

83765

**BAZI ENAMİNLERİN MOLEKÜL GEOMETRİLERİ
VE E/Z İZOMER DENGESİ ÜZERİNE
ÇÖZÜCÜ ETKİLERİ**

**Nihat KARAKUŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
1999**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**BAZI ENAMİNLERİN MOLEKÜL GEOMETRİLERİ VE E/Z İZOMER
DENGESİ ÜZERİNE ÇÖZÜCÜ ETKİLERİ**

Nihat KARAKUŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Hülya YEKELER

Kimya, Yrd. Doç. Dr.



Danışman

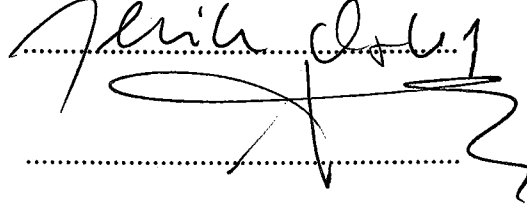
Bölümü, Ünvanı

İmzası

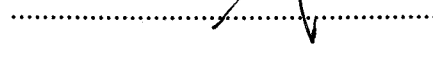
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan Prof. Dr. Refik ÖZKAN



Üye Doç. Dr. Hüseyin SARI



Üye Yrd. Doç. Dr. Hülya YEKELER




ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

..../..../1999

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. Negati CELİK



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne hazırlanan ve yayınlanan “Yüksek Lisans ve Doktora Tez Yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	ii
SUMMARY	iii
TEŞEKKÜR	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
1.1 Genel Bilgiler	1
1.2 Enaminler ve Özellikleri	5
1.3 Bu Konuda Daha Önce Yapılmış Çalışmalar	8
1.4 Bu Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	11
2. YÖNTEM VE TEKNİKLER	13
2.1 Moleküler Orbital Kuramı	13
2.2 Moleküler Mekanik Yöntemler	16
2.3 Elektronik Yapıya Dayalı Yöntemler	16
2.3.1 Semiempirical (yarıdeneysel) Moleküler Orbital Yöntemleri	17
2.3.2 Ab Initio Moleküler Orbital Yöntemleri	17
2.4 Çözücü Etkisi	24
2.5 GAUSSIAN 94 Paket Programının Özellikleri	27
2.5.1 Geometri optimizasyonu	28
2.5.2 Frekans Hesaplamaları	29
2.5.3 Temel Setler	30
3. BULGULAR	33
3.1 Bu Çalışmada İncelenen Enaminler	33
3.2 Gaz Fazında ve Farklı Çözücülü Ortamlarda Vinilamin Bileşiğine Ait Bulgular	35
3.3 Gaz Fazında ve Farklı Çözücülü Ortamlarda 3-Amino-2-propennitril Bileşiğine Ait Bulgular	36

3.4 Gaz Fazında ve Farklı Çözücülü Ortamlarda 3-Amino-2-propenal Bileşimine Ait Bulgular	40
3.5 Gaz Fazında ve Farklı Çözücülü Ortamlarda 4-Amino-3-büten-2-on Bileşimine Ait Bulgular	44
3.6 Gaz Fazında ve Farklı Çözücülü Ortamlarda 3-Amino-2-propenoik asit Bileşimine Ait Bulgular	48
3.7 Gaz Fazında ve Farklı Çözücülü Ortamlarda Nitroenamin Bileşimine Ait Bulgular	52
3.8 Gaz Fazında ve Farklı Çözücülü Ortamlarda 2-Amino-etilensülfonik asit Bileşimine Ait Bulgular	56
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	60
5. KAYNAKLAR	65
6. ÖZGEÇMİŞ	68
7. EKLER	69

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Bazı Enaminlerin Molekül Geometrileri ve E/Z İzomer Dengesi Üzerine Çözücü Etkileri

Nihat KARAKUŞ
Cumhuriyet Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Hülya YEKELER

Bu çalışmada, GAUSSIAN 94 paket programı kullanılarak vinilamin ve vinilaminden türeyen bazı push-pull etilenlerin geometrik yapıları gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda ab initio moleküler orbital yöntemleri kullanılarak incelendi. Bunun için C=C ikili bağına elektron çekici grup olarak $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{CN}$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{COOH}$ ve $-\text{SO}_3\text{H}$ gibi grupların bağlı olduğu enaminler seçildi.

Bu incelemelerde, ilk önce gaz fazında vinilamin ile vinilamin dışındaki her bir yapının E ve Z izomerleri ayrı ayrı Hartree-Fock(HF) düzeyinde HF/6-31G* ve HF/6-31+G** temel setleri kullanılarak optimize edildi. Daha sonra her bir yapının gaz fazında HF/6-31+G** temel seti ile optimize edilen yapıları alındı ve SCRF(self-consistent reaction field) yöntemi kullanılarak farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel seti ile tekrar optimize edildi. Ayrıca elektron korelasyon etkisini görmek için gaz fazında ikinci dereceden Møller-Plesset(MP2) düzensizlik teorisiinden yararlanılarak MP2/6-31+G** temel setiyle single-point enerji hesaplaması gerçekleştirildi. Bununla birlikte optimize edilen her bir yapının doğru geometri olup olmadığını anlamak için frekans hesabı yapıldı.

Yapılan çalışma sonucunda, incelenen enaminlerin Z izomerlerinde meydana gelen molekül içi hidrojen bağlarının oluşumu nedeniyle gaz fazında her bir yapının Z izomerlerinin daha kararlı olduğu görüldü. Çözücülü ortamdaki hesaplamalarda ise çözücünün polarlığı artıkça E ve Z izomerleri arasındaki enerji farkının ve buna bağlı olarak da iki izomer arasındaki dönme enerjisinin azaldığı ve polar çözücülerde $-\text{CN}$, $-\text{CHO}$ ve $-\text{SO}_3\text{H}$ gruplarının bağlı olduğu enaminlerin E izomerlerinin daha kararlı görüldü.

ANAHTAR KELİMELELER: Push-pull etilen, Dönme engeli, Konformasyon analizi, Enamin, Moleküler Orbital(MO)

SUMMARY

MsC Thesis

Solvent Effects on E/Z Isomer Equilibria and Molecular Geometries of Some
Enamines

Nihat KARAKUŞ
Cumhuriyet University
Graduate School of Natural
And Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor : Yrd. Doç. Dr. Hülya YEKELER

All ab initio calculations of the some push-pull ethylenes derived from vinylamine were carried out using the GAUSSIAN 94 package in the gas phase ($\epsilon=1.0$), in the carbon tetrachloride ($\epsilon=2.23$), acetone ($\epsilon=20.7$), acetonitrile ($\epsilon=35.9$), and water ($\epsilon=78.54$). For this purpose, $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{CN}$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{COOH}$ and $-\text{SO}_3\text{H}$ groups were selected as electron withdrawing group on C=C double bond.

Full geometry optimizations of the E and Z isomers of each molecule were performed at the Hartree-Fock (HF) level with 6-31G* and 6-31+G** basis sets. The single-point MP2(second-order Møller-Plesset theory) calculations were performed on the HF/6-31+G** optimized geometries with the same basis set in the gas phase. The self-consistent reaction field (SCRF) method was employed to consider the effect of solute-solvent interaction.

Our results indicate that the Z isomers of each molecule are the most stable structure because of the intramolecular hydrogen-bonds. However, the E isomers of enamines having $-\text{CN}$, $-\text{CHO}$ and $-\text{SO}_3\text{H}$ groups are found to be the most stable in the polar solvents. The energy difference between the E and Z isomers decreases as the solvent-polarity increases.

KEY-WORDS: Push-pull ethylene, Rotation barrier, Conformation analysis, Enamine, Molecular Orbital(MO)

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sũresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Hũlya YEKELER'e teőekkũr ederim. Ayrıca çalıőmamda yararlandığım programı sağlayan Prof. Dr. Refik ÖZKAN'a ve Yrd. Doç. Dr. Alaattin GũVEN'e teőekkũrũ bir borç bilirim. Tezimin yazımında yardımcı olan kardeőim Can Bũlent KARAKUŞ'a, ilgilerinden dolayı da Cumhuriyet Őniversitesi Kimya Bũlũmũ akademik ve idari personeline teőekkũr ederim.

Nihat KARAKUŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Etilen molekülünde π -bağının oluşumu	1
Şekil 2.1 Onsager tepkime alan modeli	25
Şekil 3.1 Vinilamin bileşiğinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi	35
Şekil 3.2 3-Amino-2-propennitril bileşiğinin E izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi	36
Şekil 3.3 3-Amino-2-propennitril bileşiğinin Z izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi	37
Şekil 3.4 3-Amino-2-propennitril bileşiğinin E/Z izomerlerinin farklı temel setlerde ve çözücülü ortamlardaki bağıl enerji değişimi	39
Şekil 3.5 3-Amino-2-propenal bileşiğinin E izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi	40
Şekil 3.6 3-Amino-2-propenal bileşiğinin Z izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi	41
Şekil 3.7 3-Amino-2-propenal bileşiğinin E/Z izomerlerinin farklı temel setlerde ve çözücülü ortamlardaki bağıl enerji değişimi	43
Şekil 3.8 4-Amino-3-büten-2-on bileşiğinin E izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi	44
Şekil 3.9 4-Amino-3-büten-2-on bileşiğinin Z izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi	45
Şekil 3.10 4-Amino-3-büten-2-on bileşiğinin E/Z izomerlerinin farklı temel setlerde ve çözücülü ortamlardaki bağıl enerji değişimi	47
Şekil 3.11 3-Amino-2-propenoikasit bileşiğinin E izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi	48
Şekil 3.12 3-Amino-2-propenoikasit bileşiğinin Z izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi	49
Şekil 3.13 3-Amino-2-propenoikasit bileşiğinin E/Z izomerlerinin farklı temel setlerde ve çözücülü ortamlardaki bağıl enerji değişimi	51
Şekil 3.14 Nitroenamin bileşiğinin E izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi	52
Şekil 3.15 Nitroenamin bileşiğinin Z izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi	53

- Şekil 3.16** Nitroenamin bileşiğinin E/Z izomerlerinin farklı temel setlerde ve çözücülü ortamlardaki bağıl enerji değişimi 55
- Şekil 3.17** 2-Amino-etilen sülfonik asit bileşiğinin E izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi 56
- Şekil 3.18** 2-Amino-etilen sülfonik asit bileşiğinin Z izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi 57
- Şekil 3.19** 2-Amino-etilen sülfonik asit bileşiğinin E/Z izomerlerinin farklı temel setlerde ve çözücülü ortamlardaki bağıl enerji değişimi 59



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Gaussian 94 paket programında kullanılan temel setlerin bazıları	32
Çizelge 3.1 Vinilamin bileşiğinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait parametreler ve enerji değerleri	35
Çizelge 3.2 3-Amino-2-propennitril bileşiğinin E izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	36
Çizelge 3.3 3-Amino-2-propennitril bileşiğinin Z izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	37
Çizelge 3.4 3-Amino-2-propennitrilin E/Z izomerlerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan enerji değerleri	38
Çizelge 3.5 3-Amino-2-propennitrilin E/Z izomerizasyonu için gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan serbest enerji değişimleri ve bağıl enerjiler	38
Çizelge 3.6 3-Amino-2-propenal bileşiğinin E izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	40
Çizelge 3.7 3-Amino-2-propenal bileşiğinin Z izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	41
Çizelge 3.8 3-Amino-2-propenalın E/Z izomerlerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan enerji değerleri	42
Çizelge 3.9 3-Amino-2-propenalın E/Z izomerizasyonu için gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan serbest enerji değişimleri ve bağıl enerjiler	42
Çizelge 3.10 4-Amino-3-büten-2-on bileşiğinin E izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	44
Çizelge 3.11 4-Amino-3-büten-2-on bileşiğinin Z izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	45
Çizelge 3.12 4-Amino-3-büten-2-onun E/Z izomerlerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan enerji değerleri	46

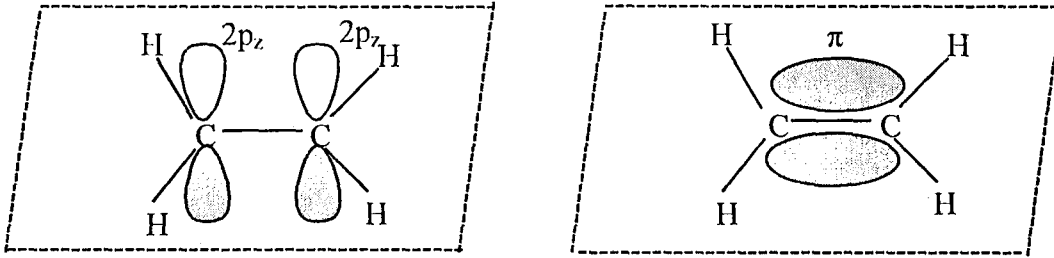
Çizelge 3.13 4-Amino-3-büten-2-onun E/Z izomerizasyonu için gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan serbest enerji değişimleri ve bağıl enerjiler	46
Çizelge 3.14 3-Amino-2-propenoikasit bileşiğinin E izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	48
Çizelge 3.15 3-Amino-2-propenoikasit bileşiğinin Z izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	49
Çizelge 3.16 3-Amino-2-propenoikasitin E/Z izomerlerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan enerji değerleri	50
Çizelge 3.17 3-Amino-2-propenoikasitin E/Z izomerizasyonu için gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan serbest enerji değişimleri ve bağıl enerjiler	50
Çizelge 3.18 Nitroenamin bileşiğinin E izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	52
Çizelge 3.19 Nitroenamin bileşiğinin Z izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	53
Çizelge 3.20 Nitroenaminin E/Z izomerlerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan enerji değerleri	54
Çizelge 3.21 Nitroenaminin E/Z izomerizasyonu için gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan serbest enerji değişimleri ve bağıl enerjiler	54
Çizelge 3.22 2-Amino-etilensülfonikasit bileşiğinin E izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	56
Çizelge 3.23 2-Amino-etilensülfonikasit bileşiğinin Z izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	57
Çizelge 3.24 2-Amino-etilensülfonikasitin E/Z izomerlerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan enerji değerleri	58
Çizelge 3.25 2-Amino-etilensülfonikasitin E/Z izomerizasyonu için gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan serbest enerji değişimleri ve bağıl enerjiler	58

1. GİRİŞ

Organik kimyada önemli işlevsel gruplardan biri olan karbon-karbon ikili bağının (C=C) özelliği, bu bağı oluşturan karbon atomlarına bağlı atom veya atom grupları tarafından belirlenir. Bağlı grupların özelliklerine göre ikili bağ (C=C) farklı davranış gösterir. Başka bir deyişle bağlı grupların oluşturduğu indüktif, rezonans ve sterik etkilerden dolayı karbon-karbon ikili bağının iyonik ve kovalent karakteri değişir.

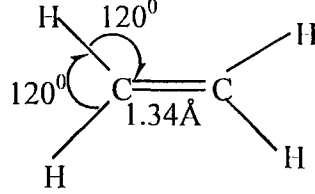
1.1. Genel Bilgiler

Organik kimyada ikili bağına sahip en basit molekül olan etilendeki karbon atomları sp^2 melezleşmesine uğramıştır. İkili bağdaki her bir karbon atomunun ikişer sp^2 melez orbitali iki hidrojenle, birer sp^2 melez orbitali ise komşu karbonla kuvvetli bir σ -bağı oluşturur. Etilendeki karbon atomları sp^2 melezleşmesine uğradığından her bir karbonda melezleşmeye katılmayan ve tek elektron taşıyan birer $2p_z$ orbitali kalmıştır. Karbon atomları üzerinde melezleşmeye katılmayan $2p_z$ orbitalleri Şekil 1.1 de gösterildiği gibi molekül düzlemine dik; fakat birbirine paraleldir. Bu paralellik nedeniyle birbirini kolayca etkileyen $2p$ orbitalleri molekül düzleminin altında ve üstünde her iki karbon atomu boyunca uzanan, molekül düzlemine dik yeni bir bağ oluştururlar. Oluşan bu bağına π -bağı denir.

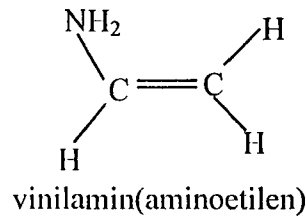
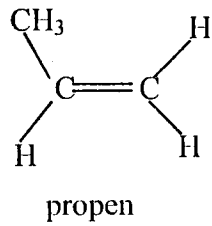


Şekil 1.1 Etilen molekülünde π -bağının oluşumu

Hem σ - hem de π -bağını çizgi şeklinde gösterirsek etilen molekülünün yapısal formülünü şöyle yazabiliriz:



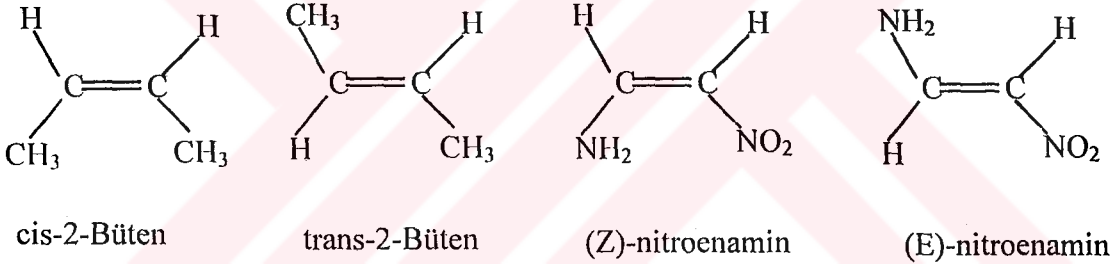
İki karbon arasındaki çizgilerden biri σ -, diğeri ise π -bağını simgeler. Ancak hangisinin π -bağını, hangisinin σ -bağını simgelediği belli değildir. İki atom arasında bir σ - ve bir π -bağından oluşmuş böyle bağlara ikili bağ adı verilir. İkili bağla bağlı karbonlar birbirlerine tek bağla bağlı olan karbonlardan daha yakındır. Tek bağla bağlı karbon atomları arasındaki uzaklık 1.54 Å iken, çift bağla bağlı karbonlar arasındaki uzaklık 1.34 Å dur. İkili bağla bağlı karbonlar ve bunlara bağlı atomlar aşağı yukarı aynı düzlem üzerinde bulunurlar. İkili bağ etrafında dönme hemen hemen olanaksızdır. Bu nedenle ikili bağ etrafındaki gruplar birbirlerine göre aynı ya da zıt konumlarda bulunabilirler. Etilendeki hidrojenler yerine bağlanan grupların uzaydaki durumuna göre cis-trans ya da E/Z izomerizasyonu meydana gelir. İkili bağ karbonlarından herhangi biri aynı iki atom grubu taşıyorsa cis-trans ya da E/Z izomerizasyonu söz konusu değildir. Örneğin;



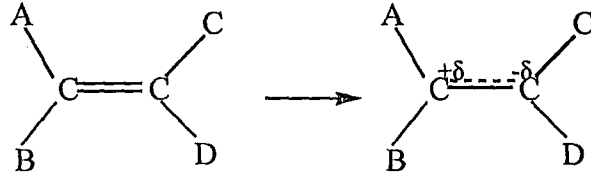
Propen ve vinilaminde ikili karbonlarından birisi aynı iki grubu taşımaktadır ve bunların iki farklı yapısal formülünü yazmak olanaksızdır. Aşağıda verilen örneklerde ise, ikili bağ karbonlarının her birine bağlı atom ve atom grupları farklıdır ve bunlar için iki ayrı yapısal formül yazılabilir. Cis-trans ya da E/Z izomerizasyonunun olabilmesi için ikili bağ karbonlarına farklı iki tane

atom veya atom grubunun bağlanması gerekir. Başka bir deyişle, cis-trans ya da E/Z izomerisi ancak ikili bağ karbonlarının ikisine de farklı gruplar bağlı olduğu zaman meydana gelir.

Cis-trans izomerizasyonunda ikili bağ karbonlarına bağlanan atom grupları aynı olabilir. Örneğin, 2-büten yapısında ikili bağ oluşturan karbon atomlarının ikisine de $-CH_3$ ve $-H$ grupları bağlanmıştır. E/Z izomerizasyonunda ise, ikili bağ karbonlarının ikisine de farklı iki atom grubunun bağlanması gerekir. Örneğin, nitroenamin yapısında ikili bağ karbonlarından birine $-NH_2$ ve $-H$ grubu, diğerine ise, $-NO_2$ ve $-H$ bağlanmıştır. E/Z izomerizasyonunda bağlanan grupların molekül düzleminin aynı tarafında bulunması durumunda Z izomeri (Zusammen, Almanca'da birlikte anlamına gelir); farklı tarafında bulunması durumunda E izomeri (Entgegen, Almanca'da çapraz anlamına gelir) meydana gelir.



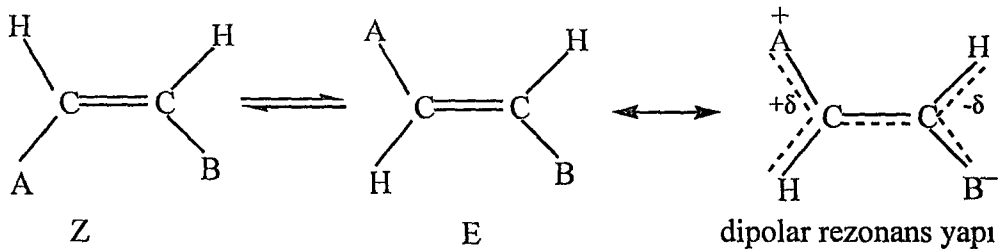
Etilen molekülündeki σ - ve π -bağlarının elektronları, bağlandıkları iki karbon atomu arasında yerleşik (lokalize) olduğundan ikili bağ etrafında bir dönme meydana gelmez. İkili bağ etrafında dönmenin olabilmesi için σ bağına (~ 100 kcal/mol) göre daha zayıf olan π -bağının ($\sim 62-65$ kcal/mol) koparılması gerekir. Ancak π -bağının kopması için gerekli olan enerji oda sıcaklığında sağlanamaz. Etilen molekülündeki ikili bağın gerçek bir kovalent bağ olmasına karşın, etilendeki hidrojen atomları yerine başka atom veya atom grupları bağlandığında, bu bağlanan grupların elektron çekme ve itme derecesi (indüktif etkisi) hidrojeninkinden farklı olacaktır. Bunun sonucu iki karbon atomu arasındaki π -bağ karbon atomlarından birine doğru kayarak bu atom üzerinde kısmi bir eksi yük; diğeri üzerinde ise kısmi bir artı yük oluşur. Böylece $C = C$ ikili bağ etrafında bir dönmenin meydana geldiği görülür.



A,B: Elektron verici grup; C,D: Elektron çekici grup

C=C ikili bağı etrafındaki dönmenin nedeni, ikili bağı oluşturan karbon atomlarına bağlanan grupların meydana getirdiği indüktif ve rezonans etkidir. Bu iki etki nedeniyle, C=C ikili bağında bir polarlaşma meydana gelir. Başka bir deyişle, σ -bağına göre daha zayıf olan π -bağının bağ elektronları elektron çekici grup tarafından çekilir ve ikili bağ karakteri kısmen tekli bağ karakteri kazanır. Bununla birlikte, bağlanan grupların indüktif etkisiyle π -bağını oluşturan $2p_z$ orbitallerinin paralellliği bozulur ve buna bağlı olarak π -bağının bağ derecesi azalır. Bağ yapmayan elektron çifti taşıyan pek çok grup ($-\dot{N}H_2, -\ddot{O}H, -\ddot{O}R$ vb.) doymamış bir sisteme bağlanırsa, rezonans nedeniyle, bu gruplar üzerindeki elektron yoğunluğu beklenenden az, doymamış sistemdeki elektron yoğunluğu beklenenden çok olur. Bunun nedeni, bağ yapmayan elektron çiftinin doymamış sisteme rezonans yoluyla kaymasıdır. Bu şekilde bağlandığı sisteme rezonansla elektron sağlayan gruplara elektron verici gruplar denir. Bununla birlikte rezonansla doymamış sistemden elektron alan $-NO_2, -CN, -COOH$ gibi gruplara ise elektron çekici gruplar adı verilir. Bir grubun elektron çekme ve verme etkisi göstermesi için doymamış sisteme doğrudan bağlı olması gerekir (Uyar, 1988). Alkil grupları bağ yapmayan elektron çifti taşımadıkları halde, hiperkonjugasyonla elektron sağlarlar.

Bu şekilde ikili bağ etrafında elektron verici ve çekici grupların bağlı olduğu bileşikler push-pull etilenler olarak adlandırılır ve bu bileşikler aşağıda gösterilen konformasyon dengesine göre E-Z izomerizasyonuna uğrarlar.

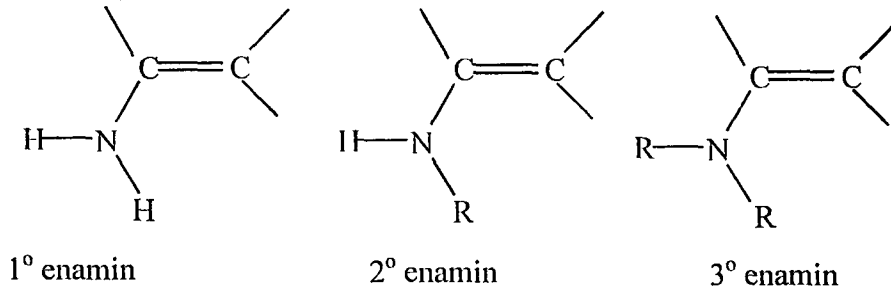


Bu bileşiklerde etilenden farklı olarak elektron verici ve çekici grupların etkisiyle dipolar (zwitteriyon) yapı oluşur. Elektron verici ve çekici grupların etkisiyle C-A ve C-B bağlarında kısalma C=C ikili bağında ise uzama olduğu görülür(Pappalardo ve diğ., 1991).

Push-pull etilenler polar bir yapıya sahip olduklarından E ve Z izomerlerinin kararlılıkları, geometrik parametreleri ve E/Z izomer dengesi üzerine çözücünün büyük etkisi vardır. Özellikle C=C ikili bağı etrafındaki dönme engeli çözücü polarlığına bağlı olarak değişim gösterir. Bu nedenle, bu tür bileşiklerin yapısı ile ilgili çalışmalarda çözücünün niteliği iyi bilinmelidir. Başka bir deyişle, push-pull etilenler gaz fazında ve çözücü fazında farklı davranış gösterirler. Çözücü polarlığı arttıkça, E ve Z izomerleri arasındaki enerji farkının ve C=C ikili bağı etrafındaki dönme engelini azaldığı görülmüştür(Marcos ve diğ., 1989).

1.2. Enaminler ve Özellikleri

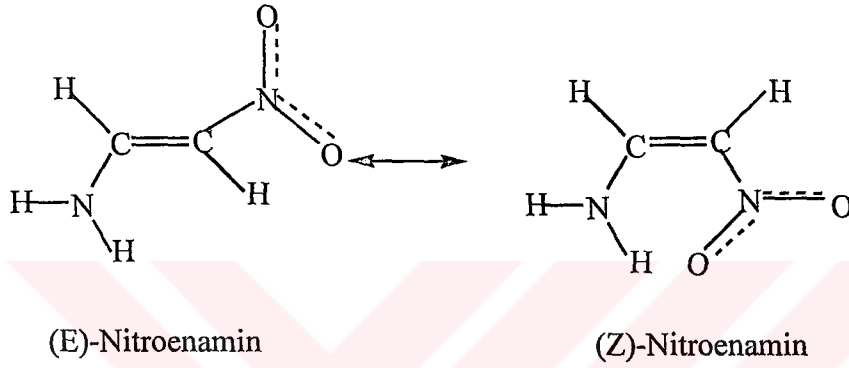
Enaminler etilende $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} = \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array}$ ikili bağını oluşturan karbon atomlarından birine $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$ gibi elektron verici grupların bağlı olduğu bileşiklerdir. Bu bileşikler birincil (1°), ikincil (2°) ve üçüncül (3°) enaminler olarak üçe ayrılır:



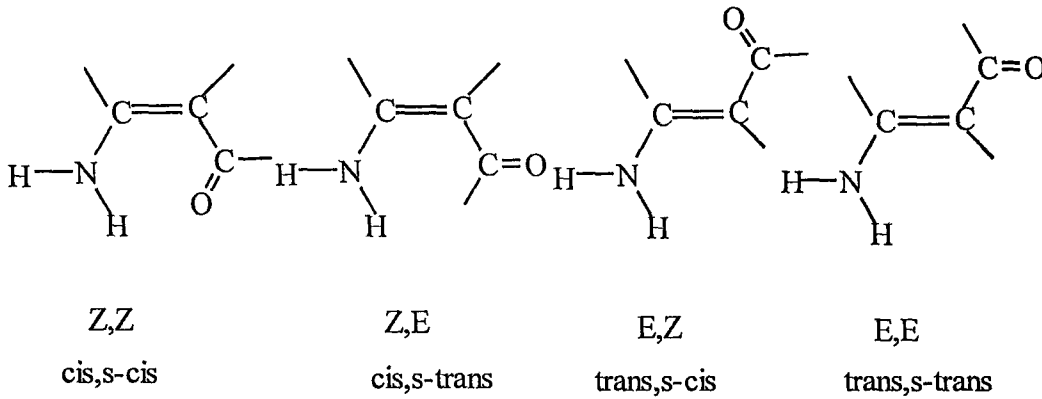
En basit enamin olan vinilamindeki (aminoetilen) $-\text{NH}_2$ grubuna göre β -konumunda olan karbon atomuna $-\text{CHO}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$ gibi elektron çekici grupların bağlı olduğu enaminler aynı zamanda push-pull enaminler olarak da adlandırılır. Bu tür enaminler, elektron çekici grubun yapısına göre farklı

biçimde adlandırılırlar. Örneğin; $-\text{COCH}_3$ grubunun bağlı olduğu enaminler enamino ketonlar, $-\text{COOCH}_3$ grubunun bağlı olduğu enaminler ise enamino esterler olarak adlandırılırlar.

Ayrıca push-pull enaminlerde bağlanan elektron çekici grubun yapısına göre farklı izomerler oluşabilir. Örneğin; elektron çekici grup olarak $-\text{NO}_2$ grubunun bağlı olduğu nitroenamin bileşiğinde iki izomer yapısı vardır:

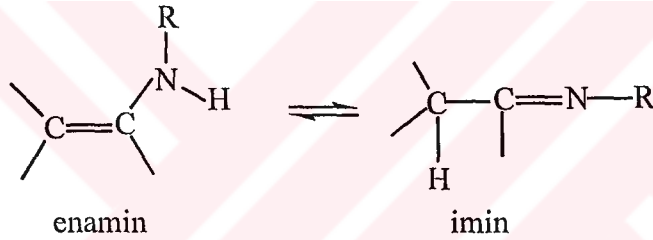


Elektron çekici grup olarak karbonil grubunun (>C=O) bağlı olduğu enaminlerde Z ve E izomerinin olduğu iki farklı düzlem mevcuttur. Bu düzlemlerden birincisi C = C ikili bağı etrafındaki yönelmeyi içine alan düzlem, ikincisi ise ikili bağ karbonu ile karbonil karbonu arasındaki tekli bağ etrafındaki yönelmeyi içine alan düzlemdir. Bu nedenle enamino ketonlar ve enamino esterler dört farklı kararlı düzlemsel yapıya sahiptirler. Örneğin 1° enamino ketonların (enaminonlar) kararlı düzlemsel yapıları şu şekilde gösterilebilir (Eberlin ve diğ., 1989).



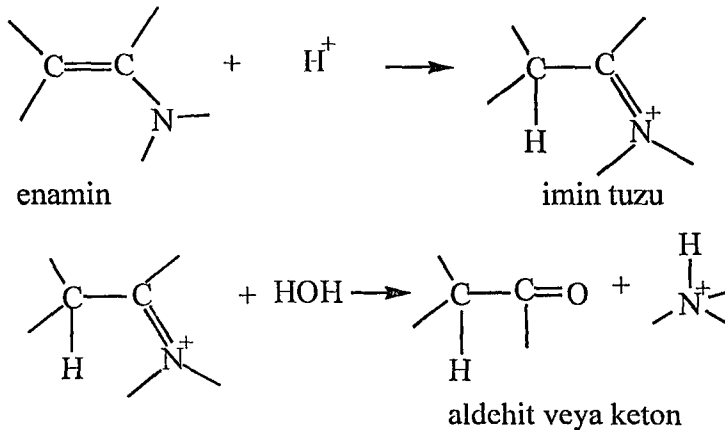
Buradaki s-, sigma bağına göre anlamındadır. Bu yapıdaki enaminlerin kararlılıkları, C=C ikili bağına bağlanan grupların sayısına, büyüklüğüne ; bu gruplar arasındaki sterik , elektronik etkilere ve çözücü polarlığına bağlı olarak değişim gösterir. Eğer ikili bağ etrafındaki gruplar arasında sterik etki söz konusu ise ikili bağ çevresindeki grupların birbirinden uzak olduğu E,E izomerinin daha kararlı olması beklenir. Elektronik etki açısından bakıldığında karbonil grubunun oksijeni ile -NH₂ grubunun hidrojeni arasındaki molekül içi hidrojen bağı (-NH---O) nedeniyle Z,Z izomeri daha karardır(Emsley ve diğ., 1986). Enaminlerin kimyasal özelliklerini de şu şekilde özetleyebiliriz:

1. Enaminler tautomeri gösteren bileşiklerdir.



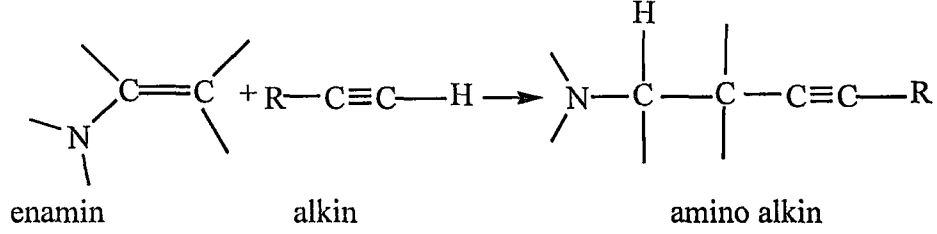
Azot atomu üzerinde hidrojeni olmayan enaminler tautomeri göstermezler.

2. Enaminler asit katalizörlüğünde kolaylıkla hidrolizlenerek aldehit ve ketonlara dönüşürler.

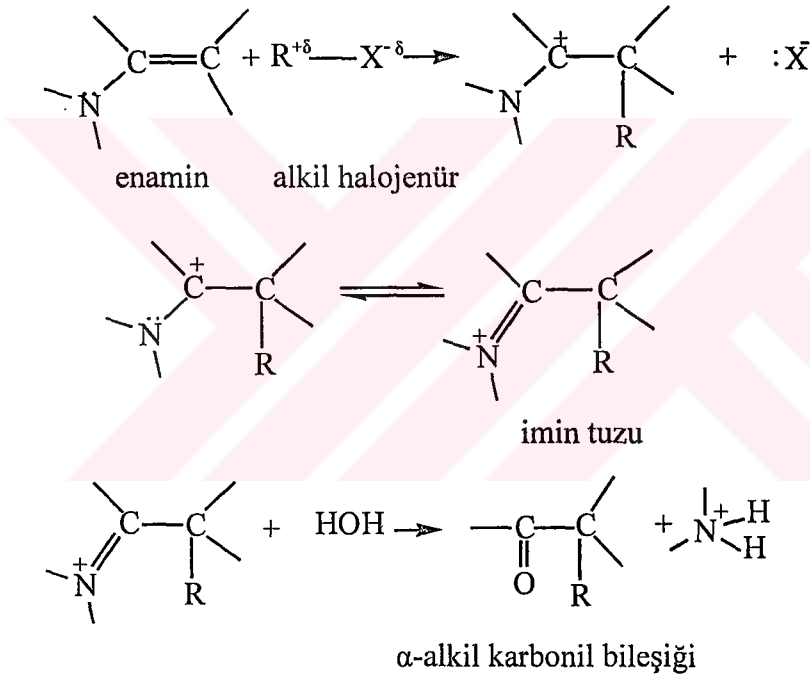


Enaminler bu özelliklerinden dolayı karbonil grubunun korunması için kullanılır.

3. Enaminler alkinlerle katılma tepkimesi verirler.



4. Enaminler alkil halojenürlerle reaksiyona girerek imin tuzlarına dönüşür. Bu tuzların hidrolizlenmesiyle α -alkil karbonil bileşikleri oluşur.



Bu tepkimelere Stork tepkimesi de denmektedir(Oskay, 1975).

1.3. Bu Konuda Daha Önce Yapılmış Çalışmalar

Push-pull etilenler bugüne kadar deneysel ve hesaplamalı olarak birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda, genellikle bu bileşiklerin C=C ikili bağı etrafındaki dönme engeli, E/Z izomer dengesi, geometrik yapılarıdaki değişiklikler ve bu iki izomerin kararlılıkları gibi yapısal özellikler incelenmiştir. Ayrıca adı geçen özellikler çözücü etkisi ile ikili bağı

oluşturan karbon atomlarına bağlı elektron verici ve çekici gruplar arasındaki elektronik ve sterik etkileşimler de ele alınmıştır.

Deneysel çalışmalara göre, push-pull etilenlerdeki C=C ikili bağı etrafındaki dönme engelinin basit etilenlere göre ~62-65 kcal/mol daha düşük olduğu (~10-25 kcal/mol) görülmüştür (Dwyer ve diğ. 1996). C=C ikili bağı etrafındaki dönme engelinin azalması, C=C ikili bağına bağlanan grupların elektron çekme ve verme yeteneğine bağlı olarak E ve Z izomerleri arasında meydana gelen dipolar rezonans yapının enerjisinin azalmasıyla açıklanmıştır.

C=C ikili bağına birden fazla elektron çekici ve verici grubun bağlı olduğu nitroenamin($R^2R^3N-C(1)R^1=C(2)R^4-NO_2$, $R^1=R^2=R^3=H$, CH_3 , $R^4=COCH_3$, CO_2CH_3) ve türevleri, gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda Sanchez ve diğ. (1988) tarafından kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır. Bu çalışmalarda, hesaplama kolaylığı açısından yarıdeneysel (semiempirical) moleküler orbital yöntemlerinden (MNDO, MNDO/H, AM1....) yararlanılmıştır. Yapılan incelemelerde, amin azotuna ve C(1)=C(2) ikili bağına bağlı grupların etkisi ile kullanılan teorik yöntemlerin mevcut olan deneysel sonuçlarla uyumluluğu tartışılmıştır.

Push-pull etilenler, son yıllarda ab initio moleküler orbital yöntemleriyle de incelenmeye başlanmıştır. Bu konuda Rivail ve diğ. (1991) tarafından kapsamlı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda, vinilaminden türeyen ve $H_2N-CH=CH-R$ ($R=NO_2$, CHO , CN gibi elektron çekici gruplar) genel formülüyle gösterilen bileşikler seçilmiştir. Hesaplama yönteminde HF/3-21+G ve HF/6-31+G temel setlerinden yararlanılmıştır ve ele alınan bileşikler gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda incelenmiştir. Çözücülü ortamdaki hesaplamalarda SCRF (self-consistent reaction field) yöntemi kullanılmıştır.

Bu incelemelerde, çözücü-çözünen etkileşimlerine bağlı olarak geometrik parametrelerde meydana gelen değişiklikler, E ve Z izomerleri arasındaki bağıl enerji değişimleri, geçiş halinin çözücülü ortamdaki değişimi ve farklı temel setlerle elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Ayrıca yapılan incelemelerde, elektron çekici grupların yapısına göre gaz fazında ve çözücü ortamında meydana gelen değişiklikler ile yarıdeneysel yöntemlerle yapılan hesaplamaların sonuçları

tartışılmıştır. Benzer çalışmalar Wong ve diğ. (1991) tarafından da gerçekleştirilmiştir.

Yapılan hesaplamalar sonucunda, C=C ikili bağı, C-N ve C-R tekli bağları etrafındaki dönme engeli ile çözücü polarlığı arasında bir ilişki kurulmuştur. Çözücü polarlığının artmasıyla C=C ikili bağı etrafındaki dönme engelini azaldığı, C-N ve C-R tekli bağları arasındaki dönme engelini artırdığı görülmüştür. Ayrıca çözücü polarlığına bağlı olarak E ve Z izomeri arasındaki bağıl enerjinin, iki izomer arasındaki geçiş hali enerjisinin azaldığı, polar çözücülerde push-pull etkisinin gaz fazına göre daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Z izomerinde oluşan molekül içi hidrojen bağının bu izomerin kararlılığını etkilediği görülmüştür. Bununla birlikte gaz fazında daha kararsız olan E izomerinin çözücü polarlığından daha fazla etkilendiği görülmüştür. Benzer sonuçlar diğer push-pull etilenlerde de görülmüştür(Eberlin ve diğ., 1990).

1.4. Bu Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Push-pull etilenlerle ilgili olarak bugüne kadar yapılan çalışmaların birçoğunda birden fazla ve daha hacimli elektron çekici ve verici gruplara sahip olan bileşikler deneysel, yarıdeneysel (semiempirical) ve ab initio yöntemlerle çalışılmıştır.

Bu çalışmada, C=C ikili bağına elektron salıcı grup olarak amin (-NH₂) grubunun bağlı olduğu vinilamin ve vinilaminden türeyen, bazı enaminlerin gaz ve farklı çözücülü ortamlardaki molekül geometrileri ile geometrik parametrelerdeki değişiklikler ve E/Z izomerinin göreceli kararlılıkları GAUSSIAN 94 (PC Version) paket programı kullanılarak gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda incelendi. Elektron çekici grup olarak -NO₂, -CHO, -CN, -COCH₃, -COOH ve -SO₃H grupları seçildi. İncelenen yapılara ait başlangıç geometrileri ilgili veriler ChemOffice Pro paket programında çizdirilerek elde edildi.

Gaz Fazı Hesaplamaları:

Gaz fazındaki hesaplamalarda ilk önce her bir yapının E ve Z izomerleri HF/6-31G* ve HF/6-31+G** temel setleri kullanılarak optimize edildi. HF/6-31+G** temel seti ile gerçekleştirilen hesaplamalarda IIF/6-31G* temel seti ile elde edilen optimize geometrilerden faydalandı. Daha sonra sadece gaz fazında elektron korelasyon etkisini görmek için HF/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometriler kullanılarak MP2/6-31+G** temel seti ile single-point enerji hesaplamaları gerçekleştirildi. Farklı basis setlerle elde edilen optimizasyon sonuçları değerlendirildi.

Çözücü Ortamındaki Hesaplamalar:

Çözücülü ortamdaki hesaplamalarda SCRF(self-consistent reaction field) yönteminden yararlanıldı. Çözücü olarak karbontetraklorür ($\epsilon=2.23$), aseton ($\epsilon=20.7$), asetonitril ($\epsilon=35.9$) ve su ($\epsilon=78.54$) kullanıldı. Çözücülü ortamda yapılan hesaplamalar için değişik a_0 (cavity size) belirleme yöntemleri vardır (Rinaldi ve diğ., 1983, Rivail ve diğ., 1985 ve Rinaldi ve diğ., 1992). Bu çalışma da a_0 değerini belirlemek için Wong ve diğ., (1992) tarafından önerilen yöntemlerden faydalandı. İlk önce yapının a_0 değerleri HF/6-31+G** temel seti kullanılarak hesaplandı. Çözücülü ortamdaki hesaplamalarda, veri girişi olarak gaz fazındaki optimize geometriler alındı.

Gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda yapılan hesaplamalar sonunda, her bir yapının toplam enerjileri, dipol momentleri, optimize geometrilere ait parametreler (bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları) elde edildi. Bağ uzunlukları angstrom (Å), bağ açıları derece ($^{\circ}$), dipol momentler ise debye (D) birimiyle verildi. Her bir yapıya ait E ve Z izomerlerinin toplam enerjilerinden yararlanarak bağıl enerji değerleri ($\Delta E = E_{Z \text{ izomeri}} - E_{E \text{ izomeri}}$) hesaplandı. Optimize yapılarla ait şekiller ChemOffice Pro paket programı kullanılarak çizildi.

Bununla birlikte hem gaz fazında hem de çözücü ortamında optimize edilen her bir yapının doğru geometriye sahip olup olmadığını anlamak için titreşim frekansları hesaplandı. Optimize edilen geometrinin doğru olduğu

hesaplanan frekanslarda negatif değerin olmamasıyla anlaşıldı. Ayrıca frekans hesaplamaları sonucunda elde edilen Gibbs serbest enerji değişimlerinden (ΔG) yararlanılarak her bir yapının E ve Z izomerleri arasındaki serbest enerji değişimleri ($\Delta\Delta G = \Delta G_{Z \text{ izomeri}} - \Delta G_{E \text{ izomeri}}$) bulundu.

Yapılan çalışmada, bu tür bileşiklerde push-pull etkisinin meydana getirdiği değişiklikleri ve bazı özellikleri ab initio moleküler orbital yöntemleri kullanarak gaz fazında incelemek ve bu özelliklere üzücü etkisinin araştırılması amaçlanmıştır.

2. YÖNTEM VE TEKNİKLER

Bu çalışma Eylül 1996-Mayıs 1999 tarihleri arasında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yapıldı. Çalışmada, ab initio moleküler orbital yöntemleri içeren GAUSSIAN 94 paket programından yararlanıldı. Bilgisayar olarak kişisel imkanlarla alınmış olan Pentium-233MMX, 64 MB, 1.6 HD kapasiteli IBM uyumlu bilgisayar kullanıldı.

2.1. Moleküler Orbital Kuramı

Moleküler orbital(MO) kuramı, organik kimyada moleküler özellikleri açıklamak için kullanılan en yaygın yöntemlerden birisidir. Bu kurama göre; moleküler orbitallerin, atomik orbitallerin çizgisel bileşiminden meydana geldiği ve atomik orbitallerin özelliklerini yitirdikleri varsayılır. Moleküler orbitaller dalga fonksiyonlarıyla tanımlanır ve farklı enerji değerlerine, farklı şekillere sahip olabilirler. Moleküler orbitallerin sayısı kendilerini oluşturan atomik orbitallerin sayısına eşittir. Bu kuram, bağ elektron çiftlerinin atomlar arasında ortaklaşa kullanılmasından çok bu elektron çiftlerinin farklı enerjilere sahip moleküler orbitaller arasında dağıldığını kabul eder. Orbitallerin enerjilerini ve etkileşimlerini matematiksel olarak tanımlar. Yani moleküldeki elektronların hareketlerini, orbitallerin enerjilerini ve etkileşimlerini tanımlamak için Schrödinger denkleminde yararlanılır ve bu denklemin çözümünden MO dalga fonksiyonları bulunur.

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

$$\Psi = \sum_v c_v \Phi_v \quad (2.1)$$

Bir moleküler sistemin hali zamandan bağımsız Schrödinger eşitliği ile verilebilir. Schrödinger eşitliği kısaca şöyledir.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

Burada H; Hamiltonian işlemcisi, Ψ ; sistemin dalga fonksiyonu, E ise tek elektron enerjisidir.

Üç boyutlu uzayda, $V(x, y, z)$ potansiyel alanı içinde hareket eden m kütleli bir tanecik için zamandan bağımsız Schrödinger eşitliği şu şekilde yazılabilir.

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right\} \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z) \quad (2.3)$$

Eşitlik (2.3)'deki ilk terim kinetik enerji, ikinci terim potansiyel enerji terimidir.

∇^2 Laplace işlemcisidir ve üç boyutlu uzayda ;

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.4)$$

şeklinde tanımlanır. (2.1) nolu eşitlik (2.2) nolu eşitlikte yerine konursa; (2.5) nolu denklem elde edilir.

$$\sum_v c_v (H - E) \Phi_v = 0 \quad (2.5)$$

Bu eşitlik de Φ_μ atomik orbitalleriyle çarpılır ve üç boyutlu uzayda integrali alınır, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\sum_{\nu} c_{\nu} \int \Phi_{\mu} (H - E) \Phi_{\nu} d\nu = 0 \quad (2.6)$$

$H_{\mu\nu}$ ve $S_{\mu\nu}$ nicelikleri şöyle tanımlanabilir.

$$H_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} H \Phi_{\nu} d\nu \quad (2.7)$$

$$\int \Phi_{\mu} E \Phi_{\nu} d\nu = E \int \Phi_{\mu} \Phi_{\nu} d\nu = ES_{\mu\nu} \quad (2.8)$$

Sonuç olarak;

$$\sum_{\nu} c_{\nu} (H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.9)$$

Her bir atomik orbital için böyle bir eşitlik yazılabilir. Bu şekildeki bir eşitliğin çözümü aşağıdaki gibi bir determinantın çözümünü gerektirir.

$$\left| H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu} \right| = 0 \quad (2.10)$$

Bu determinantın çözümü ile tek elektronlu bir sistemin enerjisi hesaplanabilir.

Bir moleküldeki elektronları incelemek için yazılan Schrödinger denklemindeki potansiyel enerji ifadesinin çıkarılması oldukça zordur. Çünkü böyle bir potansiyel enerji ifadesi elektron-elektron, elektron-çekirdek ve çekirdek-çekirdek etkileşimleri dikkate alınarak yazılmalıdır. Ayrıca çekirdek ve elektronların kinetik enerji işlemcileri ile çekirdek ve elektronların orbital ve spin hareketlerinden oluşan magnetik momentler arasındaki etkileşimler de göz önüne alınmalıdır. Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger eşitliğinin kesin çözümü mümkün değildir. Ancak bazı yaklaşımlar yapılarak doğruya yakın çözümler bulunabilir. LCAO (Atom Orbitallerinin Doğrusal Bileşimi) yaklaşımı dışında diğer bir yaklaşım ise Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Bu yaklaşımda molekül içindeki çekirdeklerin ve elektronların hareketleri birbirinden ayrılabilir. Born- Oppenheimer yaklaşımında elektronlar (\vec{r}), çekirdekler (\vec{R}) konum vektör elemanlarıyla gösterilir. Daha sonra moleküler sistem için tam hamiltonian aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$H = T^{elek}(\vec{r}) + T^{cek}(\vec{R}) + V^{cek-elek}(\vec{R}, \vec{r}) + V^{elek}(\vec{r}) + V^{cek}(\vec{R}) \quad (2.11)$$

Çekirdekler elektronlara göre daha yavaş hareket ettiğinden $T^{cek}(\vec{R})$ terimi ihmal edilir.

Eşitlik (2.11) deki tam hamiltonian Hückel MO yönteminde tanımlanan hamiltonian'dan karmaşıktır ve çözümü zordur. Bu nedenle son yıllarda MO yöntemleriyle yapılan kimyasal hesaplamalar bilgisayar programlarıyla gerçekleştirilir. Bu konuda iki tür yaklaşım vardır.

1. Moleküler Mekanik Yöntemler
2. Elektronik Yapıya Dayalı Yöntemler

2.2. Moleküler Mekanik Yöntemler

Moleküler mekanik yöntemleri arasında AMBER, CHARM, MODEL ve MM gibi programları sayabiliriz. Bu yöntemler, moleküllerin özelliklerini ve yapılarını önermek için klasik fiziğin kurallarını kullanır ve moleküler sistemdeki elektronlara uygulanamaz. Buna karşılık bu yöntemlerde çekirdekler arasındaki etkileşimlere dayalı hesaplamalar gerçekleştirilir. Elektronlar arası etkileşimlerin ihmal edilmesi elektronik etkilerin üstün olduğu bir sisteme, moleküler mekanik yöntemlerinin uygulanamayacağını belirtir. Bu nedenle, moleküler mekanik yöntemleriyle yapılan hesaplamalarda güvenilir sonuçlar elde edilemez.

2.3. Elektronik Yapıya Dayalı Yöntemler

Elektronik yapıya bağlı yöntemler klasik fiziğin kurallarından çok kuantum mekaniğinin kurallarını kullanır. Kuantum mekaniği ile yapılan hesaplamalar, bir molekülün enerjisinin ve diğer özelliklerinin Schrödinger denkleminin çözümüyle elde edilebileceğini ifade eder. Elektronik yapı yöntemleri iki kısma ayrılır:

1. Semiempirical (yarıdeneysel) Moleküler Orbital Yöntemleri
2. Ab Initio Moleküler Orbital Yöntemleri

2.3.1. Semiempirical (yarıdeneysel) Moleküler Orbital Yöntemleri

Semiempirical yöntemler kuantum mekaniksel esaslara dayanır. Bu yöntemlerde moleküler özelliklerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Bu hesaplamalar MOPAC, AMPAC, HYPER CHEM ve GAUSSIAN gibi paket programları kullanılarak gerçekleştirilebilir. Semiempirical (yarıdeneysel) MO yöntemlerinde deneysel verilerden türetilmiş parametreler kullanılır ve Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümü gerçekleştirilir. Bu yöntemle yapılan hesaplamalar moleküler sistemin uygun bir şekilde nicel tanımlamasını sağlar(Foresman ve diğ., 1996).

2.3.2. Ab Initio Moleküler Orbital Yöntemleri

Ab initio moleküler orbital yöntemlerinde de kuantum mekaniksel esaslara dayalı hesaplamalar gerçekleştirilir ve önemli denklemleri çözmek için yaklaşık tekniklerle dönüşüm değişkenleri kullanılır. Ab initio MO yöntemlerinde, moleküler mekanik yada semiempirical yöntemlerden farklı olarak hesaplamalarda deneysel parametreler kullanılmaz. Hückel MO yönteminde belirtildiği gibi tek elektronlu bir sistem için Schrödinger eşitliğinin tam çözümü yapılabilir.

Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger eşitliğinin tam çözümünü gerçekleştirmek için kendisiyle uyumlu alan yöntemi (self-consistent-field) geliştirilmiştir. Bu yöntem kısaca SCF yöntemi olarak bilinir. Bu yöntemde, serbest tanecik yöntemi esas alınır ve her elektronun, diğer elektronların ve çekirdeğin yarattığı bir elektrostatik alan içerisinde hareket ettiği kabul edilir. Bu yaklaşımın da uygulanması oldukça zordur; çünkü incelenen elektron dışındaki diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilinmesi gerekir. 1928 yılında Hartree bu zorluğu yenmek için değişim (variation) yöntemine dayandırılan Hartree-Fock yöntemini geliştirmiştir. Hartree-Fock yönteminde; n tane elektronu bulunan bir sistemde, incelenecek elektronun dışındaki $n-1$ tane elektronun her biri için bir dalga fonksiyonu önerilir. Deneme amacıyla önerilen

bu fonksiyonlar kullanılarak n inci elektron için bir dalga fonksiyonu hesaplanır. Hesaplanan bu fonksiyon diğer elektronlar için önerilen fonksiyonlarla birleştirilerek bu kez ikinci elektron için bir dalga fonksiyonu hesaplanır. İkinci elektron için hesaplanan fonksiyon, bu elektron için önerilen ilk fonksiyondan farklıdır. Hesaplanan bu fonksiyona ikinci elektronun birinci geliştirilmiş fonksiyonu denir. İki elektron için hesaplanmış bu dalga fonksiyonlarını diğer elektronlar için önerilen fonksiyonlara katarak üçüncü elektron için birinci geliştirilmiş fonksiyon hesaplanır. İşlem bütün elektronlar için yapılarak birinci geliştirilmiş fonksiyonlar hesaplanır.

Diğer elektronların birinci geliştirilmiş fonksiyonlarını kullanarak ilki için ikinci geliştirilmiş fonksiyon hesaplanır. Bu elektronun ikinci geliştirilmiş fonksiyonu birinci fonksiyondan farklıdır. Hesaplama tekrarlanarak bütün elektronların ikinci, üçüncü, dördüncü,..... geliştirilmiş fonksiyonları hesaplanır. Yinelemeler sonucunda birbirini izleyen geliştirilmiş fonksiyonlar arasındaki fark giderek küçülür. Aradaki fark yeterince küçüldüğünde, çok elektronlu sistem için aranan fonksiyonların bulunduğu düşünülür. Sonuca fonksiyonların uyumuyla varıldığı için bu yöntem kendisiyle uyumlu alan yöntemi (SCF) denir(Tunalı ve diğ., 1993).

SCF yönteminde Hückel yönteminden farklı olarak Schrödinger denklemindeki öz fonksiyon işlemcisi olarak H yerine Hartree-Fock işlemcisi olarak bilinen F kullanılır. SCF yönteminde de Hückel yöntemindeki eşitliklere benzer eşitlikler elde edilir.

$$F\psi = E\psi \quad (2.12)$$

$$\sum_{\nu} c_{\nu} (F - E)\Phi_{\nu} = 0 \quad (2.13)$$

$$\sum_{\nu} c_{\nu} \int \Phi_{\mu} (F - E)\Phi_{\nu} d\nu = 0 \quad (2.14)$$

$$H_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} F \Phi_{\nu} d\nu \quad (2.15)$$

$$\int \Phi_{\mu} E \Phi_{\nu} d\nu = E \int \Phi_{\mu} \Phi_{\nu} d\nu = ES_{\mu\nu} \quad (2.16)$$

$$\sum_{\nu} c_{\nu} (F_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.17)$$

$$|F_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}| = 0 \quad (2.18)$$

Ab initio ve semiempirical moleküler orbital yöntemlerinin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Ab initio MO yöntemlerinde, dalga fonksiyonları Slater veya Gaussian tipi orbitaller kullanılarak ifade edilir. Moleküler orbitaller ise temel setlerle tanımlanır. Temel set matematiksel olarak aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (2.19)$$

Burada $c_{\mu i}$ temel fonksiyonların söz konusu temel setin oluşumuna katkı payını gösteren bir sabit ve χ_{μ} ise temel fonksiyondur.

Gaussian tipi atomik fonksiyonlar genel olarak;

$$g(\alpha, \vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (2.20)$$

şeklinde gösterilir. \vec{r} , x , y , z 'ye bağlıdır. α Gaussian fonksiyonunun yarıçapa ait büyüklüğünü tanımlayan bir sabittir, c ise normalizasyon sabitidir. Bu nedenle c , α , l , m ve n 'ye bağlıdır. Gaussian tipi atomik fonksiyonlar normalize şeklindedir.

$$\int g^2 dv = 1 \quad (2.21)$$

Örneğin; s , p_y ve d_{xy} gibi atomik orbitallerin gaussian tipi atomik fonksiyonları matematiksel olarak aşağıdaki denklemlerle tanımlanır.

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

$$g_y(\alpha, \bar{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} ye^{-\alpha r^2} \quad (2.22)$$

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

Gaussian tipi atomik fonksiyonlar primitif (ilkel) Gaussianlar olarak da tanımlanır. Örneğin p-tipi temel fonksiyon, p-tipi Gaussianların doğrusal birleşiminden ibarettir.

$$\chi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (2.23)$$

Bu tip temel fonksiyonlar kısaltılmış (contracted) Gaussianlar olarak adlandırılır. Sonuç olarak bu denklemler birleştirildiğinde bir temel set matematiksel olarak aşağıdaki şekilde tanımlanır (Foresman ve diğ., 1996).

$$\Phi_i = \sum_\mu C_{\mu i} \chi_\mu = \sum_\mu C_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (2.24)$$

Ab initio moleküler orbital yöntemlerinde bir temel sete karşılık gelen moleküler orbital dalga fonksiyonlarını elde etmek için eşitlik (2.24) deki C_{μ} katsayılarını hesaplamak gerekir. Her moleküler orbital için farklı olan bu katsayıların hesabında değişim (variation) yönteminden yararlanılır. Bu yöntemle göre; yaklaşık olarak bulunan MO dalga fonksiyonlarından hesaplanan molekül orbital enerjisi gerçek MO enerjisinden daima büyüktür. Yapılan yaklaşımanın doğruluğu ne kadar yüksek ise, bulunan molekül orbitallerinin enerjisi gerçek değere o ölçüde yakın olur. Matematiksel olarak MO dalga fonksiyonunun hesabındaki C_{μ} katsayıları molekül orbitalinin enerjisi en düşük olacak şekilde bulunmalıdır. Yani yaklaşık olarak bulunan molekül orbital enerjisi E' ile gösterilirse, bu enerjinin C_{μ} katsayılarının her birine göre birinci türevi sıfır olmalıdır. Buna bağlı olarak;

$$\frac{\partial E'}{\partial C_{\mu}} = 0 \quad (\text{tüm } \mu, i) \quad (2.25)$$

bilinmeyen c_{μ} katsayılarının sayısı kadar denklem türetilir. Denklemlerin ortak çözümünden bilinmeyen c_{μ} katsayılarının değerleri hesaplanır. Bu katsayılardan yararlanarak SCF yönteminde tanımlanan $F_{\mu\nu}$ integralleri bulunur. $F_{\mu\nu}$ integrallerinin bulunması için $F_{\mu\nu}$ 'nin matris elemanlarının bilinmesi gerekir. $F_{\mu\nu}$ 'nin matris elemanları Lennord-Jones, Hall ve Roothaan tarafından türetilen bir ifade ile şu şekilde verilir:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - 1/2(\mu\lambda|\nu\sigma)] \quad (2.26)$$

$H_{\mu\nu}^{core}$, tek elektron için iç(core) Hamiltonian'dır. Bu terim tek elektron kinetik enerji işlemcisi ve moleküldeki tüm atomik çekirdekler ile tek elektron arasındaki potansiyel enerjiden oluşmaktadır.

$$H_{\mu\nu}^{core} = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2 + \sum_A V_A \quad (2.27)$$

V_A , çekirdek-elektron potansiyel enerjisidir ve $-Z_A e^2/r_A$ 'ya eşittir. (2.26)nolu eşitlikteki $P_{\lambda\sigma}$ bağ derecesidir ve şu şekilde ifade edilir.

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{dolu} c_{\lambda i} c_{\sigma i} \quad (2.28)$$

Bununla birlikte, (2.26) nolu denklemdeki $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ terimi ise uzayda $\phi_\mu\phi_\nu(1)$ ve $\phi_\lambda\phi_\sigma(2)$ dağılımına sahip iki elektron arasındaki itmeyi fiziksel olarak ifade eder.

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_\mu(1)\phi_\nu(1)(e^2/r_{12})\phi_\lambda(2)\phi_\sigma(2)dV_1dV_2 \quad (2.29)$$

(2.26) nolu eşitlik sadece kapalı kabuk (closed shell) elektron konfigürasyonuna sahip sistemler için yani tüm dolu moleküler orbitallerinde iki elektron içeren sistemler için uygulanır. Radikaller ve uyarılmış elektronik durumlar için farklı denklemler kullanılır.

Ayrıca Hartree-Fock yönteminde, her bir elektronun diğer elektronların oluşturduğu bir elektrik alanı içinde hareket ettiği düşünülür. Hesaplamaları kolaylaştırmak için elektronlar arasındaki etkileşimlerin ortalaması uygun bir şekilde alınarak küresel simetriye sahip bir elektrik alanı oluşturulur. Bu nedenle her elektron sadece kendi koordinatlarının kullanıldığı bir dalga fonksiyonu ile gösterilir. Diğer elektronların etkisi sadece potansiyel enerji fonksiyonunda görülür. Hartree-Fock yöntemi özellikle moleküler sistem içindeki zıt spinli

elektronların hareketleri arasındaki ilişkileri açıklamakta yetersizdir. Bu nedenle elektronlar arasındaki ilişkileri içine alan Møller-Plesset(MP) yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemle göre moleküler Hamiltonian iki kısma ayrılır:

$$H_{\lambda} = H_0 + \lambda V \quad (2.30)$$

(2.30) nolu eşitlikteki H_0 tek elektron için yazılan Fock işlemcilerinin toplamına eşittir.

$$H_0 = \sum_i F^i \quad (2.31)$$

λV terimi ise H_0 'a sistemdeki elektronlar tarafından uygulanan düzensizliği ifade eder.

$$\lambda V = \lambda(H - H_0) \quad (2.32)$$

V düzensizlik işlemcisidir ve potansiyel enerjiye bağlı değildir. λ 'ya bağlı olarak elektronlar arasındaki ilişkileri içine alan bir sistemin enerjisi E_{λ} ve dalga fonksiyonu Ψ_{λ} tekrar tanımlanır ve Schrödinger eşitliğinde yerine yazılırsa, aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

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

$$E_{\lambda} = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (2.33)$$

$$(H_0 + \lambda V)(\Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots)(\Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots)$$

(2.33) nolu denklemlerdeki $\Psi^{(0)}$ Hartree-Fock dalga fonksiyonunu, $E^{(0)}$ ise tek elektron enerjisini ifade eder. Bu nedenle birinci derecedeki Møller-Plesset

enerjisi aynı zamanda Hartree-Fock enerjisine karşılık gelir. λ 'ya bağlı olarak Møller-Plesset yöntemi MP2, MP3, MP4 şeklinde ifade edilir. Örneğin MP2(second-order Møller-Plesset Perturbation Theory) ikinci dereceden Møller-Plesset düzensizlik yöntemi olarak ifade edilir. MP yöntemleri ile yapılan moleküler orbital hesaplamalarında bir sistem için daha güvenilir sonuçlar elde edilir. Kısaca SCF-MO yöntemleriyle yapılan hesaplamalarda, başlangıçta integrallerin kaba bir tahmini yapılarak hesaplanan integraller disk üzerinde saklanır ve her bir tekrarlama da bu integraller okunarak Fock matrisi oluşturulur. Başka bir deyişle, başlangıçta moleküler orbital katsayıları hesaplanır ve buna bağlı olarak bağ derecesi ile $F_{\mu\nu}$ integralleri bulunur. Her bir tekrarlama da enerji hesaplanır ve bulunan enerji değerleri birbirine eşit olduğunda hesaplama tamamlanır.

2.4.Çözücü Etkisi

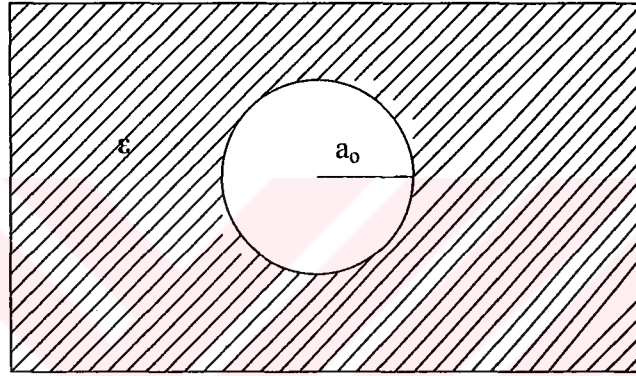
Gaz fazında yapılan hesaplamalar moleküllerin özellikleri hakkında yaklaşık bilgiler verirken, çözücü içerisindeki moleküllerin özelliklerinin tanımlanmasında yetersizdir. Gerçekten moleküllerin özellikleri gaz fazında ve çözücülü ortamda oldukça farklıdır. Ab initio moleküler orbital yöntemi kullanılarak yapılan çözücülü ortamdaki hesaplamalarda, SCRF(self-consistent reaction field) yönteminden yararlanır. Çözücü ile çözünen arasındaki etkileşimler çözücü ve çözünen moleküllerinin yük dağılımları arasındaki elektrostatik etkileşimlerden meydana gelir. Bu etkileşimler, 1936 yılında Onsager tarafından ortaya atılan ve dipol moment değişimlerini içine alan Onsager yöntemiyle tanımlanabilir(Onsager., 1936). Onsager yönteminde çözücü, polarlığın ölçüsü olan dielektrik sabiti (ϵ) ile tanımlanır ve çözünenin çözücü içerisinde a_0 yarıçapında küresel bir boşluğu işgal ettiği kabul edilir (Şekil 2.1). Boşluk yarıçapının (a_0) hesaplanması çok tartışılan bir konu olmuştur. a_0 yarıçapı çözünenin deneysel olarak elde edilen molar hacminden (V_m) yararlanılarak hesaplanır. N Avagadro sayısı olmak üzere; a_0 yarıçapı deneysel olarak aşağıda tanımlanan eşitlikle hesaplanır.

$V_m = \text{molekül kütlesi /yoğunluk}$

(2.34)

$$a_0^3 = 3V_m/4\pi N$$

Ab initio moleküler orbital yöntemlerinde a_0 yarıçapı Gaussian programındaki volume=tight opsiyonu kullanılarak elde edilir.



Şekil 2.1. Onsager Tepkime Alan Modeli

Gaz fazında dipol momentli sabit olan çözünen, çözücü içerisinde çözücü molekülleri ile etkileşerek yeni bir dipol momente neden olur ve bu dipol çözücünün meydana getirdiği elektrik alanı ile etkileşerek kararlılığa neden olur. Kuantum mekaniğin hesaplamalarında çözücü etkisi, gaz fazındaki molekülün Hamiltonian'ına (H_0) katılan bir terimle ifade edilir(Wong ve diğ.,1991). Tek elektronlu sistemler için çözücü etkisi aşağıdaki denklemlerle tanımlanır.

Elektrostatik çözücü etkisi,

$$H_{ef} = H_0 + H_1 \quad (2.35)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikteki son terim (H_1), katılma terimi olarak tanımlanır. Tepkime alanı \vec{R} ile moleküler dipol işlemcisi ($\hat{\mu}$) arasındaki ilişkiyi ifade eden bu terim aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$H_1 = -\hat{\mu} \cdot \vec{R} \quad (2.36)$$

Tepkime alanı ise moleküler dipol momentle ($\vec{\mu}$) orantılıdır.

$$\vec{R} = g \cdot \vec{\mu} \quad (2.37)$$

Burada tanımlı olan orantı sabiti g , çözücünün dielektrik sabiti (ϵ) ile boşluk yarıçapı a_0 in bir fonksiyonudur.

$$g = \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)a_0^3} \quad (2.38)$$

(2.38) nolu eşitlik (2.37) nolu eşitlikte yerine konursa, tepkime alanı aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\vec{R} = \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)a_0^3} \vec{\mu} \quad (2.39)$$

Çözücü dahil edildiğinde sistemin toplam enerjisi, aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$E = \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle - 1/2 \vec{\mu} \cdot \vec{R} \quad (2.40)$$

(2.40) nolu eşitlikteki ilk terim molekülün gaz fazındaki toplam enerjisi, ikinci terim ise çözücünün meydana getirdiği solvasyon enerjisidir.

Benzer şekilde çok elektronlu sistemler için çözücü etkisi, gaz fazındaki molekülün Hartree-Fock ($F_{\mu\nu}^0$) işlemcisine katılan bir terim olarak ifade edilir. Çözücülü ortamda Hartree-Fock işlemcisinin matris elemanları (μ, ν) şu şekilde tanımlanır (Rinaldi ve diğ., 1991).

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^0 + \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \langle R_l^m \rangle \langle \mu | M_l^m | \nu \rangle \quad (2.41)$$

Bu eşitlikteki R_l^m terimi tepkime alanını, M_l^m terimi ise multipolar momenti ifade eder. Tepkime alanı R_l^m aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$R_l^m = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^{+k} F_{lk}^{mm} \langle M_k^n \rangle \quad (2.42)$$

F_{lk}^{mm} tepkime alanı R_l^m ile multipolar moment M_k^n arasındaki orantı sabitidir ve çözücünün dielektrik sabiti (ϵ) ile küresel boşluk yarıçapı a_0 ın bir fonksiyonu olarak şu şekilde tanımlanır.

$$F_l = \frac{(l+1)(\epsilon-1)}{\epsilon(l+1)+l} \frac{1}{a_0^{2l+1}} \quad (2.43)$$

Çözücünden dolayı meydana gelen solvasyon enerjisi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\Delta F_{sol} = -\frac{1}{2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \langle R_l^m \rangle \langle M_l^m \rangle \quad (2.44)$$

SCRF yöntemi dipol momente sahip olmayan sistemlerde çözücü etkisini içermez. Bu nedenle bu sistemler üzerine yapılan SCRF hesaplamaları gaz fazı için yapılan hesaplamalarla aynı sonuçları verir. Bu SCRF yönteminin doğal bir sınırlamasıdır.

2.5. GAUSSIAN 94 Paket Programının Özellikleri

Gaussian 94 paket programı, John Pople ve arkadaşları tarafından kimyasal yapıları ve tepkimeleri çalışmak için geliştirilmiş ve HF(Hartree-Fock),

MP(Møller-Plesset) gibi ab initio moleküler orbital yöntemlerinden oluşmuş bir programdır. Bu programda, moleküler orbitaller STO-3G, 6-31G, 6-31G*, 6-31+G** gibi simgelerle gösterilen temel setlerle tanımlanır ve Schrödinger denkleminin çözümü gerçekleştirilir. Elektronik yapı hesaplamalarını gerçekleştirmek için kullanılan standart temel setler, gaussian fonksiyonlarının doğrusal bileşiminden oluşur. Gaussian 94 içermiş olduğu temel fonksiyonların türü ve numarası ile sınıflandırılabilen temel setlerin geniş bir dizisini içerir. Böyle bir programla, moleküllerin ve tepkimelerin aşağıda belirtilen özellikleri hesaplanabilir:

- Moleküler enerjiler ve yapılar
- Geçiş hallerinin enerjileri ve yapıları
- Bağ ve tepkime enerjileri
- Moleküler orbitaller
- Multipolar momentler
- Atomik yükler ve elektrostatik potansiyeller
- Titreşim frekansları
- IR ve Raman spekturumu
- NMR özellikleri
- Termokimyasal özellikler
- Tepkime yolları

Gaussian 94 paket programıyla yapılan hesaplamalar gaz fazında ve çözücü fazında gerçekleştirilebilir. Ayrıca Gaussian 94 programı, sübstitent etkileri, tepkime mekanizmaları, potansiyel enerji yüzeyleri (PES) ve uyarılma enerjileri gibi işlemlerin yapılmasını da sağlar.

2.5.1. Geometri optimizasyonu

Ab initio moleküler orbital hesaplamalarında en çok kullanılan fonksiyon moleküler geometrilerinin optimize edilmesidir. Geometri optimizasyonu için ilk

önce kullanılacak yöntem ve temel set seçilir. Daha sonra optimize edilecek molekülün bağ uzunluklarını, bağ açılarını ve dihedral açılarını tanımlayan internal koordinatlar (Z-matris) ya da kartezyen koordinatlar kullanılarak optimizasyon başlatılır. Optimizasyon işlemlerinde **Opt** ve **Fopt** opsiyonları kullanılır. Optimizasyon boyunca molekül içindeki atomik yönelmelere göre enerji değişimini (yükselme ve alçalmasını) veren potansiyel enerji yüzeyi (PES) tayin edilir. Yani başlangıçta verilen geometri bilgileri kullanılarak her defasında enerji hesaplanır ve enerji minimuma indirilir. Geometri optimizasyonu enerji değeri değişmeyinceye kadar tekrarlanır. Bunun ölçüsü de (PES) boyunca enerji değişiminin sıfır olduğu sabit noktanın bulunmasıdır. Değişimin (gradient) sıfır olduğu noktada optimizasyon tamamlanır. Optimizasyon sonucunda; optimize edilen yapıya ait geometrik parametreler (bağ açısı, bağ uzunluğu, dihedral açısı), dipol moment, uzaklık matrisi, atomların yük dağılımları ve toplam enerji elde edilir. Kullanıcının isteğine göre belirli opsiyonlar (key-words) yazılarak istenilen özellikler hesaplanabilir. Çözücülü ortamdaki optimizasyon işlemlerinde gaz fazındaki optimizasyon işlemlerinden farklı olarak kullanılacak yöntem (SCRF), çözücünün dielektrik sabiti (ϵ) ve optimize edilecek olan bileşiğin a_0 yarıçapı tanımlanır.

2.5.2. Frekans Hesaplamaları

Potansiyel enerji yüzeyinde (PES) sabit noktanın bulunması optimize edilen molekülün titreşim frekanslarının hesaplanması yapılmaya kadar şüphelidir. Çünkü kararlı bir yapının optimize geometrisi potansiyel enerji yüzeyinde bir minimuma karşılık gelir. Bu nedenle frekans hesaplamaları optimize edilen yapılara uygulanmalıdır. Frekans hesaplamaları geometri optimizasyonu için kullanılan aynı yöntem ve temel setle gerçekleştirilmelidir. Frekans hesaplamalarında **Freq** opsiyonunu (key-word) kullanılır. Geometrinin doğru geometri olup olmadığı hayali (imaginary) frekansla anlaşılır. Hesaplanan titreşim frekanslarında negatif değer yoksa, optimize edilen yapının doğru geometriye sahip olduğu sonucuna varılır. Ayrıca, frekans hesaplamaları

optimize edilen yapıya ait sıfır nokta enerjisi (ZPE), entalpi, entropi gibi termokimyasal özellikleri içerir. Çözücülü ortamdaki frekans hesaplamalarında da geometri optimizasyonunda olduğu gibi kullanılacak yöntem (SCRF), çözücünün dielektrik sabiti (ϵ) ve frekansı hesaplanacak olan bileşiğin a_0 yarıçapı tanımlanır. Gaussian 94 paket programında gaz fazında ve çözücülü ortamlarda geometri optimizasyonu ve frekans hesaplaması için veri girişi ile ilgili bilgiler Ek 1 ve Ek 2’de verilmiştir.

2.5.3. Temel Setler

Temel setler, teorik hesaplamalarda bir sistemdeki moleküler orbitalleri matematiksel olarak ifade ederler (eşitlik 2.19). Standart temel setler, orbitalleri oluşturmak için gaussian fonksiyonlarının doğrusal bileşimini kullanır. Gaussian 94 programı, içerdiği fonksiyon türü ve sayısına göre sınıflandırılabilen birçok temel seti yapısında bulundurur.

minimal temel setler
split valans temel setler
polarize temel setler
diffuse fonksiyonlar

yüksek açısal momentumlu temel setler şeklinde sınıflandırılabilir. Ayrıca temel setler temel fonksiyonların sayısına ve türüne göre STO-3G, 6-31G, 6-31G*, 6-31+G*.....gibi çeşitli sembollerle gösterilir. Bir temel setteki temel fonksiyon sayısı ne kadar fazla ise yapılan hesaplamalarda o derece doğruya yakın sonuçlar elde edilir.

Minimal temel setler aşağıdaki örnekte gösterildiği gibi her bir atom için gerekli olan minimum sayıda temel fonksiyon içerir.

H: 1s

C: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

Minimal bir temel set olan STO-3G temel setindeki “3G” terimi temel fonksiyon başına 3 tane gaussian tipi atomik orbital kullanıldığını, “STO” terimi ise Slater-tipi orbitallerin kullanıldığını belirtir.

Split valans temel setler ise minimal temel setlerden farklı olarak bir atomun değerlik orbitallerinin sayısı kadar temel fonksiyonu hesaba katar.

H: 1s, 1s

C: 1s, 2s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x, 2p_y, 2p_z

Örneğin, split valans temel set olan 6-31G temel seti 3 farklı temel fonksiyonun doğrusal bileşiminden oluşur. Birinci temel fonksiyonun 6 tane s-tipi atomik gaussian fonksiyonlarından, ikinci temel fonksiyonun 3 tane sp-tipi atomik gaussian fonksiyonlarından, üçüncü temel fonksiyonun ise 1 tane sp-tipi atomik gaussian fonksiyonlarından oluştuğunu belirtir.

Polarize temel setler yukarıda tanımlanan temel setlerden farklı olarak bir atomun temel hali için gerekli olan temel fonksiyonların dışındaki orbitalleri de hesaba katar. Bu temel setler karbon atomlarına d-fonksiyonlarını, geçiş metallerine f-fonksiyonlarını ve bir kısmı da hidrojen atomlarına p-fonksiyonlarını ekler. Örneğin, 6-31G(d) temel seti ağır atomlara (C, N, O....) d-fonksiyonlarının eklendiğini belirtir. Bu temel set aynı zamanda 6-31G* sembolüyle de gösterilir.

Diffuse fonksiyonları içeren temel setler elektronların nispeten çekirdekten uzak olduğu (anyonlar, uyarılmış haller gibi) sistemler için daha doğru sonuçlar verir. Örneğin, 6-31+G* (6-31+G(d)) temel seti 6-31G* temel setine ağır atomlara diffuse fonksiyonların eklendiğini belirtir. Buradaki ‘+’ işareti diffuse fonksiyonların ilave edildiğini belirtir. Benzer şekilde temel fonksiyon sayısı artırılarak daha büyük temel setler elde edilir. Gaussian 94 programında kullanılan temel setlerin bir kısmı Çizelge 2.1 de gösterilmiştir.

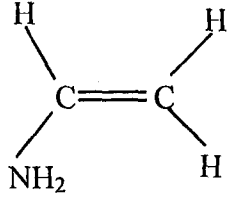
Çizelge 2.1 Gaussian 94 programında kullanılan temel setlerin bazıları

Temel set	Tanımı
STO-3G	Minimal bir temel settir ve büyük sistemler için nicel sonuçların elde edilmesinde kullanılır.
6-31G(d)	Polarize bir temel settir. Ağır atomlara d-fonksiyonlarının eklendiğini belirtir.
6-31(d,p)	Polarize bir temel settir. Ağır atomlara d-fonksiyonlarını eklemenin dışında hidrojen atomlarına p-fonksiyonlarını eklendiğini belirtir.
6-31+G(d)	6-31G(d) temel setine diffuse fonksiyonların ilave edildiğini belirtir.
6-31++G(d)	Ağır atomlara diffuse fonksiyonları eklemenin dışında hidrojen atomlarına diffuse fonksiyonların eklendiğini belirtir.
6-311+G(d,p)	6-31+G(d) basis setine s ve p tipi valans fonksiyonlarının katıldığını belirtir. Ayrıca hidrojen atomlarına diffuse fonksiyonlarını ekler.
6-311+G(2d,p)	Diffuse fonksiyonlarla birlikte ağır atomlara 2 tane d-fonksiyonun ve hidrojen atomlarına 1 tane p-fonksiyonunun ilave edildiğini belirtir.
6-311+G(2df,2p)	Diffuse fonksiyonlarla birlikte ağır atomlara 2 tane d fonksiyonu ve 1 tane fonksiyonunun eklendiğini, hidrojen atomlarına ise 2 tane p-fonksiyonunun ilave edildiğini belirtir.

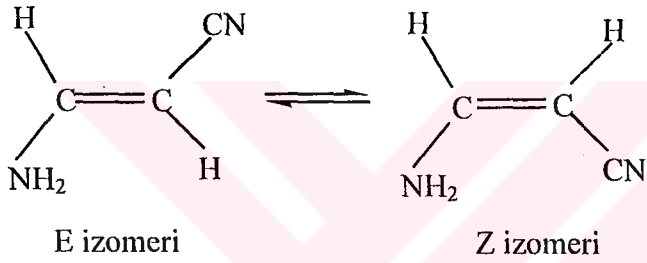
3. BULGULAR

3.1 Bu Çalışmada İncelenen Enaminler

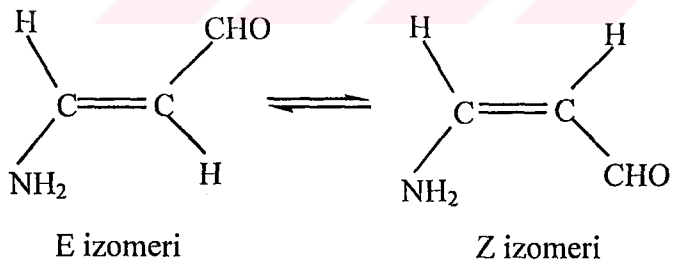
1. Vinilamin (aminoetilen)



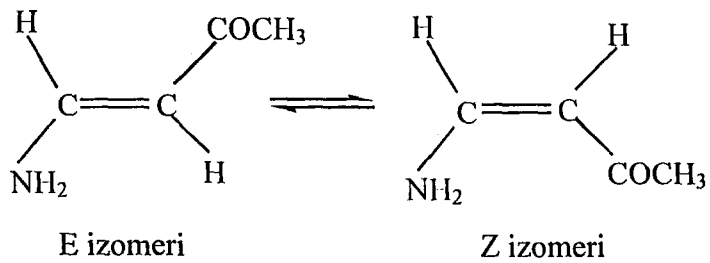
2. 3-Amino-2-propennitril

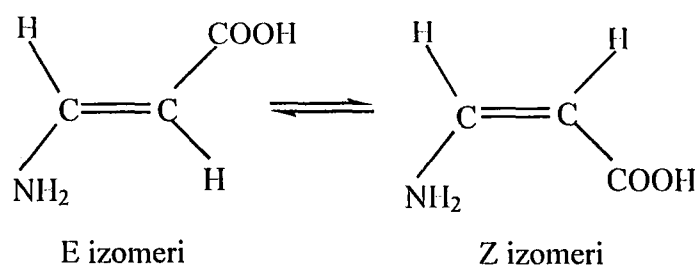
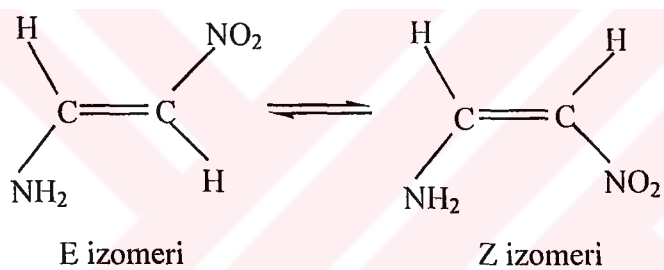
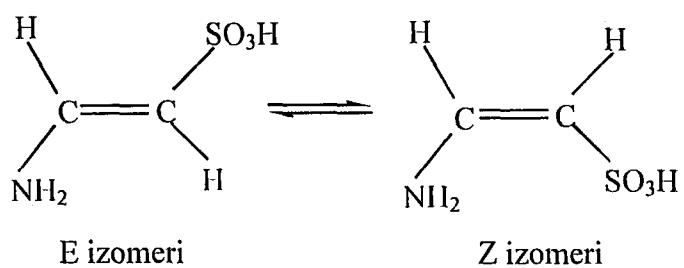


3. 3-Amino-2-propenal



4. 4-Amino-3-büten-2-on



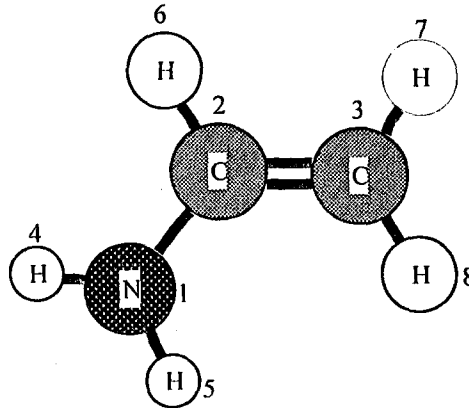
5. 3-Amino-2-propenoikasit**6. Nitroenamin (2-nitro-1-aminoetilen)****7. 2-Amino-etilensülfonikasit**

3.2. Gaz Fazında ve Farklı Çözücülü Ortamlarda Vinilamin Bileşiğine Ait Bulgular

Çizelge 3.1 Vinilamin bileşiğinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait parametreler ve enerji değerleri (Hartree)

Parametreler	$\epsilon = 1.0$	$\epsilon = 2.23$	$\epsilon = 20.7$	$\epsilon = 35.9$	$\epsilon = 74.58$
r (C2N1)	1.388 (1.393) ^a (1.397) ^b	1.387	1.384	1.384	1.384
r (C3C2)	1.326 (1.322) (1.335)	1.327	1.327	1.327	1.327
r (H4N1)	0.995 (0.998) (1.010)	0.995	0.996	0.995	0.995
r (H5N1)	0.996 (0.999) (1.010)	0.996	0.995	0.996	0.996
r (H6C2)	1.077 (1.077) (1.090)	1.077	1.077	1.077	1.077
r (H7C3)	1.073 (1.073) (1.090)	1.073	1.073	1.073	1.073
r (H8C3)	1.077 (1.077) (1.090)	1.077	1.077	1.077	1.077
<C3C2N1	126.58 (126.67) (125.2)	126.62	126.70	126.70	126.70
<H8C3C2	122.13 (122.14)	122.11	122.10	122.09	122.09
<H6C2N1	113.50 (113.23)	113.51	113.52	113.53	113.52
<H8C3H7	117.61 (117.28)	117.67	117.73	117.74	117.74
<H5N1H4	112.27 (110.72) (114.0)	112.23	112.26	112.26	112.26
τ H8C3C2N1	-2.86 (-3.11)	-2.99	-3.15	-3.16	-3.17
τ H7C3C2H6	-0.71 (-1.05)	-0.47	-0.19	-0.17	-0.16
τ H6C2N1H5	-166.78 (193.03)	-165.93	-165.00	-164.94	-164.90
τ H7C3C2N1	-175.99 (175.41)	176.31	176.72	176.75	176.77
HF/6-31G*	-133.061958				
HF/6-31+G**	-133.082257	-133.082633	-133.083113	-133.083146	-133.083171
MP2/6-31+G**	-133.533479				
ZPE ^c	0.073700	0.073643	0.073557	0.073550	0.073546
μ	1.56 (1.55)	1.69	1.87	1.88	1.89

^a Parantez içindeki değerler gaz fazında HF/6-31G* verileridir. Bu ve bundan sonraki tüm tablolarda bağ açıları, derece, bağ uzunlukları angstrom (Å) dipol momentler debye (D) birimiyle verilmiştir. $a_0=3.31 \text{ Å}$ ^b Gaz fazındaki deneysel değerlerdir. ^c ZPE, HF/6-31+G** düzeyinde hesaplanmıştır.



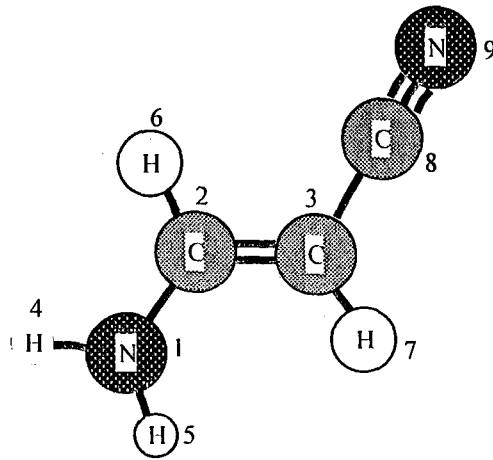
Şekil 3.1 Vinilamin bileşiğinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi

3.3 Gaz Fazında ve Farklı Çözücülü Ortamlarda 3-amino-2-propennitril Bileşiğine Ait Bulgular

Çizelge 3.2 3-Amino-2-propennitril bileşiğinin E izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametreler	$\epsilon=1.0$	$\epsilon=2.23$	$\epsilon=20.7$	$\epsilon=35.9$	$\epsilon=74.58$
r(C2N1)	1.357 (1.362) ^a	1.343	1.332	1.331	1.331
r(C3C2)	1.338 (1.335)	1.344	1.353	1.354	1.354
r(H4N1)	0.992 (0.994)	0.991	0.994	0.994	0.994
r(H5N1)	0.994 (0.996)	0.993	0.995	0.995	0.995
r(H6C2)	1.076 (1.075)	1.076	1.076	1.076	1.076
r(H7C3)	1.074 (1.074)	1.074	1.074	1.074	1.074
r(N9C8)	1.139 (1.138)	1.141	1.444	1.145	1.145
r(C8C3)	1.431 (1.431)	1.428	1.424	1.424	1.424
<C3C2N1	125.97 (126.04)	126.19	126.29	126.30	126.30
<C8C3C2	120.63 (120.68)	120.78	121.33	121.38	121.42
<H6C2N1	114.51 (114.35)	114.48	114.47	114.47	114.47
<C8C3H7	117.05 (117.12)	117.07	116.88	116.87	116.85
<H5N1H4	116.03 (114.39)	117.42	116.79	116.74	116.70
<N9C8C3	179.32 (179.92)	180.01	179.91	180.03	180.03
τ C8C3C2N1	177.65 (176.98)	180.02	-179.99	180.00	180.00
τ H7C3C2H6	-179.74 (180.25)	-180.00	179.99	-180.00	-180.00
τ H6C2N1H5	-170.11 (192.55)	-180.07	179.95	-180.04	-180.04
τ H7C3C2N1	-1.74 (-2.31)	0.02	0.00	0.00	0.00
μ	6.68 (6.41)	7.82	9.27	9.39	9.47

^a Parantez içindeki değerler gaz fazında HF/6-31G* verileridir. $a_0=3.64 \text{ \AA}$ (E izomeri)



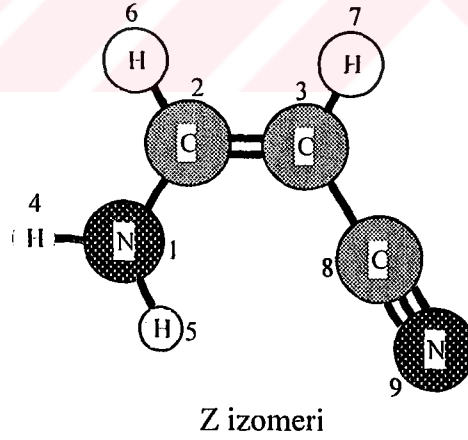
E izomeri

Şekil 3.2 3-Amino-2-propennitril bileşiğinin E izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.3 3-Amino-2-propennitril bileşiğinin Z izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametreler	$\epsilon=1.0$	$\epsilon=2.23$	$\epsilon=20.7$	$\epsilon=35.9$	$\epsilon=74.58$
r(C2N1)	1.351 (1.356) ^a	1.344	1.338	1.338	1.337
r(C3C2)	1.341 (1.348)	1.345	1.349	1.350	1.351
r(H4N1)	0.991 (0.994)	0.991	0.993	0.993	0.993
r(H5N1)	0.995 (0.997)	0.994	0.993	0.993	0.993
r(H6C2)	1.075 (1.075)	1.075	1.075	1.075	1.075
r(H7C3)	1.071 (1.071)	1.071	1.071	1.071	1.071
r(N9C8)	1.140 (1.139)	1.141	1.143	1.143	1.143
r(C8C3)	1.431 (1.431)	1.430	1.427	1.427	1.427
r(N9H5)	3.080 (3.070)	3.139	3.236	3.243	3.249
<C3C2N1	126.94 (127.00)	127.29	127.85	127.89	127.93
<C8C3C2	121.14 (121.23)	121.78	122.94	123.04	123.12
<H6C2N1	114.69 (114.42)	114.62	114.46	114.45	114.44
<C8C3H7	118.16 (118.01)	117.91	117.34	117.30	117.26
<H5N1H4	117.42 (115.36)	117.95	117.82	117.80	117.79
<N9C8C3	177.99 (178.15)	178.89	180.03	180.63	180.72
τ C8C3C2N1	-1.44 (-2.84)	-0.24	0.01	0.01	0.01
τ H7C3C2H6	-0.37 (-0.96)	-0.05	-0.01	-0.02	-0.01
τ H6C2N1H5	-174.50 (-170.09)	-178.88	179.92	-180.08	-180.07
τ H7C3C2N1	178.43 (176.71)	179.71	-179.99	180.01	180.01
μ	5.63 (5.39)	6.37	7.38	7.46	7.52

^a Parantez içindeki değerler gaz fazında HF/6-31G* verileridir. $a_0=3.61$ Å (Z izomeri)



Şekil 3.3 3-Amino-2-propennitril bileşiğinin Z izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.4 3-Amino-2-propennitrilin E/Z izomerlerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan enerji değerleri (Hartree)

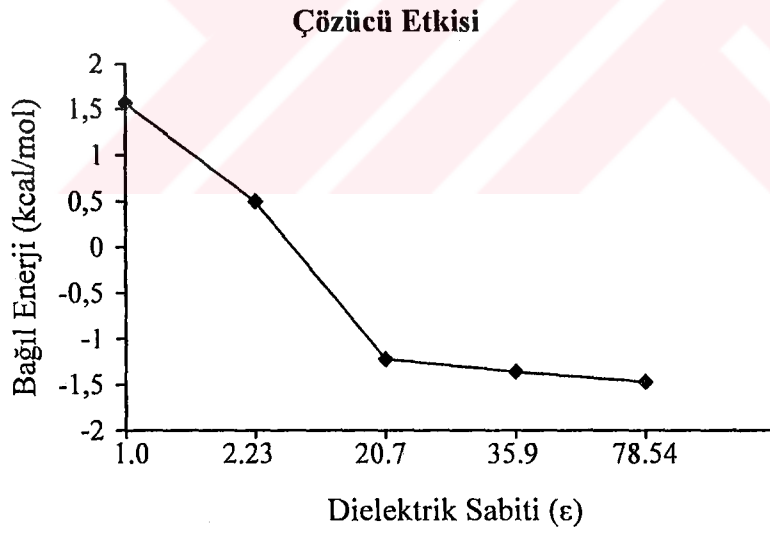
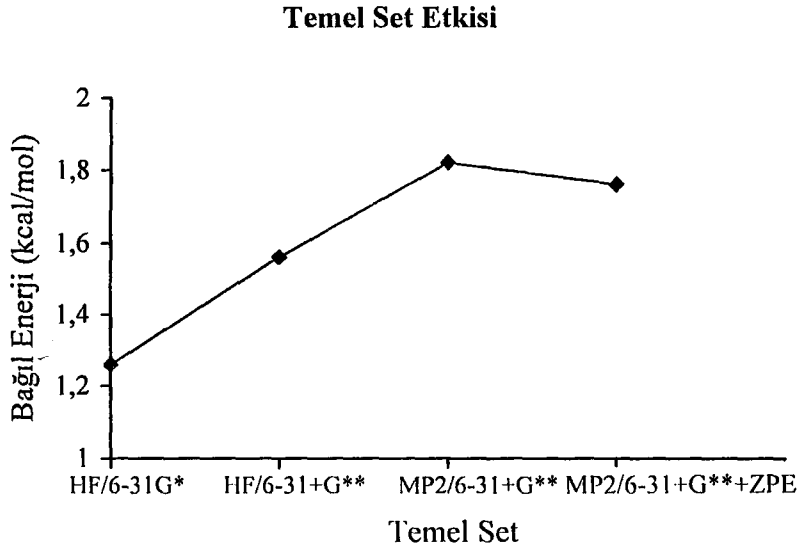
ϵ	Temel set	E İzomeri		Z İzomeri	
		Enerji	ZPE ^a	Enerji	ZPE ^a
1.0	HF/6-31G*	-224.805003		-224.807010	
	HF/6-31+G**	-224.824726	0.073122	-224.827217	0.073216
	MP2/6-31+G**	-225.543071		-225.545978	
2.23	HF/6-31+G**	-224.830367	0.072911	-224.831170	0.073215
20.7		-224.838612	0.073292	-224.836655	0.073425
35.9		-224.839223	0.073307	-224.837052	0.073435
78.54		-224.839693	0.073318	-224.837356	0.073443

^aZPE, HF/6-31+G** düzeyinde hesaplanmıştır.

Çizelge 3.5 3-Amino-2-propennitrilin E/Z izomerizasyonu için gaz ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan serbest enerji değişimleri ve bağıl enerjiler (kcal mol⁻¹)

ϵ	Temel set	İzomer	Bağıl Enerji (ΔE)	Serbest Enerji Değişimi ($\Delta \Delta G$)
1.0	HF/6-31G*	Z	0.0	0.0
		E	1.26	1.22
	HF/6-31+G**	Z	0.0	0.0
		E	1.56	1.77
	MP2/6-31+G**	Z	0.0	
		E	1.82	
MP2/6-31+G**+ZPE	Z	0.0		
	E	1.76		
2.23	HF/6-31+G**	Z	0.0	0.0
		E	0.50	0.44
20.7		Z	0.0	0.0
		E	-1.22	-1.11
35.9		Z	0.0	0.0
		E	-1.36	-1.24
78.54		Z	0.0	0.0
		E	-1.47	-1.34

1 Hartree=627,5095 kcal mol⁻¹



Şekil 3.4 3-Amino-2-propennitril bileşiğinin E/Z izomerlerinin farklı temel setlerde ve çözücülü ortamlardaki bağıl enerji değişimi

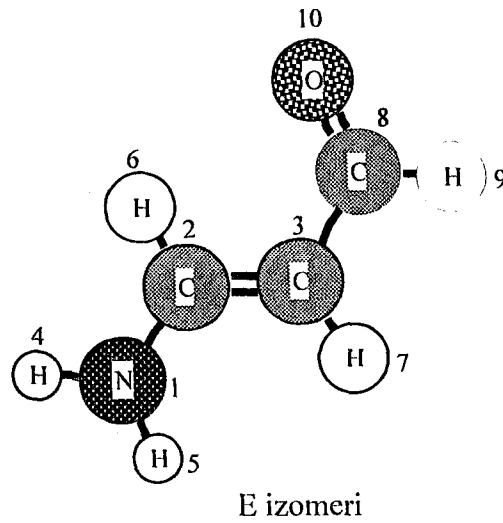
3.4 Gaz Fazında ve Farklı Çözücülü Ortamlarda 3-Amino-2-propenal Bileşiğine

Ait Bulgular

Çizelge 3.6 3-Amino-2-propenal bileşiğinin E izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametreler	$\epsilon=1.0$	$\epsilon=2.23$	$\epsilon=20.7$	$\epsilon=35.9$	$\epsilon=74.58$
r(C2N1)	1.347 (1.354) ^a	1.340	1.330	1.329	1.328
r(C3C2)	1.345 (1.341)	1.350	1.359	1.360	1.360
r(H4N1)	0.991 (0.993)	0.991	0.993	0.993	0.993
r(H5N1)	0.993 (0.995)	0.994	0.995	0.995	0.996
r(H6C2)	1.076 (1.075)	1.076	1.076	1.076	1.076
r(H7C3)	1.077 (1.076)	1.076	1.076	1.076	1.076
r(C8C3)	1.457 (1.459)	1.450	1.438	1.437	1.436
r(O9C8)	1.202 (1.199)	1.206	1.212	1.213	1.213
r(H10C8)	1.095 (1.095)	1.096	1.098	1.098	1.098
<C3C2N1	126.88 (126.99)	126.75	126.50	126.48	126.47
<C8C3C2	119.73 (119.58)	120.27	121.26	121.34	121.44
<H6C2N1	115.03 (114.86)	115.11	115.21	115.22	115.22
<C8C3H7	118.47 (118.62)	118.28	117.95	117.92	117.86
<H5N1H4	117.82 (115.62)	117.46	116.87	116.82	116.79
<O9C8C3	125.69 (125.57)	126.56	127.96	128.08	128.19
<O9C8H10	119.43 (119.63)	119.02	118.40	118.35	118.31
τ C8C3C2N1	179.99 (177.86)	179.99	179.99	179.99	179.99
τ H7C3C2H6	179.99 (-179.77)	180.00	180.00	180.00	179.99
τ H6C2N1H5	180.01 (-169.35)	179.99	179.99	179.99	179.99
τ O9C8C3H7	180.01 (179.95)	180.00	179.99	179.99	180.11
τ H7C3C2N1	0.00 (0.00)	0.00	0.00	0.00	0.00
μ	5.16 (4.81)	5.96	7.30	7.41	7.50

^aParantez içindeki değerler gaz fazında HF/6-31G* verileridir. $a_0=3.50 \text{ \AA}$ (E izomeri)

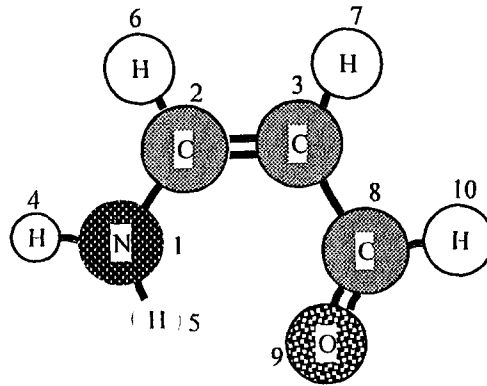


Şekil 3.5 3-Amino-2-propenal bileşiğinin E izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.7 3-Amino-2-propenal bileşiğinin Z izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametreler	$\epsilon=1.0$	$\epsilon=2.23$	$\epsilon=20.7$	$\epsilon=35.9$	$\epsilon=74.58$
r(C2N1)	1.337 (1.337) ^a	1.335	1.332	1.331	1.331
r(C3C2)	1.356 (1.353)	1.358	1.361	1.361	1.362
r(H4N1)	0.991 (0.991)	0.991	0.992	0.992	0.992
r(H5N1)	0.996 (0.997)	0.996	0.996	0.996	0.996
r(H6C2)	1.077 (1.077)	1.077	1.077	1.077	1.077
r(H7C3)	1.073 (1.073)	1.073	1.073	1.073	1.073
r(C8C3)	1.446 (1.445)	1.442	1.437	1.436	1.436
r(O9C8)	1.209 (1.207)	1.211	1.213	1.214	1.214
r(H10C8)	1.094 (1.094)	1.094	1.095	1.095	1.095
r(O9H5)	2.091 (2.085)	2.106	2.127	2.129	2.130
<C3C2N1	126.52 (126.60)	126.54	126.51	126.51	126.51
<C8C3C2	122.49 (122.24)	122.64	122.90	122.92	122.94
<H6C2N1	114.77 (114.50)	114.79	114.85	114.86	114.86
<C8C3H7	118.68 (118.79)	118.67	118.61	118.60	118.60
<H5N1H4	120.03 (119.84)	120.04	120.06	120.06	120.06
<O9C8C3	125.24 (125.52)	125.64	126.23	126.27	126.31
<O9C8H10	119.16 (119.11)	118.97	118.72	118.70	118.67
<C8O9H5	102.48 (-----)	101.94	101.12	101.06	101.00
τ C8C3C2N1	0.01 (0.00)	0.00	0.00	0.00	0.00
τ H7C3C2H6	0.00 (0.00)	0.00	0.00	0.00	0.00
τ H6C2N1H5	179.99 (179.99)	179.99	179.99	179.99	179.99
τ O9C8C3H7	180.00 (179.99)	180.01	180.01	180.01	180.01
τ H7C3C2N1	180.01 (180.00)	180.00	179.99	179.99	179.99
τ C8O9H5N1	0.00 (-----)	0.00	0.00	0.00	0.00
μ	3.69 (3.56)	4.07	4.60	4.63	4.66

^a Parantez içindeki değerler gaz fazında HF/6-31G* verileridir. $a_0=3.69$ Å (Z izomeri)



Z izomeri

Şekil 3.6 3-Amino-2-propenal bileşiğinin Z izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.8 3-Amino-2-propenalın E/Z izomerlerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan enerji değerleri (Hartree)

ϵ	Temel set	E İzomeri		Z İzomeri	
		Enerji	ZPE ^a	Enerji	ZPE ^a
1.0	HF/6-31G*	-245.799777		-245.804661	
	HF/6-31+G**	-245.822801	0.084457	-245.828496	0.085764
	MP2/6-31+G**	-246.571777		-246.579857	
2.23	HF/6-31+G**	-245.826497	0.084824	-245.830041	0.085785
20.7		-245.832042	0.085046	-245.832085	0.085786
35.9		-245.832470	0.085056	-245.832228	0.085786
78.54		-245.832799	0.085061	-245.832338	0.085785

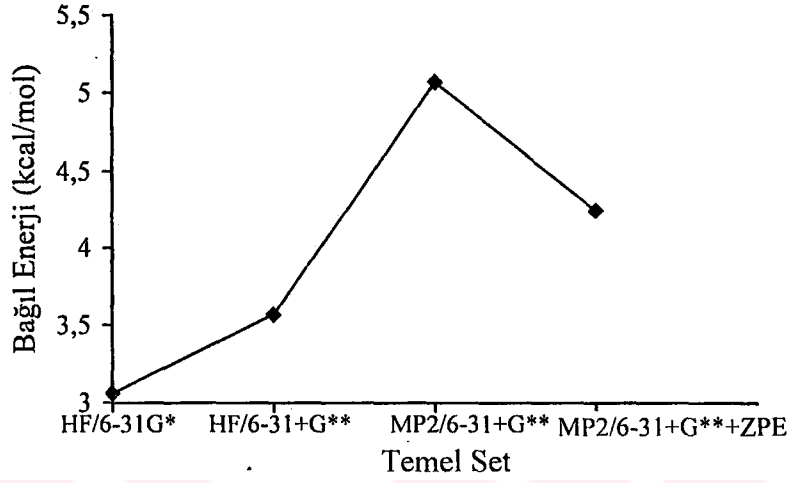
^aZPE, HF/6-31+G** düzeyinde hesaplanmıştır.

Çizelge 3.9 3-Amino-2-propenalın E/Z izomerizasyonu için gaz ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan serbest enerji değişimleri ve bağıl enerjiler (kcal mol⁻¹)

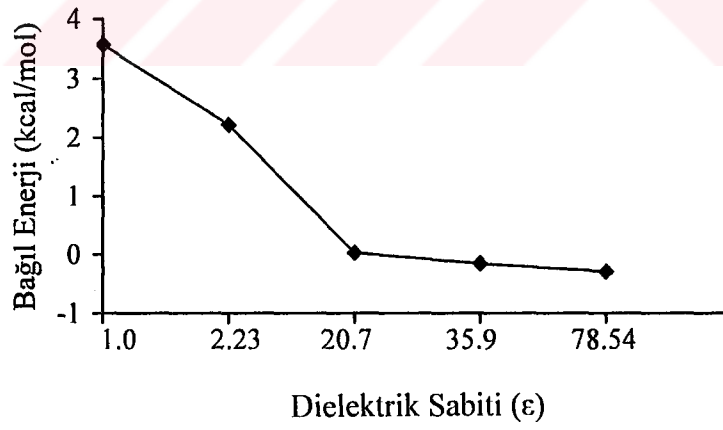
ϵ	Temel set	İzomer	Bağıl Enerji (ΔE)	Serbest Enerji Değişimi ($\Delta \Delta G$)
1.0	HF/6-31G*	Z	0.0	0.0
		E	3.06	2.72
	HF/6-31+G**	Z	0.0	0.0
		E	3.57	2.04
	MP2/6-31+G**	Z	0.0	
		E	5.07	
MP2/6-31+G**+ZPE	Z	0.0		
	E	4.25		
2.23	HF/6-31+G**	Z	0.0	0.0
		E	2.22	1.32
20.7		Z	0.0	0.0
		E	0.03	-0.63
35.9		Z	0.0	0.0
		E	-0.15	-0.79
78.54		Z	0.0	0.0
		E	-0.29	-0.93

1 Hartree=627,5095 kcal mol⁻¹

Temel Set Etkisi



Çözücü Etkisi



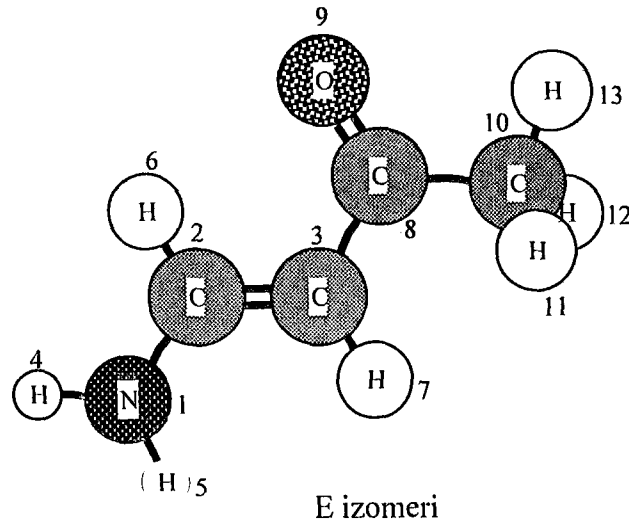
Şekil 3.7 3-Amino-2-propenal bileşiğinin E/Z izomerlerinin farklı temel setlerde ve çözücülü ortamlardaki bağlı enerji değişimi

3.5 Gaz Fazında ve Farklı Çözücülü Ortamlarda 4-amino-3-büten-2-on Bileşiğine Ait Bulgular

Çizelge 3.10 4-Amino-3-büten-2-on bileşiğinin E izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametreler	$\epsilon=1.0$	$\epsilon=2.23$	$\epsilon=20.7$	$\epsilon=35.9$	$\epsilon=74.58$
r(C2N1)	1.353 (1.357) ^a	1.346	1.341	1.341	1.340
r(C3C2)	1.342 (1.338)	1.345	1.348	1.349	1.349
r(H4N1)	0.991 (0.994)	0.991	0.991	0.991	0.991
r(H5N1)	0.993 (0.995)	0.993	0.994	0.994	0.994
r(H6C2)	1.076 (1.075)	1.076	1.076	1.076	1.076
r(H7C3)	1.077 (1.077)	1.077	1.076	1.076	1.076
r(C8C3)	1.469 (1.470)	1.464	1.458	1.457	1.457
r(O9C8)	1.205 (1.202)	1.207	1.210	1.211	1.211
r(C10C8)	1.513 (1.515)	1.514	1.515	1.516	1.516
r(H11C10)	1.086 (1.086)	1.086	1.086	1.086	1.086
r(H12C10)	1.086 (1.086)	1.086	1.086	1.086	1.086
r(H13C10)	1.081 (1.081)	1.081	1.082	1.082	1.082
<C3C2N1	126.84 (126.92)	126.81	126.69	126.69	126.68
<C8C3C2	119.66 (119.60)	119.90	120.32	120.34	120.39
<H6C2N1	115.06 (114.89)	118.09	115.16	115.17	115.16
<C8C3H7	119.01 (119.08)	118.95	118.83	118.82	118.79
<H5N1H4	116.96 (114.96)	117.55	117.33	117.31	117.29
<O9C8C3	123.01 (123.02)	123.48	124.13	124.17	124.21
<O9C8C10	120.72 (120.82)	120.46	120.09	120.06	120.05
<C10C8C3	116.27 (116.16)	116.06	115.78	115.77	115.73
τ C8C3C2N1	178.53 (177.53)	179.58	179.99	179.99	180.00
τ H7C3C2H6	-179.80 (180.30)	179.99	179.98	-180.00	179.99
τ H6C2N1H5	-172.67 (192.21)	-178.10	-180.02	-180.00	-179.99
τ O9C8C3H7	-180.07 (180.15)	179.88	179.98	179.99	179.99
τ H7C3C2N1	-1.15 (-1.99)	-0.37	-0.01	-0.01	0.00
τ H13C10C8C3	-179.72 (180.31)	179.92	179.93	-180.19	179.95
τ H13C10C8O9	0.23 (0.16)	-0.10	-0.06	-0.22	-0.05
μ	4.62 (4.35)	5.18	5.87	5.93	5.97

^a Parantez içindeki değerler gaz fazında HF/6-31G* verileridir. $a_0=3.96$ Å (E izomeri)

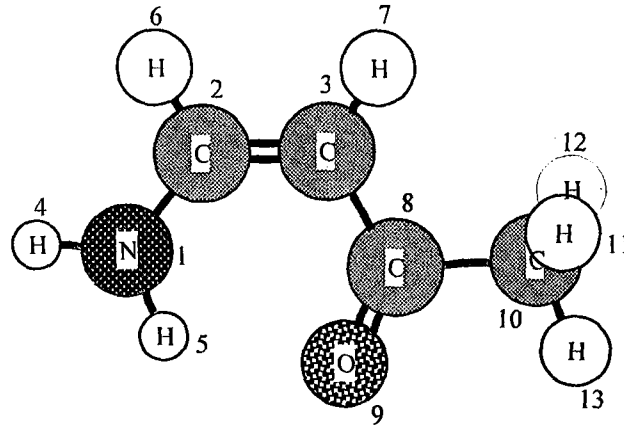


Şekil 3.8 4-Amino-3-büten-2-on bileşiğinin E izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.11 4-Amino-3-büten-2-on bileşiğinin Z izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametreler	$\epsilon=1.0$	$\epsilon=2.23$	$\epsilon=20.7$	$\epsilon=35.9$	$\epsilon=74.58$
r(C2N1)	1.339 (1.339) ^a	1.338	1.336	1.336	1.335
r(C3C2)	1.353 (1.351)	1.355	1.356	1.357	1.357
r(H4N1)	0.990 (0.991)	0.991	0.991	0.991	0.991
r(H5N1)	0.996 (0.996)	0.996	0.995	0.995	0.995
r(H6C2)	1.077 (1.077)	1.077	1.077	1.077	1.077
r(H7C3)	1.074 (1.073)	1.073	1.073	1.073	1.073
r(C8C3)	1.457 (1.456)	1.453	1.449	1.449	1.449
r(O9C8)	1.212 (1.210)	1.214	1.216	1.216	1.216
r(C10C8)	1.512 (1.515)	1.513	1.514	1.515	1.515
r(H11C10)	1.086 (1.086)	1.086	1.086	1.086	1.086
r(H12C10)	1.086 (1.086)	1.086	1.086	1.086	1.086
r(H13C10)	1.081 (1.081)	1.081	1.082	1.082	1.082
r(O9H5)	2.074 (2.070)	2.086	2.102	2.103	2.104
<C3C2N1	127.03 (127.11)	127.06	127.04	127.04	127.04
<C8C3C2	122.84 (122.59)	122.96	123.17	123.18	123.20
<H6C2N1	114.58 (114.31)	114.59	114.65	114.65	114.65
<C8C3H7	119.03 (119.11)	119.02	118.98	118.98	118.97
<H5N1H4	120.22 (120.01)	120.26	120.30	120.30	120.30
<O9C8C3	122.72 (123.06)	123.03	123.50	123.54	123.56
<O9C8C10	120.32 (120.18)	120.14	119.91	119.89	119.88
<C10C8C3	116.96 (116.75)	116.82	116.59	116.57	116.56
τ C8C3C2N1	0.01 (0.00)	0.00	0.00	0.01	0.01
τ H7C3C2H6	0.00 (0.00)	0.00	0.00	0.00	0.00
τ H6C2N1H5	179.99 (179.99)	179.99	179.99	179.99	179.99
τ O9C8C3H7	180.00 (180.00)	179.99	179.99	179.99	179.99
τ H7C3C2N1	180.01 (180.00)	180.00	179.99	180.00	180.00
τ H13C10C8C3	179.70 (179.66)	179.74	179.74	179.74	179.74
τ H13C10C8O9	-0.32 (-0.36)	-0.28	-0.28	-0.28	-0.28
τ C8O9H5N1	0.00 (0.00)	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01
μ	3.18 (3.09)	3.52	4.00	4.03	4.06

^a Parantez içindeki değerler gaz fazında HF/6-31G* verileridir. $a_0=3.72$ Å (Z izomeri)



Z izomeri

Şekil 3.9 4-Amino-3-büten-2-on bileşiğinin Z izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.12 4-Amino-3-Büten-2-onun E/Z izomerlerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan enerji değerleri (Hartree)

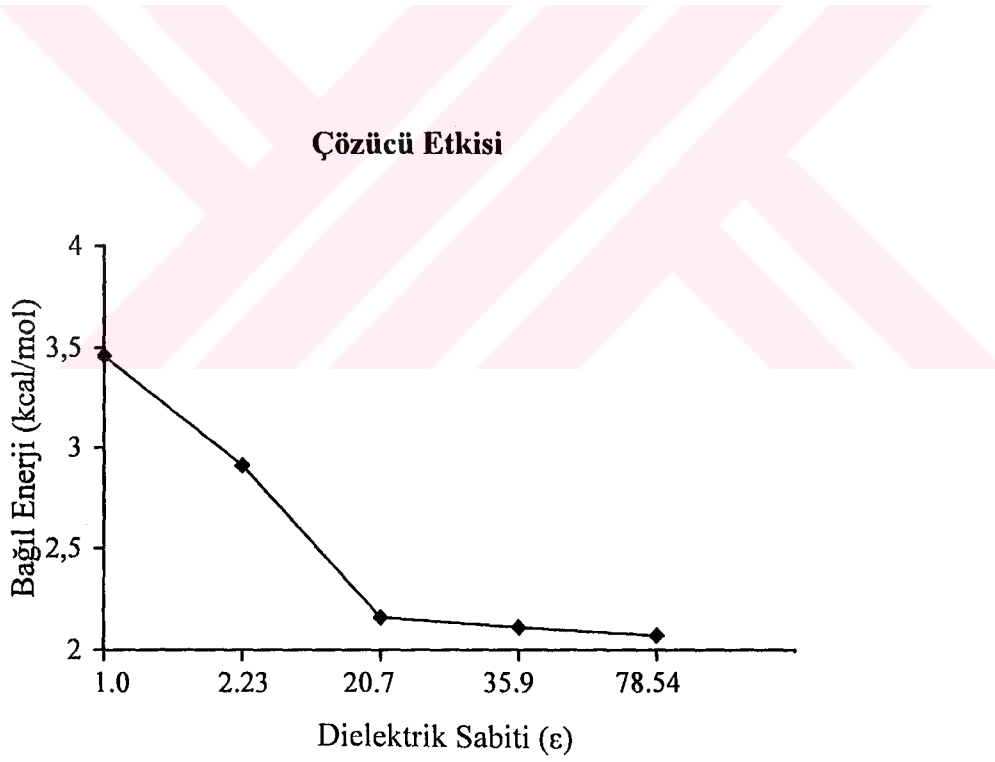
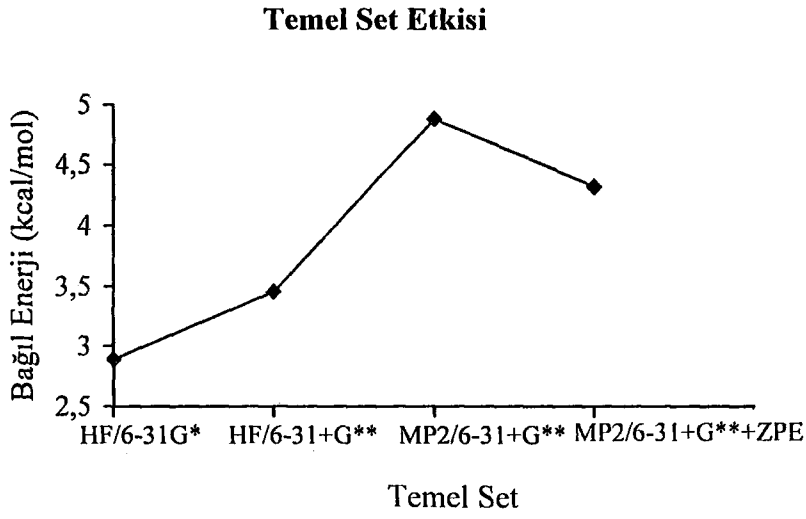
ϵ	Temel set	E İzomeri		Z İzomeri	
		Enerji	ZPE ^a	Enerji	ZPE ^a
1.0	HF/6-31G*	-284.845139		-284.849739	
	HF/6-31+G**	-284.871393	0.114070	-284.876911	0.114962
	MP2/6-31+G**	-285.765575		-285.773347	
2.23	HF/6-31+G**	-284.873392	0.113933	-284.878031	0.114965
20.7		-284.876087	0.114143	-284.879532	0.114952
35.9		-284.876277	0.114155	-284.879638	0.114950
78.54		-284.876422	0.114162	-284.879719	0.114949

^aZPE, HF/6-31+G** düzeyinde hesaplanmıştır.

Çizelge 3.13 4-Amino-3-Büten-2-onun E/Z izomerizasyonu için gaz ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan serbest enerji değişimleri ve bağıl enerjiler (kcal mol⁻¹)

ϵ	Temel set	İzomer	Bağıl Enerji (ΔE)	Serbest Enerji Değişimi ($\Delta \Delta G$)
1.0	HF/6-31G*	Z	0.0	0.0
		E	2.89	3.17
	HF/6-31+G**	Z	0.0	0.0
		E	3.46	2.68
	MP2/6-31+G**	Z	0.0	
		E	4.88	
MP2/6-31+G**+ZPE	Z	0.0		
	E	4.32		
2.23	HF/6-31+G**	Z	0.0	0.0
		E	2.91	1.87
20.7		Z	0.0	0.0
		E	2.16	1.50
35.9		Z	0.0	0.0
		E	2.11	1.47
78.54		Z	0.0	0.0
		E	2.07	1.44

¹ Hartree=627,5095 kcal mol⁻¹



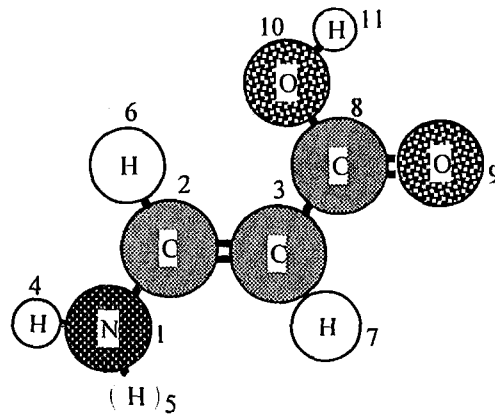
Şekil 3.10 4-Amino-2-büten-2-on bileşiğinin E/Z izomerlerinin farklı temel setlerde ve çözücülü ortamlardaki bağlı enerji değişimi

3.5 Gaz Fazında ve Farklı Çözücülü Ortamlarda 3-Amino-2-propenoikasıit Bileşiğine Ait Bulgular

Çizelge 3.14 3-Amino-2-propenoikasıit bileşiğinin E izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametreler	$\epsilon=1.0$	$\epsilon=2.23$	$\epsilon=20.7$	$\epsilon=35.9$	$\epsilon=74.58$
r(C2N1)	1.355 (1.360) ^a	1.345	1.336	1.336	1.335
r(C3C2)	1.339 (1.336)	1.345	1.352	1.353	1.354
r(H4N1)	0.991 (0.994)	0.991	0.993	0.993	0.993
r(H5N1)	0.993 (0.996)	0.993	0.993	0.993	0.994
r(H6C2)	1.075 (1.074)	1.075	1.075	1.075	1.075
r(H7C3)	1.074 (1.074)	1.074	1.074	1.074	1.074
r(C8C3)	1.457 (1.459)	1.452	1.445	1.444	1.443
r(O9C8)	1.196 (1.193)	1.200	1.206	1.206	1.207
r(O10C8)	1.340 (1.341)	1.341	1.342	1.341	1.342
r(H11O10)	0.947 (0.951)	0.946	0.945	0.945	0.945
<C3C2N1	125.91 (126.00)	126.13	126.31	126.34	126.34
<C8C3C2	122.57 (122.73)	122.36	122.16	122.15	122.14
<H6C2N1	114.55 (114.33)	114.50	114.46	114.43	114.45
<C8C3H7	115.26 (115.21)	115.56	115.92	115.93	115.97
<H5N1H4	116.52 (114.66)	117.64	117.28	117.25	117.23
<O9C8C3	124.62 (124.78)	125.03	125.55	125.59	125.63
τ C8C3C2N1	178.08 (177.18)	180.01	-179.98	179.97	180.01
τ H7C3C2H6	-179.85 (180.15)	-180.00	-179.99	179.99	-179.99
τ H6C2N1H5	-171.27 (192.24)	-179.95	-179.95	-179.94	-179.95
τ O9C8C3H7	-0.39 (-0.40)	0.00	-0.03	0.00	-0.03
τ H7C3C2N1	-1.53 (-2.20)	0.00	0.00	-0.02	0.00
μ	4.93 (4.57)	5.81	6.88	6.96	7.03

^a Parantez içindeki değerler gaz fazında HF/6-31G* verileridir. $a_0=3.73$ Å (E izomeri)



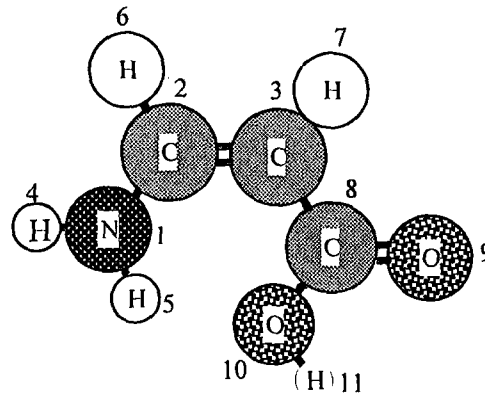
E izomeri

Şekil 3.11 3-Amino-2-propenoikasıit bileşiğinin E izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.15 3-Amino-2-propenoikasit bileşiğinin Z izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametreler	$\epsilon=1.0$	$\epsilon=2.23$	$\epsilon=20.7$	$\epsilon=35.9$	$\epsilon=74.58$
r(C2N1)	1.346 (1.350) ^a	1.340	1.333	1.333	1.332
r(C3C2)	1.347 (1.343)	1.351	1.358	1.358	1.359
r(H4N1)	0.990 (0.992)	0.991	0.993	0.993	0.993
r(H5N1)	0.992 (0.994)	0.993	0.993	0.993	0.993
r(H6C2)	1.077 (1.076)	1.077	1.077	1.077	1.077
r(H7C3)	1.071 (1.071)	1.071	1.071	1.071	1.071
r(C8C3)	1.456 (1.456)	1.452	1.445	1.445	1.445
r(O9C8)	1.195 (1.193)	1.199	1.204	1.205	1.205
r(O10C8)	1.346 (1.347)	1.344	1.342	1.342	1.342
r(H11O10)	0.948 (0.952)	0.947	0.947	0.947	0.947
r(O10H5)	2.145 (2.135)	2.150	2.162	2.163	2.164
<C3C2N1	129.70 (129.75)	129.82	130.09	130.11	130.12
<C8C3C2	127.01 (127.04)	126.98	126.94	126.94	126.94
<H6C2N1	113.55 (113.28)	113.56	113.48	113.48	113.48
<C8C3H7	114.60 (114.46)	114.76	115.05	115.07	115.09
<H5N1H4	119.04 (117.39)	118.84	118.43	118.40	118.38
<O9C8C3	125.08 (125.15)	125.26	125.58	125.60	125.62
<C8O10H5	108.30 (--)	108.32	108.51	108.52	108.52
τ C8C3C2N1	-0.01 (-2.41)	-0.01	0.00	0.00	0.00
τ H7C3C2H6	0.00 (-0.73)	0.00	0.00	0.00	0.00
τ H6C2N1H5	-180.00 (187.94)	180.01	180.01	180.00	180.00
τ O9C8C3H7	0.01 (-0.50)	-0.01	0.01	0.00	0.00
τ H7C3C2N1	179.99 (-182.62)	179.99	180.00	179.99	180.00
τ C8O10H5N1	0.00 (--)	0.02	0.00	0.00	0.00
μ	4.97 (4.62)	5.65	6.64	6.71	6.77

^a Parantez içindeki değerler gaz fazında HF/6-31G* verileridir. $a_0=3.69$ Å (Z izomeri)



Z izomeri

Şekil 3.12 3-Amino-2-propenoikasit bileşiğinin Z izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.16 3-Amino-2-propenoikasitin E/Z izomerlerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan enerji değerleri (Hartree)

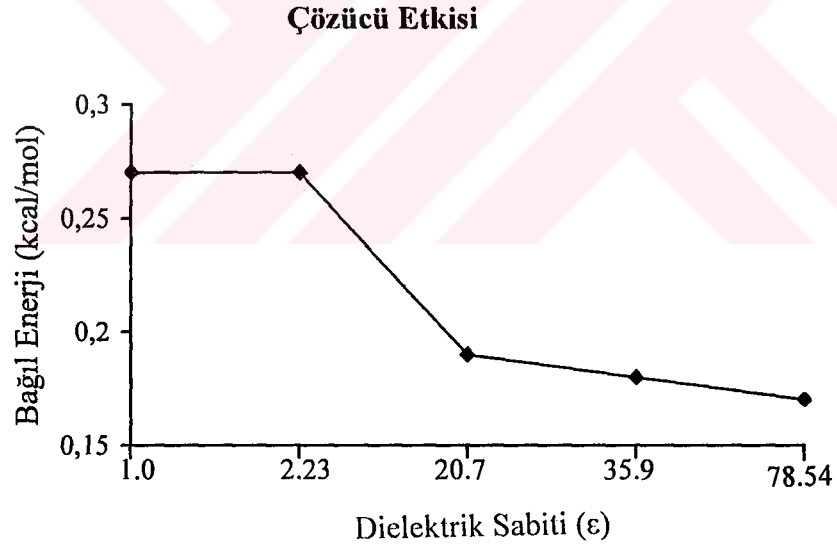
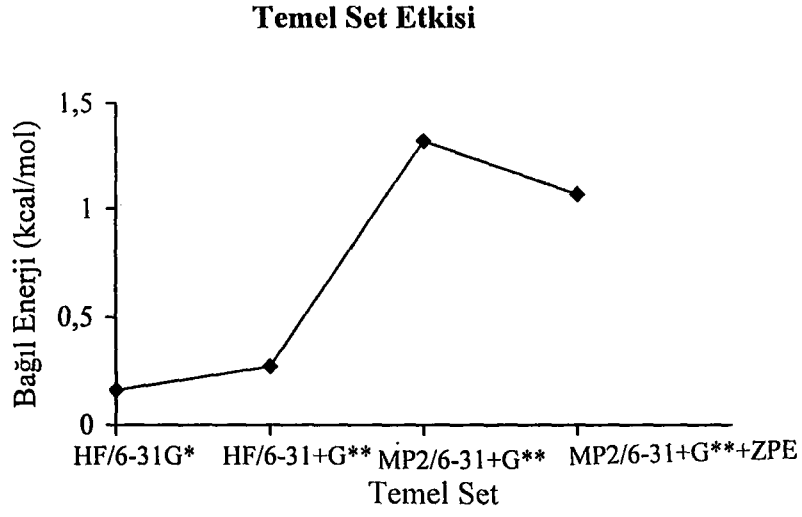
ϵ	Temel set	E İzomeri		Z İzomeri	
		Enerji	ZPE ^a	Enerji	ZPE ^a
1.0	HF/6-31G*	-320.691637		-320.691900	
	HF/6-31+G**	-320.721924	0.091241	-320.722360	0.091637
	MP2/6-31+G**	-321.648215		-321.650313	
2.23	HF/6-31+G**	-320.724813	0.090995	-320.725240	0.091850
20.7		-320.729037	0.091223	-320.729333	0.091968
35.9		-320.729349	0.091231	-320.729633	0.091972
78.54		-320.729589	0.091237	-320.729864	0.091974

^aZPE, HF/6-31+G** düzeyinde hesaplanmıştır.

Çizelge 3.17 3-Amino-2-propenoikasitin E/Z izomerizasyonu için gaz ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan serbest enerji değişimleri ve bağıl enerjiler (kcal mol⁻¹)

ϵ	Temel set	İzomer	Bağıl Enerji (ΔE)	Serbest Enerji Değişimi ($\Delta \Delta G$)
1.0	HF/6-31G*	Z	0.0	0.0
		E	0.16	-0.07
	HF/6-31+G**	Z	0.0	0.0
		E	0.27	0.12
	MP2/6-31+G**	Z	0.0	
		E	1.32	
MP2/6-31+G**+ZPE	Z	0.0		
	E	1.07		
2.23	HF/6-31+G**	Z	0.0	0.0
		E	0.27	-0.56
20.7		Z	0.0	0.0
		E	0.19	-0.44
35.9		Z	0.0	0.0
		E	0.18	-0.44
78.54		Z	0.0	0.0
		E	0.17	-0.44

1 Hartree=627,5095 kcal mol⁻¹



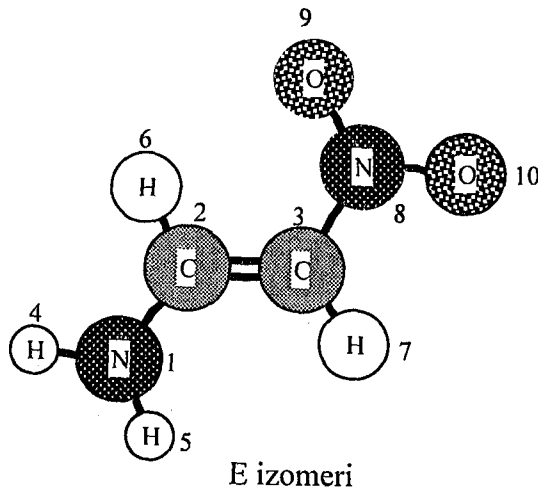
Şekil 3.13 3-Amino-2-propenoik asit bileşiğinin E/Z izomerlerinin farklı temel setlerde ve çözücülü ortamlardaki bağlı enerji değişimi

3.6 Gaz Fazında ve Farklı Çözücülü Ortamlarda Nitroenamin Bileşiğine Ait Bulgular

Çizelge 3.18 Nitroenamin bileşiğinin E izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametreler	$\epsilon=1.0$	$\epsilon=2.23$	$\epsilon=20.7$	$\epsilon=35.9$	$\epsilon=74.58$
r(C2N1)	1.343 (1.346) ^a	1.335	1.323	1.322	1.321
r(C3C2)	1.339 (1.336)	1.345	1.357	1.358	1.359
r(H4N1)	0.991 (0.993)	0.993	0.995	0.996	0.995
r(H5N1)	0.993 (0.995)	0.994	0.996	0.995	0.996
r(H6C2)	1.074 (1.073)	1.074	1.074	1.074	1.074
r(H7C3)	1.068 (1.068)	1.068	1.068	1.068	1.068
r(N8C3)	1.423 (1.423)	1.416	1.402	1.401	1.400
r(O9N8)	1.204 (1.203)	1.206	1.210	1.210	1.211
r(O10N8)	1.198 (1.196)	1.202	1.210	1.210	1.211
<C3C2N1	125.57 (125.68)	125.57	125.54	125.53	125.53
<N8C3C2	119.40 (119.52)	119.57	119.89	119.92	119.95
<H6C2N1	115.86 (115.70)	115.84	115.87	115.87	115.87
<N8C3H7	113.72 (113.71)	113.88	114.18	114.20	114.23
<H5N1H4	117.78 (116.45)	117.37	116.70	116.64	116.60
<O9N8C3	119.47 (119.39)	119.89	120.54	120.59	120.63
<O9N8O10	124.08 (124.19)	123.36	122.26	122.18	122.11
τ N8C3C2N1	179.97 (178.25)	179.99	179.99	179.99	179.99
τ H7C3C2H6	-179.98 (180.21)	179.99	179.99	179.99	179.99
τ H6C2N1H5	-179.92 (187.91)	-179.97	-179.99	-179.99	-179.99
τ O9N8C3H7	179.97 (179.87)	179.99	179.99	180.00	180.00
τ H7C3C2N1	-0.03 (-1.28)	0.00	0.00	0.00	0.00
μ	7.39 (7.11)	8.37	9.97	10.09	10.19

^a Parantez içindeki değerler gaz fazında HF/6-31G* verileridir. $a_0=3.74 \text{ \AA}$ (E izomeri)

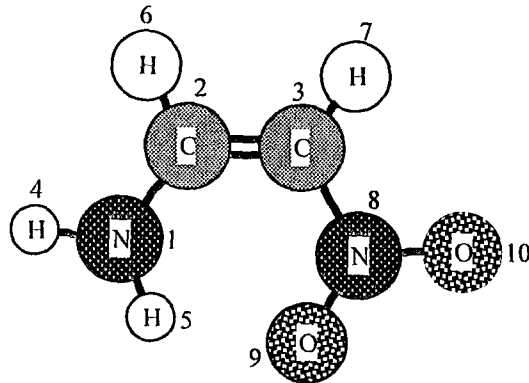


Şekil 3.14 Nitroenamin bileşiğinin E izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.19 Nitroenamin bileşiğinin Z izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametreler	$\epsilon=1.0$	$\epsilon=2.23$	$\epsilon=20.7$	$\epsilon=35.9$	$\epsilon=74.58$
r(C2N1)	1.333 (1.332) ^a	1.328	1.320	1.319	1.319
r(C3C2)	1.348 (1.346)	1.353	1.362	1.363	1.363
r(H4N1)	0.991 (0.992)	0.992	0.994	0.994	0.995
r(H5N1)	0.994 (0.995)	0.994	0.994	0.994	0.994
r(H6C2)	1.076 (1.075)	1.076	1.076	1.076	1.076
r(H7C3)	1.066 (1.066)	1.066	1.066	1.066	1.066
r(N8C3)	1.414 (1.413)	1.408	1.397	1.396	1.395
r(O9N8)	1.211 (1.210)	1.211	1.213	1.213	1.213
r(O10N8)	1.196 (1.195)	1.201	1.209	1.209	1.210
r(O9H5)	2.091 (2.088)	2.107	2.130	2.133	2.133
<C3C2N1	129.98 (129.97)	130.03	130.07	130.08	130.07
<N8C3C2	123.19 (123.17)	123.35	123.65	123.67	123.69
<H6C2N1	114.89 (114.69)	114.90	114.91	114.90	114.91
<N8C3H7	113.93 (113.89)	114.05	114.26	114.28	114.29
<H5N1H4	119.89 (119.66)	119.74	119.48	119.47	119.44
<O9N8C3	118.79 (118.89)	119.13	119.60	119.63	119.66
<O9N8O10	123.70 (123.66)	123.15	122.42	122.38	122.32
<N8O9H5	109.85 (109.77)	109.38	108.77	108.67	108.61
τ N8C3C2N1	0.00 (0.00)	0.00	0.00	0.01	0.00
τ H7C3C2H6	0.01 (0.02)	0.00	0.01	0.01	0.00
τ H6C2N1H5	180.00 (180.00)	180.00	180.00	180.01	180.00
τ O9N8C3H7	180.00 (180.00)	180.02	180.01	179.96	180.01
τ H7C3C2N1	180.00 (180.02)	180.01	180.00	180.01	180.00
τ N8O9H5N1	0.04 (0.09)	0.03	0.02	-0.03	0.02
μ	6.47 (6.31)	7.27	8.47	8.58	8.65

^a Parantez içindeki değerler gaz fazında HF/6-31G* verileridir. $a_0=3.71$ Å (Z izomeri)



Z izomeri

Şekil 3.15 Nitroenamin bileşiğinin Z izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.20 Nitroenaminin E/Z izomerlerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan enerji değerleri (Hartree)

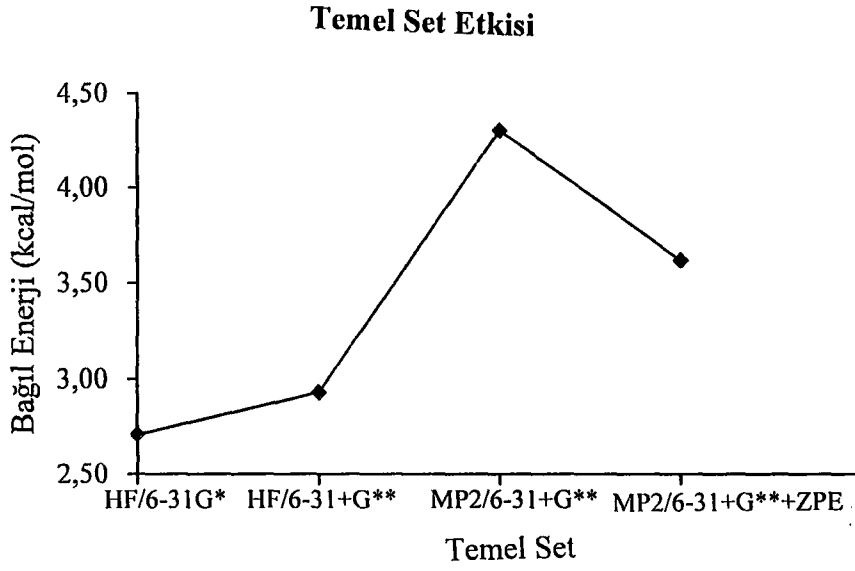
ϵ	Temel set	E İzomeri		Z İzomeri	
		Enerji	ZPE ^a	Enerji	ZPE ^a
1.0	HF/6-31G*	-336.543224		-336.547551	
	HF/6-31+G**	-336.567641	0.078132	-336.572313	0.079212
	MP2/6-31+G**	-337.546624		-337.553479	
2.23	HF/6-31+G**	-336.573739	0.078449	-336.577071	0.079308
20.7		-336.582458	0.078590	-336.583695	0.079339
35.9		-336.583108	0.078591	-336.584177	0.079339
78.54		-336.583610	0.078591	-336.584548	0.079335

^aZPE, HF/6-31+G** düzeyinde hesaplanmıştır.

Çizelge 3.21 Nitroenaminin E/Z izomerizasyonu için gaz ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan serbest enerji değişimleri ve bağıl enerjiler (kcal mol⁻¹)

ϵ	Temel set	İzomer	Bağıl Enerji (ΔE)	Serbest Enerji Değişimi ($\Delta \Delta G$)
1.0	HF/6-31G*	Z	0.0	0.0
		E	2.71	2.08
	HF/6-31+G**	Z	0.0	0.0
		E	2.93	1.82
	MP2/6-31+G**	Z	0.0	
		E	4.30	
	MP2/6-31+G**+ZPE	Z	0.0	
		E	3.62	
2.23	HF/6-31+G**	Z	0.0	0.0
		E	2.09	1.33
20.7		Z	0.0	0.0
		E	0.78	0.14
35.9		Z	0.0	0.0
		E	0.67	0.04
78.54		Z	0.0	0.0
		E	0.59	-0.03

¹ Hartree=627,5095 kcal mol⁻¹



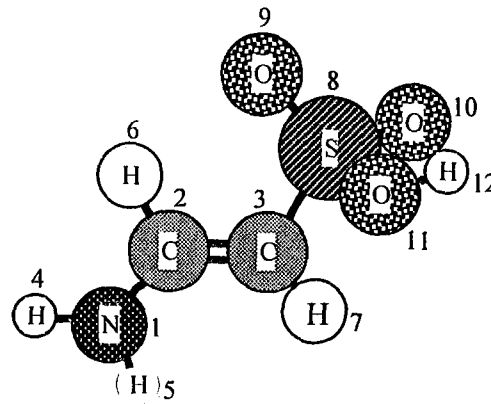
Şekil 3.16 Nitroenamin bileşiğinin E/Z izomerlerinin farklı temel setlerde ve çözücülü ortamlardaki bağlı enerji değişimi

3.8 Gaz Fazında ve Farklı Çözücülü Ortamlarda 2-Amino-etilensülfonikasit Bileşiğine Ait Bulgular

Çizelge 3.22 2-Amino-etilensülfonikasit bileşiğinin E izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametreler	$\epsilon=1.0$	$\epsilon=2.23$	$\epsilon=20.7$	$\epsilon=35.9$	$\epsilon=74.58$
r(C2N1)	1.347 (1.349) ^a	1.341	1.329	1.328	1.327
r(C3C2)	1.338 (1.337)	1.342	1.352	1.353	1.354
r(H4N1)	0.991 (0.993)	0.992	0.994	0.993	0.994
r(H5N1)	0.993 (0.995)	0.993	0.995	0.995	0.995
r(H6C2)	1.075 (1.074)	1.075	1.076	1.076	1.076
r(H7C3)	1.073 (1.073)	1.073	1.073	1.073	1.073
r(S8C3)	1.721 (1.720)	1.719	1.713	1.713	1.712
r(O9S8)	1.427 (1.426)	1.426	1.429	1.430	1.430
r(O10S8)	1.431 (1.430)	1.433	1.435	1.435	1.435
r(O11S8)	1.592 (1.595)	1.594	1.599	1.599	1.600
r(H12O11)	0.950 (0.954)	0.949	0.949	0.949	0.949
<C3C2N1	125.93 (125.99)	125.95	126.04	126.05	126.05
<S8C3C2	119.46 (119.60)	119.97	120.68	120.74	120.79
<H6C2N1	115.21 (115.03)	115.20	115.05	115.04	115.03
<S8C3H7	115.57 (115.58)	115.40	114.95	114.90	114.86
<H5N1H4	117.50 (116.05)	117.49	116.83	116.78	116.74
<O10S8C3	110.95 (110.91)	110.13	108.86	108.85	108.85
<O10S8O11	105.11 (105.05)	104.70	105.99	106.57	106.10
<O10S8O9	119.66 (119.73)	120.35	119.76	119.61	119.49
τ S8C3C2N1	-180.45 (180.49)	179.52	-178.59	181.54	181.65
τ H7C3C2H6	-179.57 (180.29)	-179.49	-179.03	-179.05	-179.06
τ H6C2N1H5	175.27 (170.43)	182.58	-176.98	183.00	182.98
τ O10S8C3H7	42.60 (42.50)	38.51	24.11	23.28	22.68
τ H7C3C2N1	1.00 (1.77)	-0.24	0.08	0.10	0.11
τ H12O11S8O9	-108.18 (-107.75)	-136.77	179.03	-183.30	-185.03
μ	5.76 (5.49)	7.23	10.23	10.45	10.61

^a Parantez içindeki değerler gaz fazında HF/6-31G* verileridir. $a_0=3.89 \text{ \AA}$ (E izomeri)



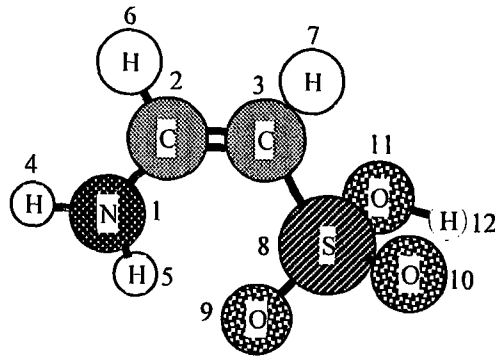
E izomeri

Şekil 3.18 2-Amino-etilensülfonikasit bileşiğinin E izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.23 2-Amino-etilensülfonikasıit bileşiğinin Z izomerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda HF/6-31+G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametreler	$\epsilon=1.0$	$\epsilon=2.23$	$\epsilon=20.7$	$\epsilon=35.9$	$\epsilon=74.58$
r(C2N1)	1.338 (1.337) ^a	1.335	1.329	1.329	1.328
r(C3C2)	1.346 (1.345)	1.349	1.355	1.355	1.356
r(H4N1)	1.991 (0.992)	0.991	0.993	0.993	0.993
r(H5N1)	0.996 (0.996)	0.995	0.995	0.995	0.995
r(H6C2)	1.076 (1.076)	1.076	1.076	1.076	1.076
r(H7C3)	1.071 (1.071)	1.071	1.070	1.070	1.070
r(S8C3)	1.720 (1.717)	1.720	1.716	1.715	1.715
r(O9S8)	1.431 (1.431)	1.430	1.432	1.432	1.432
r(O10S8)	1.430 (1.429)	1.431	1.433	1.433	1.434
r(O11S8)	1.591 (1.595)	1.592	1.595	1.595	1.596
r(H12O11)	0.950 (0.954)	0.949	0.949	0.949	0.950
r(O9H5)	2.092 (2.086)	2.141	2.285	2.298	2.310
<C3C2N1	130.02 (130.07)	129.68	129.14	129.13	129.14
<S8C3C2	124.45 (124.34)	124.48	124.23	124.24	124.24
<H6C2N1	114.25 (114.06)	114.38	114.59	114.60	114.59
<S8C3H7	114.73 (114.77)	114.71	114.64	114.63	114.62
<H5N1H4	119.35 (118.92)	119.21	118.70	118.65	118.59
<O10S8C3	111.25 (111.38)	109.71	109.00	108.99	108.99
<O10S8O11	105.13 (105.02)	105.39	106.69	106.74	106.79
<O10S8O9	119.59 (119.48)	120.69	119.77	119.66	119.56
<N1O9O5		125.83	124.19	123.97	123.75
τ S8C3C2N1	-1.33 (-1.85)	0.78	2.75	2.82	2.84
τ H7C3C2H6	0.13 (-0.11)	0.39	1.05	1.02	1.01
τ H6C2N1H5	-176.88 (184.30)	-176.03	-176.13	-176.25	-176.25
τ O10S8C3H7	40.58 (40.49)	30.84	18.03	17.39	16.77
τ H7C3C2N1	179.90 (-180.64)	-179.63	-178.94	-178.99	-179.04
τ H12O11S8O9	-114.01 (-110.36)	-150.00	177.41	176.07	174.53
τ N1H5O9S8		-16.68	-31.55	-32.40	-33.07
μ	4.75 (4.61)	6.22	8.64	8.80	8.93

^a Parantez içindeki değerler gaz fazında HF/6-31G* verileridir. $a_0=3.81 \text{ \AA}$ (Z izomeri)



Z izomeri

Şekil 3.17 2-Amino-etilensülfonikasıit bileşiğinin Z izomerinin HF/6-31+G** temel setiyle gaz fazında elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.24 2-Amino-etilensülfonikasinin E/Z izomerlerinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan enerji değerleri (Hartree)

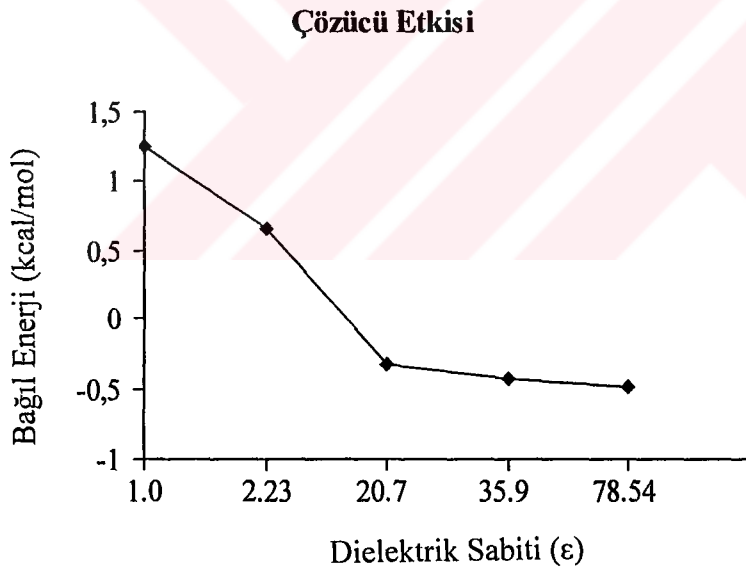
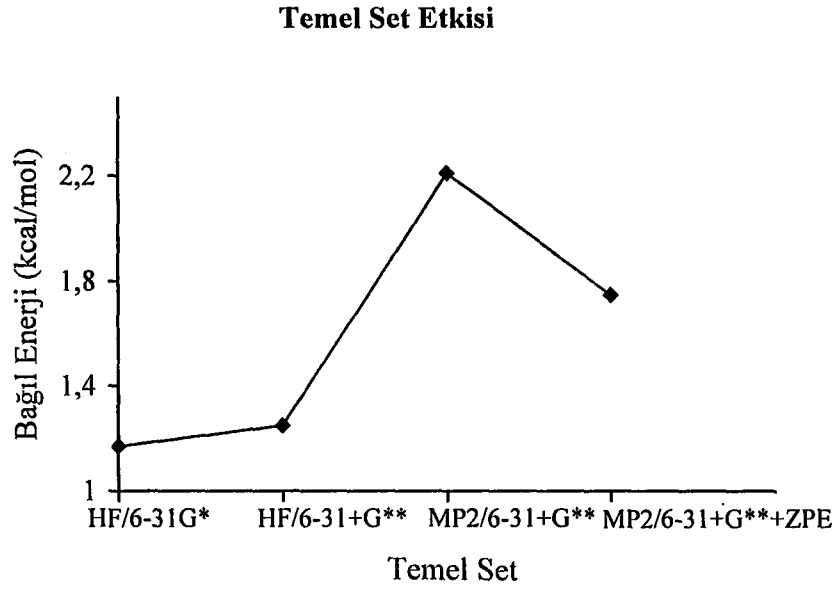
ϵ	Temel set	E İzomeri		Z İzomeri	
		Enerji	ZPE ^a	Enerji	ZPE ^a
1.0	HF/6-31G*	-755.096814		-755.098677	
	HF/6-31+G**	-755.127308	0.090980	-755.129305	0.091713
	MP2/6-31+G**	-756.260022		-756.263551	
2.23	HF/6-31+G**	-755.130901	0.090980	-755.131942	0.091836
20.7		-755.137969	0.091393	-755.137449	0.091842
35.9		-755.138585	0.091394	-755.137916	0.091843
78.54		-755.139065	0.091393	-755.138280	0.091842

^aZPE, HF/6-31+G** düzeyinde hesaplanmıştır.

Çizelge 3.25 2-Amino-etilensülfonikasinin E/Z izomerizasyonu için gaz ve farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan serbest enerji değişimleri ve bağıl enerjiler (kcal mol⁻¹)

ϵ	Temel set	İzomer	Bağıl Enerji (ΔE)	Serbest Enerji Değişimi ($\Delta \Delta G$)
1.0	HF/6-31G*	Z	0.00	0.0
		E	1.17	0.98
	HF/6-31+G**	Z	0.00	0.0
		E	1.25	0.64
	MP2/6-31+G**	Z	0.00	
		E	2.21	
MP2/6-31+G**+ZPE	Z	0.00		
	E	1.75		
2.23	HF/6-31+G**	Z	0.00	0.0
20.7		E	0.65	-0.11
		Z	0.00	0.0
35.9		E	-0.33	-0.70
		Z	0.00	0.0
78.54		E	-0.42	-0.81
		Z	0.00	0.0
		E	-0.49	-0.88

1 Hartree=627,5095 kcal mol⁻¹

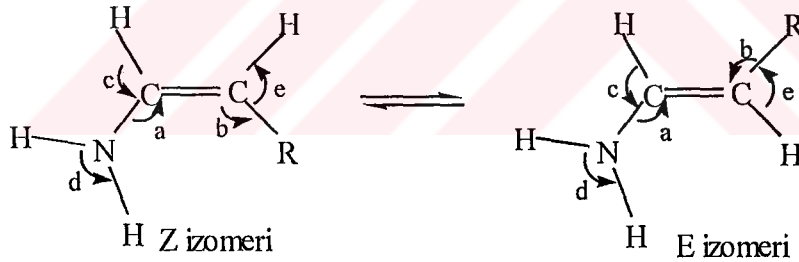


Şekil 3.19 2-Amino-etilensülfonikasıit bileşiğinin E/Z izomerlerinin farklı temel setlerde ve çözücülü ortamlardaki bağıl enerji değişimi

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Karbon-karbon ikili bağı oluşturarak karbon atomlarına bağlı grupların özelliğine göre C=C ikili bağı farklı davranış gösterir. İkili bağa bağlı grupların oluşturduğu indüktif, rezonans, sterik etkiler ve bağlı gruplar arasındaki elektronik etkileşimler ikili bağın özelliğini değiştirir. İkili bağa sahip en basit molekül olan etilende bağlı gruplar aynı ve simetrik olduğundan ikili bağda bir değişme meydana gelmez ve giriş bölümünde de belirtildiği gibi ikili bağı oluşturan π -bağı iki karbon atomu arasında yerleşik olduğundan ikili bağ etrafında dönme meydana gelmez. Etilendeki hidrojen atomları yerine başka atom veya grupları bağlandığında C=C ikili bağının iyonik ve kovalent karakteri değişir (Marcos ve diğ., 1990).

Bu tür etilenler polar özellikte olduklarından gaz fazında ve çözücü polarlığına bağlı olarak çözücü fazında farklı davranış gösterirler. Bu çalışmada, vinilamin ve vinilaminden türeyen bazı enaminlerin özellikleri gaz fazında ve farklı çözücülük ortamlarda incelendi. Bu çalışmada incelenen enaminler:



R: elektron çekici grup R: H, CN, CHO, COCH₃, COOH, NO₂, SO₃H

Gaz fazındaki hesaplamalar:

Gaz fazındaki hesaplamalarda, farklı temel setlerin etkisi, elektron korelasyon etkisi incelendi. Bu tür bileşiklerde elektron çekici ve verici gruplar arasındaki yük transferi söz konusudur. Bu nedenle yapılan hesaplamalarda polarize ve diffuse fonksiyonları içeren HF/6-31G* ve HF/6-31+G** temel setleri kullanıldı. Ayrıca elektron korelasyon etkisini görmek için MP2/6-31+G** temel seti ile single point enerji hesaplamaları gerçekleştirildi. Push-pull etilenlerde

elektron delokalizasyonu nedeniyle etilene göre karbon-karbon ikili bağında bir uzama, elektron çekici verici grupların bağlı olduğu C-N ve C-R bağlarında ise kısalma meydana gelir. Bu değişim elektron çekici grubun elektron çekme yeteneğine, NH₂ grubu ile elektron çekici gruplar arasındaki etkileşimlere ve kullanılan temel setlere bağlı olarak değişim gösterir. Karbon-karbon ikili bağına elektron çekici grubun bağlı olmadığı vinilamin yapısına ait elde edilen optimizasyon sonuçları Çizelge 3.1 de verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde HF/6-31+G** temel seti ile yapılan hesaplamaların mevcut olan deneysel değerlere daha yakın olduğu görülmüştür Diğer bileşikler için deneysel değerler bulunmadığından HF/6-31+G** temel seti ile yapılan hesaplamaların yaklaşık doğrulukta sonuçlar vereceği düşünülebilir.

Diğer bileşiklere ait elde edilen optimizasyon sonuçları Çizelge 3.2, 3.3, 3.6, 3.7, 3.10, 3.11, 3.14, 3.15, 3.18, 3.19, 3.22, ve 3.23 de verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde, bağ uzunluklarında, bağ açıları ve dipol momentlerde bir takım değişiklikler olmaktadır. Temel set değişimiyle, bağ uzunluklarındaki en önemli değişiklik C=C ikili bağı ile amin azotunun bağlı olduğu C-N bağında olmaktadır. Diğer bağ uzunluklarında belirgin bir değişiklik gözlenmemektedir. Örneğin, elektron çekici grup olarak -NO₂ grubunun bağlı olduğu nitroamin bileşiğinin E izomerinde HF/6-31G* temel seti ile yapılan hesaplamalarda, C=C ve C-N bağ uzunlukları sırayla 1.336 Å, 1.346 Å iken HF/6-31+G** temel seti ile yapılan hesaplamalarda ise, C=C ve C-N bağ uzunlukları sırayla 1.339 Å ve 1.343 Å dur. -NO₂ grubunun bağlı olduğu C-NO₂ bağında ise herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir. Z izomerinde ise HF/6-31G* ve HF/6-31+G** temel setleriyle yapılan hesaplamalarda, C=C ve C-N bağ uzunlukları sırayla 1.346 Å, 1.332 Å ve 1.348 Å, 1.333 Å dur. Benzer değişimler diğer bileşiklerde de görülmektedir. Bu sonuçlar bize Z izomerlerinde push-pull etkisinin daha etkili olduğunu gösterir. Bağ açılarındaki değişimler incelendiğinde, diffuse fonksiyonların (HF/6-31+G**) etkisiyle a açıları azalma, buna bağlı olarak c açıları ise artma olur. Fakat b ve e açıları ise böyle bir paralellik yoktur. Bu açılarındaki değişim elektron çekici grubun özelliğine göre değişir.

Sonuç olarak, Z izomerlerinde C=C ikili bağ uzunluklarının E izomerlerine göre daha uzun, C-N ve C-R bağlarının ise daha kısa olduğu görülmüştür. Ayrıca Z izomerlerinde $-NH_2$ grubu ile elektron çekici gruplar arasındaki elektronik etkilerden dolayı meydana gelen molekül içi hidrojen bağının etkisiyle NH_2 grubu ile elektron çekici gruplar arasındaki yük transferinin daha kolay olduğu düşünülür. Hidrojen bağ oluşumu nedeniyle Z izomerleri düzlemsel yapıya daha yakındır. Hidrojen bağ uzunlukları $-NH_2$ ve elektron çekici gruplar arasındaki sterik engele bağlı olarak artar. Dipol moment değişimleri incelendiğinde, E izomerlerinin dipol momentlerinin Z izomerlerinin dipol momentlerinden daha fazla olduğu görülür. Çünkü E izomerlerinde ikili bağa bağlı gruplar birbirlerinden daha uzaktır. Dipol momentler elektron çekici grubun yapısına göre değişir.

Toplam enerji değişimleri incelendiğinde, Z izomerlerinde oluşan molekül içi hidrojen bağları nedeniyle incelenen tüm yapıların Z izomerlerinin E izomerlerinden daha kararlı oldukları görülür. Ayrıca toplam enerji değişimlerine bakıldığında, elektron çekici grupların elektron çekme yeteneğine, büyüklüğüne ve elektron çekici gruplarda bulunan atomların sayısına bağlı olarak toplam enerji artmaktadır. Bununla birlikte, E/Z izomerleri arasındaki bağıl enerji değişimleri, diffuse fonksiyonların ve elektronlar korelasyonun etkisinin hesaba katılmasıyla artar(Wong ve diğ., 1991). Başka bir deyişle, $(HF/6-31G^* \rightarrow HF/6-31+G^{**} \rightarrow MP2/6-31+G^{**})$ temel set değişimine göre Z izomerlerinin toplam enerjileri E izomerlerine göre daha fazla azalır ve buna bağlı olarak iki izomer arasındaki enerji farkı artar. Ancak ZPE enerjileri toplam enerjilere eklendiğinde $(MP2/6-31+G^{**}+ZPE)$ E/Z izomerleri arasındaki enerji farkı azalır. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü ZPE enerji değerlerine bakıldığında, E izomerlerinin ZPE enerjileri daha düşüktür.

Çözücülü ortamlardaki hesaplamalar:

Push-pull etilenler ikili bağa bağlı elektron çekici ve verici gruplardan dolayı polar bir özellik gösterirler. Bu nedenle bu tür bileşiklerin özellikleri çözücü polarlığına bağlı olarak değişim gösterir. C=C ikili bağındaki π -bağının

kısmen bozulması çözücünün polarlığı artıkça daha kolay olur ve elektron verici grubun bağlı olduğu karbondan elektron çekici grubun bağlı olduğu karbona rezonansla yük transferi gaz fazına göre çözücü fazında daha hızlı meydana gelir. Bu nedenle C=C ikili bağının iyonik karakteri çözücülü ortamda çözücü-çözünen etkileşimlerinden dolayı artar.

Farklı çözücülü ortamlarda hesaplanan geometrik parametreler incelendiğinde, C=C ikili bağına bağlı grupların oluşturduğu push-pull etkisi gaz fazına göre daha fazladır. Gaz fazındaki sonuçlara benzer şekilde C=C bağında uzama, C-N ve C-R bağlarında ise kısalma meydana gelir. Bu sonuçlar bize çözücülü ortamlarda, C=C bağının zayıfladığını, C-N ve C-R bağlarının kuvvetlendiğini göstermektedir. Diğer bağ uzunluklarında ise önemli değişimler gözlenmez. Geometrik parametrelerdeki en önemli değişiklikler gaz fazından apolar çözücülü faza, apolar çözücülü fazdan polar çözücülü faza geçildiğinde meydana gelir. Örneğin nitroenamin bileşiğinin E izomerinde gaz fazında ($\epsilon=1.0$), karbontetraklorür fazında ($\epsilon=2.23$), aseton fazında ($\epsilon=20.7$), asetonitril fazında ($\epsilon=35.9$) ve sulu fazda ($\epsilon=78.54$) C=C, bağ uzunluğu sıra ile 1.339 Å, 1.345 Å, 1.357 Å, 1.358 Å, 1.359 Å olarak hesaplanmıştır. C=C bağındaki artma gaz fazından ($\epsilon=1.0$) apolar çözücülü faza ($\epsilon=2.23$) geçildiğinde ~ 0.006 Å iken polar çözücülü faza ($\epsilon=20.7$) geçildiğinde ~ 0.012 Å dur. Polar çözücülü fazlar arasındaki değişim ($\epsilon=35.9/78.54$) ise yaklaşık ~ 0.001 Å dur. Nitroenaminin Z izomerinde ve diğer bileşiklerde de aynı eğilimler görülmektedir.

Çözücü polarlığı artıkça Z izomerlerinde görülen molekül içi hidrojen bağlarında belirgin bir uzamanın olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak çözücülü ortamlarda, hidrojen bağının etkisi azaldığından elektron çekici ve verici gruplar arasında elektronik etkiden sterik etkileşmeler daha baskındır. Başka bir deyişle, çözücü polarlığına bağlı olarak hidrojen bağ uzunluğu artıkça E ve Z izomerleri arasındaki bağıl enerji azalmaktadır. Örneğin, 4-Amino-3-büten-2-on bileşiğinde, iki izomer arasındaki enerji farkı karbontetraklorür ($\epsilon=2.23$) fazında $2.19 \text{ kcal mol}^{-1}$ iken sulu fazda $2.07 \text{ kcal mol}^{-1}$ dür. Bu nedenle çözücü polarlığı artıkça E/Z izomerleri arasındaki enerji farkı azalır ve bazı durumlarda çözücülü ortamlarda E izomerleri daha kararlı olur. İki izomer arasındaki enerji farkının

farkının azalmasına bağlı olarak, iki izomer arasındaki serbest enerjinin de azaldığı görülmektedir. Bu sonuç bize polar çözücülü ortamlarda, E ve Z izomerlerinin dönme engelini azaldığını göstermektedir.

Vinilamindeki C=C ikili bağına -CN, -CHO, -SO₃H gruplarının bağlı olduğu bileşiklerin E izomerlerinin aseton, asetonitril ve sulu ortamda E izomerlerinin daha kararlı olduğu görülmektedir. Bu sonucu, Z izomerindeki molekül içi hidrojen bağ etkisinin azalmasına, polar çözücülü ortamlarda elektron çekici gruplar ile -NH₂ grubu arasındaki sterik etkileşimlere ve serbest enerji değişimindeki gözle görülür azalmaya bağlayabiliriz. Bununla birlikte, polar çözücülü ortamlarda gaz fazında daha kararsız olan E izomerlerinin çözücünün oluşturduğu solvasyon enerjisinden daha fazla etkilendiği görülmektedir. Dipol moment değişimleri incelendiğinde, polar çözücülü ortamlarda her bir yapının dipol momentleri artmaktadır. Dipol momentlerdeki artma polar çözücülü ortama geçildiğinde daha belirgindir. Örneğin, 3-Amino-2-propenalın E izomerinin dipol momentleri karbontetraklorür ($\epsilon=2.23$) fazında 5.96 D iken aseton ($\epsilon=20.7$) fazında 7.30 D, sulu fazda ($\epsilon=78.54$) ise 7.50 D dir. Benzer değişimler diğer bileşiklerde de gözlemlendi. Ayrıca çözücü polarlığına bağlı olarak incelenen her bir yapının dipol momentleri gaz fazındaki dipol momentlerden daha büyüktür. Dipol momentlerdeki bu değişim çözücü ile çözünen arasındaki dipol-dipol etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır.

5. KAYNAKLAR

1. **Chem Office Pro** for Windows, Cambridge Scientific Computing Inc., 875 Massachusetts Avunue, Suite 61, Cambridge, MA 02139, USA
2. Chiara, J. L., Gómez-Sánchez, A., and Bellanato, J., 1992, "Spectral propoities and isomerism of nitroenamines", **J. Chem. Soc. Perkin Trans 2.**, 787-798.
3. Dwyer, T. J., and Jasien, P. G., 1996, "Electronic effects in a prototype push-pull ethylene", **J. Mol. Struct. (Theochem).**, 363, 139-150.
4. Dwyer, T. J., Norman J. -E., and Jasien, P. G., 1998, "Rotational barriers in push-pull etylenes. ", **J. Chem. Edu.**, 75,1636-1640.
5. Eberlin, M. N., Takahata, Y., and Kascheres, C., 1990, "The use of AM1 in structural analyses of primary and secondary enaminoxones", **J. Mol. Struct. (Theochem).**, 207, 143-156.
6. Emsley, J., Freeman, N. J., Parker, R. J., Kuroda, R., and Overill, R. E., 1987, "4-N-Pyrrolidyl-3-2-one: x-ray structure and theoretical calculations", **J. Mol. Struct. (Theochem).**, 173-182.
7. Favini, G., Gamba, A., and Todeschini, R., 1985, "A theoretical conformational study of push-pull ethylenes. ", **J. Chem. Perkin Trans 2.**, 915-920.
8. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Keith, T. A., Petersson, G. A., Montgomery, J. A., Raghavachari, K., Al-Laham, M. A., Zakrzewski, V. G., Ortiz, J. V., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Peng, C. Y., Ayala, P. Y., Chen, W., 1995, **GAUSSIAN 94**, Revision-B. 3., Gaussian Inc. Pittsburgh, Pennsylvania, USA.
9. Foresman, J. B., Frisch, Æ., 1996, **Exloring Chemistry with Electronic Structure Methods**, Second Edition, Gaussian, Inc. Carnegie Office Park, Building 6 Pittsburgh, PA 15106 USA.
10. Hamada, Y., Hashiguchi, K., Tsuboi, M., Koga, Y. ., and Kondo, S., 1984, "Infrared spectrum of vinylamine", **J. Mol. Spectroscopy.**, 105, 93-104
11. Khan, A. Z-Q., Liao, F-L., Sandström, J., and Wang S-L., 1994, "Twist angles and bond lengths in three twisted push-pull ethylenes. " **J. Chem. Perkin Trans 2.**, 1569-1573.
12. Marcos, E. S., Pappalardo, R. R., and Rinaldi, D., 1991, "Effects of the solvent reaction field on the geometrical structures of hexahydrate metallic cations." **J. Phys. Chem.**, 95, 8928-8932.

13. Marcos, E. S. Maraver, J. J. Chiara, J. L. Gómez-Sánchez, A., 1988, "MNDO/H and Am1 studies of nitro enamines with intramolecular hydrogen bonds", **J. Chem. Soc. Perkin Trans 2.**, 2059-2064.
14. Marriott, S., and Topsom R. D., 1984, "Electron densities and resonance interactions in substituted benzenes, ethylenes and acetylenes", **J. Mol. Struct. (Theochem)**., 106-277-286
15. Marriott, S., and Topsom, R. D., 1984, "Theoretical studies of the structure of some mono and di-substituted ethylene", **J. Mol, Struct. (Theochem)**., 109-305-310.
16. Mohanalingam, K., Nethaji, M., and Das, P. K., 1996, "Second harmonic generation in push-pull ethylenes", **J. Mol. Struct. (Theochem)**., 378, 177-188.
17. Olsson, T., and Sandström, J., 1982, "Rotational barriers and electronic structure of some 6,6-dihetero-substitued fulvenes. ", **Acta. Chem. Scand. B. 36**, 23-30.
18. Onsager, L., 1936, **J. Am. Chem. Soc.**, 58, 1486.
19. Oskay, E., 1990, **Organik Kimya**, Dördüncü Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-62, Ankara
20. Osman, R., and Shvo, Y., 1978, "Internal rotation in conjugated ethylenes. ", **Tetrahedron.**, 34, 2321-2325.
21. Papalardo, R. R., and Marcos, E. S., 1989, "Theoretical estimation of rotationaml barriers around the double bondl of push-pull ethylenes in solution", **J. Chem. Research (S)**., 290-291.
22. Papalardo, R. R., and Marcos, E. S., Ruiz-Lopez, M. F., Rinaldi, D., and Rivail, J. L., R., 1991, "Theoretical study of simple push-pull ethylenes in solution", **J. Phys. Org. Chem.**, 4, 141-148
23. Papalardo, R. R., and Marcos, E. S., Ruiz-Lopez, M. F., Rinaldi, D., and Rivail, J. L., R., 1993, "Solvent effects on molecular geometries and isomerization processes", **J. Am. Chem. Soc.**, 115, 3722-3730.,
24. Papalardo, R. R., and Marcos, E. S., 1991., "Theoretical approach to the solvation of nitroenamines and the influence of solvation on isomeric equilibria", **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, 87, 1719-1728.
25. Rajappa, S., 1981, "Nitroenamines", **Tetrahedron.**, 37, 1453-1480.

26. Rinaldi, D., Ruiz-Lopez, M. F., Rivail, J-L., 1983, "Ab initio SCF calculations on electrostatically solvated molecules using a deformable three axes ellipsoidal cavity. ", **J. Chem. Phys.**, 78-834-838.
27. Rivail, J. L., Terryn, B., Rinaldi, D., and Ruiz-Lopez, M. F., 1985 "Liquid State Quantum Chemistry: A Cavity Model. ", **J. Mol. Struct. (Theochem)**., 120, 387-400.
28. Tunalı, N. K., ve Özkâr, S., 1993, **Anorganik Kimya**, İkinci Baskı, Gazi Üniversitesi Yayın No: 185, Ankara
29. Uyar, T., 1988, **Organik Tepkimeler**, Okan Yayıncılık, Ankara
30. Wiberg, K. B., and Wong, M. W., 1993, "Solvent effects. 4. of solvent on the E/Z energy difference for methyl formate and methyl acetate. ", **J. Am. Chem. Soc.**, 115, 1078-1084.
31. Wong, M. W. Frisch, M. J., and Wiberg, K. B., 1991, "Solvent effects 1. The mediation of electrostatic effects by solvents", **J. Am. Chem. Soc.**, 113, 4776-4782.
32. Wong, M. W., Frisch, M. J., and Wiberg, K. B., 1992, "Solvent effects 3. Tautomeric equilibria of formamide and 2-pyridone in the gas phase and solution. An ab initio SCRF study. ", **J. Am. Chem. Soc.**, 114, 1645-1652.
33. Wong, M. W., Wiberg, K. B., and Frisch, M. J., 1992, "Solvent effects 2. Medium effects on the Structure, Energy, Charge Density, and Vibrational Frequencies of Sulfamic Acid. ", **J. Am. Chem. Soc.**, 114, 523-529.

6. ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında Sivas'ta doğdu. İlkokulu Sivas, ortaokulu Yozgat ve liseyi Sivas'ta bitirdi. 1991 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı ve 1995 yılında mezun oldu. 1996 yılında araştırma görevlisi ve yüksek lisans öğrencisi olarak göreve başladı. Halen araştırma görevlisi ve yüksek lisans öğrencisi olarak aynı bölümde çalışmaktadır.

Nihat KARAKUŞ

7. EKLER

Ek-1

Gaussian 94 Paket Programında Geometri Tanımı

Gaussian 94 paket programında, molekül geometrisi moleküle ait bağ uzunluklarını, bağ açılarını ve dihedral açıları içeren Z-matris (internal koordinat) ya da kartezyen koordinatlarla tanımlanır. Z-matris içinde moleküldeki her bir atom ayrı bir satırda verilir. Molekül geometrisi Z-matris ile tanımlanırken aşağıdaki sıra izlenir.

1. 1 nolu atom koordinat sisteminin merkezine yerleştirilir. İlk satır sadece 1 nolu atomun sembolünü içerir.
2. İkinci satır 2 nolu atomun sembolünü, bağlı bulunduğu atomun numarasını ve 1 ve 2 nolu atom arasındaki uzaklığı içerir.
3. Üçüncü satır 3 nolu atomun sembolünü, bağlı bulunduğu atomun numarasını, 2 ve 3 nolu atom arasındaki uzaklığı ve 1,2,3 nolu atomlar arasındaki açığı içerir.
4. Dördüncü satır 4 nolu atomun sembolünü, bağlı bulunduğu atomun numarasını, 3 ve 4 nolu atomlar arasındaki uzaklığı, 2,3,4 nolu atomlar arasındaki açığı ve 1,2,3,4 nolu atomlar arasındaki dihedral açığı içerir. Benzer şekilde her bir satırdaki atom kendisinden önce tanımlanmış olan atomlara göre tanımlanır.

Gaz fazındaki geometri optimizasyonlarda, girdi dosyasının ilk bölümünde hesaplama yöntemi, basis set ve kullanıcının isteğine bağlı olarak girilen opsiyonlar tanımlanır. İkinci bölümde istenilen açıklamalar yazılır. Üçüncü bölümde ise optimize edilecek molekülün yük ve spin çokluğu ile molekül geometrisinin tanımı (Z-matris) yer alır. Çözücülü ortamdaki optimizasyon işlemlerinde gaz fazındaki optimizasyon işlemlerinden farklı olarak kullanılacak yöntem (SCRF), çözücünün dielektrik sabiti (ϵ) ve optimize edilecek olan bileşiğin a_0 yarıçapı tanımlanır. SCRF opsiyonu ilk bölümde dielektrik sabiti ve a_0 yarıçapı ise Z-matris tanımlandıktan sonra verilir.

Vinilamine ait girdi dosyası (geometri optimizasyonu)

1. Gaz fazında

HF/6-31G* FOPT

VİNİLAMİNİN 6-31G* İLE OPT.

0 1

N
C,1,R2
C,2,R3,1,A3
H,1,R4,2,A4,3,D4,0
H,1,R5,2,A5,4,D5,0
H,2,R6,1,A6,3,D6,0
H,3,R7,2,A7,1,D7,0
H,3,R8,2,A8,7,D8,0

Variables:

R2=1.46207206
R3=1.33700973
R4=1.04995168
R5=1.04990768
R6=1.09991018
R7=1.09994098
R8=1.10002365
A3=121.49836277
A4=119.73003228
A5=119.73364685
A6=115.99768669
A7=120.49956257
A8=120.49809689
D4=120.00108851
D5=-179.42853419
D6=-179.45859078
D7=-179.99947001
D8=-179.42515191

2. Asetonitril fazında

HF/6-31G* SCRF FOPT

VİNİLAMİNİN 6-31G* İLE
ASETONİTRİLDEKİ OPT

0 1

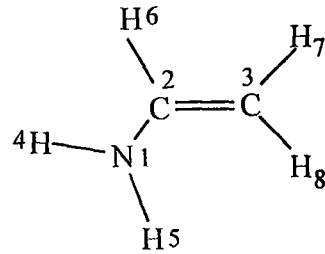
N
C,1,R2
C,2,R3,1,A3
H,1,R4,2,A4,3,D4,0
H,1,R5,2,A5,4,D5,0
H,2,R6,1,A6,3,D6,0
H,3,R7,2,A7,1,D7,0
H,3,R8,2,A8,7,D8,0

Variables:

R2=1.46207206
R3=1.33700973
R4=1.04995168
R5=1.04990768
R6=1.09991018
R7=1.09994098
R8=1.10002365
A3=121.49836277
A4=119.73003228
A5=119.73364685
A6=115.99768669
A7=120.49956257
A8=120.49809689
D4=120.00108851
D5=-179.42853419
D6=-179.45859078
D7=-179.99947001
D8=-179.42515191

3.31 35.9

3.31Å değeri vinilamine ait a_0 yarıçapı 35.9 değeri ise asetonitrilin dielektrik sabitidir.



Vinilamin

Ek-2**Frekans Hesabı**

Frekans hesaplamaları optimize edilen yapılara uygulanır. Frekans hesaplamaları geometri optimizasyonu için kullanılan aynı yöntem ve temel setle gerçekleştirilir. Bu nedenle frekans hesaplamalarında, molekülün geometrisi Kartezyen koordinatlarla tanımlanır. Geometri optimizasyonundan farklı olarak fopt opsiyonu yerine freq opsiyonu kullanılır.

1. Gaz fazında

HF/6-31G* FREQ

VİNİLAMİNİN 6-31G* İLE FREKANS HESABI

0	1			
7	-1.180692	-0.166856	-0.081527	
6	0.071852	0.426461	-0.004689	
6	1.241785	-0.197246	0.015933	
1	-1.919393	0.335413	0.357409	
1	-1.209278	-1.140506	0.128280	
1	0.038412	1.502901	-0.013166	
1	2.155137	0.366386	0.012749	
1	1.318143	-1.271493	0.017953	

2. Asetonitril fazında

HF/6-31G* SCRF FREQ

VİNİLAMİNİN 6-31G* İLE ASETONİTRİL FAZINDAKİ FREKANS HESABI

0	1			
7	-1.179903	-0.167656	-0.081304	
6	0.071080	0.425689	-0.004253	
6	1.242404	-0.196787	0.014326	
1	-1.921810	0.339357	0.346845	
1	-1.211490	-1.139132	0.137954	
1	0.037145	1.502148	-0.009120	
1	2.154660	0.368754	0.016743	
1	1.319910	-1.270948	0.016265	

3.31 35.9

Kartezyen koordinatların ilk sütununda atom numaraları diğer üç sütunda ilgili atomun x,y,z koordinatları tanımlanır.