşir. Moleküllerde π -orbitallerinin etkileşimlerinde kriter olarak HOMO_1 ve HOMO_2 orbitallerinin yarılma değeri ($\Delta\text{IP} = \text{IP}_2 - \text{IP}_1$) kullanılır. Etkileşim ne kadar kuvvetli olursa yarılma o kadar büyük olur (ΔIP değeri daha büyük olur). Tablo 4 ' te görüldüğü gibi en büyük yarılma Endo-cis-endo (V) ve Ekzo-trans-ekzo (III) izomerlerinin π -orbitallerinin etkileşimi ile gerçekleşmiştir.



Şekil 18. Endo-cis-endo (V) (Uzaklık Å cinsinden verilmiştir.)

Endo- cis-endo (V) izomerinde π -orbitallerinin etkileşimi uzayda gerçekleşmiştir ve orbitaller arasındaki etkileşim en büyüktür ve bu molekülde π -orbitalleri arasındaki mesafe 3Å 'dan daha küçüktür (Şekil 18) ve orbitaller arasında HOMO girişimi gerçekleşmiştir. İzomerlerin π -orbitalleri arasındaki ikinci kuvvetli etkileşim Ekzo-trans-ekzo (III) izomerinde gerçekleşmiştir. Bu izomerde π -orbitallerinin etkileşimi trans, trans, trans konumlarında yerleşen 5 tane σ -bağının yardımıyla gerçekleşir.

2.2. Benzonornadien Dimerinin Fizikokimyasal Özellikleri

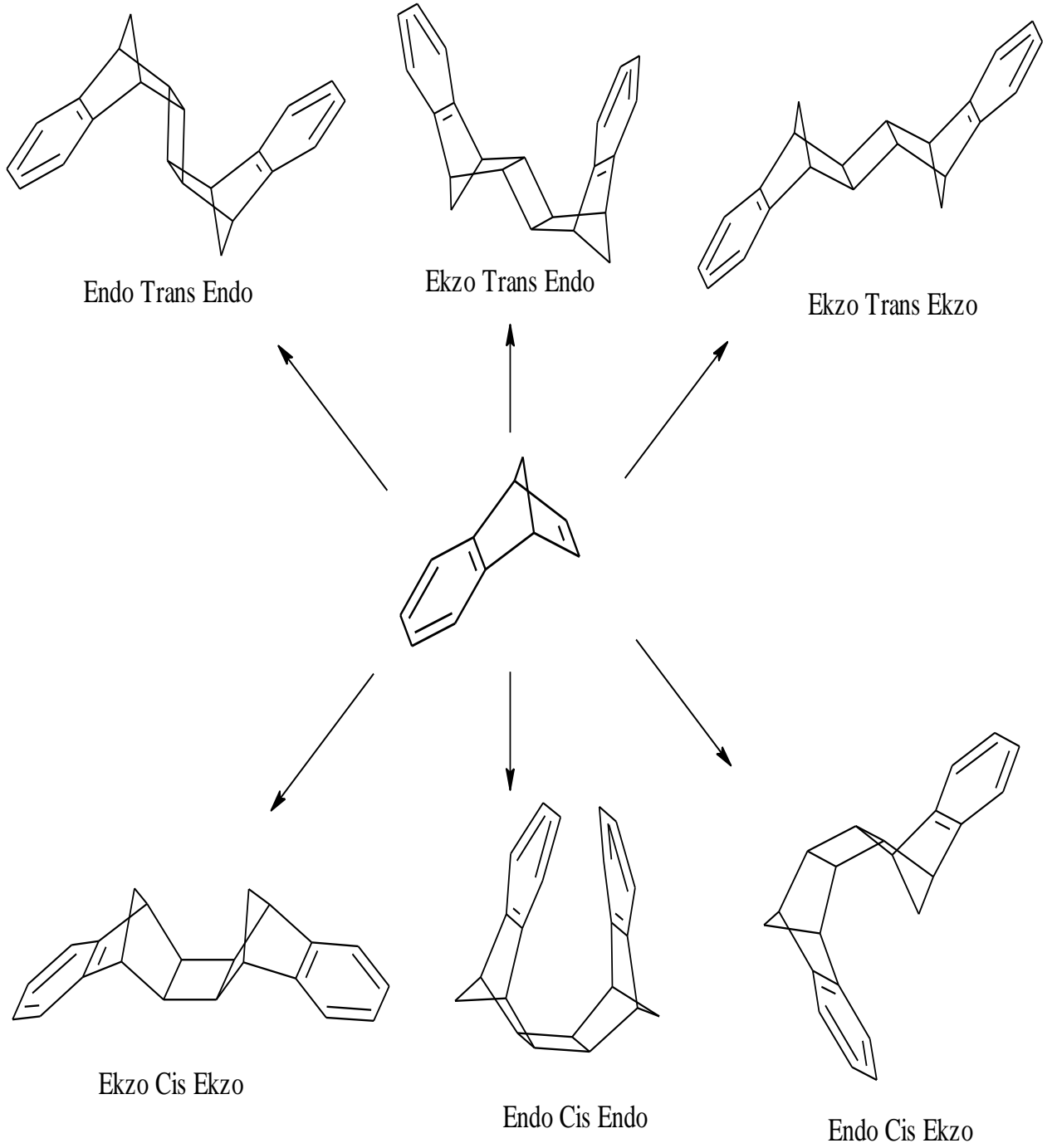
Sübstitüye Norbornadinlerin katalitik reaksiyonların yakın zamandaki çalışmaları nikel ve demir-alüminyum komplekslerinin katalizör etkisi altında 1-, 2-, ve 7-metilbisiklo

[2.2.1] hepta-2,5-dienlerin homosiklodimerleşmesini içerir. Deneysel olarak $[2\pi+2\pi]$ ve $[2\pi+2\pi+2\pi]$ dimerleri elde edildi fakat bireysel ürünler izole edilememiş ve belirlenememiştir. Ne yazık ki geçiş metal kompleksleri tarafından kataliz edilen reaksiyonlarda sübstitüye norbornadienlerin aktiviteleriyle karşılaştırılabilen ve belirlenebilen bazis bilgilerini içermez.

Katalizlerin doğasına bakmaksızın norbornadien sadece 7,14-dimetilheptasiklo-[8.4.0.0^{2,12}.0^{3,7}.0^{4,11}.0^{11,14}]tetradekana dönüştürülebildi. Yani yüksek basınç altında ve katalizlerin etkisiyle 7-metilsiklonorbornadien'den 7,14-dimetilheptasiklo-[8.4.0.0^{2,12}.0^{3,7}.0^{4,11}.0^{11,14}]tetradekana (ekzo-trans-ekzo) ürünü sentezlenebildi. Dimerleşme reaksiyonunun stereo-özgüllüğünde ki hissedilebilir bir etkiye sahip olmayan çifte bağlardan en uzak olan 7-pozisyonunda oldukça büyük bütoksinin girişini kanıtlandı. Benzonorbornadienin (7-metilbisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien) $[2\pi+2\pi]$ dimerleşmesi sonucu teorik olarak 6 dimerinin oluşması mümkündür. Bunlar endo-trans-endo, endo-trans-ekzo, ekzo-trans-ekzo, ekzo-cis-ekzo, endo-cis-endo, ekzo-cis-endo 7,14-dimetilheptasiklo-[8.4.0.0^{2,12}.0^{3,7}.0^{4,11}.0^{11,14}] tetradekandır.

Norbornadien dimerlerinde olduğu gibi sübstitüye norbornadienlerin de elektron yapısı ve kararlılığı merak edilen araştırma konularındandır. Bundan dolayı izomerlerin elektron ve geometrik yapılarının moleküler mekanik ve kuantum kimyasının metotlarıyla araştırılması ve onların kararlılıklarının değerlendirilmesi günümüzde araştırılmaktadır. Çalışmalarımızda amaç bu konunun detaylı araştırılarak sentezlenmemiş izomerlerin termodinamik kararlılıklarının değerlendirilerek onların sentezlenmesinin zorluğunun nedenlerini ve sentezlenemeyen izomerlerin kararsızlıklarının nedenleri açıklamaktır.

Aynı zamanda izomerlerin elektron ve geometrik yapılarını araştırarak çifte bağların piramitleşme parametrelerini hesaplayarak onlarda gerçekleşen geometrik deformasyonları değerlendirmektedir.



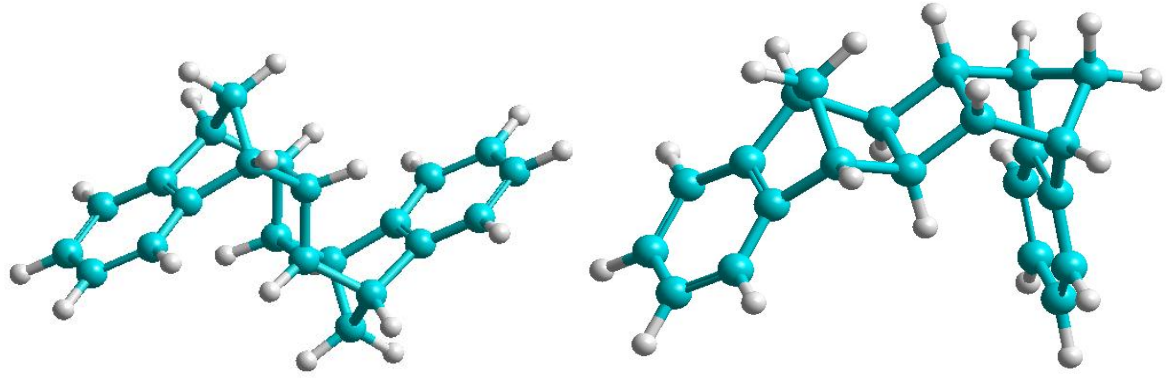
Şekil 19. Benzonorbornadien dimerinin teorik olarak oluşması mümkün 6 izomeri; endo-trans-endo, endo-trans-ekzo, ekzo-trans-ekzo, ekzo-cis-ekzo, endo-cis-endo, ekzo-cis-endo

Tablo 8. Benzonornadien dimerlerinin Toplam Enerjileri ($E_{\text{topl}}m$), Dipol momentleri(D), ϵ_{HOMO} (en yüksek dolu moleküler orbital), ϵ_{LUMO} (en düşük boş moleküler orbital) ve bağ uzunlukları ($r_{\text{c=c}}$, $r'_{\text{c=c}}$)

	B3LYP/6-311G(d,p)					AM1
	D (debye)	ϵ_{HOMO} (eV)	ϵ_{LUMO} (eV)	$r_{\text{c=c}}$	$r'_{\text{c=c}}$	$E_{\text{topl}}m$ (kcal/mol)
endo-trans-endo(1)	0	-0,231	0,021	1,3424	1,3424	-4688,5463
endo-trans-exo(2)	0,2168	-0,238	0,008	1,3425	1,3433	-4690,6262
exo-trans-exo(3)	0	-0,234	0,006	1,3435	1,3435	-4693,1920
exo-cis-exo(4)	0,4390	-0,239	0,005	1,3441	1,3441	-4668,5403
endo-cis-endo(5)	0,6168	-0,208	0,028	1,3396	1,3396	-4651,6455
exo-cis-endo(6)	0,6293	-0,231	0,004	1,3442	1,3427	-4668,6950

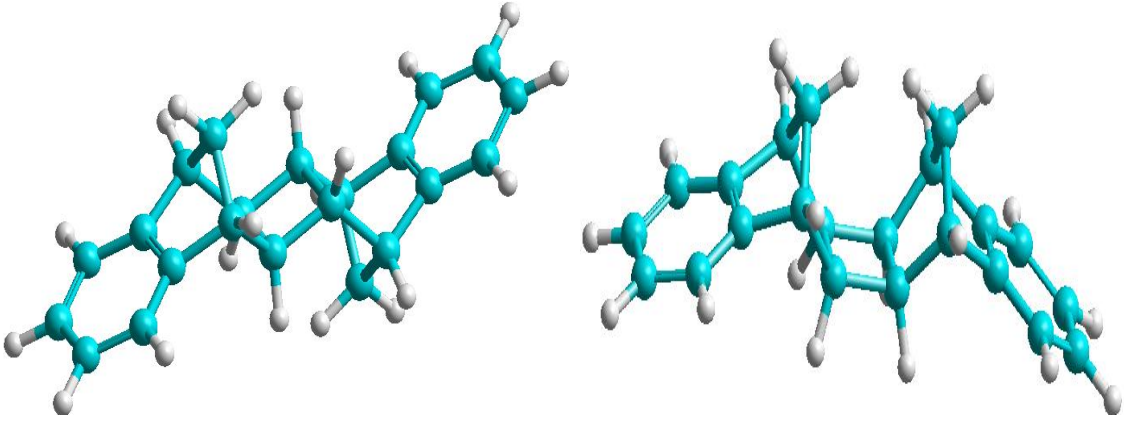
Tablo 9. Benzonornadien dimerlerinin oluşma entalpileri (ΔH), dipol momentleri (D), ϵ_{HOMO} (en yüksek dolu moleküler orbital), ϵ_{LUMO} (en düşük boş moleküler orbital) ve bağ uzunlukları ($r_{\text{c=c}}$, $r'_{\text{c=c}}$)

	B3PW91/6-311G					AM1
	D (debye)	ϵ_{HOMO} (eV)	ϵ_{LUMO} (eV)	$r_{\text{c=c}}$	$r'_{\text{c=c}}$	ΔH (kcal/mol)
endo-trans-endo(1)	0	-0,231	0,002	1,3367	1,3367	113,0737
endo-trans-exo(2)	0,2462	-0,239	0,007	1,3366	1,3376	110,9938
exo-trans-exo(3)	0	-0,234	0,004	1,3377	1,3377	108,428
exo-cis-exo(4)	0,4367	-0,239	0,003	1,3384	1,3384	113,0797
endo-cis-endo(5)	0,5971	-0,209	0,007	1,3380	1,3340	149,9745
exo-cis-endo(6)	0,6459	-0,202	0,003	1,3385	1,3370	132,925



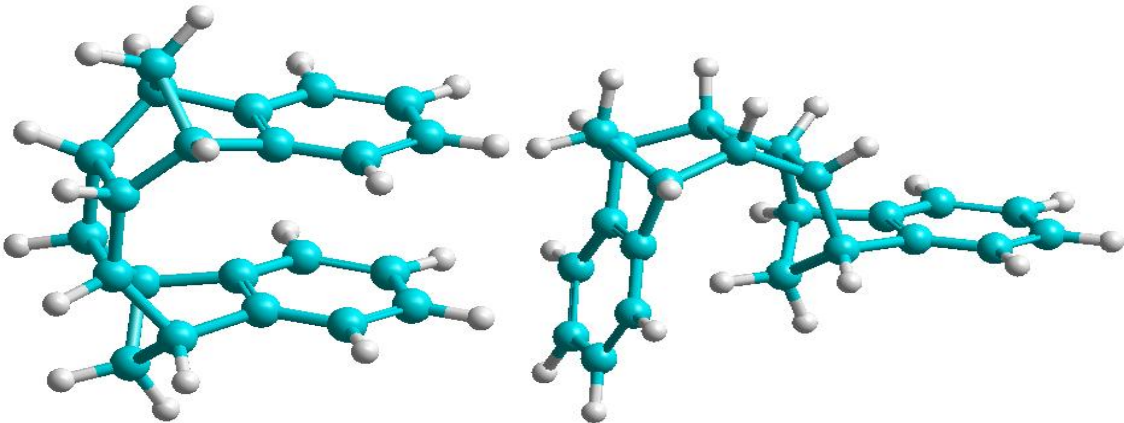
Endo-trans-endo

Ekzo-trans-endo



Ekzo-trans-ekzo

Ekzo-cis-ekzo



Endo-cis-endo

Endo-cis-ekzo

Şekil 20. Benzenorbornadien dimerlerinin optimize edilmiş halleri

Benzonorbornadienin nikel ve demir-alüminyum komplekslerinin katalizör etkisi altında altı izomerinin (endo-trans-endo, endo-trans-ekzo, ekzo-trans-ekzo, ekzo-cis-ekzo, endo-cis-endo ve ekzo-cis-endo-7,14-dimetilheptasiklo-[8.4.0.0^{2,12}.0^{3,7}.0^{4,11}.0^{11,14}]) tetradekan oluşması mümkündür. Fakat bu izomerler içerisinde deneysel olarak yüksek basınç altında sadece bir tanesi 7,14-dimetilheptasiklo-[8.4.0.0^{2,12}.0^{3,7}.0^{4,11}.0^{11,14}] tetradekan (ekzo-trans-ekzo) sentezlenebilmiştir. Diğer beş izomer (endo-trans-endo, endo-trans-ekzo, ekzo-cis-ekzo, endo-cis-endo ve ekzo-cis-endo) sentezlenememiştir. Tablo 9’ da elde ettiğimiz sonuçlar gösteriyor ki III<II<I<V<VI<IV sırası ile artar ve trans izomerler cis izomerlerden daha kararlıdır. Bu yüzden benzonornadienin $[2\pi+2\pi]$ dimerleşme ürünleri esasen trans izomerler olmalıdır.

MM2 ve AM1 metodlarının yardımıyla yaptığımız hesaplamalara göre oluşması mümkün olan bu 6 tane izomerlerden termodinamik olarak en kararlı olanı yani gerilim enerjisi ve oluşma ısısı en düşük olanı (III) (ekzo-trans-ekzo) izomeridir. Bu izomerin gerilim enerjisi en düşüktür ve 79,396111 kcal/mol’dür. . Teorik olarak bulduğumuz sonuçlar (Tablo 10’da) deneysel sonuçlarla desteklenmektedir.

$$E_{\text{toplamlam}} = E_b + E_a + E_d + E_{be} + E_v + E_e$$

Burada E_b : Bağ gerilim enerjisi, E_a : Açık gerilim enerjisi, E_d : Dihedral, E_{be} : Bükülme enerjisi, E_v : Van der Walls enerjisi, E_e : Elektrostatik enerjidir.

MM2 metoduyla elde edilmiş gerilim enerjilerinin elemanlarından norbornadien dimerlerinde bahsetmiştik.

Moleküldeki bağlar ve açılar birbirlerinden bağımsız olmadıklarından verilen bir gerilme, bükülme veya burkulma hareketi komşu bağlara ve bağ açlarına da bağlıdır. Bu tür çiftleşme ile oluşan etkileşimlerin enerjisi genelde saf etkileşimlerden daha küçüktür. Bu etkileşimler burkulma-bükülme, gerilme-bükülme gibi etkileşimlerdir.

Atomlar arası etkileşimlerin herbiri gerilim enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam gerilim enerjisi bu etkileşimlere karşılık gelen gerilim enerjilerin toplamıdır.

Tablo 10. Benzonorbornadien Dimerlerinin Toplam Gerilim Enerjileri ve Onların Elemanları (MM2)

	Bağ gerilim enerjisi	Açı gerilim enerjisi	Dihedral	Van der walls enerjisi	Bükülme enerjisi	Elektrostatik enerji	Toplam enerji
Endo-trans-endo(1)	3,10278	69,3908	-2,3322	14,3077	-2,20042	0,305483	82,574093
Endo-trans-exo(2)	2,96433	68,9826	-3,2888	14,0768	-2,14824	0,349587	80,936197
Exo-trans-exo(3)	2,83641	68,6153	-4,2792	13,9831	-2,09856	0,33905	79,39608
Exo-cis-exo(4)	3,91601	104,01	6,1677	21,9335	-1,87162	0	134,15561
Endo-cis-endo(5)	3,21057	102,714	13,933	13,9812	-1,92335	0	131,91582
Exo-cis-endo(6)	3,68945	102,096	7,3870	19,2478	-1,89221	0	130,52812

Bu tabloda benzonorbornadienin sentezlenebilen izomerinin (III) toplam gerilim enerjisi sentezlenemeyen diğer beş izomerlerin (I, II, IV, V, VI) toplam gerilim enerjilerinden oldukça düşüktür. Sentezlenebilen ekzo-trans-ekzo-7,14-dimetilheptasiklo-[8.4.0.0^{2,12}.0^{3,7}.0^{4,11}.0^{11,14}] tetradekan (III) izomeri diğer izomerlerden termodinamik en kararlı olanıdır ve toplam gerilim enerjisi 79,39608 kcal/mol'dür. Bu enerji de $E_{\text{toplam}} = E_b + E_a + E_d + E_{be} + E_v + E_e$ enerjilerinden oluşmaktadır. Tablo 10'da görüldüğü gibi benzonorbornadien dimerlerinin gerilim enerjilerinin elemanlarının analizi gösterir ki bütün izomerler için bu enerji esasen açı gerilim enerjisinden oluşur. Ekzo-cis-ekzo(IV) izomeri hariç diğer izomerlerde siklobütan halkasının karbon atomları aynı düzlem üzerindedirler ve karbon atomları arasındaki açı hemen hemen 90° dir. Ekzo-cis-ekzo (IV) izomerinde siklobütan halkası düzlem yapıya sahip değildir ve dihedral açısı 21° dir. Bu gerilme köprü Hidrojenlerin arasında mevcut olan Van der Walls etkileşimlerinden kaynaklanır.

Tablo 11. Benzonorbornadien Dimerlerinin DFT metodu ile Çeşitli Bazislerde Hesaplanan Nispi Enerjileri

	Nispi Enerjiler E_r (kkal/mol)	
	B3LYP/6-31G(d,p)	B3PW91/6-31G(d,p)
Endo-trans-endo(I)	5.56386	5.71997
Endo-trans-ekzo(II)	3.03243	3.17077
Ekzo-trans-ekzo(III)	0.0	0.0
Ekzo-cis-ekzo(IV)	20.87165	20.86989
Endo-cis-endo(V)	37.11353	37.92242
Ekzo-cis-endo(VI)	22,68194	22,92773

Bu tabloda benzonorbornadienin izomerlerinin nispi enerjileri B3PW91 /6-31G(d,p) , B3LYP/6-31G(d,p) metodları ile hesaplanmıştır. Deneysel olarak yüksek basınç altında ve nikel ve demir komplekslerinin katalizörlüğü eşliğinde sentezlenebilen tek izomerinin (III), nispi enerjisi sentezlenemeyen diğer beş izomerlerin (I,II,IV,V,VI) nispi enerjilerinden düşüktür. Sentezlenebilen ekzo-trans-ekzo-7,14-dimetilheptasiklo-[8.4.0.0^{2,12}.0^{3,7}.0^{4,11}.0^{11,14}] tetradekan (III) diğer izomerlerden termodinamik en kararlı olanıdır ve nispi enerjisi sıfır olarak kabul edilir. Sentezlenemeyen diğer beş izomerlerin (I, II, IV, V, VI) nispi enerjileri yüksektir, termodinamik bakımdan oldukça kararsızdırlar ve deneysel olarak sentezlenemezler. Tablo 11' de gösteriyor ki Gaussian programıyla değişik bazis setleriyle hesaplanan enerjilere bakılarak deneysel verilerin doğru olduğunu söyleyebiliriz.

2.3. Spioronorbornadien Dimerinin Fizikokimyasal Özellikleri

Sübstitüye Norbornadienlerden bir diğeride Spioronorbornadien'dir. Spiro-Norbornadien (spiro-{bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7,1-siklopropan}) de Benzonorbornadien gibi günümüzde merak edilen araştırma konularındandır. Norbornadienin 7,7-disübstitüye reaksiyonunun ürünüdür ve deneysel olarak ilk kez bu kadar detaylı çalışılmıştır. Spioronorbornadienin siklodimerleşme reaksiyonlarında ki

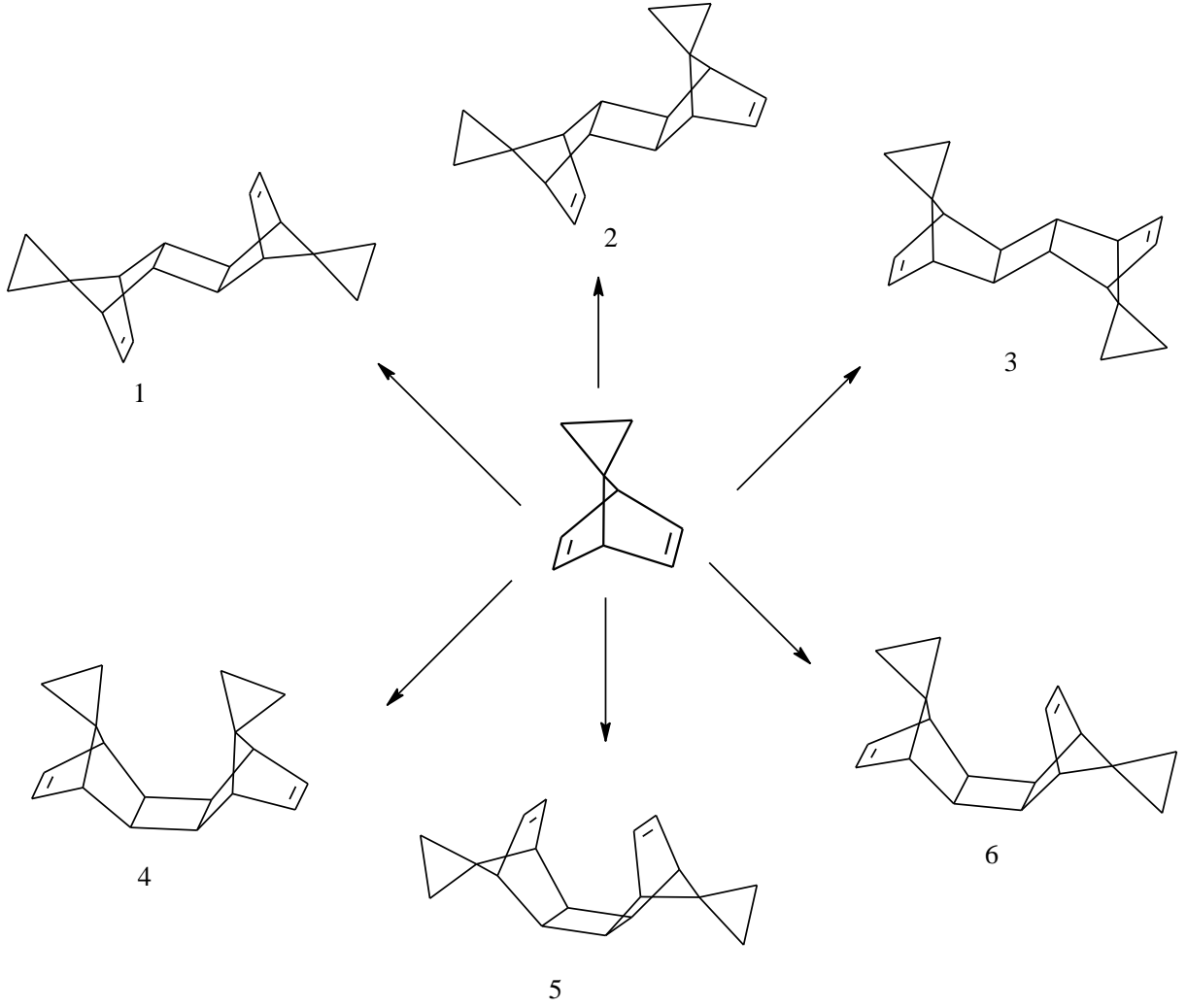
reaktivite sadece iç dimerleşme reaksiyonları olmadığı belirlendi ve deneysel olarak $[2\pi+2\pi]$ ve $[2\pi+2\pi+2\pi]$ dimerleri de elde edildi. İlk olarak Dzemilev ve takım arkadaşları tarafından çalışılan 2- ve 7- sübstütiye norbornadienler demir ve nikelin kompleks katalizörlüğü eşliğinde sentez yapmışlardır. Spiro-norbornadienin norbornadien ile kodimerleşme ve homodimerleşme reaksiyonlarını içerir.

Spiro-norbornadienin (spiro-{bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7,1-siklopropan}) $[2\pi+2\pi]$ dimerleşmesi sonucu teorik olarak 6 dimerinin oluşması mümkündür. Bunlar endo-trans-endo, endo-trans-ekzo, ekzo-trans-ekzo, ekzo-cis-ekzo, endo-cis-endo, ekzo-cis-endo ürünleridir. Norbornadien dimerlerinde ve Benzonorbornadien dimerlerinde olduğu gibi spiro- norbornadienlerin de elektron yapısı ve kararlılığı merak edilen araştırma konularındandır. Bu yüzden izomerlerin elektron ve geometrik yapılarının moleküler mekanik ve kuantum kimyasının metotlarıyla araştırılması ve onların kararlılıklarının değerlendirilmesi günümüzde araştırılmaktadır.

Spiro-norbornadieni de çalışmalarımızda ki amaç bu konunun detaylı araştırılarak sentezlenmemiş izomerlerin termodinamik kararlılıklarının değerlendirerek onların sentezlenmesinin zorluğunun nedenlerini ve sentezlenemeyen izomerlerin kararsızlıklarının nedenlerini ve sentezlenememe nedenlerini açıklamaktır. Aynı zamanda izomerlerin elektron ve geometrik yapılarını araştırarak çifte bağların piramitleşme parametrelerini hesaplayarak onlarda gerçekleşen geometrik deformasyonları değerlendirmektir.

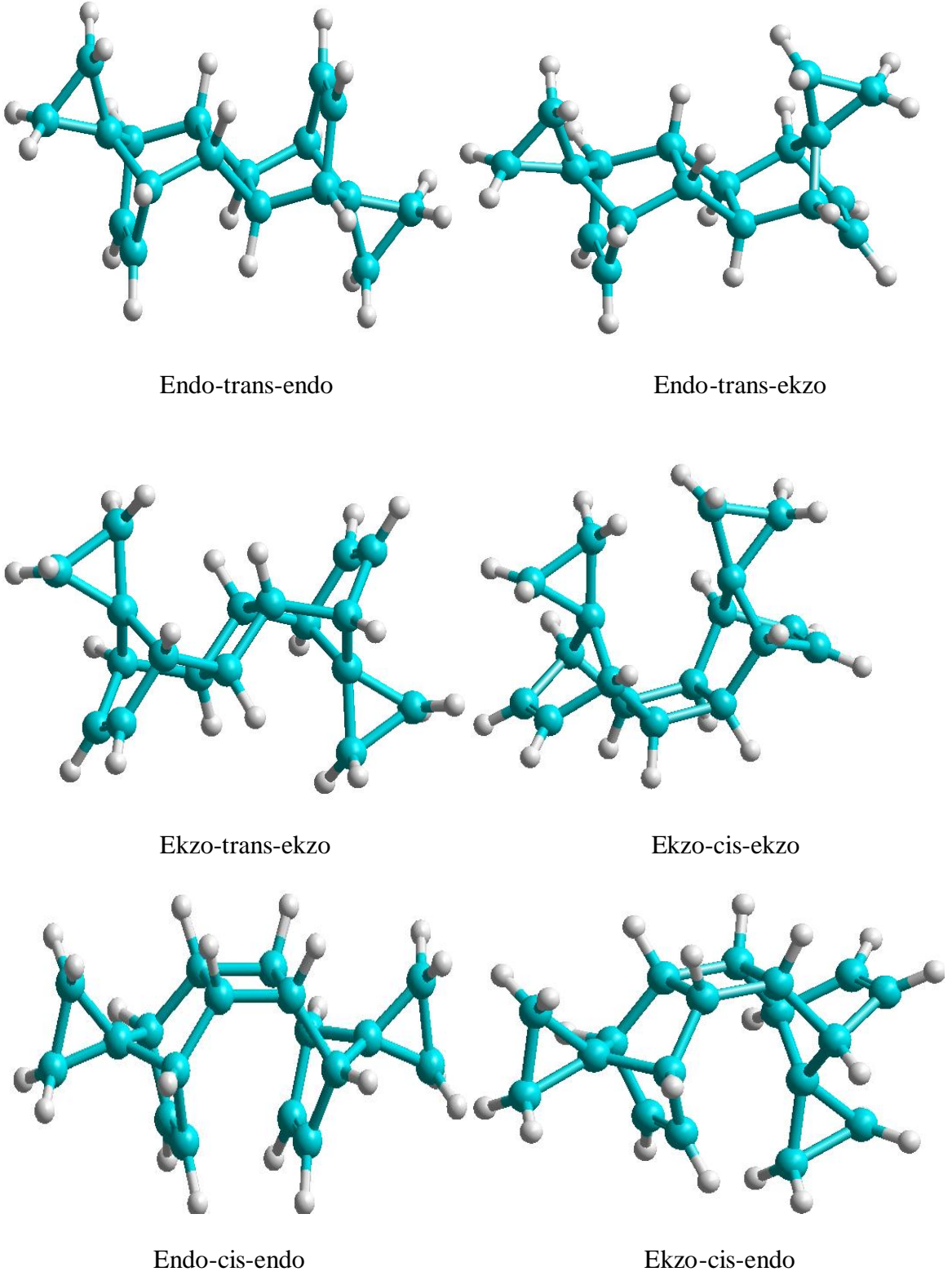
Tablo 12. Spiro-norbornadien dimerlerinin Toplam Enerjileri (E_{toplam}), Dipol momentleri(D), ϵ_{HOMO} (en yüksek dolu moleküler orbital), ϵ_{LUMO} (en düşük boş moleküler orbital) ve Bağ uzunlukları ($r_{\text{c=c}}$, $r'_{\text{c=c}}$)

	B3LYP/6-31G(d,p)			AM1		
	D (debye)	ϵ_{HOMO} (eV)	ϵ_{LUMO} (eV)	$r_{\text{c=c}}$	$r'_{\text{c=c}}$	E_{toplam} (kcal/mol)
Endo-trans-endo(1)	0	-0,229	0,001	1,3374	1,3374	-3952,4209
Endo-trans-exo(2)	0,1277	-0,236	0,007	1,3381	1,3373	-3953,7850
Exo-trans-exo(3)	0	-0,231	0,004	1,3382	1,3382	-3955,1398
Exo-cis-exo(4)	0,5210	-0,232	0,003	1,3382	1,3382	-3918,7094
Endo-cis-endo(5)	0,4409	-0,207	0,028	1,3348	1,3348	-3930,1775
Exo-cis-endo(6)	0,5302	-0,228	0,009	1,3362	1,3382	-3927,4654



Şekil 21. Spironorbornadien dimerinin teorik olarak oluşması mümkün 6 izomeri; endo-trans-endo(1), endo-trans-ekzo(2), ekzo-trans-ekzo(3), ekzo-cis-ekzo(4), endo-cis-endo(5), ekzo-cis-endo(6)

Spironorbornadien molekülünün $[2\pi+2\pi]$ türlü dimerleşme reaksiyonundan oluşan üç (endo-trans-endo, endo-trans-ekzo ve ekzo-trans-ekzo) ve teorik mümkün olan üç (ekzo-cis-ekzo, endo-cis-endo ve ekzo-cis-endo) izomerlerinin konformasyon analizi moleküler mekaniğin MM2 metoduyla ve elektron yapılarının hesaplanması kuantum kimyasının AM1 metoduyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 22. Spironorbornadien dimerinin teorik olarak oluşması mümkün 6 izomerinin optimize halleri; endo-trans-endo, endo-trans-ekzo, ekzo-trans-ekzo, ekzo-cis-ekzo, endo-cis-endo, ekzo-cis-endo

Tablo 13: Spiroornbornadien dimerlerinin Oluşma Entalpileri (ΔH), Dipol momentleri (D), ϵ_{HOMO} (en yüksek dolu moleküler orbital) , ϵ_{LUMO} (en düşük boş moleküler orbital) ve Bağ uzunlukları ($r_{\text{c=c}}$, $r'_{\text{c=c}}$)

	B3PW91/6-31G(d,p)					AM1
	D (debye)	ϵ_{HOMO} (eV)	ϵ_{LUMO} (eV)	$r_{\text{c=c}}$	$r'_{\text{c=c}}$	ΔH (kcal/mol)
endo-trans-endo(1)	0	-0,222	0,008	1,3403	1,3403	165,6391
endo-trans-ekzo(2)	0,1167	-0,229	0,018	1,3403	1,3409	164,2750
ekzo-trans-ekzo(3)	0	-0,224	0,014	1,3410	1,3410	162,9201
ekzo-cis-ekzo(4)	0,5156	-0,224	0,013	1,3413	1,3413	199,3506
endo-cis-endo(5)	0,4030	-0,199	0,001	1,3377	1,3377	187,8825
ekzo-cis-endo(6)	0,5173	-0,220	0,020	1,3413	1,3392	190,5963

Spiroornbornadienin nikel ve demir kompleks katalizörlerinin iştirakıyla dimerleşmesi sonucuyla 6 izomerinin (endo-trans-endo, endo-trans-ekzo, ekzo-trans-ekzo, ekzo-cis-ekzo, endo-cis-endo ve ekzo-cis-endo dispiro[siklopropan-1,13'-pentasiklo[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]tetradekan-14',1''-siklopropan]-5',11'-dien oluşması mümkündür. Fakat bunların deneysel olarak 3 tane izomeri (endo-trans-endo, endo-trans-ekzo ve ekzo-trans-ekzo dispiro[siklopropan-1,13-pentasilko[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}] tetradekan-14',1''-siklopropan]-5,11-dien sentezlenebilmiştir, diğer 3 tane izomeri (ekzo-cis-ekzo, endo-cis-endo ve ekzo-cis-endo- dispiro[siklopropan-1,13'-pentasilko [8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}] tetradekan-14',1''-siklopropan]-5',11'-dien sentezlenememiştir. Elde edilmiş sonuçlar gösterir ki izomerlerin gerilme enerjileri III < II < I < IV < VI < V sırası ile artar ve trans izomerler cis izomerlerden daha kararlıdır. Bundan dolayı spironornbornadienin $[2\pi+2\pi]$ dimerleşme ürünleri esasen trans izomerler olmalıdır. MM2 ve AM1 metodlarının yardımıyla yaptığımız hesaplamalara göre oluşması mümkün olan bu 6 tane izomerlerden termodinamik olarak en kararlı olanları yani gerilim enerjileri ve oluşma ısıları en düşük olanları sırasıyla III, II, I izomerleridir. Bu kararlı izomerlerden de termodinamik en kararlı (gerilim enerjisi en düşük, 106,284943 kcal/mol) olan ekzo-trans-ekzo- dispiro[siklopropan-1,13'-pentasilko [8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}] tetradekan-14',1''-

siklopropan]-5',11'-dien (III) izomeridir. Teorik olarak bulduğumuz sonuçlar (Tablo 14'de) deneysel sonuçlarla desteklenmektedir.

Ayrıca DFT metodu ile yaptığımız hesaplar AM1 ve MM2 metodları ile yaptığımız hesaplara benzerdir. B3LYP/6-31G(d,p) ve B3PW91/6-31G(d,p) metodları olmak üzere 2 farklı metotla gerçekleşen hesaplamaları Tablo 15'de görebiliriz.

Atomlar arası etkileşimlerin herbiri gerilim enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam gerilim enerjisi bu etkileşimlere karşılık gelen gerilim enerjilerin toplamıdır.

$$E_{\text{toplam}} = E_b + E_a + E_d + E_{be} + E_v + E_e$$

Burada E_b : Bağ gerilim enerjisi, E_a : Açık gerilim enerjisi, E_d : Dihedral, E_{be} : Bükülme enerjisi, E_v : Van der Waals enerjisi, E_e : Elektrostatik enerjidir.

Tablo 14. Spiroornbornadien Dimerlerinin Toplam Gerilim Enerjileri ve Onların Elemanları (MM2)

	Bağ gerilim enerjisi	Açık gerilim enerjisi	Dihedral	Van der Waals enerjisi	Bükülme enerjisi	Elektrostatik enerji	Toplam enerji
Endo-trans-endo(1)	2,61329	85,201	21,9062	3,3447	-2,38082	0,090522	110,77524
Endo-trans-exo(2)	2,50513	84,644	20,9958	2,6349	-2,37336	0,116996	108,52368
Exo-trans-exo(3)	2,40618	84,092	20,0604	1,9680	-2,36581	0,120381	106,28194
Exo-cis-exo(4)	4,07986	108,15	22,0339	11,482	-2,83576	0,144593	143,05606
Endo-cis-endo(5)	2,77293	105,52	22,1030	5,6416	-2,25966	0,198319	133,97934
Exo-cis-endo(6)	3,33531	103,42	22,1582	7,7591	-2,46712	0,128332	134,33391

Bu tabloda spironorbornadienin sentezlenebilen ilk üç izomerinin (I, II, III) toplam gerilim enerjileri sentezlenemeyen diğer üç izomerlerin (IV, V, VI) toplam gerilim enerjilerinden oldukça düşüktür. Sentezlenebilen Ekzo-trans-ekzo- dispiro[siklopropan-1,13'-pentasiklo[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}] tetradekan-14',1''-siklopropan]-5',11'-dien (III) izomeri diğer izomerlerden termodinamik en kararlı olanıdır ve toplam gerilim enerjisi 106,2819430 kcal/mol'dür. Bu enerji de $E_{\text{toplam}} = E_b + E_a + E_d + E_{be} + E_v + E_e$ enerjilerinden oluşmaktadır.

Tablo 14'de görüldüğü gibi dimerlerin gerilim enerjilerinin elemanlarının analizi gösterir ki bütün izomerler için bu enerji esasen açı gerilim enerjisinden oluşur. Ekzo-cis-ekzo(IV) izomeri hariç diğer izomerlerde siklobütan halkasının karbon atomları aynı düzlem üzerindedirler ve karbon atomları arasındaki açı hemen hemen 90° dir. Ekzo-cis-ekzo(IV) izomerinde siklobütan halkası düzlem yapıya sahip değildir ve dihedral açısı 12° dir. Bu gerilme köprü Hidrojenlerin arasında mevcut olan Van der Walls etkileşimlerinden kaynaklanır.

Tablo 15. Spironorbornadien Dimerlerinin DFT metodu ile Çeşitli Bazislerde Hesaplanan Nispi Enerjileri

	Nispi Enerjiler E_r (kcal/mol)	
	B3LYP/6-311G(d,p)	B3PW91/6-311G(d,p)
Endo-trans-endo(I)	4.00847	4.00888
Endo-trans-ekzo(II)	1.98333	1.97300
Ekzo-trans-ekzo(III)	0.0	0.0
Ekzo-cis-ekzo(IV)	36.47021	36.75309
Endo-cis-endo(V)	26.63230	26.91953
Ekzo-cis-endo(VI)	28.14475	28.34724

Bu tabloda spironorbornadienin izomerlerinin nispi enerjileri B3LYP/6-311G (d,p) ve B3PW91/6-311G(d,p) metodları ile hesaplanmıştır. Sentezlenebilen ilk üç izomerinin (I,II,III), nispi enerjileri sentezlenemeyen diğer üç izomerlerin (IV,V,VI) nispi enerjilerinden oldukça düşüktür. Sentezlenebilen ekzo-trans-ekzo- dispiro[siklopropan-1,13'-pentasiklo[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]tetradekan-14',1''-siklopropan]-5',11'-dien (III) izomeri

diğer izomerlerden termodinamik en kararlı olanıdır ve nispi enerjisi sıfır olarak kabul edilir. Sentezlenemeyen diğer üç izomerlerin (IV,V,VI) nispi enerjileri yüksektir , termodinamik bakımdan oldukça kararsızdırlar ve deneysel olarak sentezlenemezler.

Tablo 15'deki veriler gösteriyor ki izomerlerin B3LYP/6-311G(d,p) ve B3PW91/6-311G(d,p) metodları ile hesaplanmış kararlılıkları deneysel sonuçlarla uyum içerisindedir. Yani ilk üç izomerin (I, II, III) sentezlenebileceğinin mümkün olduğunu gösterir.

Tablo 16. Spironornadien Dimerlerinin Piramitleşme Açılıarı (ϕ) ve Düzlemden Sapma Açılıarı (χ)

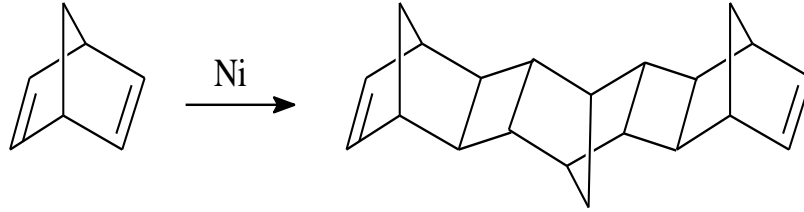
	B3LYP /6-311G (d,p)				B3PW91/6-31G (d,p)			
	ϕ_1 (o)	ϕ_2 (o)	χ_1 (o)	χ_2 (o)	ϕ_1 (o)	ϕ_2 (o)	χ_1 (o)	χ_2 (o)
Endo-trans-endo(I)	4,3093	4,3093	2,1953	2,1953	4,5835	4,5836	2,3144	2,3143
Endo-trans-ekzo(II)	6,4407	4,4352	2,4041	2,2214	6,8712	4,6807	2,5193	2,3428
Ekzo-trans-ekzo(III)	6,4109	6,4109	2,4368	2,4368	6,8444	6,8440	2,5557	2,5558
Ekzo-cis-ekzo(IV)	6,6853	6,6852	2,5347	2,3332	7,5897	7,5902	2,4241	2,4242
Endo-cis-endo(V)	4,7137	4,7137	1,8100	1,8100	4,7172	4,7174	1,9296	1,9296
Ekzo-cis-endo(VI)	3,3650	6,9583	1,8520	2,4161	3,2696	7,4912	1,9917	2,5368

Farklı konfigürasyonlara sahip olan çifte bağlar içeren moleküllerde bu bağların piramitleşme parametrelerinin belirlenmesi önemlidir. Çifte bağın piramitleşme parametrelerinin değerinin artmasıyla (çifte bağın deformasyon olması) çifte bağın reaktivitesi (reaksiyona girme yeteneği) artar. Bu tabloda B3LYP/6-311G (d,p) ve B3PW91/6-31G (d,p) olmak üzere iki farklı metot ile piramitleşme parametrelerini hesapladık. Çifte bağın piramitleşmesinin ters yönündeki yüzünde HOMO orbitalinde elektron yoğunluğu artar. Dolayısıyla piramitleşme parametrelerinin belirlenmesi reaksiyon merkezlerinin ve reaksiyon yönünün (seçiciliğinin) belirlenmesinde önemlidir. Bu araştırmalar sonucu çifte bağlara elektrofilik katılma reaksiyonlarında elektrofilin hangi

çifte bağdan ve çifte bağın hangi yüzünden moleküle saldıracağına belirlenmesi önceden mümkündür. Bu araştırmalar çifte bağlara elektrofillerin katılma reaksiyonlarında regioselektivite ve stereoselektivitelerinin belirlenmesinde büyük bir öneme sahiptir. Aynı zamanda bu bilgiler ışığında elektrofilik katılma reaksiyonlarının ürünlerinin konfigürasyonları hakkında önceden bilgiye sahip olmak mümkündür.

2.4. Norbornadien Trimerinin Fizikokimyasal Özellikleri

Norbornadien molekülünün $[2\pi+2\pi+2\pi]$ türlü trimerleşmesi sonucu teorik olarak 24 izomerinin oluşması mümkündür. Fakat norbornadien dimerlerinden ilk üçü (endo-trans-endo, endo-trans-ekzo ve ekzo-trans-ekzo-pentasiklo[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,9}]-deka-5,11-dien) sentezlenebildiği için bunlardan 12 tane norbornadien trimerinin oluşma olasılığı vardır. Norbornadienin nikel komplekslerinin iştiraki ile trimerleşmesi sonucu ekzo-trans-ekzo-trans-ekzo-oktasiklo [8.8.1.1^{4,7}.1^{13,16}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{11,18}.0^{12,17}]-heneikozan-5,14-dien izomeri sentezlenmiştir [20].

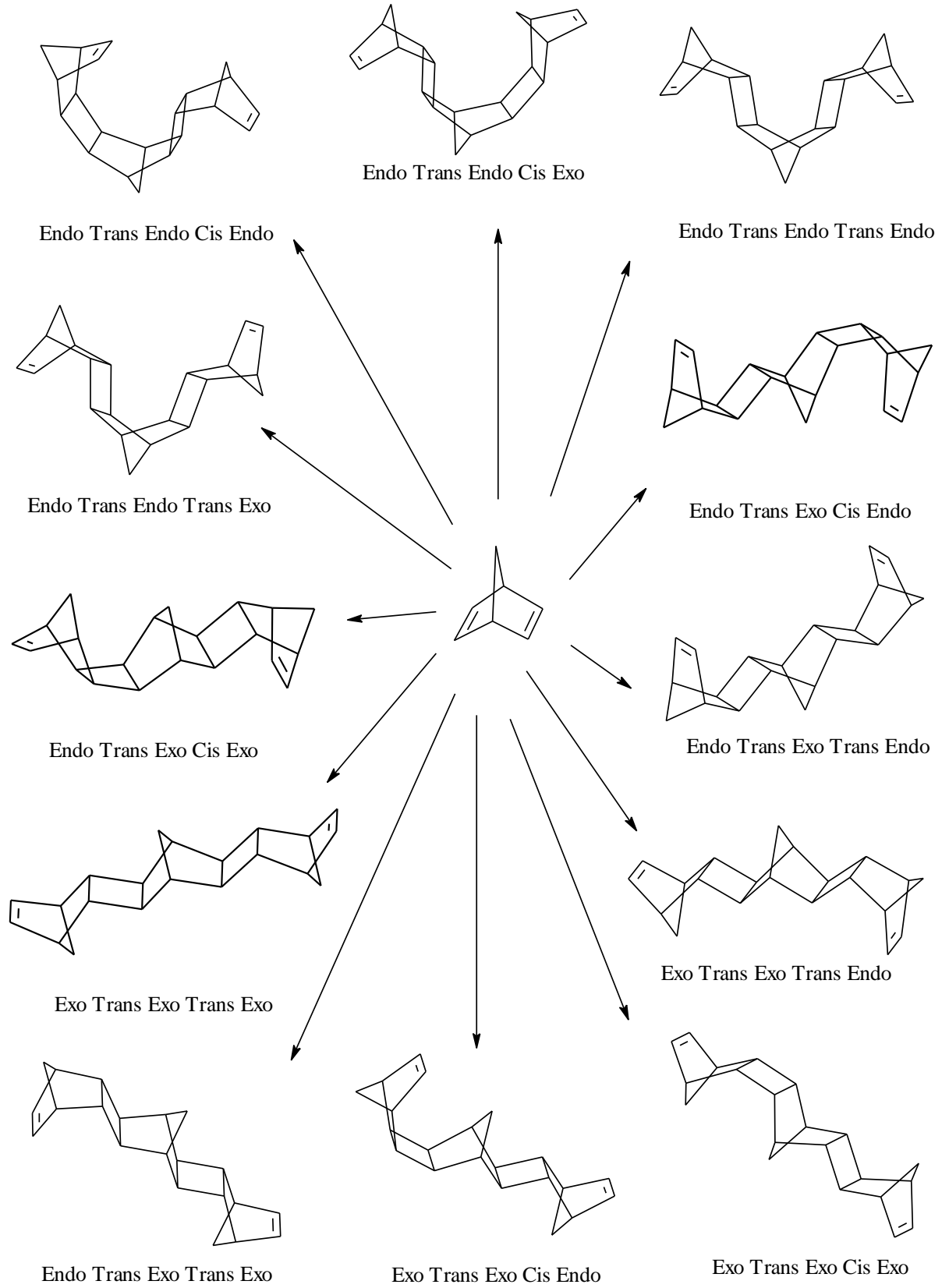


Şekil 23. Ni komplekslerinin iştiraki ile sentezlenen norbornadien trimeri

Tablo 17. Norbornadien trimerlerinin Dipol momentleri(D) , ϵ_{HOMO} (en yüksek dolu moleküler orbital) , ϵ_{LUMO} (en düşük boş moleküler orbital) ve Bağ uzunlukları ($r_{\text{c=c}}$, $r'_{\text{c=c}}$)

B3LYP/6-31G(d,p)					
	D (debye)	ϵ_{HOMO} (eV)	ϵ_{LUMO} (eV)	$r_{\text{c=c}}$	$r'_{\text{c=c}}$
Endo-trans-endo-cis-endo	0,5959	-0,223	0,016	1,3225	1,3211
Endo-trans-endo-cis-ekzo	0,4825	-0,227	0,021	1,3246	1,3223
Endo-trans-endo-trans-endo	0,0333	-0,230	0,021	1,3225	1,3225
Endo-trans-endo-trans-ekzo	0,2175	-0,230	0,024	1,3237	1,3225
Endo-trans-ekzo-cis-endo	0,3083	-0,222	0,021	1,3220	1,3223
Endo-trans-ekzo-cis-ekzo	0,2533	-0,229	0,024	1,3245	1,3221
Endo-trans-ekzo-trans-endo	0,1263	-0,231	0,024	1,3220	1,3220
Endo-trans-ekzo-trans-ekzo	0,2945	-0,230	0,024	1,3238	1,3220
Ekzo-trans-ekzo-cis-endo	0,5501	-0,224	0,020	1,3223	1,3228
Ekzo-trans-ekzo-cis-ekzo	0,1561	-0,230	0,027	1,3245	1,3238
Ekzo-trans-ekzo-trans-endo	0,3420	-0,239	0,011	1,3220	1,3238
Ekzo-trans-ekzo-trans-ekzo	0,1844	-0,230	0,027	1,3238	1,3238

1983 yılından sonra, norbornadien trimerlerinin nikel ve rodyom bazlı metal kompleks katalizlerinin etkisi altında norbornadienin reaksiyonlarının polisiklik ürünlerinin bir karışımının düşük yüzdesiyle sadece iki tanesi elde edilmiştir ve izole edilmiştir. Örneğin, $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Ni}(\text{CO})_2$, $(\text{PPh}_3)_2$ veya $\text{Ni}^0\text{-PPh}_3$ varlığında, norbornadien ekzo-trans-ekzo-trans-ekzo-oktasiklo [8.8.1.1^{4,7}.1^{13,16}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{11,18}.0^{12,17}]-heneikozan-5,14-dien ürününe %5 verimle dönüştürülmüştür.



Şekil 24. Norbornadien trimerlerinin teorik olarak oluşması mümkün 12 izomeri

Tablo 18. Norbornadien trimerlerinin Dipol momentleri(D) , ϵ_{HOMO} (en yüksek dolu moleküler orbital) , ϵ_{LUMO} (en düşük boş moleküler orbital) ve Bağ uzunlukları ($r_{\text{c=c}}$, $r'_{\text{c=c}}$)

B3PW91/6-31G(d,p)					
	D (debye)	ϵ_{HOMO} (eV)	ϵ_{LUMO} (eV)	$r_{\text{c=c}}$	$r'_{\text{c=c}}$
Endo-trans-endo-cis-endo	0,6624	-0,225	0,014	1,32247	1,32113
Endo-trans-endo-cis-ekzo	0,5205	-0,230	0,019	1,32455	1,32231
Endo-trans-endo-trans-endo	0,058	-0,230	0,018	1,32246	1,32246
Endo-trans-endo-trans-ekzo	0,234	-0,232	0,021	1,32368	1,32249
Endo-trans-ekzo-cis-endo	0,3191	-0,225	0,018	1,32202	1,32225
Endo-trans-ekzo-cis-ekzo	0,267	-0,232	0,021	1,32453	1,32207
Endo-trans-ekzo-trans-endo	0,1562	-0,234	0,022	1,32203	1,32203
Endo-trans-ekzo-trans-ekzo	0,3104	-0,233	0,022	1,32378	1,32204
Ekzo-trans-ekzo-cis-endo	0,5644	-0,226	0,018	1,32226	1,32383
Ekzo-trans-ekzo-cis-ekzo	0,186	-0,233	0,024	1,32453	1,32382
Ekzo-trans-ekzo-trans-endo	0,3104	-0,233	0,022	1,32204	1,32378
Ekzo-trans-ekzo-trans-ekzo	0,1905	-0,232	0,025	1,32378	1,32378

Norbornadienin siklodimeleşmesi $\text{Ni}(\text{COD})_2$ nin aşırı miktarda katalitik etkisinin varlığında dioksanda yürütüldüğü zaman verim %40 kadar yükselmiştir. Ama maalesef ki araştırmacılardan hiçbiri bu sonuçları tekrardan üretememiştir. Ekzo-trans-ekzo-trans-ekzo-oktasiklo [8.8.1.1^{4,7}.1^{13,16}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{11,18}.0^{12,17}]-heneikozan-5,14-dien bileşiğinin sentezinin daha güvenilir bir metodu $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ katalizinin varlığında ekzo-trans-ekzo dimeriyle (IV) norbornadienin siklodimerleşmesi sonucu oluşur.

Tablo 19. Norbornadien Trimerlerinin DFT metodu ile Çeşitli Bazislerde Hesaplanan Nispi Enerjileri

	Nispi Enerjiler E_r (kcal/mol)	
	B3LYP/6-31G (d,p)	B3PW91/6-31G(d,p)
Endo-trans-endo-cis-endo	62.07431	63.45672
Endo-trans-endo-cis-ekzo	55.16796	56.07722
Endo-trans-endo-trans-endo	25.05307	25.78116
Endo-trans-endo-trans-ekzo	22.02602	22.72081
Endo-trans-ekzo-cis-endo	25.44274	26.01018
Endo-trans-ekzo-cis-ekzo	23.55704	23.65322
Endo-trans-ekzo-trans-endo	6.08009	6.16793
Endo-trans-ekzo-trans-ekzo	2.71998	2.73787
Ekzo-trans-ekzo-cis-endo	21.93656	22.41038
Ekzo-trans-ekzo-cis-ekzo	20.23525	20.24579
Ekzo-trans-ekzo-trans-endo	2.71986	2,73775
Ekzo-trans-ekzo-trans-ekzo	0.0	0.0

2.4.1. Norbornadienin $[2\pi+2\pi+2\pi]$ Trimerleşme Reaksiyonunun Ürünlerinin Konformasyon Analizi ve Elektron Yapısının İncelenmesi

Norbornadien molekülünün $[2\pi+2\pi+2\pi]$ türlü trimerleşme reaksiyonundan oluşan 12 izomerin (Endo-trans-endo-cis-endo, Endo-trans-endo-cis-ekzo, Endo-trans-endo-trans-endo, Endo-trans-endo-trans-ekzo, Endo-trans-ekzo-cis-endo, Endo-trans-ekzo-cis-ekzo, Endo-trans-ekzo-trans-endo, Endo-trans-ekzo-trans-ekzo, Ekzo-trans-ekzo-cis-endo, Ekzo-trans-ekzo-cis-ekzo, Ekzo-trans-ekzo-trans-endo, Ekzo-trans-ekzo-trans-ekzo) konformasyonel analizi moleküler mekaniğin MM2 metoduyla ve elektron yapısının incelenmesi kuantum kimyasının AM1 metoduyla gerçekleştirilmiştir.

Tablo 20. Norbornadien Trimerlerinin Piramitleşme Açıları (ϕ) ve Düzlemden Sapma Açıları (χ)

	B3LYP /6-31G(d,p)				AM1
	ϕ_1 (o)	ϕ_2 (o)	χ_1 (o)	χ_2 (o)	ΔH (kcal/mol)
Endo-trans-endo-cis-endo	3,1952	1,3834	1,5771	1,3583	188,2581
Endo-trans-endo-cis-ekzo	5,1074	2,7691	1,3069	1,3069	181,7811
Endo-trans-endo-trans-endo	3,0079	3,0077	1,3496	1,3495	145,1156
Endo-trans-endo-trans-ekzo	4,8931	2,9863	1,3480	1,3376	143,1046
Endo-trans-ekzo-cis-endo	3,7302	3,4427	1,5226	1,3688	146,1333
Endo-trans-ekzo-cis-ekzo	4,3977	3,4503	1,3752	1,2508	146,7560
Endo-trans-ekzo-trans-endo	3,4788	3,4789	1,3694	1,3695	125,0301
Endo-trans-ekzo-trans-ekzo	5,0654	3,4436	1,3711	1,3481	123,0870
Ekzo-trans-ekzo-cis-endo	3,6960	5,0819	1,3458	1,5242	144,1968
Ekzo-trans-ekzo-cis-ekzo	5,7554	5,0394	1,4618	1,3516	145,7582
Ekzo-trans-ekzo-trans-endo	5,0654	3,4437	1,3481	1,3712	123,0870
Ekzo-trans-ekzo-trans-ekzo	5,0531	5,0531	1,3501	1,3502	121,1563

Bu tabloda trimerlerin B3LYP/6-31G(d,p) metoduyla piramitleşme açıları, düzlemden sapma açıları hesaplanmıştır. İzomerlerin çifte bağlarının piramitleşme parametreleri değerlerinden yararlanarak çifte bağlara elektrofilik katılma reaksiyonlarında elektrofilin hangi yüzünden saldıracağını önceden belirlenmesi mümkündür ve aynı zamanda elektrofilik katılma ürünlerinin konfigürasyonları hakkında önceden bilgiye sahip olmak mümkündür.

Tablo 21. Norbornadien Trimerlerinin Piramitleşme Açılı (φ) ve Düzlemden Sapma Açılı (χ)

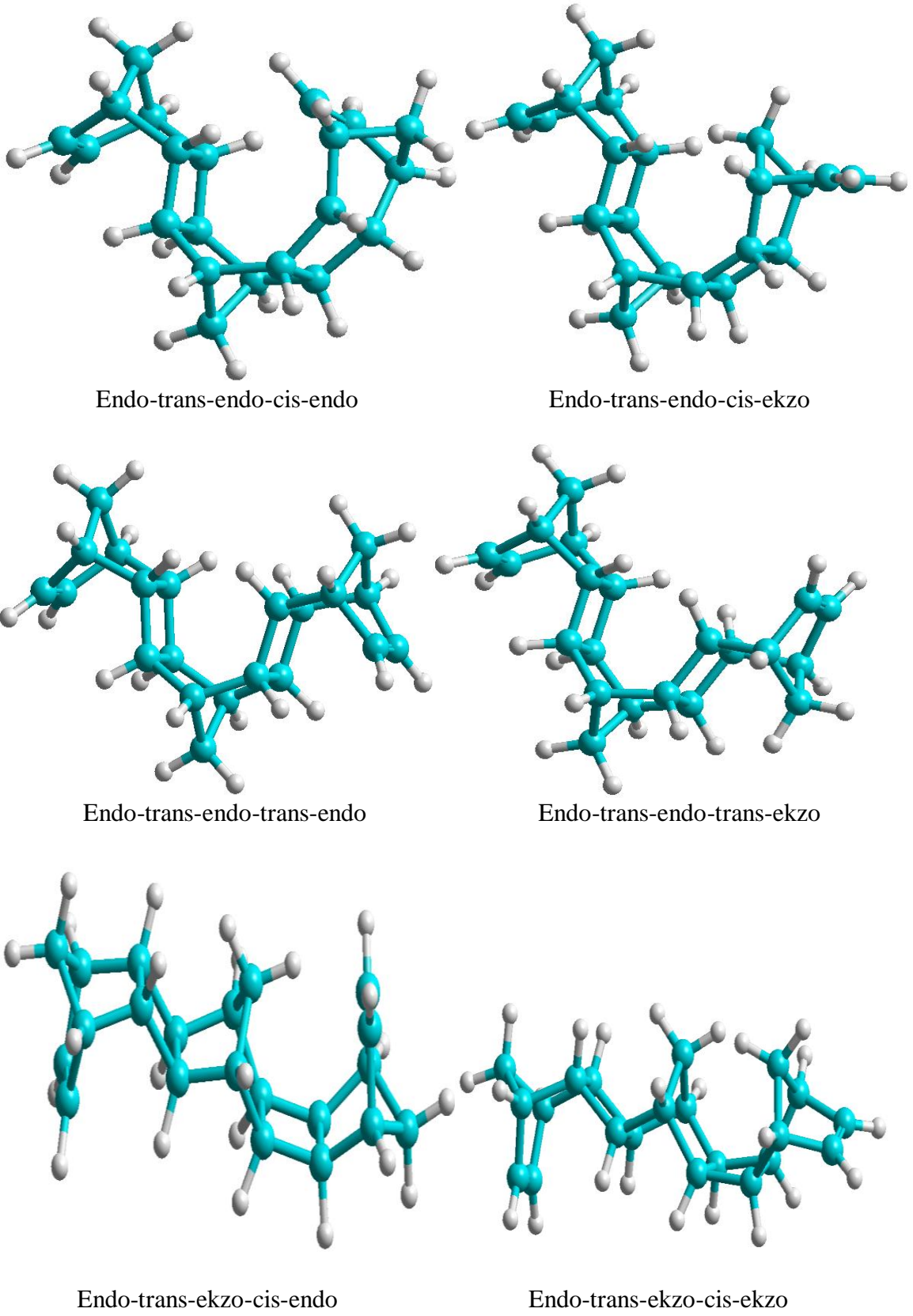
	B3PW91/6-31G(d,p)				AM1
	φ ₁ (o)	φ ₂ (o)	χ ₁ (o)	χ ₂ (o)	E _{total} (kcal/mol)
Endo-trans-endo-cis-endo	3,1952	1,3848	1,3583	1,5771	-69467,0488
Endo-trans-endo-cis-ekzo	5,1074	2,7691	1,3069	1,3578	-69473,5258
Endo-trans-endo-trans-endo	3,0077	3,0077	1,3495	1,3497	-69510,1913
Endo-trans-endo-trans-ekzo	4,8937	2,9863	1,3376	1,3480	-69512,2023
Endo-trans-ekzo-cis-endo	3,4427	3,8302	1,3688	1,5226	-69509,1737
Endo-trans-ekzo-cis-ekzo	4,3977	3,3492	1,2508	1,3693	-69508,5510
Endo-trans-ekzo-trans-endo	3,4788	3,4789	1,3694	1,3694	-69530,2768
Endo-trans-ekzo-trans-ekzo	5,0654	3,4436	1,3481	1,3711	-69532,2200
Ekzo-trans-ekzo-cis-endo	3,6961	5,0820	1,3458	1,5242	-69511,1101
Ekzo-trans-ekzo-cis-ekzo	5,7554	5,0394	1,2528	1,3516	-69509,5488
Ekzo-trans-ekzo-trans-endo	5,0654	3,4437	1,3712	1,3481	-69532,2200
Ekzo-trans-ekzo-trans-ekzo	5,0531	5,0531	1,3502	1,3501	-69534,1506

Trimerlerin ilk üç izomerinin gerilim enerjileri düşüktür ve dolayısıyla termodinamik olarak kararlıdır. Bu elde edilen trimerlerden de en kararl olanı Ekzo-trans-ekzo-trans-ekzo-oktasiklo[8.8.1.1^{4,7}.1^{13,16}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{11,18}.0^{12,17}]-heneikozan-5,14-dien trimeridir ve enerjisi Tablo 22’de de gösterildiği gibi 143,7970 kcal/mol’dür. Bulduğumuz bu teorik sonuçlar deneysel sonuçlarla örtüşmektedir.

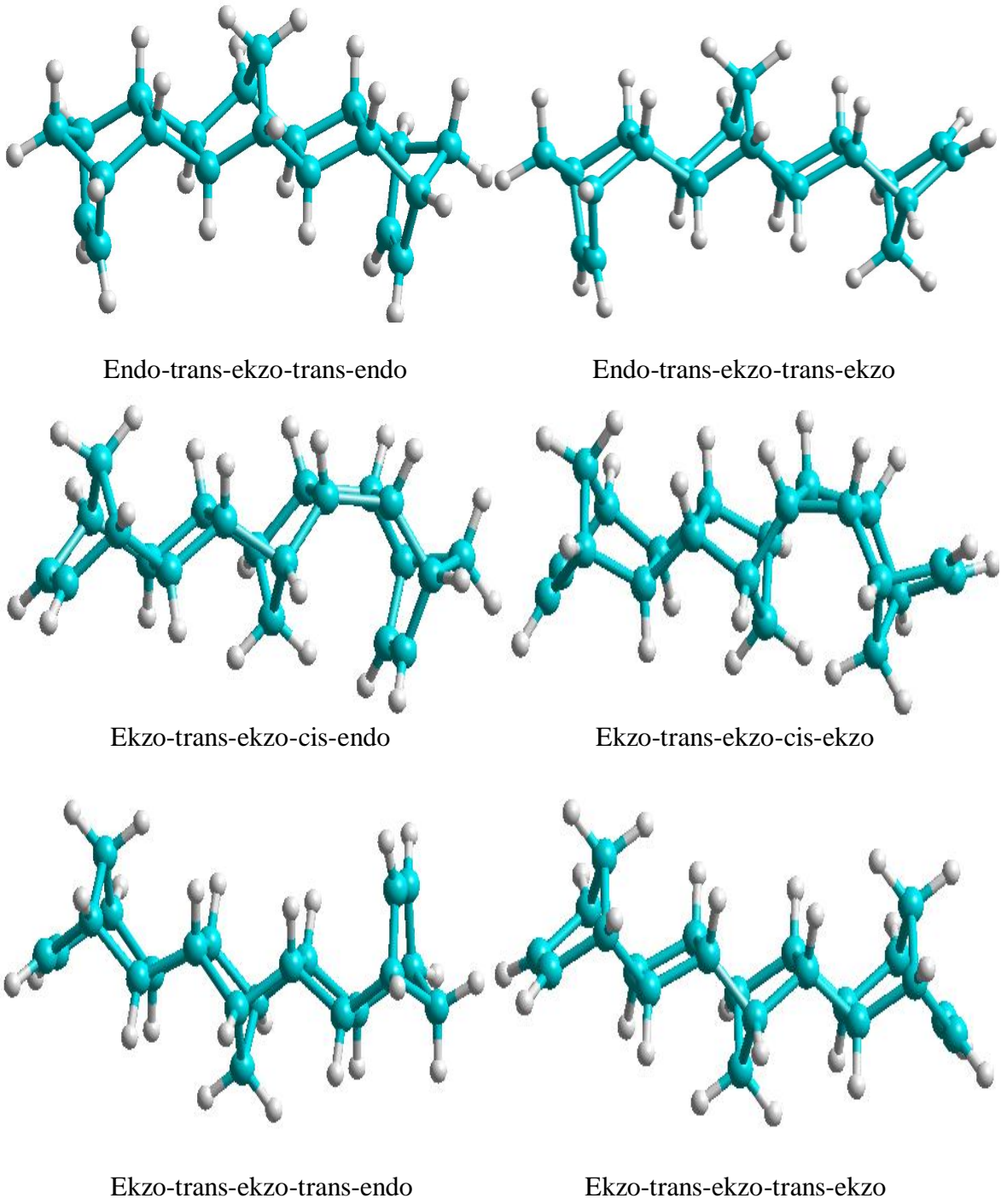
Tablo 22. Norbornadien Trimerlerinin Toplam Gerilim Enerjileri ve Onların Elemanları (MM2)

	Toplam Enerji	Bağ Gerilim Enerjisi	Açı Gerilim Enerjisi	Düzlem Dışı Bükülme	Bükülme Enerjisi	Van der Waals Enerjisi	Elektrostatik Enerji
I							
Endo-trans-endo-cis-endo	223,180	7,147	183,182	22,637	23,276	3,357	0,295
Endo-trans-endo-cis-ekzo	224,650	6,438	174,229	22,835	24,261	3,451	0,339
Endo-trans-endo-trans-endo	173,540	4,979	131,436	22,851	17,262	3,327	0,338
Endo-trans-endo-trans-ekzo	171,317	4,836	130,942	21,871	16,639	3,291	0,325
II							
Endo-trans-ekzo-cis-endo	173,988	5,387	131,096	21,219	19,369	3,402	0,317
Endo-trans-ekzo-cis-ekzo	173,383	5,327	128,937	20,139	18,872	3,221	0,320
Endo-trans-ekzo-trans-endo	147,672	4,277	111,727	21,139	13,685	3,491	0,334
Endo-trans-ekzo-trans-ekzo	145,725	4,164	111,374	20,143	13,178	3,458	0,324
III							
Ekzo-trans-ekzo-cis-endo	172,004	5,253	130,742	20,223	18,825	3,367	0,327
Ekzo-trans-ekzo-cis-ekzo	168,410	5,201	128,587	19,141	18,338	3,188	0,331
Ekzo-trans-ekzo-trans-endo	145,725	4,164	111,374	20,143	13,178	3,458	0,324
Ekzo-trans-ekzo-trans-ekzo	143,797	4,051	111,020	19,147	12,669	3,425	0,333

Bu tabloda sentezlenebilen norbornadienin ilk üç dimerlerinden (I, II ve III) elde edilen 12 tane trimerlerin gerilim enerjisi en düşük olanı ve dolayısıyla termodinamik en kararlı olanı Ekzo-trans-ekzo-trans-ekzo- oktasiklo[8.8.1.1^{4,7}.1^{13,16}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{11,18}.0^{12,17}]-heneikozan-5,14-dien trimeridir ve gerilim enerjisi 143,797045 kcal/mol 'dür. Bu trimerin gerilim enerjisi Tablo 22'de gösterildiği gibi $E_{\text{toplam}} = E_b + E_a + E_d + E_{bc} + E_v + E_e$ enerjilerinden oluşmaktadır.



Şekil 25. Norbornadien Trimerlerinin teorik olarak oluşması mümkün ilk altı izomerinin optimize halleri



Şekil 26. Norbornadien Trimerlerinin teorik olarak oluşması mümkün son altı izomerinin optimize halleri

3. BULGULAR

Yapılan çalışmalarda norbornadienin, spironorbornadienin ve benzonorbornadienin dimerleşme ve trimerleşme reaksiyonlarının termodinamik kontrol altında gerçekleştiği belirlenmiştir. Termodinamik kararlı ürünlerin deneysel sonuçlarla elde edilen ürünlerle aynı olduğu saptanmıştır.

4. TARTIŞMA

Teorik hesaplamalar ile elde edilmiş sonuçlar deneysel sonuçları desteklemektedir ve bazı deneysel sonuçların yorumlanması için önemlidir. Yapılan çalışmada bulunan sonuçlar literatürde bulunmuŐ olan sonuçlarla uyumludur.

5. SONUÇLAR

1. Norbornadienin dimerleşmesi sonucu oluşması mümkün olan ürünlerin termodinamik kararlılıkları MM2 ve AM1 metodu ile hesaplanmıştır. Kararlı izomerlerin deneysel olarak sentezlenmiş ürünlerle uyumlu olduğu belirlenmiştir.

2. Spironorbornadienindimerleşmesi sonucu oluşan ürünlerin konformasyon analizi MM2 yöntemiyle yapılarak kararlı konformasyonları belirlenmiştir. Aynı zamanda ürünlerin geometrik ve elektronik yapıları AM1 metoduyla incelenmiştir ve çifte bağların piramitleşme parametreleri belirlenmiştir. Termodinamik kararlı ürünlerin deneysel elde edilmiş ürünlerle aynı olduğu saptanmıştır.

3. Benzonorbornadienindimerleşmesi sonucu oluşması mümkün olan ürünlerin elektronik ve geometrik yapısı AM1 metoduyla yapılmış ve Kuantum-kimyasal parametreler hesaplanmıştır. Dimerlerin konformasyon analizi MM2 metoduyla yapılmıştır. Termodinamik kararlı ürünlerin deneysel sonuçlarla elde edilmiş ürünlerle aynı olduğu belirlenmiştir. Dimerleşme reaksiyonlarının termodinamik kontrollü olduğu belirlenmiştir.

4. Norbornadienintrimerleşmesi sonucu teorik olarak elde edilmesi mümkün olan izomerlerin konformasyon analizi MM2 metoduyla yapılmış ve gerilim enerjisi daha düşük olan izomerler belirlenmiştir. İzomerlerin elektronik ve geometrik yapıları AM1 metoduyla incelenmiştir. Trimerlerin oluşma entalpileri, HOMO ve LUMO orbitallerinin enerjileri, dipol momentleri, piramitleşme açıları ve diğer teorik parametreleri belirlenmiştir. Termodinamik kararlı trimerlerin deneysel yol ile sentezlenmiş trimerlerle uyumlu olduğu saptanmıştır. Trimerleşme reaksiyonunun termodinamik kontrol altında gerçekleştiği belirlenmiştir.

6. ÖNERİLER

Norbornadienin, spironorbornadienin, benzonorbornadienindimerleşme ve trimerleşme reaksiyonlarının ürünlerinin konformasyonlarının ve elektron yapılarının incelenmesi son yıllarda daha çok ağırlık kazanmaktadır. Bu ürünlerin incelenmesi ve onların termodinamik kararlılıklarının belirlenmesi, reaksiyonların termodinamik kontrol edildiğinin belirlenmesi önem taşımaktadır. Bu araştırmaların yapılması söz konusu olan reaksiyonların mekanizminin ve özelliklerinin belirlenmesi için önemli olacağı düşüncesindeyim.

7. KAYNAKLAR

1. Abbasoğlu, R., Profesörlük Tezi, Trabzon-Bakü, 2009.
2. Dinur, U, Hagler, A.T. Rev. Comput. Chem. 1991, 2, 99.
3. David, J. Griffiths Introduction to Quantum Mechanics, Prentice-Hall, New York, 1984.
4. <http://www.shodor.org/chemviz/overview/schroeq.html>, 12 Mart 2011
5. Kolos, W., Wolniewicz, L. J. Chem. Phys. (1964), 41, 3663
6. <http://www.shodor.org/chemviz/overview/ccbasics.html> 13 Mart 2011
7. Pople, J.A. and Nesbet, R.K., J. Chem. Phys., (1954), 22, 571.
8. Abbasoğlu (Abbasov), R. Gergin Kuruluşlu Alkenlere Klor ve Bromun Elektrofilyl Birleşme Reaksiyalarının Mexanizminin ve Stereokimyasının Kvant-Kimyevi Doktora Tezi, Gence Üniv. 2007
9. Csizmadia, I., Theory and practice of MO calculation of organic molecules, Amsterdam Elsevier, (1976) 378.
10. Gramer, J., Essentials of computational chemistry, Theories and model, England: John Wiley, (2003) 529.
11. Gunsteren, W. ve Berendsen, H. Computer Simulation of Molecular Dynamics-Methodology, Applications and Perspectives in Chemistry , Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 29 (1990) 992-1023.
12. Steinfeld, J., Francisco J. ve Hase, W., Chemical Kinetics and Dynamics, New Jersey: Upper Saddle River, (1999) 518.
13. Olah, G., Halonium Ions, New York: Wiley-Interscience, (1975) 190.
14. Bojin, D.M. ve Tantillo, J. D. Nonclassical Carbocations as C-H Hydrogen Bond Donors, J. Phys. Chem. A, 110 (2006) 4810-4816.
15. Cecchi, A. Bartalucci, G. ve Chiappe C. Competing Kinetic Pathways in the Bromine Addition to Allylic Ethers in 1,2-Dichloroethane: Opposite Temperature Effects, Inter. J. Chem. Kinetics, 39 (2007) 197-203.
16. Chiappe, C. Lenoir, D. ve Pomelli, C. S. Nfluence of aklene structure on the stability, of aklene-Br₂ complexes: Effect of chlorine substitution Phys. Chem. Chem. Phys. 6 (2004) 3235-3240.

17. Chiappe, C. Pomelli, C. S. ve Lenoir, D. The first intermediates in the bromination of bicyclo[3.3.1]nonylidenebicyclo[3.3.1]nonane, combination of experiments and theoretical results J.Molecular Modeling, Springer, 12 (2006) 631-639.
18. Herges, R. Papafliopoulos A.ve Hess K. cis-Bromination of Alkynes without Cationic Intermediates, Angew. Chem. Int. Ed., 44 (2005) 1412-1416.
19. Kurosaki, Y. Ab initio molecular orbital study of $C_2H_4+Cl_2 = C_2H_4Cl_2$ reaction, J. Mol. Struct. (Theochem), 503 (2000) 231-240.
20. Kurosaki, Y. Potential energy surface for the $C_2H_4+Cl_2 = C_2H_4Cl + Cl$ reaction: ab initio molecular orbital study J. Mol. Struct. (Theochem), 545 (2001) 225-232.
21. Smith, B.W. Nature of the 2-Bicyclo[3.2.1]octanyl and 2-Bicyclo[3.2.2] nonanyl Cations J. Org. Chem. 66 (2001) 376-380.
22. Teberkidis, V. Sigalas, M. Density functional study of potential energy surfaces and relative stabilities of halogenium cations of ethylene and cyclopentenes, Tetrahedron, 58 (2002) 6171-6178.
23. Wang, S.C. Tantillo, D.J. The Mechanism of Semibullvalene Bromination, Eur. J. Org. Chem. (2006) 738-745.
24. Werstiuk, N. Muchall, M. The structure of the 2-norbornyl cation: The complex and beyond, J. Phys. Chem. A, 104 (2000) 2054-2060.
25. Westriuk, N. Wang, Yi-G. An atoms in molecules and electron localization function computational study on the molecular structure of the 6-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl cation, J. Phys. Chem. A, 105 (2001) 11515-11523.
26. Zabalov, M.V. Karlov, S.S. ve Lemenovskii, D.A. A DFT Investigation Alkyene Bromination Reactions, J. Org. Chem. 70 (2005) 9175-9184.
27. Roothaan, J. Self-consistent field theory for open shells of electronic system, Rev. Mod. Phys. 32 (1960) 179-185.
28. Pople, J, Beveridge, D. Approximate molecular orbital theory. New York: McGraw-Hill, (1970) 214.
29. Schaefer, H. The electronic structure of atoms and molecules. Massachusetts: Addison-Wesley Publ. (1972) 435.
30. Abbasoğlu R. Yılmaz S. ve Gök Y. A quantum chemical investigation of electrophilic addition reaction of bromine to bicyclo[3.2.2.]nona-6,8-diene, Indian J. Chem. 43 (2005) 221-226.
31. Stewart, R. Small gaussian expansions at slater-type orbitals, J. Chem. Phys. 52 (1970) 431-438.

32. Binkley, J. S. Pople, J.A. ve Hehre, W. Self-consistent molecular orbital methods. Small split-valence basis sets for first-row elements, J. Am. Chem. Soc. 120 (1980) 939-947.
33. Hehre, W., Ditchfield, R. ve Pople, J. Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules, J. Chem. Phys. 56 (1972) 2257-2261.
34. Krishnan, R., Kinkly, J. ve Seeger, R. et al. Self-consistent molecular orbital methods. XX A basis set for correlated wave functions, J. Chem. Phys. 72 (1980) 650-654.
35. Binkley, J.S. Pople, J.A. Moller-Plesset theory for atomic ground state energies, Int. J. Quantum Chem. 9 (1975) 229-236.
36. Parr, R. Yang, W. Density-Functional theory of the electronic structure of molecules, Annu. Rev. Phys. Chem. 46 (1995) 701-728.
37. Becke, D. A. Density-functional thermochemistry III. The role of exact Exchange J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648-5652.
38. Lee, C. Yang W. ve Parr, R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Phys. Rev. B37 (1988) 785-789.
39. Perdew, J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. B33 (1986) 8822-8828.
40. Dewar, M. Thield, W. Ground states of molecules 38 The MNDO method approximations and parameters, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 4899-4907.
41. Dewar, M. Zoebisch, E. ve Healy, E. et al. AMI: A new general purpose quantum mechanical molecular model, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 3902-3909.
42. Steward, J. Optimization of parameters for semiempirical methods. 1. Method, J. Comput. Chem. 10 (1989) 209-214.
43. Allinger, N. Conformational analysis 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V_1 and V_2 torsional terms, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 8127-8134.
44. Weiner, S. Kalman, P. ve Case, D. et al. A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins, J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 765-784.
45. Grekov, A.P. V Ya Veselov Usp. Khim. 47 1200 (1978) Russ. ChemRev. 47 631 (1978)
46. Hoz, S., Bunzel E, Isr. J. Chem. 26 313 (1985)

47. Feshin, V P., Romanenko L S., Voronkov M. G. Usp. Khim. 50 460 (1981) Russ. Chem. Rev. 50 248 (1981)
48. Zefirov N. S., Shekhtman N M., Usp. Khim. 40 594 (1971) Russ. Chem. Rev. 40 315(1971)
49. Deslongchamps P., Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry (Oxford: Pergamon Press, 1983) Vol. 1
50. Tvaroska j., Bleha T Chem. Pap. 39 805 (1985)
51. Kirby A. J., The Anomeric and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen New York: Springer, 1983] (Translated into Russian; Moscow: Mir, 1985)
52. Hitchins R. O., Kopp L. D., Eliel F. L. /. Am. Chem. Soc. 90 7174 (1968)
53. Hoog A. J., Buys H. R., Altona C., Havinga E. Tetrahedron 25 3365 (1969)
54. Eabom C Bott R W., Organometallic Compounds of the Group IV Elements (Ed. A G MacDiannid) (New York: Marcel Dekker, 1968) Vol. 1.p. 1
55. Jarvie A W P Organomet. Chem. Rev. Sect. A 6 153 (1970)
56. A W P Jarvie Organomet. Chem. Rev. Sect. A 6 153 (1970)
57. Voronkov M G., Feshin V P, in Determination of Organic Structures by Physical Methods (New York: Academic Press, 1973) Vol. 1.p. 169
58. Vereshchagin A N., Induktivnyi Effekt (The Inductive Effect) Moscow: Nauka, 1987 p. 325
59. Korkin A A., Usp. Khim. 61 865 (1992) Russ. Chem. Rev. 61473 1992
60. Dewar M J S. Hyperconjugation (New York: Ronald Press, 1962)
61. Martin H D., B Mayer Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22 283 (1983)
62. Epiotis N D. (Ed.) Structural Theory of Organic Chemistry Berlin:Springer, 1977 Vol. 70, p. 245
63. Traven V F., Elektronnaya Struktura Svoistva Organicheskikh Molekul (The Electronic Structure and Properties of Organic Molecules) (Moscow: Khimiya, 1989)
64. Hoffmann R., A Imamura, W J Hehre /. Am. Chem. Soc. 90 1499 (1968)
65. Hoffmann R .,Ace. Chem. Res. 4 1 (1971)
66. Heilbronner E, Maier J P., Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications London: Academic Press, 1977 p. 207

67. Dougherty D., Brint P, McGlynn S P /. Am. Chem. Soc. 100 5597 1978
68. Gleiter R, Spanget-Larsen J., in Topics in Current Chemistry (Berlin: Springer, 1979 Vol. 86, p. 139
69. Paddon-Row M N Ace. Chem. Res. 15 245 1982
70. Pasto D J, Chipman D M, Worman J J /. Phys. Chem. 86 3981 1982
71. Gleiter R., Schafer W Ace. Chem. Res. 2 3 369 1990
72. Paddon-Row M N., J W Verhoeven New J. Chem. 15 107 1991
73. Gleiter Angew R., Chem. 86 770 1974
74. Heilbronner,E., Schmelzer, A. Helv. Chim. Ada 58 936 (1975)
75. Brunck T K., Weinhold F. /. Am. Chem. Soc. 9 8 4392 (1976)
76. Paddon-Row M N., Patney H K., Brown R S., Houk K N., J. Am. Chem. Soc. 103 5575 (1981)
77. Turner D W, Baker C, Baker A D, Brundle C R Molecular Photoelectron Spectroscopy (New York: Wiley, 1970) p. 252
78. Jordan K D., Burrow P D., Ace. Chem. Res. 11 341 (1978)
79. Bischof P., Hashmall J A., Heilbronner E, Hornung V. Tetrahedron Lett. 104025 1969
80. Dewar M J S., Wasson J S. /. Am. Chem. Soc. 9 2 3506 (1970)
81. Heilbronner E., Muszkat K A. J. Am. Chem. Soc. 9 2 3818 (1970)
82. Nelsen S F., Buschek J M., J. Am. Chem. Soc. 96 7930 (1974)
83. Alder R W., Arrowsmith R J., Casson A., Sessions R B., Heilbronner E., Kovac B., Huber H., Toagepera M., J. Am. Chem. Soc. 103 6137(1981)
84. Imamura A., Ohsaku M., Akagi K., Tetrahedron 39 1291 (1983)
85. Werstiuk N H., Butler D N., Datta Can S., J. Chem. 64 760 (1986)
86. Sweigart D A., Turner D W . /. Am. Chem. Soc. 94 5599 (1972)
87. Bock H., Wagner Angew G. Chem. Int. Ed. Engl. 11 150 (1972)
88. Guimon C., Guimon M-F., Pfister-Guillouzo G. Tetrahedron Lett. 16 1413 (1975)

89. Baker A D., Brisk M A., Venanzi T J., Kwon Y S., Sadka S., Liotta D C., *Tetrahedron Lett.* 17 3415 (1976)
90. Kobayashi M, Gleiter R, Coffen D L, Bock H, Schulz W, V Stein *Tetrahedron* 33 433 (1977)
91. Vondrak T, Bastl Z /. *Mol. Struct.* 160 117 (1987)
92. Swenson J R., Hoffmann R., *Helv. Chim. Acta* 53 2331 (1970)
93. Cowan D O., Gleiter R., Hashmall *Angew J A., Chem.* 83 405 (1971)
94. Kelder J., Cerfontain H., Higginson B R., Lloyd D R., *Tetrahedron Lett.* 15 739 (1974)
95. Spafford R., Baiardo J., Wrobel J., Vala M., *J. Am. Chem. Soc.* 98 5217 (1976)
96. Spafford R., Baiardo J., Wrobel J., Vala M. /*J. Am. Chem. Soc.* 98 5225 (1976)
97. Frost D C., Westwood N P C., Werstiuk Can N H., *J. Chem.* 58 1659 (1980)
98. Gleiter R., Jahne C., *Tetrahedron Lett.* 24 5063 (1983)
99. Jahne C., Gleiter *Angew R., Chem.* 95 500 (1983)
100. Paquette L A. *Angew. Chem.* 90 114 (1978)
101. Diirr H., Gleiter R. *Angew. Chem.* 90 591 (1978)
102. Hoffmann R., Heilbronner E., Gleiter R. /. *Am. Chem. Soc.* 9 2 706 (1970)
103. Canuto S., Zerner M C., *J. Am. Chem. Soc.* 112 2114 (1990)
104. Kanda K., Koremoto T., Imamura A. *Tetrahedron* 42 4169 (1986)
105. Gleiter R., Uschmann J., *J. Org. Chem.* 51 370 (1986)
106. Gleiter R., Toyota A., Bischof P., Krennich G., Dressel J., Pansegrau P D., Paquette L A. /. *Am. Chem. Soc.* 110 5490 (1988)
107. Ohno K., Ishida T., Naitoh Y., Izumi Y. /. *Am. Chem. Soc.* 107 8082 (1985)
108. Margetic, D. Williams, R. V. ve Warrener R. Pyramidalized Olefins: A DFT Study of the Homosquinorbornene and Sessguibicylo[2.2.2]octene, *J. Org. Chem.* 68 (2003) 9186-9190.
109. Vazquez, S. Camps, P. Chemistry of pyramidalized alkenes, *Tetrahedron*, 61 (2005) 5147-5208.

110. Mastryukov, V. Baggs, J. Pyramidalized alkenes: Theory and experiment, Structural chemistry. 11 (2000) 97-103.
111. Mastryukov, V. Chen, K-H. ve Allinger, L.N. Pyramidalized Cycloalkenes (Cyclohexene, Cycloheptene, and cis-Cyclooctene): An MM4 and ab Initio Study, J. Phys. Chem. 115 (2001) 8562-8566.
112. Maksic, M. Antol, I. ve Margetic, D. et al. Syn-Sesquinorbornenyl carbocations and their boron analogues: An abinitio and DFT study, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2 (2002) 2057-2063.
113. Randan, N. Radon-Raw N. ve Caramella, P. Nonplanar alkenes and carbonyls: A molecular distortion which parallels addition stereoselectivity, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 2436-2438.
114. Balci, M. ve Bourne, S. ve Menzek, A. et al. Synthesis and structure of new systems containing pyramidalized double bonds J. Chem. Cryst. 25 (1995) 108-116.
115. Can, H. Zahn, D. ve Balci, M. et al. The influence of heteroatoms on the extent of double bond pyramidalization, Eur. J. Org. Chem. (2003) 1111-1117
116. Morokuma, G. Nonplanarity of Π systems. An ab initio study of norbornene and norbornadiene Tetrahedron Lett. 21 (1980) 4445-4448.
117. Sauens, R. Haris, J. A computational study of tetrahedrene: strained alkene or bicarbene J. Org. Chem. 66 (2001) 7951-7954.
118. Williams, R. Edwards, W. ve Gadgil, V. Pyramidalized olefins: Ab initio study and X-ray structure determination of bicyclo[2.2.2]octadienes, J. Org. Chem. 63 (1998) 5268-5271.
119. Williams, W. Colvin, M. ve Tran, N. A theoretical study of the exceptionally pyramidalized olefins, J. Org. Chem. 65 (2000) 652-567.
120. Hoethausen, M. Koch, W. Double-bond geometry in norbornene, sesquinorbornenes, and related compounds: A high-level quantum chemical investigation, J. Phys. Chem. 897 (1993) 10021-10027.
121. Watson, W. Stereochemistry and reactivity of systems containing pi electron, Florida: Verlag Chemie International, Deerfield Beach, (1983) 347.
122. Seebach, D. Maetzke, T. ve Klötzer, B. et al. Pyramidalization and reactivity of trigonal centers. X-ray crystal structure analysis of reagents for aminono acids synthesis, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 1781-1786.
123. Paguette, L. Shen, C. Isodicyclopentadienes and related molecules 49 synthesis, static structure and kinetic stability of a syn-sesquinorborna-triene J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 1159-1164.

124. Itoh K. *Fundam. Res. Homog. Catal.* 1979, u.3, p.865
125. Bird C.W, Cookson R.C, Hudec J. *Chem. an Ind.* 1960, No:1 p:20
126. Voeck G. Jennings P.W. ,Smith G.D. v.37, No:2 p:32

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 2005-2006 eğitim-öğretim yılında KTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya lisans eğitimine başladı. 2010 yılında bu bölümden “Kimyager” unvanını alarak mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek lisansa başladı. İyi derecede İngilizce bilmektedir.