

KARBONİL BİLEŞİKLERİNE GAZ FAZINDA BAZI NÜKLEOFİLİK KATILMA
TEPKİMELERİNİN MOLEKÜLER ORBİTAL YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ

34309

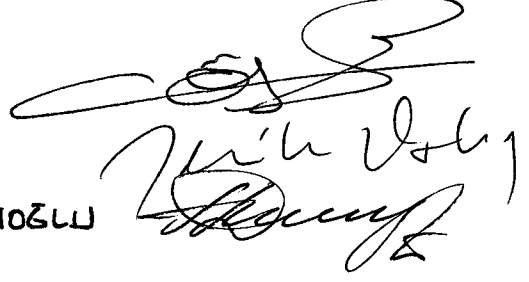
Hülya (ATİLA) YEKELER
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Refik ÖZKAN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR
Üye Prof. Dr. Refik ÖZKAN
Üye Prof. Dr. Anatoli S. DIMOZLU



ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylanm

09.10.1995



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ
Prof. Dr. Fuat ÖNDER

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce 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	viii
SİMGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Genel Bilgiler	1
1.2 Bu Konuda Daha Önce Yapılmış Çalışmalar	8
1.3 Bu Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	11
2. YÖNTEM ve TEKNİKLER	13
2.1 Semiempirical (Yarıdeneyssel) Moleküler Orbital Yöntemleri	13
2.2 MOPAC6 Paket Programının Özellikleri	18
2.2.1 Geometri optimizasyonu	19
2.2.2 Tepkime yolları (reaction paths)	19
2.2.3 Kuvvet sabitlerinin hesaplanması	20
2.2.4 Geçiş hali optimizasyonu	20
2.2.5 SE-MO yöntemleriyle titreşim frekanslarının ve kuvvet sabitlerinin bulunması	23
3. BULGULAR	26
3.1 Bu Çalışmada İncelenen Tepkimeler	26
3.2 Asetaldehit ve Türevlerinin Asitli Ortamda H ₂ O, D ₂ O, CH ₃ OH ve CH ₃ OD ile Olan Tepkimelerine Ait Bulgular	29
3.3 Aseton ve Türevlerinin Asitli Ortamda H ₂ O, D ₂ O, CH ₃ OH ve CH ₃ OD ile Olan Tepkimelerine Ait Bulgular	54
3.4 PM3 ile Hesaplanmış Titreşim Frekansları	78
4. TARTIŞMA ve SONUÇ	83
5. KAYNAKLAR	90
6. ÖZGEÇMİŞ	95
7. EKLER	96

ÖZET

Doktora Tezi

Karbonil Bileşiklerine Gaz Fazında Bazı Nükleofilik Katılma Tepkimelerinin Moleküler Orbital Yöntemleriyle İncelenmesi

Hülya (ATİLA) YEKELER
Cumhuriyet Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Refik ÖZKAN

Bu çalışmada, MOPAC6 paket programı kullanılarak etanal ve 2-propanonun bazı halojenli ve döteryumlu türevlerinin gaz fazında ve asitli ortamda H_2O , D_2O , CH_3OH ve CH_3OD ile olan nükleofilik katılma tepkimeleri incelendi.

Etanal ve 2-propanon bu tepkimelerdeki sterik etkinin, bunların halojenli türevleri ise elektronik etkinin önemini incelemek için seçildi. Bu tepkimelerde, önce karbonil bileşikleri protonlandı ve daha sonra yukarıdaki nükleofillerle olan tepkimelerindeki geçiş halleri MOPAC6 programında yeralan SADDLE yöntemi ile belirlendi. Tepkimelerdeki geçiş hali geometrilerinin geçiş haline ait olup olmadığı kuvvet sabiti matrisinde sadece bir tane negatif değerin olmasıyla anlaşıldı. IR spektrumlarındaki bazı belirgin piklere ait titreşim frekansları bu konuda en iyi sonuç veren PM3 yöntemiyle hesaplandı. Oluşum ısılarının hesaplanmasında ve geometri optimizasyonlarında MNDO yöntemi kullanıldı.

Yapılan çalışma sonunda, etanalın H_2O ve CH_3OH ile olan tepkimelerinin ekzotermik, 2-propanonun H_2O ve CH_3OH ile olan tepkimelerinin ise endotermik olduğu görüldü. Halojen grubunun elektronegativitesi arttıkça tepkime daha kolay olmaktadır. Ayrıca etanal ve 2-propanonun bu tepkimelerinin, Hammond Kuramına uygun sonuçlar verdiği görüldü. D_2O ve CH_3OD kullanılarak yapılan tepkimelerden ise enerji ve geometrilere ait değerlerde, döteryumsuz türlere göre farklı bir sonuç alınamadı. Ancak bu çalışmada hesaplanan titreşim frekanslarının deneysel değerlere oldukça yakın olduğu görüldü.

ANAHTAR KELİMELEER : Moleküler Orbital (MO), Geçiş Halleri, IR, Etanal,
2- Propanon

SUMMARY

PhD Thesis

Investigation of some of the Nucleophilic Addition Reactions of Carbonyl Compounds in Gas Phase by Molecular Orbital Methods

Hülya (ATİLA) YEKELER
Cumhuriyet University
Graduate School of Natural
and Applied Sciences
Department of Chemistry
Supervisor : Prof. Dr. Refik ÖZKAN

In this study, reactions of some of the halogenated and deuterated derivatives of ethanal and 2-propanone with H_2O , D_2O , CH_3OH and CH_3OD in gas phase and acid catalysis were computationally investigated using MOPAC6.

In order to investigate the steric effects, in these reactions, ethanal and 2-propanone were chosen, while their halogenated derivatives for the electronic effects. For this purpose, first, carbonyl compounds were protonated, then the transition states in these reactions were determined using SADDLE method in MOPAC6. The geometry of the transition states were checked by means of the force constant matrix whether it had only one negative value or not. The vibrational frequencies were calculated by the PM3 method whose results were in good agreement with the experimental results. The MNDO method was used to optimize the geometries and to calculate the heats of formation.

It was seen that the reactions of ethanal with H_2O and CH_3OH were exothermic, on the other hand, the reactions of 2-propanone with H_2O and CH_3OH were endothermic. As the electronegativity of halogen atom increases, the reactions take place easily. It was also seen that these reactions gave good results with respect to Hammond Postulate. The values obtained for the energy and geometry of reactions using D_2O and CH_3OD were the same as the reactions using H_2O and CH_3OH , although it was expected to be different. The calculated vibrational frequencies are in good agreement with the experimental values.

KEY WORDS : Molecular Orbital (MO), Transition States, IR, Ethanal,
2-Propanone

TEŞEKKÜR

Bu alıőma sűresince bilgi ve deneyimlerinden faydalandıđım ve ayrıca bu alıőmanın gerekleőmesi için gerekli tűm maddi desteđi kiőisel olarak sađlayan danıőman hocam Sayın Prof. Dr. Refik ŐZKAN' a teőekkűrű borç bilirim. Bu çalıőmadaki molekűl geometrilerinin çizimini yapan programı temin eden Yrd. Doç. Dr. Yahya GŪZEL' e ve çizimlerdeki yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Sezai ELAGŪZ' e ve Reis POLAT' a teőekkűr ederim. Tez yazımı sırasında yardımlarını esirgemeyen eőim Yrd. Doç. Dr. Meftuni YEKELER' e ve ayrıca ilgilerinden dolayı Cumhuriyet Őniversitesi akademik ve idari personeline teőekkűr ederim.

Hűlya (ATILA) YEKELER

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Karbonil grubuna nükleofil ve protonun katılmasını gösteren üç boyutlu enerji diyagramı	4
Şekil 1.2 Karbonil grubuna katılma hızının pH ile değişimi	6
Şekil 1.3 Genel asit (HA) katalizörlüğünde karbonil grubu gibi doymamış bir merkeze nükleofilik katılmayı gösteren enerji diyagramı	9
Şekil 1.4 O...C arası uzaklığın bir fonksiyonu olarak $H_2O + CH_2O$, $HO^- + CH_2O$ ve $H_2O + CH_2OH^+$ tepkimelerinin etkileşim enerjileri	10
Şekil 2.1 Geçiş halinin (GH) şematik gösterimi	21
Şekil 3.1 Asetaldehit ve halojenli türevlerinin geometrik şekilleri	30
Şekil 3.2 Protonlanmış asetaldehit ve halojenli türevlerinin geometrik şekilleri	32
Şekil 3.3 Asetaldehit ve halojenli türevlerinin H_2O ile oluşturdukları araürünlerin geometrik şekilleri	35
Şekil 3.4 Asetaldehit ve halojenli türevlerinin H_2O ile olan tepkimelerindeki geçiş hallerinin geometrik şekilleri	37
Şekil 3.5 Asetaldehit ve halojenli türevlerinin CH_3OH ile oluşturdukları araürünlerin geometrik şekilleri	40
Şekil 3.6 Asetaldehit ve halojenli türevlerinin CH_3OH ile olan tepkimelerindeki geçiş hallerinin geometrik şekilleri	42
Şekil 3.7 H_2O ve CH_3OH ün geometrik şekilleri	46

Şekil 3.8 Asetaldehitin asitli ortamda H ₂ O ve CH ₃ OH ile olan tepkimelerinin şematik gösterimi	49
Şekil 3.9 Floroasetaldehitin asitli ortamda H ₂ O ve CH ₃ OH ile olan tepkimelerinin şematik gösterimi	50
Şekil 3.10 Kloroasetaldehitin asitli ortamda H ₂ O ve CH ₃ OH ile olan tepkimelerinin şematik gösterimi	51
Şekil 3.11 Bromoasetaldehitin asitli ortamda H ₂ O ve CH ₃ OH ile olan tepkimelerinin şematik gösterimi	52
Şekil 3.12 İyodoasetaldehitin asitli ortamda H ₂ O ve CH ₃ OH ile olan tepkimelerinin şematik gösterimi	53
Şekil 3.13 Aseton ve halojenli türevlerinin geometrik şekilleri	55
Şekil 3.14 Protonlanmış aseton ve halojenli türevlerinin geometrik şekilleri	57
Şekil 3.15 Aseton ve halojenli türevlerinin H ₂ O ile oluşturdukları araürünlerin geometrik şekilleri	60
Şekil 3.16 Aseton ve halojenli türevlerinin H ₂ O ile olan tepkimelerindeki geçiş hallerinin geometrik şekilleri	62
Şekil 3.17 Aseton ve halojenli türevlerinin CH ₃ OH ile oluşturdukları araürünlerin geometrik şekilleri	65
Şekil 3.18 Aseton ve halojenli türevlerinin CH ₃ OH ile olan tepkimelerindeki geçiş hallerinin geometrik şekilleri	67
Şekil 3.19 Asetonun asitli ortamda H ₂ O ve CH ₃ OH ile olan tepkimelerinin şematik gösterimi	73

- Şekil 3.20** Floroasetonun asitli ortamda H_2O ve CH_3OH ile olan tepkimelerinin şematik gösterimi 74
- Şekil 3.21** Kloroasetonun asitli ortamda H_2O ve CH_3OH ile olan tepkimelerinin şematik gösterimi 75
- Şekil 3.22** Bromoasetonun asitli ortamda H_2O ve CH_3OH ile olan tepkimelerinin şematik gösterimi 76
- Şekil 3.23** İyodoasetonun asitli ortamda H_2O ve CH_3OH ile olan tepkimelerinin şematik gösterimi 77



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Bazı karbonil bileşiklerinin hidrat yüzdeleri	7
Çizelge 1.2 Bazı karbonil bileşiklerine alkol ve su katılması tepkimelerinin denge sabitleri	7
Çizelge 2.1 Bazı semiempirical moleküler orbital yöntemleri	14
Çizelge 2.2 Formaldehitin SE-MO yöntemleriyle hesaplanan kuvvet sbt.	24
Çizelge 2.3 Formaldehitin SE-MO yöntemleriyle hesaplanan titreşim frekansları	25
Çizelge 3.1 Asetaldehit ve türevlerinin optimize geometrilerine ait değerler	29
Çizelge 3.2 Protonlanmış asetaldehit ve türevlerinin optimize geometrilerine ait değerler	31
Çizelge 3.3 Protonlanmış ve protonlanmamış asetaldehit ve türevlerine ait bazı bağ dereceleri	33
Çizelge 3.4 Asetaldehit ve halojenli türevlerinin H ₂ O ile oluşturdukları araürünlerin optimize geometrilerine ait değerler	34
Çizelge 3.5 Asetaldehit ve halojenli türevlerinin H ₂ O ile oluşturdukları geçiş hallerinin optimize geometrilerine ait değerler	36
Çizelge 3.6 Asetaldehit ve türevlerinin H ₂ O ve D ₂ O ile olan tepkimelerinde tepkimeye girenler, geçiş hali ve araürünler için hesaplanan bazı bağ uzunlukları ile bu bağlara ait bağ dereceleri	38
Çizelge 3.7 Asetaldehit ve halojenli türevlerinin CH ₃ OH ile oluşturdukları araürünlerin optimize geometrilerine ait değerler	39

- Çizelge 3.8** Asetaldehit ve halojenli türevlerinin CH_3OH ile olan tepkimelerindeki geçiş hallerinin optimize geometrilerine ait değerler 41
- Çizelge 3.9** Asetaldehit ve türevlerinin CH_3OH ve CH_3OD ile olan tepkimelerinde tepkimeye girenler, geçiş hali ve araürünler için hesaplanan bazı bağ uzunlukları ile bu bağlara ait bağ dereceleri 43
- Çizelge 3.10** Asetaldehit ve döteryumlu türevinin D_2O ile oluşturdukları araürünlerin optimize geometrilerine ait değerler 44
- Çizelge 3.11** Asetaldehit ve döteryumlu türevinin D_2O ile olan tepkimelerindeki geçiş hallerinin optimize geometrilerine ait değerler 44
- Çizelge 3.12** Asetaldehit ve döteryumlu türevinin CH_3OD ile oluşturdukları araürünlerin optimize geometrilerine ait değerler 45
- Çizelge 3.13** Asetaldehit ve döteryumlu türevinin CH_3OD ile olan tepkimelerindeki geçiş hallerinin optimize geometrilerine ait değerler 45
- Çizelge 3.14** H_2O , D_2O , CH_3OH ve CH_3OD nin optimize geometrilerine ait değerler 46
- Çizelge 3.15** Protonlanmış ve protonlanmamış asetaldehit ve türevleri ile nükleofiller için hesaplanan bazı değerler 47
- Çizelge 3.16** Asetaldehit ve türevlerinin H_2O , D_2O , CH_3OH ve CH_3OD ile olan tepkimelerine ait oluşum ısıları ve aktivasyon enerjileri 48
- Çizelge 3.17** Aseton ve türevlerinin optimize geometrilerine ait değerler 54
- Çizelge 3.18** Protonlanmış aseton ve türevlerinin optimize geometrilerine ait değerler 56

- Çizelge 3.19** Protonlanmış ve protonlanmamış aseton ve türevlerine ait bazı bağ dereceleri 58
- Çizelge 3.20** Aseton ve halojenli türevlerinin H_2O ile oluşturdukları araürünlerin optimize geometrilerine ait değerler 59
- Çizelge 3.21** Aseton ve halojenli türevlerinin H_2O ile olan tepkimelerindeki geçiş hallerinin optimize geometrilerine ait değerler 61
- Çizelge 3.22** Aseton ve türevlerinin H_2O ve D_2O ile olan tepkimelerinde tepkimeye girenler, geçiş hali ve araürünler için hesaplanan bazı bağ uzunlukları ile bu bağlara ait bağ dereceleri 63
- Çizelge 3.23** Aseton ve halojenli türevlerinin CH_3OH ile oluşturdukları araürünlerin optimize geometrilerine ait değerler 64
- Çizelge 3.24** Aseton ve halojenli türevlerinin CH_3OH ile olan tepkimelerindeki geçiş hallerinin optimize geometrilerine ait değerler 66
- Çizelge 3.25** Aseton ve türevlerinin CH_3OH ve CH_3OD ile olan tepkimelerinde tepkimeye girenler, geçiş hali ve araürünler için hesaplanan bazı bağ uzunlukları ile bu bağlara ait bağ dereceleri 68
- Çizelge 3.26** Aseton ve döteryumlu türevinin D_2O ile oluşturdukları araürünlerin optimize geometrilerine ait değerler 69
- Çizelge 3.27** Aseton ve döteryumlu türevinin D_2O ile olan tepkimelerindeki geçiş hallerinin optimize geometrilerine ait değerler 69
- Çizelge 3.28** Aseton ve döteryumlu türevinin CH_3OD ile oluşturdukları araürünlerin optimize geometrilerine ait değerler 70
- Çizelge 3.29** Aseton ve döteryumlu türevinin CH_3OD ile olan tepkimelerindeki geçiş hallerinin optimize geometrilerine ait değerler 70

- Çizelge 3.30** Protonlanmış ve protonlanmamış aseton ve türevleri için hesaplanan bazı değerler 71
- Çizelge 3.31** Aseton ve türevlerinin H_2O , D_2O , CH_3OH ve CH_3OD ile olan tepkimelerine ait oluşum ısıları ve aktivasyon enerjileri 72
- Çizelge 3.32** CH_3OH , CH_3OD , H_2O ve D_2O için PM3 ile hesaplanmış titreşim frekansları 78
- Çizelge 3.33** Asetaldehit ve türevlerinin PM3 ile hesaplanmış bazı titreşim frekansları 79
- Çizelge 3.34** Protonlanmış asetaldehit ve türevlerinin PM3 ile hesaplanmış bazı titreşim frekansları 79
- Çizelge 3.35** Asetaldehitin halojenli ve döteryumlu türevlerinin H_2O ve D_2O ile oluşturdukları araürünlerin PM3 ile hesaplanmış bazı titreşim frekansları 80
- Çizelge 3.36** Asetaldehitin halojenli ve döteryumlu türevlerinin CH_3OH ve CH_3OD ile oluşturdukları araürünlerin PM3 ile hesaplanmış bazı titreşim frekansları 80
- Çizelge 3.37** Aseton ve türevlerinin PM3 ile hesaplanmış bazı titreşim frekansları 81
- Çizelge 3.38** Protonlanmış aseton ve türevlerinin PM3 ile hesaplanmış bazı titreşim frekansları 81
- Çizelge 3.39** Asetonun halojenli ve döteryumlu türevlerinin H_2O ve D_2O ile oluşturdukları araürünlerin PM3 ile hesaplanmış bazı titreşim frekansları 82

Çizelge 3.40 Asetonun halojenli ve döteryumlu türevlerinin CH_3OH ve CH_3OD ile oluşturdukları araürünlerin PM3 ile hesaplanmış bazı titreşim frekansları 82



SİMGELER DİZİNİ

E_a	Aktivasyon enerjisi
BD	Bağ derecesi
ΔH	Oluşum ısısı
ΔH_{AÜ}	Araürünün oluşum ısısı
ΔH_{GH}	Geçiş halinin oluşum ısısı
ΔH_{TG}	Tepkimeye girenlerin toplam oluşum ısısı
ΔH_{Tİ}	Tepkime sırasında alınan ya da verilen ısı
GH	Geçiş hali
IP	İyonlaşma potansiyeli
μ	Dipol moment
ZPE	Sıfır noktası enerjisi
v_s	Simetrik gerilme
v_a	Asimetrik gerilme
δ	Düzlemde bükülme
v	Gerilme
r	Sallanma
t	Burulma

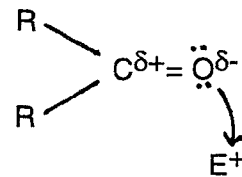
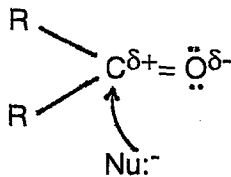
1. GİRİŞ

Karbonil grubu ($\text{>C} = \text{O}$) organik kimyada ve biyokimyada oldukça önemli fonksiyonel gruplardan birisidir. Aldehitler, ketonlar, esterler, amidler ve diğer karboksilli asit türevlerinin tepkimelerinin birçoğu karbonil grubu üzerinden olur.

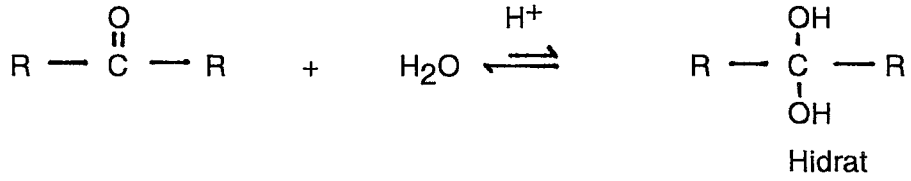
Karbonil grubunun en önemli tepkimeleri nükleofilik katılmalar şeklinde olanlardır. Katılma tepkimeleri içinde tersinir olarak su ve alkollerin katılması tepkimeleri ayrı bir öneme sahiptir. Bu tepkimelerin mekanizmaları üzerinde bugüne kadar oldukça çok sayıda araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Teorik yöntemlerin gelişmesiyle birlikte bu tepkimelerin gaz fazında incelenmeye başlanması o zamana kadar yapılan çalışmalara yeni bir bakış açısı getirmiştir.

1.1 Genel Bilgiler

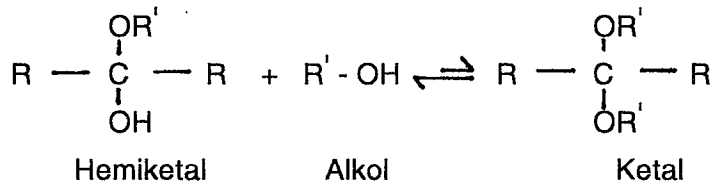
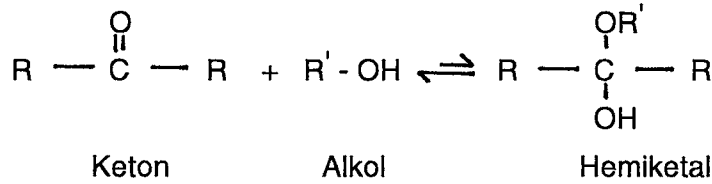
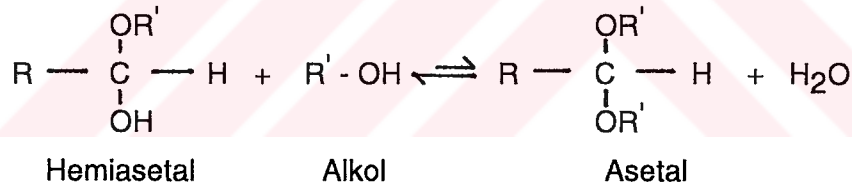
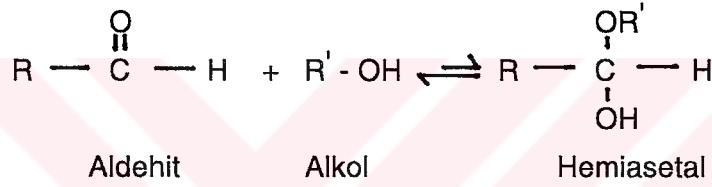
Karbonil grubunu oluşturan iki atom birbirinden farklı olduğu için çift bağ elektronları iki atom arasında eşit olarak dağılmamıştır. Karbonil grubunda diğerine göre daha elektronegatif olan atom oksijen olduğu için bağ elektronları oksijen atomuna doğru kayacaktır. Başka bir deyişle karbonil grubunda karbon atomu göreceli pozitif, oksijen atomu ise göreceli negatiftir. Bu nedenle karbonil grupları 2,3 - 2,8 D arasında değişen dipol momentine sahiptir. Dipol momentindeki bu değişme karbonil karbonuna bağlı diğer grupların elektron verme ya da elektron çekme özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Karbonil grubunda çift bağ elektronlarının simetrik dağılmaması nedeniyle bu gruba hem nükleofiller hem de elektrofiller etkiyebilmektedir.



Karbonil grubuna su katılmasıyla gem-diol ya da hidrat adı verilen 1,1-diol oluşur. Tepime tersinirdir ve denge genellikle karbonil bileşiği yönündedir.



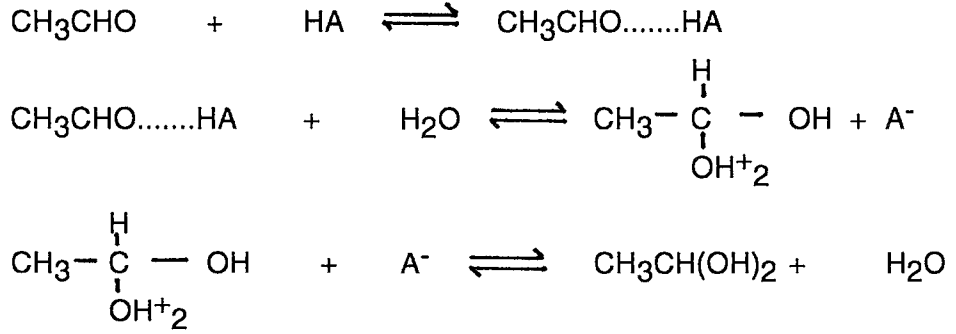
Karbonil grubuna su molekülü gibi alkol molekülleri de katılabilir. Pek çok durumda denge, sudaki gibi aldehit ya da keton yönündedir. Bir alkol molekülünün bir aldehite katılmasıyla oluşan ürüne hemiasetal (yariasetal), iki alkol molekülünün katılmasıyla oluşan ürüne asetal denir. Eğer karbonil bileşiği keton ise katılma ürünleri hemiketal (yarıketal) ve ketal olarak adlandırılır.



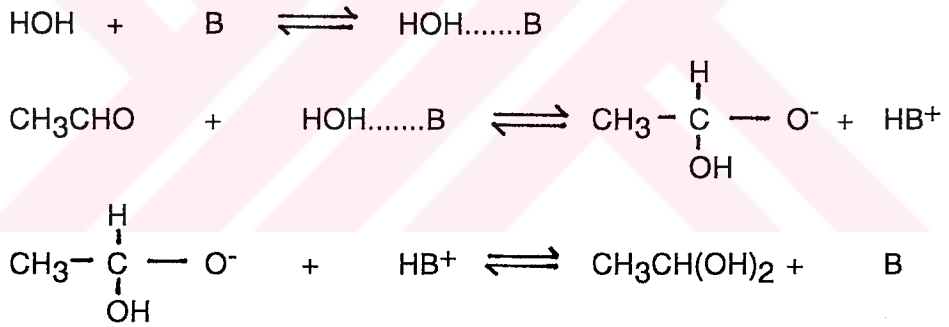
Asetaldehitin hidrasyon tepkimesinin kinetiği ilk kez 1949 yılında Bell ve diğ. tarafından çalışılmıştır (Hine, 1962). Bu çalışmada, tepkimenin genel asit ve

baz katalizörlüğünde olabileceği bulunmuş ve aşağıdaki mekanizmalar önerilmiştir.

Asit katalizli tepkime :

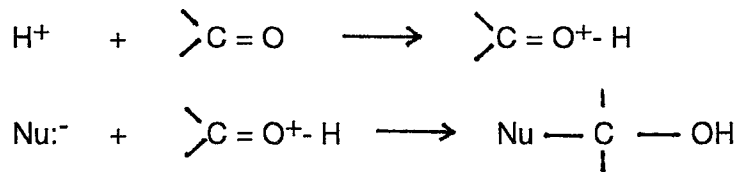


Baz katalizli tepkime :

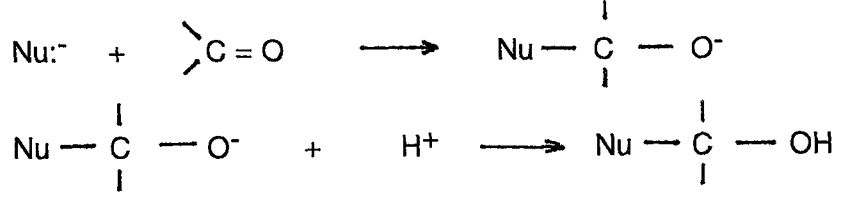


Her iki tepkimenin de hız belirleyen basamağı ikinci basamaktır. Karbonil grupları üzerinden yürüyen tepkimeler genellikle tetrahedral araürünler üzerinden olur. Asit katalizörlüğünde yapılan tepkimelerde nükleofilin ve protonun katılması için üç olası mekanizma vardır.

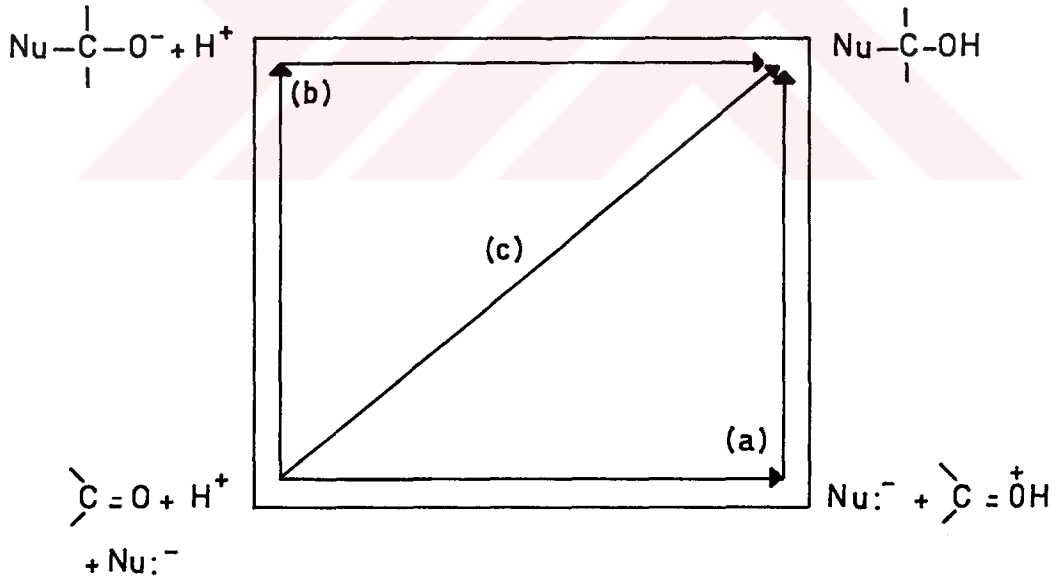
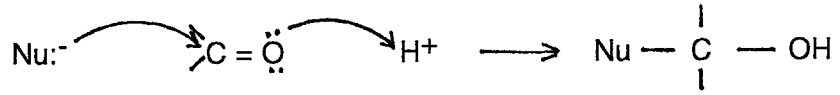
A) Protonlanmış karbonil grubuna nükleofilik katılma



B) Nükleofilik katılmadan sonra protonlanma



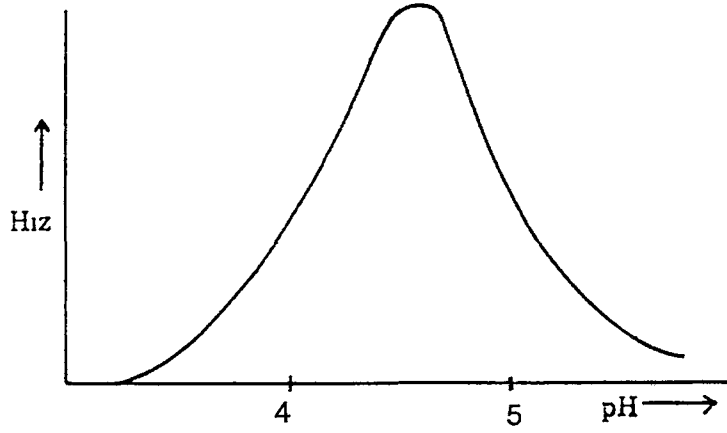
C) Eşzamanlı (concerted) nükleofilik katılma ve protonlanma



Şekil 1.1 Karbonil grubuna nükleofil ve protonun katılmasını gösteren üç boyutlu potansiyel enerji diyagramı (a) Nükleofilik katılmadan önce proton transferi, (b) Proton transferinden önce nükleofilik katılma, (c) Eşzamanlı nükleofilik katılma ve proton transferi (Carey ve Sundberg, 1984)

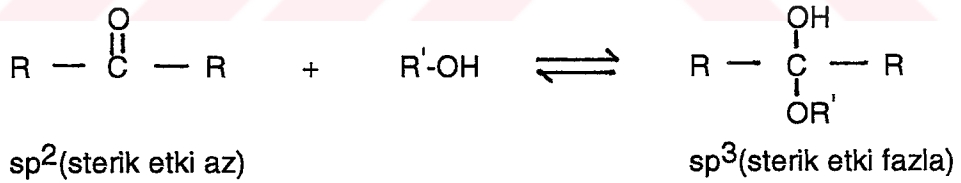
(A) mekanizması zayıf bazik nükleofillerin olması durumunda geçerlidir. Önce karbonil grubunun protonlanmış olması karbonil karbonunun nükleofile karşı daha aktif hale gelmesini sağlar. (B) mekanizması ise kuvvetli bazik nükleofiller olduğu zaman tercih edilir. Nükleofilin katılmasıyla oluşan bu yapı, karbonil grubuna göre daha bazik özellik taşır ve bu grubun protonlanması karbonil grubunun protonlanmasına tercih edilir. Son olarak, orta kuvvetteki bazik nükleofillerin (C) mekanizması üzerinden tepkime vermesi beklenir. (B) mekanizması ile tepkime verecek kadar kuvvetli olmayan nükleofiller karbonil oksijenine proton transferinin ve karbonil karbonuna nükleofilik katılmanın eşzamanlı olduğu (C) mekanizmasını izlerler.

Formaldehit hariç birçok karbonil bileşiğine su ve alkollerin katılması tepkimelerinin denge sabitleri oldukça küçüktür. Bu nedenle karbonil bileşiklerinin katılma tepkimelerine etki eden bazı faktörlerin gözönünde bulundurulması gerekir. Bunlardan birisi karbonil grubunu katılmalara karşı daha aktif hale getiren protonlanmadır. Karbonil grubu oksijenine bir protonun bağlanması karbonil karbonunun pozitifliğini arttıracak ve katılma tepkimelerine karşı daha etkin bir duruma getirecektir. Bundan dolayı katılma tepkimesinin hızı artacaktır. Ancak sulu fazda durum her zaman için böyle değildir. Burada gözönüne alınması gereken başka bir etken daha vardır. Bu etken ortamın asitliğidir. Ortamın asitliği arttıkça karbonil karbonuna bağlanacak nükleofilin derişimi azalacaktır. Çünkü ortamdaki proton, nükleofille birleşecek ve protona göre daha zayıf bir elektrofil olan karbonil karbonuna olan ilgisini kaybedecektir. Bu durumda, karbonil karbonuna katılma ancak belirli pH aralığında en yüksek hıza erişmekte, düşük ya da yüksek pH larda katılma hızı birden düşmektedir. Elde edilen deneysel veriler bunu doğrulamaktadır. Karbonil grubunun verdiği pek çok katılma tepkimesinin hızı pH = 4,5 civarında en fazla olmaktadır (Şekil 1.2). Bu nedenle asit katalizörlüğünde yapılan katılma tepkimeleri gerçekleştirilirken ortamın pH 'ı ayarlanır. Karbonil gruplarının verdikleri katılma tepkimelerinin hızı karbon atomunun pozitifliği ile doğrudan orantılıdır. Bu nedenle karbonil karbonuna elektron verici özellikteki komşu alkil grupları karbonil grubunun kararlılığını arttırdıkça katılma tepkimesinin hızı azalır. İki alkil grubu taşıyan bir keton ise sadece bir alkil grubu taşıyan bir aldehitten 7 kcal.mol⁻¹ daha kararlıdır. Alkil grubu taşımayan formaldehit, aldehit ve ketonlar içinde en etkin olanıdır ($\text{CH}_2 = \text{O} > \text{RCH} = \text{O} > \text{R}_2\text{C} = \text{O}$).



Şekil 1.2 Karbonil grubuna katılma hızının pH ile değişimi (Uyar, 1988)

Aldehit ve ketonların göreceli etkinliklerinde sterik etkiler de rol oynar. Karbonil grubuna katılma sonucu sp^2 hibritleşmesi yapmış olan karbon atomu sp^3 hibritleşmesi yapmış hale gelir. Bu durum karbon atomu etrafında sterik engelin artmasına neden olur.



Karbonil grubu etrafındaki hacimli gruplar, tepkime ürününde ve geçiş halinde daha fazla sterik engelle neden olurlar. Bu nedenle karbonil karbonu etrafında büyük hacimli gruplar içeren aldehit ve ketonların etkinlikleri azdır.

Sonuç olarak karbonil grubuna su ve alkol katılabilmesi için karbonil karbonuna bağlı gruplar küçük ve elektron çekici olmalıdır. Örneğin, trikloroasetaldehit (kloral) ve hekzafloroaseton, gibi bileşikler kararlı katılma ürünleri verirler. Çizelge 1.1 ve Çizelge 1.2 de bazı karbonil bileşiklerinin hidrat yüzdeleri ve denge sabitleri verilmiştir.

Basit karbonil bileşikleri için karbonil grubuna su katılması tepkimesinin denge sabiti oldukça küçüktür. Hemiasetal ve hemiketal oluşturmak üzere karbonil bileşiklerine alkollerin katılması tepkimesinin denge sabiti de hidrasyon

Çizelge 1.1 Bazı karbonil bileşiklerinin hidrat yüzdeleri

Karbonil Bileşiği	%Hidrat (25 °C)
CH ₂ O	100
CH ₃ CHO	58
CCl ₃ CHO	100
CH ₃ COCH ₃	0
CF ₃ COCF ₃	100
C ₆ H ₅ CHO	0

Çizelge 1.2 Bazı karbonil bileşiklerine alkol ve su katılması tepkimelerinin denge sabitleri (25 °C de ve sulu çözeltide)

Karbonil Bileşiği	Hidrasyon(K) ^a	Alkol	Hemiasetal(K)
CH ₂ O	2280	CH ₃ OH	1310
CH ₃ CHO	1.06	CH ₃ OH	0.741
CH ₃ CH ₂ CHO	0.85	CH ₃ OH	0.638
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	0.65	CH ₃ OH	0.482
(CH ₃) ₃ CCHO	0.235	CH ₃ OH	0.128
CF ₃ CHO	2.9×10 ⁴	CH ₃ CH ₂ OH	1.2×10 ³
CH ₃ COCH ₃	1.4×10 ⁻³	CH ₃ OH	2.2×10 ⁻⁴
ClCH ₂ COCH ₃	0.11	CH ₃ OH	0.027
ClCH ₂ COCH ₂ Cl	10	CH ₃ OH	0.58
CF ₃ COCH ₃	35	CH ₃ OH	0.88
CF ₃ COCF ₃	1.2×10 ⁶	CH ₃ OH	3.0×10 ³

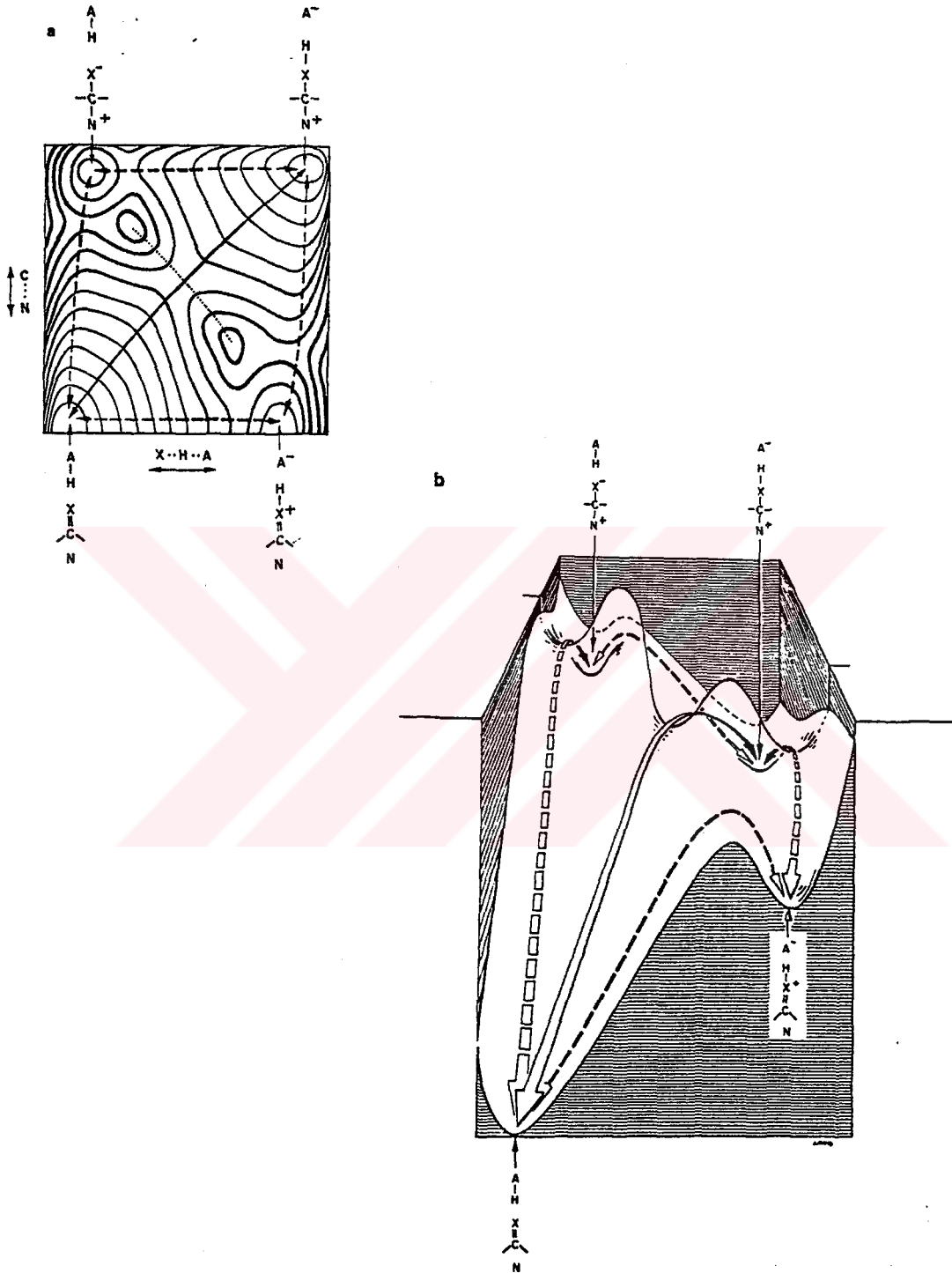
^a K= [hidrat] / [karbonil]

tepkimelerinde olduğu gibi bu bileşiklerin yapısal özelliklerine bağlıdır. Karbonil bileşiklerine alkol katılması tepkimelerinin denge sabitleri hidrasyon denge sabitlerinden biraz daha küçüktür. Çizelge 1.2 den de görüldüğü gibi asetaldehite su katılması tepkimesinin denge sabiti $K=1.06 \text{ M}^{-1}$ iken metanol katılması için $K= 0.741 \text{ M}^{-1}$ dir.

1.2 Bu Konuda Daha Önce Yapılmış Çalışmalar

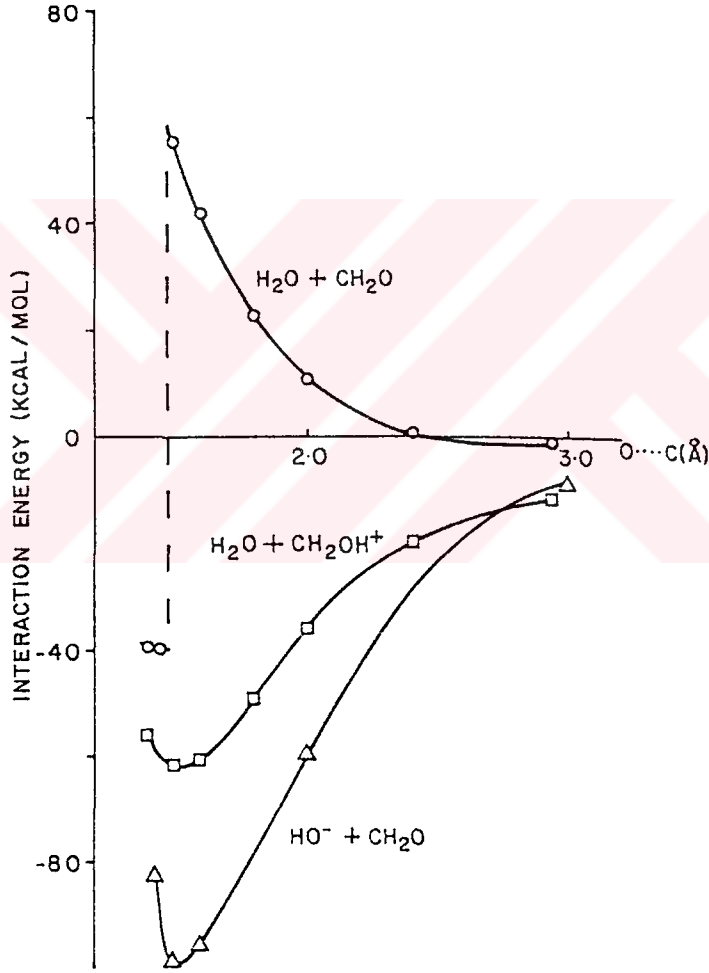
Bu konuda yapılan çalışmaları deneysel ve teorik olmak üzere iki gruba ayırabiliriz. Karbonil bileşiklerine su ve alkollerin katılması tepkimeleri bugüne kadar deneysel olarak birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Karbonil bileşiklerine su katılması tepkimeleri konusunda Bell (1966) tarafından oldukça detaylı bir tarama çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada, asetaldehitin su ile olan tepkimesinde $\Delta H \cong 5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ olduğu ve asetaldehitin klorlu türevlerinin oluşturduğu gem-diollerin sulu çözeltideki ayrışma (disasiyasyon) sabitlerinin ise halojen grubu sayısının arttıkça azaldığı görülmektedir ($\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ için $K_d=3.6 \times 10^{-5}$, $\text{CH}_2\text{ClCH}(\text{OH})_2$ için $K_d=0.002$). Aynı çalışmada hidrasyon dengesi üzerine izotop etkisi konusunda beş alifatik aldehitin D_2O ile olan tepkimesine ait ΔH değerlerinin H_2O ile ölçülen değerlerine kıyasla biraz daha düşük olduğu belirtilmiştir (Bell, 1966). Ancak izotop etkisi hakkında tam bir yorum yapmanın güç olduğu söylenmiştir. Guthrie (1975) tarafından florlanmış aldehit ve ketonların sulu çözeltide 25°C de hidrat ve hemiasetal denge sabitlerinin elektronik ve sterik etkiye olan bağlılığı incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada sterik etkinin elektronik etkiden daha fazla olduğu ve sterik etki arttıkça denge sabitinin azaldığı görülmüştür. Sulu ortamda genel asit-baz katalizörlüğünde karbonil bileşiklerinin tepkimeleri için Şekil 1.3 deki gibi bir enerji diyagramı tanımlanmıştır (Jencks, 1972).

Karbonil bileşiklerine su ve alkollerin katılması tepkimeleri deneysel olarak sulu fazda çalışılırken aynı tepkimeler teorik olarak gaz fazında incelenmiştir. Hesaplama kolaylığı açısından bu çalışmalar için genellikle formaldehit ve su sistemi alınmıştır. Bu konudaki oldukça kapsamlı çalışmalar Williams ve diğ. (1980) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmaların birincisinde ab initio yöntemlerle (STO-3G ve 4-31G) formaldehitin su ile olan etkileşimi nötral ve spesifik asit-baz katalizörlüğünde incelenmiştir.



Şekil 1.3 (a) Genel asit (HA) katalizörlüğünde karbonil grubu gibi doymamış bir merkeze (>C=X) nükleofilik katılmayı gösteren enerji diyagramı. Proton transferi yatay eksen boyunca, karbon-nükleofil bağ oluşumu ve parçalanması dikey eksen boyunca gösterilmiştir. (b) Aynı enerji diyagramının yandan görünüşü

Williams ve diğ. (1980) tarafından yapılan çalışmada, $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$, $\text{HO}^- + \text{CH}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{OH}^+$ sistemleri ele alınmış ve formaldehit ile nükleofilin etkileşim enerjileri O...C arası uzaklığın bir fonksiyonu olarak değerlendirilmiştir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4 O...C arası uzaklığın bir fonksiyonu olarak $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$, $\text{HO}^- + \text{CH}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{OH}^+$ tepkimelerinin etkileşim enerjileri

Şekil 1.4 ten de görüldüğü gibi nötral etkileşimde bağ oluşumu sözkonusu değildir. Aynı kişiler daha sonraki çalışmalarında böyle bir etkileşim için dört merkezli geçiş hali üzerinden olan bir mekanizma önermişlerdir. Spesifik asit-baz katalizörlüğünde bu tepkimenin oldukça kolay olduğu ve bu etkileşim sonucu $\sim 1.50 \text{ \AA}$ civarında karbon-nükleofil bağının oluştuğu görülmektedir.

1.3 Bu Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bugüne kadar yapılan teorik çalışmaların birçoğunda karbonil bileşiklerine su ve alkollerin katılması tepkimeleri ab initio yöntemlerle ve formaldehit gibi basit yapılı bir moleküle çalışılmıştır. Bu çalışmalarda daha çok tepkimeye giren bileşikler ve ürünlerin enerjileri hesaplanarak katılma tepkimeleri hakkında fikir edinilmeye çalışılmıştır.

Bu çalışmada, şimdiye kadar bu konuda kullanılmamış olan AM1, MINDO3, PM3 ve MNDO gibi yarıdeneyysel (semiempirical) moleküler orbital yöntemlerini birlikte içeren MOPAC6 (PC Version) paket programı kullanılarak, etanal ve 2-propanonun bazı halojenli ve döteryumlu türevlerinin gaz fazında ve asitli ortamda su, döteryum oksit (D_2O), metanol (CH_3OH) ve metanol-d (CH_3OD) ile olan nükleofilik katılma tepkimeleri incelendi. Karbonil bileşiklerine ait bağ uzunluğu, bağ açısı gibi başlangıç geometrileriyle ilgili veriler literatürdeki çalışmalardan alındı ve optimizasyonla en kararlı halleri bulundu. Bu çalışmada moleküllere ait geometriler internal koordinatlar (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar) kullanılarak tanımlandı. Optimize geometrilere ait şekiller Ball&Stick programı ile Macintosh bilgisayar kullanılarak çizildi.

Etanal ve 2-propanon bu tepkimelerdeki sterik etkinin, bunların halojenli türevleri ise elektronik etkinin önemini değerlendirmek için seçildi. Bu tepkimelerde önce karbonil bileşikleri protonlandı ve daha sonra yukarıdaki nükleofillerle olan tepkimelerindeki geçiş halleri (transition states) MOPAC6 paket programında yer alan ve son yıllarda geliştirilen SADDLE yöntemiyle belirlendi. Tepkimelerdeki geçiş hali geometrilerinin geçiş haline ait olup olmadığı kuvvet sabiti matrisinde (force-constant matrix) sadece bir tane negatif değer olmasıyla anlaşıldı. Ayrıca her bir türün oluşum ısıları hesaplanarak tepkime entalpileri bulundu. Tepkimelerin olabilirliği elde edilen sonuçlara dayanılarak değerlendirildi. Bu çalışmada, IR spektrumlarındaki bazı belirgin

pikler bu konuda en iyi sonuç veren PM3 yöntemiyle hesaplandı ve bazı bileşikler için deneysel değerleriyle karşılaştırıldı.

Yapılan çalışma sterik ve elektronik etkinin bu tür nükleofilik katılma tepkimelerindeki önemini yapılan hesaplamalarla görmek, bu tepkimelerdeki geçiş hallerinin belirlenmesini sağlamak ve yapılmamış deneysel çalışmaların sonucunu önceden tahmin etmek açısından önemlidir.



2. YÖNTEM VE TEKNİKLER

Bu çalışma Mart 1991 - Aralık 1994 tarihleri arasında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yapıldı. Çalışmada kullanılan ve yarıdeneysel moleküler orbital yöntemlerini içeren MOPAC6 (PC Version) paket programı QCPE (Quantum Chemistry Program Exchange)' den satın alındı. Bilgisayar olarak kişisel imkanlarla alınmış olan 8MB Ram, 140 MB HD kapasiteli, 386DX-40, matematik işlemcili ve IBM uyumlu bilgisayar kullanıldı.

2.1 Semiempirical (Yarıdeneysel) Moleküler Orbital Yöntemleri

Deneysel çalışmaları desteklemek ya da deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden öngörmek amacıyla hesaplamalı yöntemleri kullanacak olan kimyacılar için üç farklı seçenek vardır. Bunlar moleküler mekanik, ab initio ve semiempirical moleküler orbital yöntemleridir. Bu yöntemlerin her birisinin iyi ya da kötü olduğu durumlar mevcuttur.

Moleküler mekanik yöntemleri arasında AMBER, CHARM, MODEL ve MM gibi programları sayabiliriz. Bu programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kurallarıyla tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilirler. Enzimler gibi büyük yapıli sistemler için bile tepkime ısı ve konformasyon kararlılıkları gibi nicelikler hesaplanabilir. Bununla birlikte bu yöntemlerle elektronik yapıya bağlı olan özellikler ya da elektronik yapı hakkında bilgi edinilememektedir. Bir tepkime sistemi modellenerek bağ oluşumu ya da bağ parçalanmasını içeren işlemler yapılamaz.

Ab initio moleküler orbital yöntemleri (STO-3G, 4-31G gibi) kuantum mekaniksel temellere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Teoride bir tepkime sistemi tam olarak modellenebilir. Hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre binlerce kere daha fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için geometrilerde ve kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak bu basitleştirmeler kesin olmayan sonuçların elde edilmesine neden olur.

Semiempirical moleküler orbital (SE-MO) yöntemleri ise bu iki ekstrem durum arasında yer alır. Ab initio moleküler orbital yöntemleri gibi SE-MO

yöntemleri de kuantum mekaniksel esaslara dayanır. Bu yöntemlerde moleküler özelliklerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi ab initio yöntemlerin hesaplama süresi ile karşılaştırılmayacak kadar azdır. Çok küçük sistemler için kullanılabileceği gibi büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilir. SE-MO yöntemlerinden bazıları Çizelge 2.1 de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Bazı semiempirical moleküler orbital yöntemleri

Kısaltma	Tanım
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap. Özellikle singlet ve triplet yarılımlarında iyi sonuçlar verir.
MINDO/3	Modified INDO. Oluşum ısılarında doğruya yakın sonuçlar verir.
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap. Farklı atomlar üzerindeki orbitaller arasındaki örtüşmeyi ihmal eder.
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap. NDDO yaklaşımına benzer. Özellikle oluşum ısıları ve diğer moleküler özellikler hakkında iyi sonuçlar verir.
AM1	Austin Model 1. MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklikle oluşturuldu.
PM3	MNDO yönteminin üçüncü parametrizasyonudur. En son geliştirilen semiempirical moleküler orbital yöntemlerindedir.

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

Bir sistemin değişim (variation) yöntemiyle hesaplaması aşağıdaki basamakları içerir.

- a) Sistem için bir Hamiltonian (H) yazılır.
- b) Deęişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu (ψ) seçilir.
- c) Enerji minimumlaőtırılır.

Değişik yaklaőtımları anlayabilmek için SCF (Self Consistent Field) yönteminin açıklanması gerekir. Hückel kuramında, moleküler orbitaller (ψ), atomik orbitallerin (ϕ) doğrusal bileőtisi olarak yazılır (LCAO yaklaőtımı).

$$\psi = \sum_v c_v \phi_v \quad (1)$$

$$H\psi = E\psi \quad (2)$$

Burada H tek elektron iőtlemcisidir. Eğer (1) nolu eőtlik (2) nolu eőtlikte yerleőtirilirse;

$$\sum_v c_v (H - E) \phi_v = 0 \quad (3)$$

(3) nolu eőtlik ϕ_μ atomik orbitalleriyle çarpılır ve üç boyutlu uzayda integrali alınır; aşağıdaki eőtlik elde edilir.

$$\sum_v c_v \int \phi_\mu (H - E) \phi_v dV = 0 \quad (4)$$

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

$$\int \phi_\mu H \phi_\nu dV = H_{\mu\nu} \quad (5)$$

ve

$$\int \phi_\mu E \phi_\nu dV = E \int \phi_\mu \phi_\nu dV = ES_{\mu\nu} \quad (6)$$

sonuç olarak

$$\sum_{\nu} c_{\nu} (H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}) = 0 \quad (7)$$

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

$$|H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}| = 0 \quad (8)$$

SCF yöntemi serbest tanecik yöntemini esas alır. Her elektronun, diğer elektronların ve çekirdeğin yarattığı bir elektrostatik alan içinde hareket ettiğini kabul eder. Genelde bir moleküler sistem için tam bir Hamiltonian kullanılmaz. Tam Hamiltonian, çekirdek ve elektron kinetik enerji operatörlerini, tüm yüklü parçacıklar arasındaki elektrostatik etkileşimleri, çekirdek ve elektronların orbital ve spin hareketinden oluşan manyetik momentler arasındaki etkileşimleri içerir. Sonuç olarak tam Hamiltonian çalışılan Hamiltonian ' dan daha karışıktır.

SCF yönteminde öz fonksiyon işlemcisi olarak H yerine F alınır

$$F\psi = E\psi \quad (9)$$

Bu eşitlikte F, Hartree-Fock işlemcisidir. (2) nolu eşitlikte yaptığımız düzenlemeleri burada da yapabiliriz.

$$\sum_{\nu} c_{\nu} (F_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}) = 0 \quad (10)$$

$$|F_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}| = 0 \quad (11)$$

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu} F \phi_{\nu} dV \quad (12)$$

H ' dan farklı olarak F işlemcisi tam Hamiltonian ile tarif edilir. F ' nin matris elemanları Lennard-Jones, Hall ve Roothaan tarafından türetilen bir ifade ile şu şekilde verilir :

$$F_{\mu\nu} = H^C_{\mu\nu} + \sum_{\rho} \sum_{\sigma} P_{\rho\sigma} [(\mu\nu | \rho\sigma) - 1/2 (\mu\rho | \nu\sigma)] \quad (13)$$

H^C , tek elektron için core (iç) Hamiltonianıdır. Bu terim tek elektron kinetik enerji işlemcisi ve moleküldeki tüm atomik çekirdekler ile tek elektron arasındaki potansiyel enerjiden oluşmaktadır.

$$H^C = - (\hbar^2 / 2m) \nabla^2 + \sum_A V_A \quad (14)$$

$$\nabla^2 = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2 \quad (15)$$

V_A , çekirdek - elektron potansiyel enerjisidir ve $- Z_A e^2 / r_A$ 'ya eşittir. (13) nolu eşitlikteki $P_{\rho\sigma}$ bağ derecesidir.

$$P_{\rho\sigma} = 2 \sum_k c_{k\rho} c_{k\sigma} \quad (16)$$

(13) nolu eşitlikteki son terim ise uzayda $\phi_{\mu} \phi_{\nu}$ (1) ve $\phi_{\rho} \phi_{\sigma}$ (2) dağılımına sahip iki elektron arasındaki itmeyi fiziksel olarak ifade eder.

$$(\mu\nu | \rho\sigma) = \int \int \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) (e^2 / r_{12}) \phi_{\rho}(2) \phi_{\sigma}(2) dV_1 dV_2 \quad (17)$$

(13) 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 daha farklı eşitlikler kullanılır. SCF de $F_{\mu\nu}$ elemanları ile $S_{\mu\nu}$ örtüşme integralleri kolaylıkla hesaplanır. Başlangıçta c katsayılarının kaba bir tahmini yapılır. Bu katsayılar ile $F_{\mu\nu}$ integralleri bulunur. Her seferinde enerji hesaplanır. Bulunan enerji değerleri birbirine eşit olduğu zaman hesaplama tamamlanır.

SCF LCAO moleküler orbital yaklaşımına dayanan ilk semiempirical moleküler orbital yöntemi Pople ve diğ. (1965) tarafından geliştirilen CNDO dur. Bundan sonra yine aynı kişiler tarafından INDO ve NDDO yaklaşımları

geliştirilmiştir. Bu yöntemler 1975 yılına kadar birçok organik bileşiğin özelliklerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Dewar ve diğ. bu yaklaşımlara dayanarak MINDO/3 adını verdikleri yeni bir yöntem geliştirdiler. Sadece 10 element için geçerli olan bu yöntem, C, H, N ve O içeren moleküllerin oluşum ısılarında, bağ uzunluklarında ve iyonlaşma potansiyellerinde uygun sonuçlar vermesine rağmen yine de bazı yetersizliklere sahipti. Diatomik parametrelerin kullanılmasından dolayı diğer elementler için bu yöntemi geliştirmek oldukça zordu. Bu nedenle Dewar ve diğ. (1977) tarafından NDDO yaklaşımına dayanan MNDO yöntemi geliştirildi. Bu yöntemle C, H, N ve O içeren moleküllerin hesaplanan çeşitli değerlerindeki ortalama hatalar azaldı. Bu yöntemde sadece atomik parametreler kullanıldığı için; yöntemin diğer elementler için de gelişimini sağlamak oldukça kolaydı. Bundan sonraki sekiz yıl içinde C, H, N ve O elementlerine ek olarak 16 element için daha bu yöntem kullanılabilir hale geldi.

Austin Model 1 adı verilen AM1 yöntemi de yine Dewar ve diğ. (1985) tarafından MNDO yönteminin geliştirilmiş halidir. Bu yöntem esas olarak moleküldeki büyük itmeleri ortadan kaldırmak için MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklik yapılmasıyla oluşturulmuştur. MNDO-PM olarak adlandırılan ve MNDO ' nun üçüncü parametrizasyonu olduğunu göstermek için PM3 şeklinde gösterilen program ise en son geliştirilen yöntemlerden birisidir. Çok sayıda element için parametreleri aynı anda optimize edebilen bir yaklaşımdır.

Son birkaç yıldır çeşitli moleküler orbital yöntemlerini yapısında bulunduran MOPAC, AMPAC ve MNDO 88 gibi paket programlar geliştirilmiştir. Bunlardan MOPAC, James J.P. Stewart tarafından geliştirilen en son paket programıdır. Bu programların hepsi benzer özelliklere sahiptir. Ancak bunlardan MOPAC diğer iki paket programının önemli özelliklerini de bünyesinde toplamıştır.

2.2 MOPAC6 Paket Programının Özellikleri

MOPAC6, kimyasal yapıları ve tepkimeleri çalışmak için geliştirilmiş ve MNDO, MINDO/3, AM1 ve PM3 gibi semiempirical moleküler orbital yöntemlerinden oluşmuş bir paket programıdır. Böyle bir programla, moleküller, radikaller, iyonlar ve polimerler için oluşum ısı gibi termodinamik özellikler,

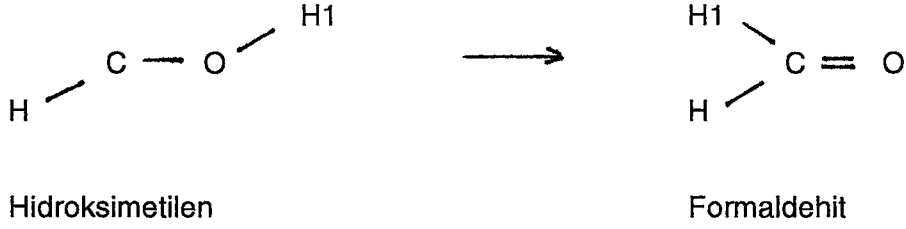
titreşim frekansları, kuvvet sabitleri, bağ dereceleri vb. değerler hesaplanabilir. Tepkimeler için geçiş hali yapıları ve bu yapılara ait özellikler bulunabilir. Şimdi kısaca böyle bir paket programla nelerin yapılabileceğini açıklayalım.

2.2.1 Geometri optimizasyonu

Semiempirical moleküler orbital hesaplamaların en çok kullanılan fonksiyonu moleküler geometrileri optimize etmek ve bu optimize geometrilere karşın gelen ΔH_f (oluşum ısı) gibi nicelikleri hesaplamaktır. Optimizasyondaki hesaplamalar molekülü tanımlayan kartezyen ya da internal koordinatlarla (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları) verilmiş yaklaşık bir geometri ile başlar. Bu geometri bilgileri kullanılarak geometri optimize edilir ve enerji minimumuna indirilir. Geometri, enerji değeri değişmeyinceye kadar değiştirilir. Bunun ölçüsü de gradient norm değerinin sıfır olmasıdır. Gradient norm, atomik konumların bir fonksiyonu olarak moleküler sistemin enerjisinin değişim hızıdır. Sıfır gradient değeri geometrinin minimum enerjide olduğunu gösterir. Gerçekte gradient normu sıfıra düşürmek oldukça zordur. MOPAC6 programı için önerilen gradient norm değeri 0.4 ve alt değerlerdir. Program çalıştıktan sonra oluşum ısı, iyonlaşma enerjisi, yük dağılımı ve dipol moment değeri vererek durur. Kullanıcının isteğine göre belirli opsiyonlar yazılarak istenilen özellikler hesaplanabilir. Geometri tanımıyla ilgili bilgiler Ek 1 de, hesaplamalarda kullanılabilecek opsiyonlar (key-words) listesi ise Ek 2 de verilmiştir.

2.2.2 Tepkime yolları (reaction paths)

Geometri optimizasyonunun ve bu geometriye karşın gelen özelliklerin hesaplanmasının doğal sonucu tepkime şeklinin bulunmasıdır. Yaklaşık tepkime koordinatı olarak alınan belirli bir geometrik koordinat, belirli oranlarda değiştirilir ve sistemin enerjisindeki değişiklikler gözlenir. Örneğin, hidrosimetilenin formaldehite dönüşümünde O - C - H1 bağ açısı, bu açının hidrosimetilendeki değerinden formaldehitteki değerine kadar farklı değerlerde verilir. Her bir değere karşın gelen enerji değerlerinin tepkime koordinatına karşı grafiği çizildiğinde yaklaşık bir tepkime profili elde edilir. Buradan aktivasyon enerjisi bulunabilir.



2.2.3 Kuvvet sabitlerinin (force constants) hesaplanması

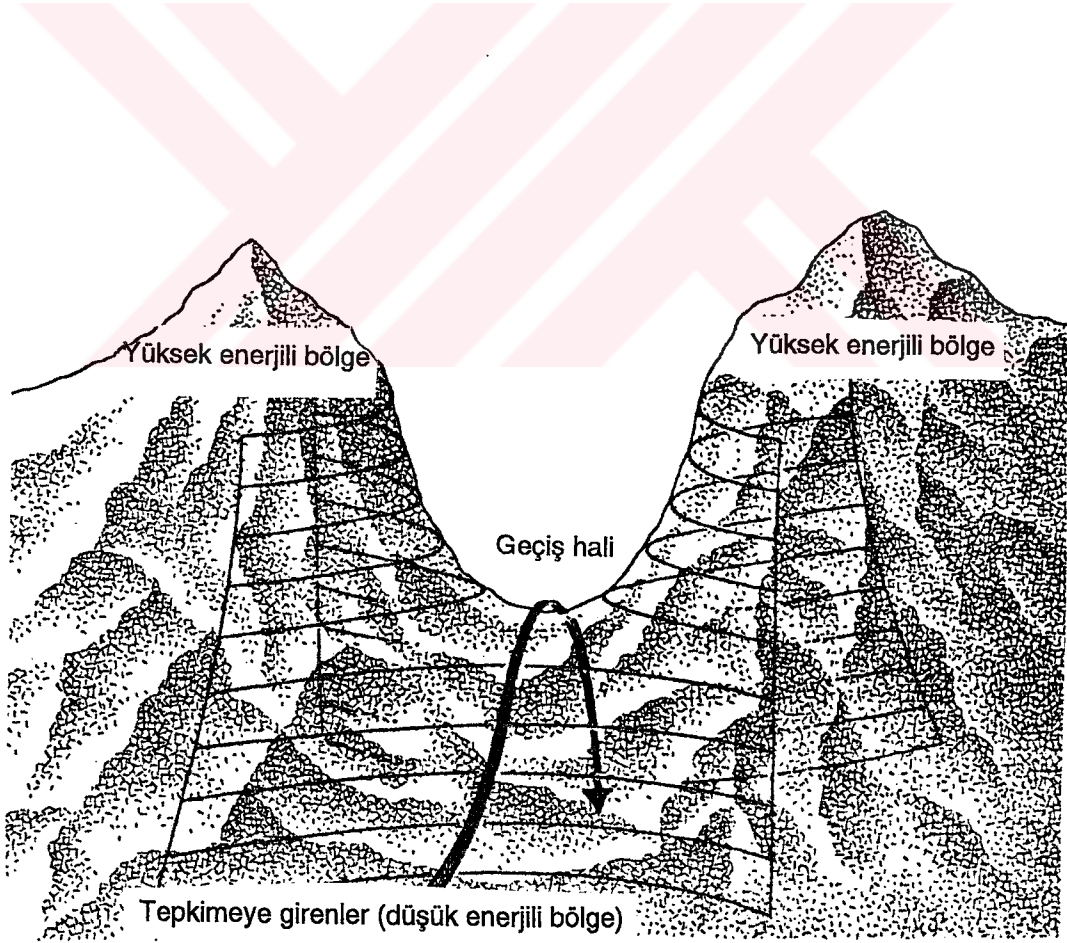
Potansiyel enerji yüzeyinde (PES) spesifik noktaların karakterizasyonu kuvvet sabiti hesaplaması yapılmaya kadar şüphelidir. Kararlı bir molekülün optimize geometrisi potansiyel enerji yüzeyinde bir minimuma karşın gelir. Bunun sonucu olarak böyle bir geometri tamamen pozitif kuvvet sabitlerine sahiptir. Diğer taraftan geçiş hali (transition state) tepkime koordinatı boyunca atomların hareketine karşılık gelen tek bir negatif kuvvet sabitine sahiptir. Çünkü enerji bu koordinat boyunca bir maksimum noktadadır. Dolayısıyla kuvvet sabiti hesaplamaları tepkime süresince elde edilen geometrilerin uygun geometriler olup olmadığını göstermesi açısından önemlidir. Buna ek olarak bu değerlerden titreşim frekansları hesaplanır.

2.2.4 Geçiş hali optimizasyonu

Tepkime yolu hesabında maksimum noktaya karşın gelen geometriden yaklaşık bir geçiş hali geometrisi elde edilebilir. Bundan sonra gerçek bir geçiş hali geometrisini elde etmek için daha ileri derecede optimizasyon yapılır. Bu optimizasyon normal geometri optimizasyonu ile yapılamaz. Çünkü böyle bir durumda geçiş hali daha kararlı olan ürünlere ya da tepkimeye girenlere dönüştürülür. Bunun için sadece gradient normu düşürmek yoluyla geçiş halini optimize etmek mümkündür. Böylece geçiş hali ile tepkimeye girenler arasındaki oluşum ısı farkı semiempirical moleküler orbital yöntemiyle elde edilen aktivasyon enerjisini verecektir. MOPAC paket programının son versiyonlarında geçiş halinin elde edilebilmesi için SADDLE yöntemine yer verilmiştir.

Basit bir kimyasal tepkime sırasında potansiyel enerji yüzeyinde üç nokta önemlidir. Bunlar sırasıyla tepkimeye girenler ve ürünlere karşın gelen bir minimum ve geçiş haline karşın gelen saddle noktasıdır. Şekil 2.1 de geçiş hali

ve tepkimeye girenler şematik olarak gösterilmiştir. Tepkimeye girenler ve ürünlerin geometrilerini belirlemek için çok etkili hesaplamalı yöntemler mevcutken geçiş halinin yerleştirilmesi önemli bir problemdir. Saddle noktasını elde etmenin en uygun yolu seçilen bir tepkime koordinatı boyunca geometriyi optimize etmektir. Ancak bu yöntem genellikle başarısızlıkla sonuçlanır. Sistemin enerjisinin bir maksimumdan geçmesi yerine belirsiz bir nedenle bu enerji çok yüksek bir değere ulaşır ve bazı noktalarda enerjideki düşüşle birlikte ürün benzeri bir yapı elde edilir.



Şekil 2.1 Geçiş halinin (GH) şematik gösterimi

Geçiş halini veren saddle noktasının belirlenmesi için birçok yeni yöntem vardır. Ancak bu yöntemler çok sayıdaki fonksiyonun yorumlanmasını gerektirdiğinden pratik değildir. MOPAC6 paket programında saddle noktasındaki geometrinin elde edilebilmesi için oldukça basit bir yöntem sunulmuştur (Dewar ve diğ., 1984).

Eğer tepkimeye girenlerin geometrileri $A = \sum a_i$ ve ürünlerin geometrileri de $B = \sum b_i$ şeklinde gösterilirse; o zaman A' nin B' yi vermek için olan tepkimesi sürekli olarak A' nin bozulması şeklinde olmalıdır. Bu yöntemde A ve B' nin geometrileri sınırlandırılmazken sadece unimoleküler ve bimoleküler tepkimeler gözönünde tutulmuştur. Geometriler kartezyen ya da internal koordinatlarla tanımlanabilir. Buradaki amaç birbirine dönüşen A ve B için en düşük enerjili yolda en yüksek enerjili durumu bulmaktır. Tepkime koordinatı olarak seçilen $R = A - B$ olarak tanımlanabilir. R değeri A ve B' nin kartezyen ya da internal koordinatlarla verilmiş olan geometrileri arasındaki farkın bir ölçüsüdür.

$$R = \sqrt{[\sum (a_i - b_i)^2]}$$

En ideal şekilde tepkime ilerlerken R düzgün bir şekilde azalır. Bu azalma ürünler ve tepkimeye girenler belirli bir noktada eşit geometriye sahip oluncaya kadar devam eder. $R = 0$ olduğu zaman her iki geometri geçiş haline dönüşmüş demektir. Tepkime koordinatının bir noktasında sistemin enerjisi maksimumdan geçer ve saddle noktası belirlenir. Buradaki sorun bu koşulu sağlamak için A ve B' nin geometrilerinin nasıl düzenleneceğinin belirlenmesidir. Eğer tepkime kararlı araürünler yoluyla oluşuyorsa o zaman birkaç tane geçiş hali vardır. Bir saddle hesabında aşağıdaki adımlar izlenir.

Adım 1. Tepkimeyi oluşturan A ve B sistemlerinin optimize geometrileri elde edilir ve oluşum ısıları hesaplanır.

Adım 2. Her iki sistemin enerjisi değerlendirilir ve yüksek enerjili sistem (örneğin, B) kullanılarak diğer geometri açıklanır.

$$\sum a_i' = \sum (a_i - b_i)$$

o zaman

$$R = (\sum a_i'^2)$$

Adım 3. Seçilen bir R' uzaklığı için düşük enerjili sistemin enerjisi değiştirilir ($R' = 0.95R$).

$$a_i = \sum a_i' R' / R$$

Bu işlemle tepkimeye girenler ve ürünler arasındaki fark azaltılır.

Adım 4. A' nın optimize geometrisi daima R' de R_{ab} nin sabit tutulması koşuluna bağlıdır.

$$R_{ab} = \sqrt{ [\sum (a_i - b_i)^2]}$$

Adım 5. Eğer R yeterince küçükse işlem bitirilir. Aksi takdirde (3) nolu adıma tekrar dönülür.

Geçiş hali yukarıda anlatılan yöntemle yerleştirilir. Daha sonra MOPAC6 paket programındaki TS opsiyonu kullanılarak geçiş hali optimize edilir. Bu opsiyonla sadece gradient norm düşürülerek elde edilen yapının daha kararlı olan tepkimeye girenler ya da ürünlere dönüşmesi engellenir. Daha sonra optimize edilen geometrinin geçiş haline ait olup olmadığı kuvvet sabiti matrisinin çaprazlanması (diagonalisation) sonucu burada yalnızca bir tane negatif değer olmasından anlaşılır (McIver-Komornicki, 1972).

2.2.5 SE-MO yöntemleriyle titreşim frekanslarının ve kuvvet sabitlerinin bulunması

IR (infrared) spektroskopisi kimyada ve diğer birçok bilim dalında geniş bir uygulama alanına sahiptir. Deneysel olarak elde edilen spektrumlar moleküler yapının belirlenmesinde ve molekülün bağ özelliklerinin anlaşılmasında sıklıkla kullanılır. Hesaplamalı yöntemler ise deneysel olarak elde edilen değerlerin doğrulanmasını ve yeterli deneysel bilginin elde edilemediği durumlarda titreşim frekanslarının bulunmasını ve buna bağlı olarak kuvvet sabitlerinin tahminini sağlar.

Son yıllarda kuantum mekaniksel yöntemler kuvvet sabitlerinin ve titreşim frekanslarının yorumlanmasında oldukça sık kullanılır hale gelmiştir. Genellikle yapılan çalışmalarda kuantum mekaniksel yöntemlerle hesaplanan titreşim frekanslarının deneysel olarak bulunandan daha yüksek enerjili olduğu görülmektedir. Ab initio yöntemlerle yapılan hesaplamalar deneysel değerlere çok yakın sonuçlar vermektedir. Ancak bu yöntemlerin pahalı ve büyük moleküler sistemler için çok zaman alıcı olması pratikte kullanımını kısıtlar. Semiempirical moleküler orbital yöntemleri ise hem ucuz hem de daha hızlıdır. Bu konuda semiempirical yöntemlerle elde edilen sonuçlar oldukça ümit vericidir ve deneysel değerlerle uyum içindedir. Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3 de MOPAC6 paket programında yer alan semiempirical moleküler orbital ve ayrıca ab initio yöntemlerle hesaplanmış olan titreşim frekansları ve kuvvet sabitleri deneysel değerleriyle karşılaştırılarak verilmiştir (Seeger ve diğ., 1991).

Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3 den de görüldüğü gibi ab initio yöntemlerden olan HF / 4-21 hem kuvvet sabitlerinde hem de titreşim frekanslarında deneysel değerlere yakın sonuçlar vermektedir. Semiempirical moleküler orbital yöntemler arasında ise PM3 en uygun sonuçları vermektedir.

Çizelge 2.2 Formaldehitin SE-MO yöntemlerle hesaplanan kuvvet sabitleri

Kuvvet sbt.	Den. değer	AM1	MNDO	PM3	Ab initio
F ₁₁	12.910	18.115	19.088	16.579	14.866
F ₁₂	0.665	1.051	1.082	0.428	0.699
F ₁₃	0.414	0.555	0.506	0.275	0.430
F ₂₂	4.962	5.587	6.234	5.103	5.062
F ₂₃	-0.123	-0.012	-0.062	-0.091	-0.117
F ₃₃	0.571	0.484	0.513	0.375	0.675
F ₄₄	4.873	5.144	5.736	4.876	5.000
F ₄₅	0.213	0.425	0.416	0.125	0.180
F ₅₅	0.835	0.738	0.763	0.573	0.982
F ₆₆	0.403	0.404	0.463	0.339	0.508

Çizelge 2.3 Formaldehitin SE-MO yöntemlerle hesaplanan titreşim frekansları

Titreşim fr.	Den. değer	AM1	MNDO	PM3	Ab initio
$v_1 A_1$	2782	3121	3302	2999	2974
$v_2 A_1$	1746	2053	2115	1987	1921
$v_3 A_1$	1500	1443	1490	1288	1702
$v_4 B_1$	1167	1165	1215	1098	1331
$v_5 B_2$	2843	3085	3256	3026	3060
$v_6 B_2$	1249	1176	1210	1069	1408



3. BULGULAR

3.1 Bu Çalışmada İncelenen Tepkimeler

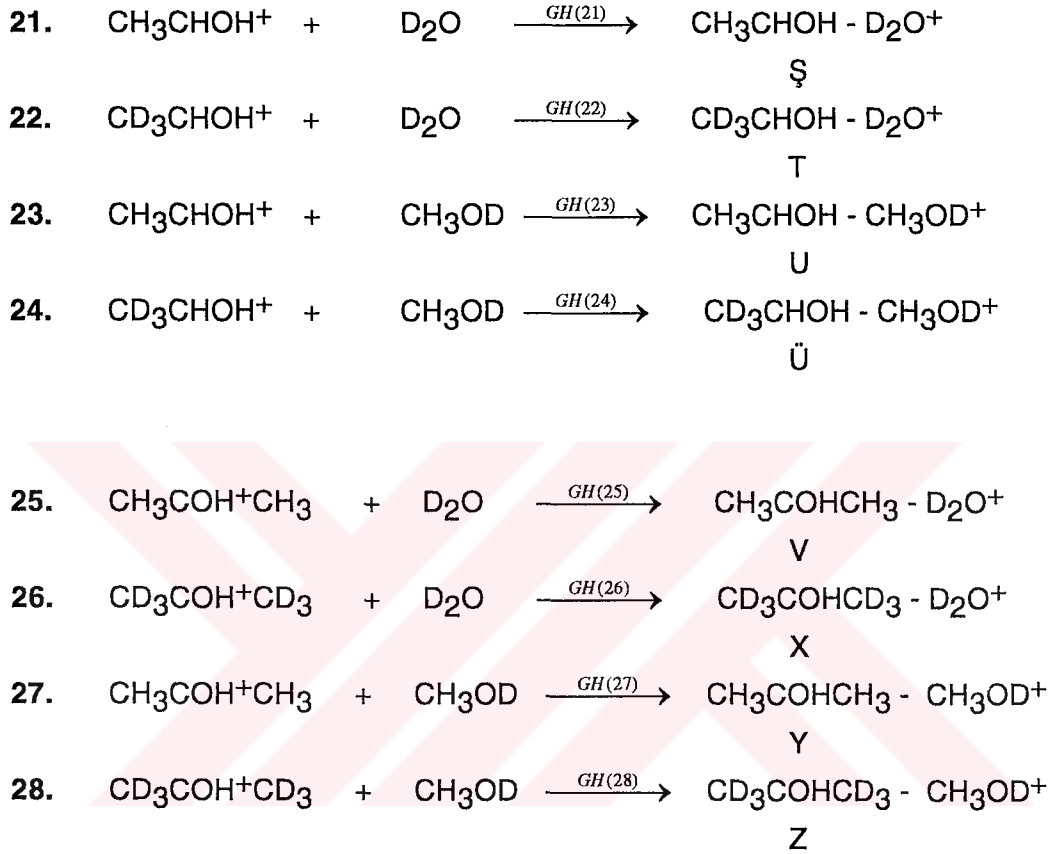
I. Asetaldehit ve halojenli türevlerinin asit katalizörlüğünde H₂O ve CH₃OH ile olan tepkimeleri

1. $\text{CH}_3\text{CHOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{GH}(1)} \text{CH}_3\text{CHOH} - \text{H}_2\text{O}^+$
A
2. $\text{CH}_2\text{FCHOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-} \text{CH}_2\text{FCHOH} - \text{H}_2\text{O}^+$
B
3. $\text{CH}_2\text{ClCHOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{GH}(3)} \text{CH}_2\text{ClCHOH} - \text{H}_2\text{O}^+$
C
4. $\text{CH}_2\text{BrCHOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{GH}(4)} \text{CH}_2\text{BrCHOH} - \text{H}_2\text{O}^+$
D
5. $\text{CH}_2\text{ICHOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{GH}(5)} \text{CH}_2\text{ICHOH} - \text{H}_2\text{O}^+$
E
6. $\text{CH}_3\text{CHOH}^+ + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{GH}(6)} \text{CH}_3\text{CHOH} - \text{CH}_3\text{OH}^+$
F
7. $\text{CH}_2\text{FCHOH}^+ + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{GH}(7)} \text{CH}_2\text{FCHOH} - \text{CH}_3\text{OH}^+$
G
8. $\text{CH}_2\text{ClCHOH}^+ + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{GH}(8)} \text{CH}_2\text{ClCHOH} - \text{CH}_3\text{OH}^+$
H
9. $\text{CH}_2\text{BrCHOH}^+ + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{GH}(9)} \text{CH}_2\text{BrCHOH} - \text{CH}_3\text{OH}^+$
I
10. $\text{CH}_2\text{ICHOH}^+ + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{GH}(10)} \text{CH}_2\text{ICHOH} - \text{CH}_3\text{OH}^+$
i

II. Aseton ve halojenli türevlerinin asit katalizörlüğünde H₂O ve CH₃OH ile olan tepkimeleri

11. $\text{CH}_3\text{COH}^+\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{GH}(11)} \text{CH}_3\text{COHCH}_3 - \text{H}_2\text{O}^+$
J
12. $\text{CH}_2\text{FCOH}^+\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{GH}(12)} \text{CH}_2\text{FCOHCH}_3 - \text{H}_2\text{O}^+$
K
13. $\text{CH}_2\text{ClCOH}^+\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{GH}(13)} \text{CH}_2\text{ClCOHCH}_3 - \text{H}_2\text{O}^+$
L
14. $\text{CH}_2\text{BrCOH}^+\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{GH}(14)} \text{CH}_2\text{BrCOHCH}_3 - \text{H}_2\text{O}^+$
M
15. $\text{CH}_2\text{ICOH}^+\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{GH}(15)} \text{CH}_2\text{ICOHCH}_3 - \text{H}_2\text{O}^+$
N
16. $\text{CH}_3\text{COH}^+\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{GH}(16)} \text{CH}_3\text{COHCH}_3 - \text{CH}_3\text{OH}^+$
O
17. $\text{CH}_2\text{FCOH}^+\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{GH}(17)} \text{CH}_2\text{FCOHCH}_3 - \text{CH}_3\text{OH}^+$
Ö
18. $\text{CH}_2\text{ClCOH}^+\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{GH}(18)} \text{CH}_2\text{ClCOHCH}_3 - \text{CH}_3\text{OH}^+$
P
19. $\text{CH}_2\text{BrCOH}^+\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{GH}(19)} \text{CH}_2\text{BrCOHCH}_3 - \text{CH}_3\text{OH}^+$
R
20. $\text{CH}_2\text{ICOH}^+\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{GH}(20)} \text{CH}_2\text{ICOHCH}_3 - \text{CH}_3\text{OH}^+$
S

III. Asetaldehit ve aseton ile bunların döteryumlu türevlerinin D₂O ve CH₃OD ile olan tepkimeleri



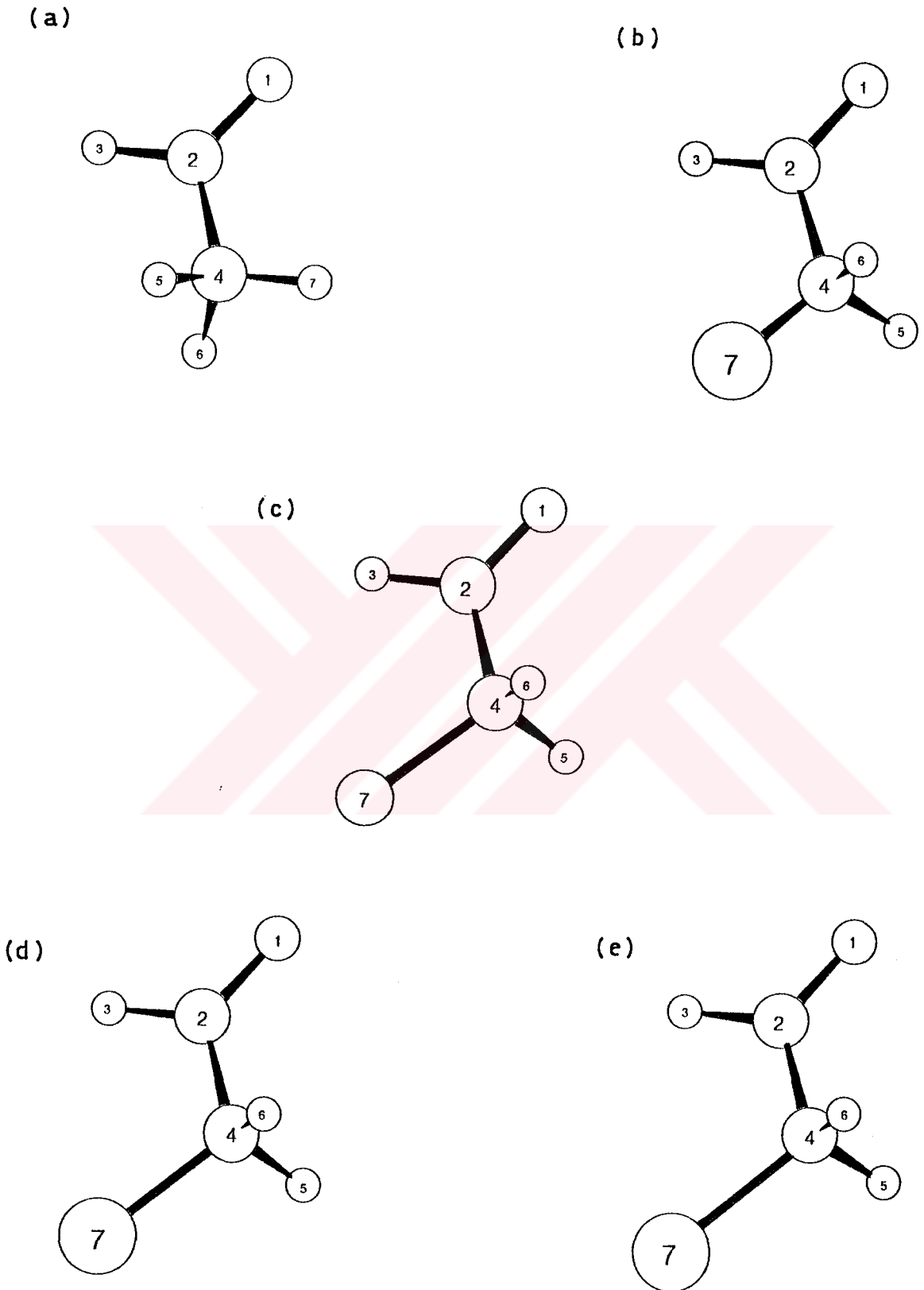
3.2 Asetaldehit ve Türevlerinin Asitli Ortamda H₂O, CH₃OH, D₂O ve CH₃OD ile Olan Tepkimelerine Ait Bulgular

Bu çalışmanın tümündeki geometri optimizasyonları ve enerji hesaplamaları için MNDO semiempirical moleküler orbital yöntemi kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 Asetaldehit ve türevlerinin optimize geometrilerine ait değerler

Bağ ve Açıl ^a	CH ₃ CHO	CH ₂ FCHO	CH ₂ ClCHO	CH ₂ BrCHO	CH ₂ ICHO	CD ₃ CHO
C2-O1	1.220	1.220	1.220	1.221	1.220	1.221
C2-H3	1.111	1.108	1.108	1.108	1.109	1.111
C2-C4	1.517	1.549	1.526	1.523	1.523	1.517
C4-H6	1.109	1.122	1.108	1.107	1.110	1.109
C4-H(X)7 ^b	1.107	1.350	1.798	1.881	2.022	1.107
C4C2O1	124.90	121.97	122.24	122.59	123.12	124.90
H3C2O1	121.08	122.00	121.79	121.65	121.46	121.08
H6C4C2	109.60	109.24	111.41	111.08	109.32	109.60
H(X)7C4C2	113.13	111.87	111.60	112.35	114.97	113.13
H(X)7C4C2O1	179.91 ^c	179.74	180.40 ^d	180.03	180.12	179.91 ^c

^a Bu ve bundan sonraki tüm çizelgelerde bağ açıları, derece, bağ uzunlukları, Å^o olarak verilmiştir, ^b X= halojen grubudur (F, Cl, Br, I), ^c H7C4C2H3 dihedral açısıdır, ^d Bu ve bundan sonraki çizelgelerdeki bazı dihedral açılar negatif açıdan sakınmak amacıyla 180 dereceden büyük olarak verilmiştir.

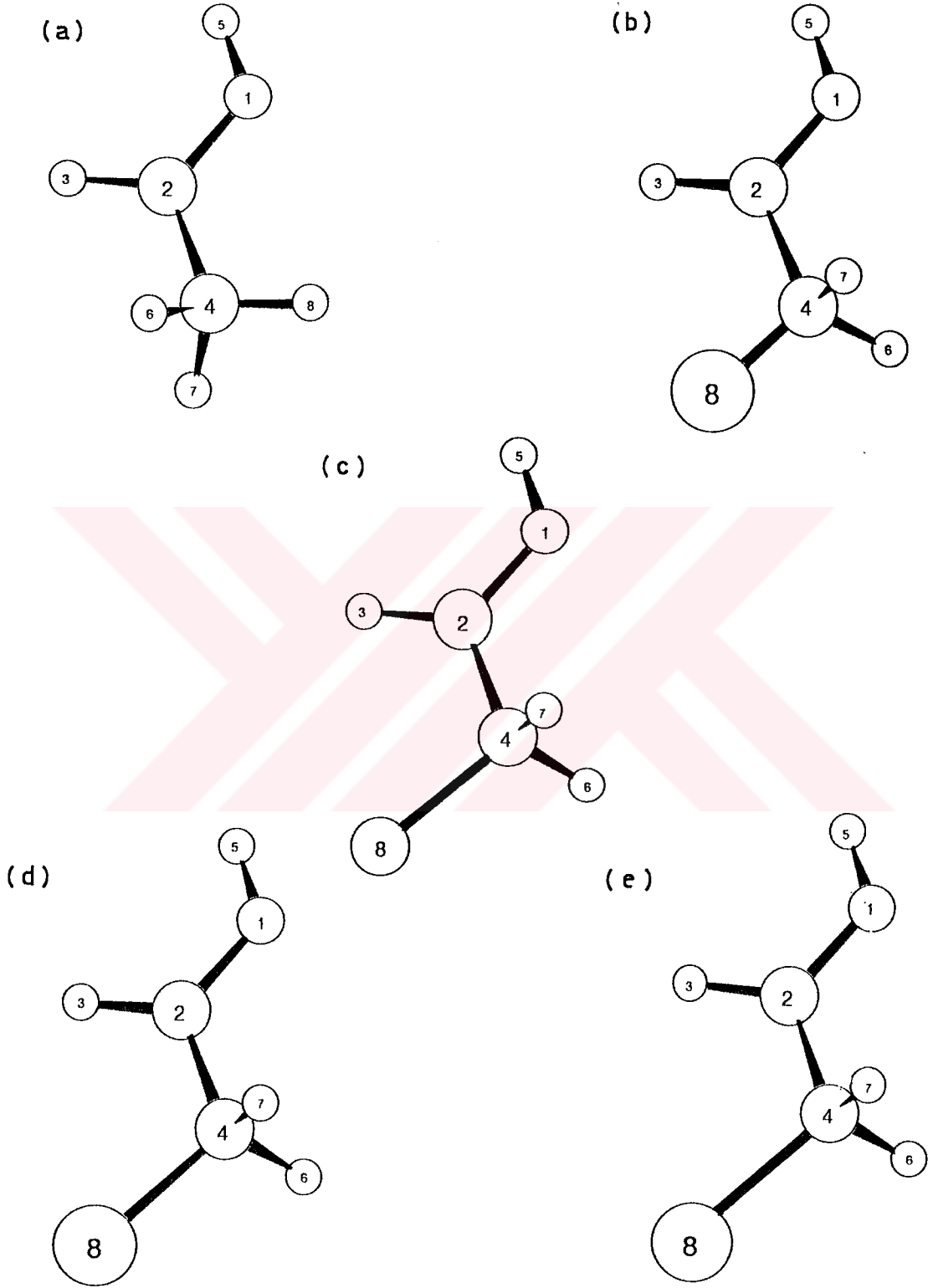


Şekil 3.1 Asetaldehit ve halojenli türevlerinin geometrik şekilleri (a) CH_3CHO , (b) CH_2FCHO , (c) CH_2ClCHO , (d) CH_2BrCHO , (e) CH_2ICHO

Çizelge 3.2 Protonlanmış asetaldehit ve türevlerinin optimize geometrilerine ait değerler

Bağ ve Açılı	CH ₃ CHOH ⁺	CH ₂ FCHOH ⁺	CH ₂ ClCHOH ⁺	CH ₂ BrCHOH ⁺	CH ₂ ICHOH ⁺	CD ₃ CHOH ⁺
C2-O1	1.284	1.280	1.283	1.284	1.285	1.284
C2-H3	1.108	1.109	1.109	1.109	1.109	1.108
C2-C4	1.506	1.555	1.517	1.510	1.503	1.506
C4-H6	1.113	1.126	1.114	1.114	1.117	1.113
C4-H(X)8	1.108	1.340	1.776	1.862	2.021	1.108
O1-H5 ^a	0.961	0.963	0.962	0.962	0.962	0.961
C4C2O1	119.77	117.62	118.15	118.45	118.82	119.77
H3C2O1	120.86	121.67	121.13	120.93	120.59	120.87
H6C4C2	108.49	108.58	110.79	110.64	109.43	108.48
H(X)8C4C2	114.07	109.78	110.52	111.69	114.94	114.12
H5O1C2	119.79	120.06	119.99	119.90	119.79	119.76
H5O1C2C4	180.01	180.01	180.04	180.06	180.05	180.13

^a H5, asit protonudur



Şekil 3.2 Protonlanmış asetaldehit ve halojenli türevlerinin geometrik şekilleri

(a) CH_3CHOH^+ , (b) $\text{CH}_2\text{FCHOH}^+$, (c) $\text{CH}_2\text{ClCHOH}^+$,
 (d) $\text{CH}_2\text{BrCHOH}^+$, (e) $\text{CH}_2\text{ICHOH}^+$

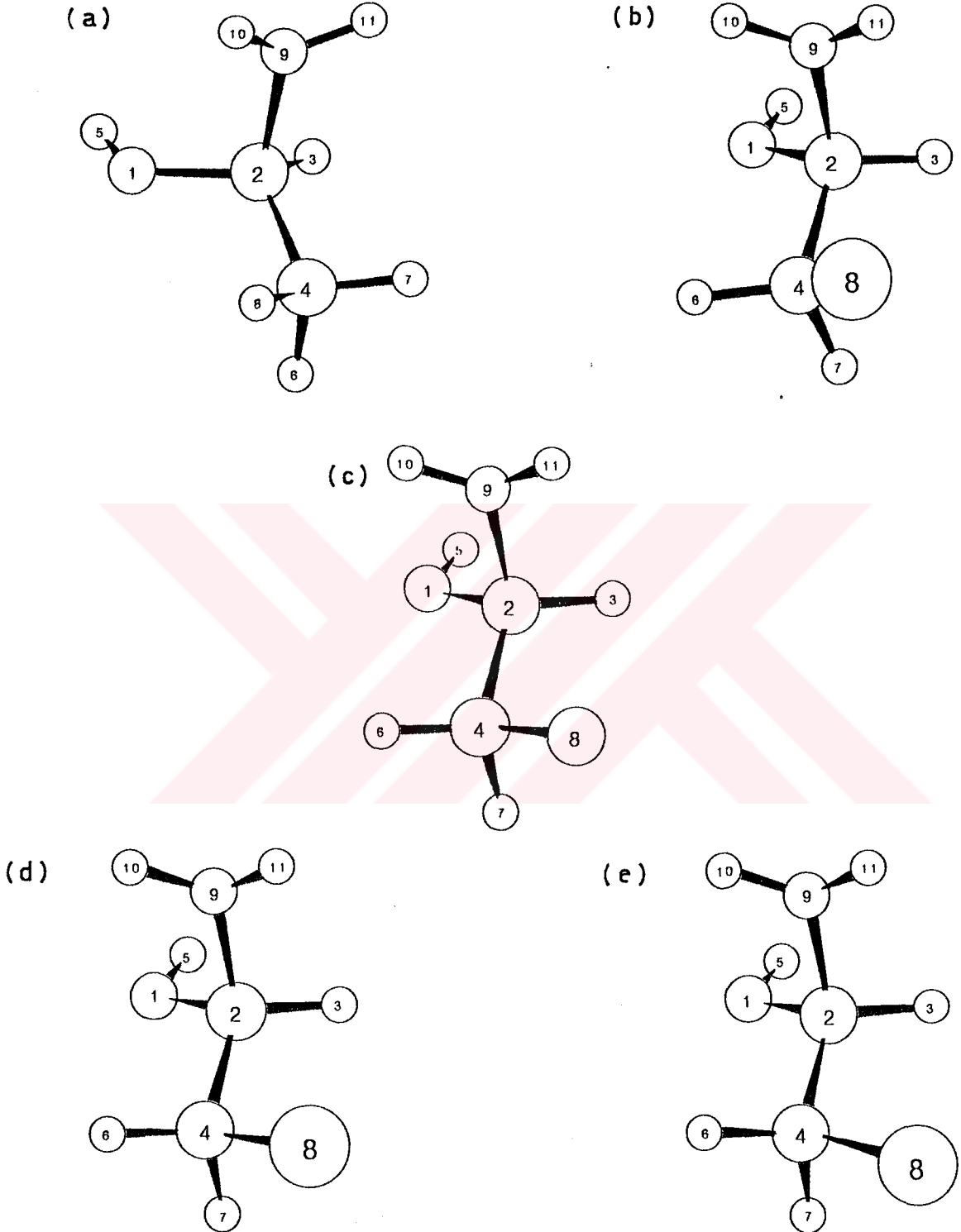
Çizelge 3.3 Protonlanmış ve protonlanmamış asetaldehit ve türevlerine ait bazı bağ dereceleri

Bileşik	BD C2-O1	BD C4-C2	BD O1-H5
CH ₃ CHO	1.970	0.927	-
CH ₃ CHOH ⁺	1.554	0.980	0.881
CH ₂ FCHO	1.986	0.886	-
CH ₂ FCHOH ⁺	1.582	0.907	0.875
CH ₂ ClCHO	1.982	0.907	-
CH ₂ ClCHOH ⁺	1.567	0.963	0.876
CH ₂ BrCHO	1.981	0.911	-
CH ₂ BrCHOH ⁺	1.561	0.974	0.878
CH ₂ ICHO	1.985	0.914	-
CH ₂ ICHOH ⁺	1.556	0.990	0.879
CD ₃ CHO	1.970	0.927	-
CD ₃ CHOH ⁺	1.554	0.980	0.881

Çizelge 3.4 Asetaldehit ve halojenli türevlerinin H₂O ile oluşturdukları araürünlerin optimize geometrilerine ait değerler

Bağ ve Açıl	A	B	C	D	E
C2-O1	1.355	1.354	1.357	1.357	1.357
C2-H3	1.127	1.126	1.127	1.127	1.127
C2-C4	1.554	1.597	1.564	1.558	1.554
C4-H6	1.110	1.121	1.108	1.108	1.110
C4-H(X)8	1.107	1.345	1.787	1.871	2.023
O1-H5 ^a	0.953	0.953	0.953	0.953	0.953
C2-O9	1.543	1.524	1.529	1.532	1.537
O9-H10	0.961	0.962	0.963	0.962	0.962
C4C2O1	112.87	110.84	111.14	111.53	112.01
H3C2O1	115.80	116.15	115.95	115.87	115.74
H6C4C2	108.10	111.15	113.29	113.02	111.54
H(X)8C4C2	113.08	109.95	111.03	112.28	115.82
H5O1C2	115.70	115.81	115.77	115.70	115.66
H5O1C2C4	209.88	210.81	210.88	210.86	210.87
O9C2C4	109.60	110.27	110.61	110.46	110.39
O9C2C4H6	64.80 ^b	76.41	61.45	60.33	57.54
H10O9C2O1	47.79	50.12	50.05	50.03	49.21

^a H5, asit protonudur, ^b O9C2C4H8 dihedral açısıdır

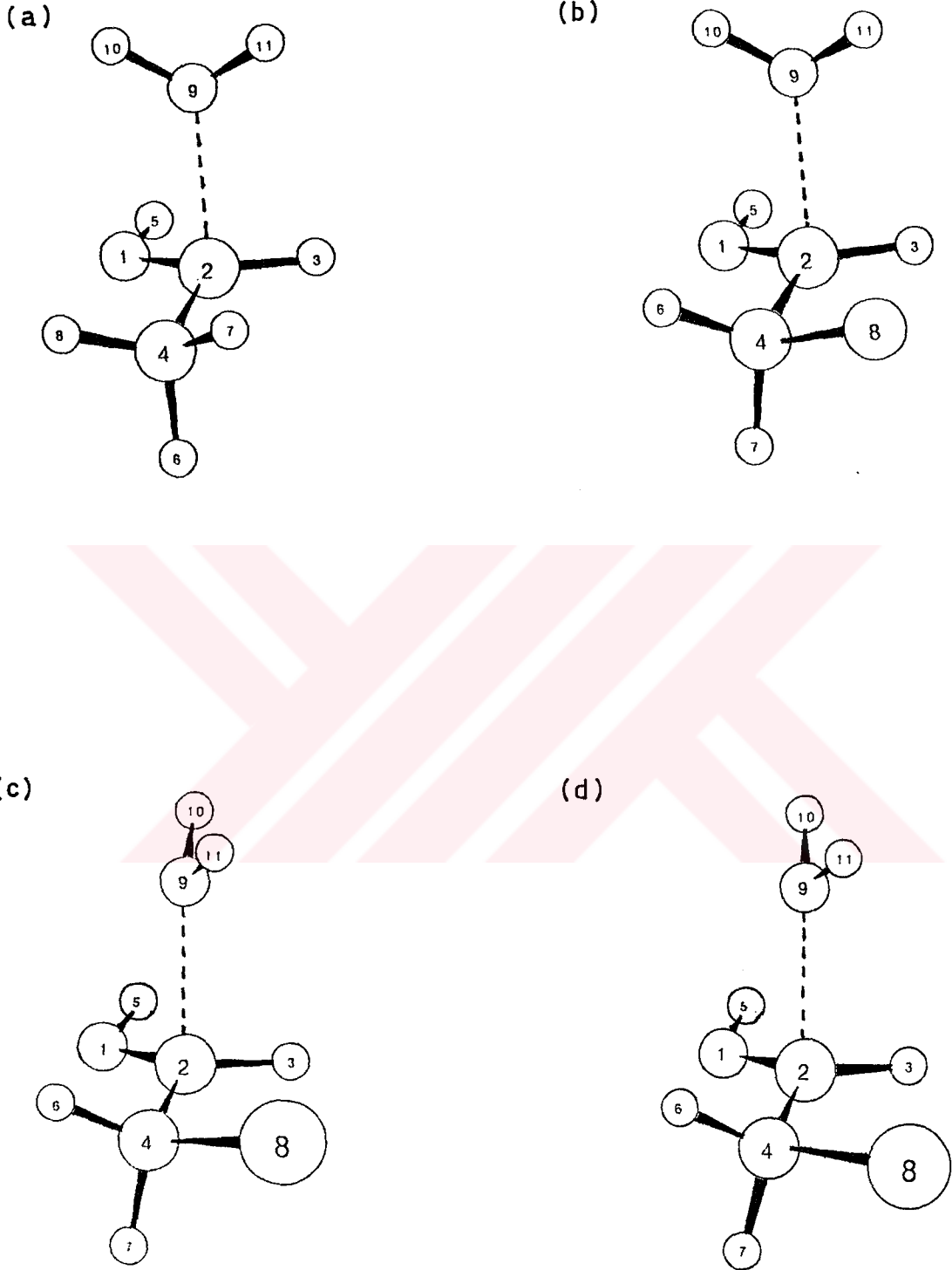


Şekil 3.3 Asetaldehit ve halojenli türevlerinin H_2O ile oluşturdukları araürünlerin geometrik şekilleri (a) $\text{CH}_3\text{CHOH} - \text{H}_2\text{O}^+$, (b) $\text{CH}_2\text{FCHOH} - \text{H}_2\text{O}^+$, (c) $\text{CH}_2\text{ClCHOH} - \text{H}_2\text{O}^+$, (d) $\text{CH}_2\text{BrCHOH} - \text{H}_2\text{O}^+$, (e) $\text{CH}_2\text{ICHOH} - \text{H}_2\text{O}^+$,

Çizelge 3.5 Asetaldehit ve halojenli türevlerinin H₂O ile oluşturdukları geçiş hallerinin optimize geometrilerine ait değerler

Bağ ve Açık	GH(1)	GH(3)	GH(4)	GH(5)
C2-O1	1.307	1.304	1.305	1.308
C2-H3	1.112	1.112	1.112	1.112
C2-C4	1.526	1.534	1.528	1.524
C4-H6	1.113	1.109	1.109	1.112
C4-H(X)8	1.108	1.781	1.867	2.023
O1-H5 ^a	0.957	0.958	0.958	0.958
C2-O9	1.927	1.962	1.953	1.934
O9-H10	0.949	0.946	0.949	0.949
C4C2O1	117.16	115.94	116.18	116.39
H3C2O1	119.88	120.52	120.32	119.98
H6C4C2	107.68	113.38	113.13	111.76
H(X)8C4C2	113.53	111.12	112.43	116.07
H5O1C2	118.12	118.44	118.32	119.61
H5O1C2H3	346.75	347.08	346.91	346.58
O9C2O1	96.60	95.89	95.80	95.73
O9C2O1H3	96.28	95.12	95.26	95.63
H10O9C2O1	54.16	53.57	55.04	55.56

^a H5, asit protonudur



Şekil 3.4 Asetaldehit ve halojenli türevlerinin H_2O ile olan tepkimelerindeki geçiş hallerinin geometrik şekilleri (a) GH(1), (b) GH(3), (c) GH(4), (d) GH(5)

Çizelge 3.6 Asetaldehit ve türevlerinin H₂O ve D₂O ile olan tepkimelerinde tepkimeye girenler, geçiş hali ve araürünler için hesaplanan bazı bağ uzunlukları ile bu bağlara ait bağ dereceleri

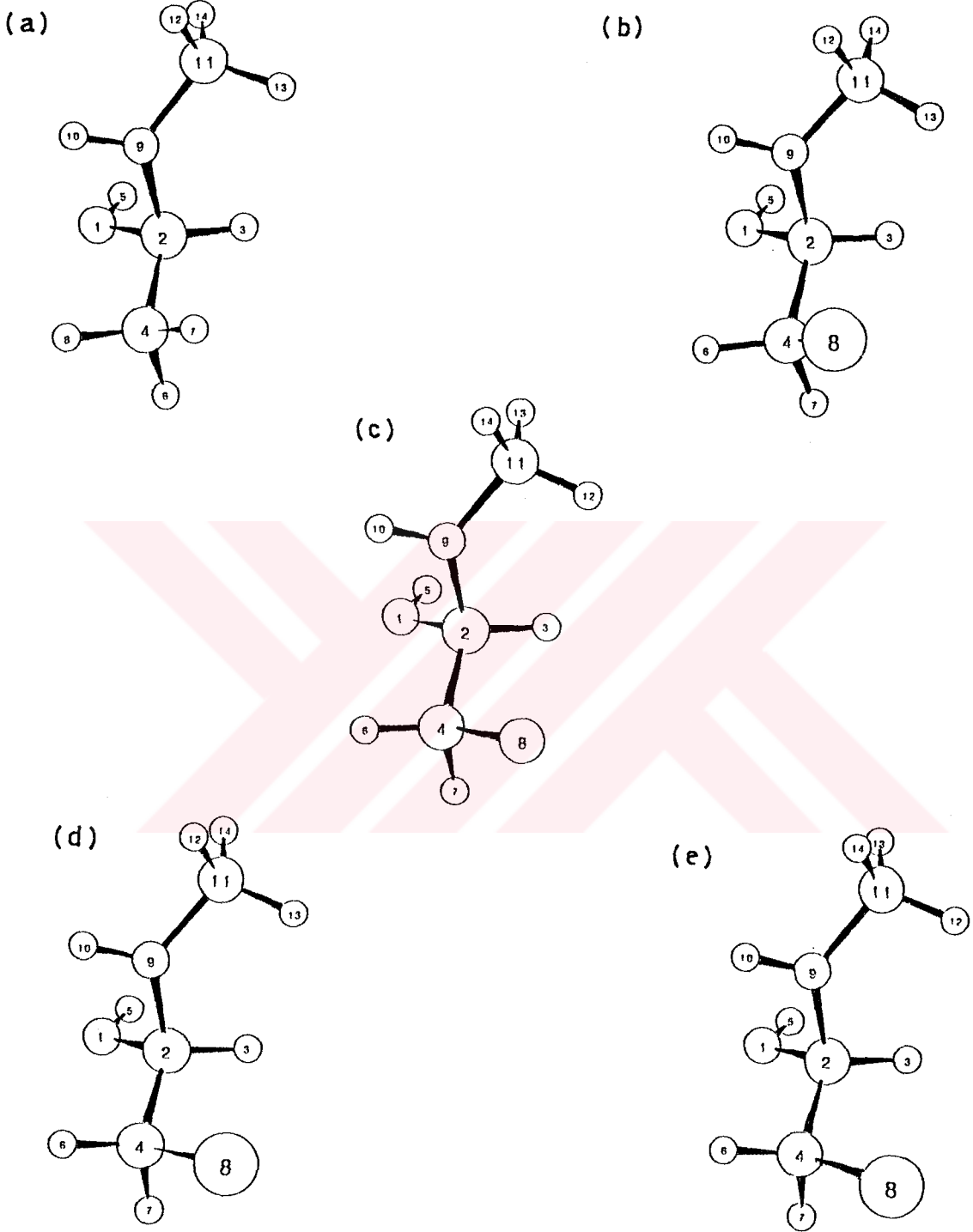
Yapı	C2-O1(BD) ^a	C2-C4(BD)	C2-O9(BD)	O1-H5(BD)
CH ₃ CHOH ⁺	1.284 (1.554)	1.506 (0.980)	-	0.961 (0.881)
GH(1)	1.307 (1.384)	1.526 (0.958)	1.927 (0.216)	0.957 (0.897)
A	1.355 (1.145)	1.554 (0.938)	1.543 (0.605)	0.953 (0.915)
GH(21)	1.307 (1.384)	1.526 (0.958)	1.927 (0.216)	0.957 (0.897)
Ş	1.355 (1.145)	1.554 (0.938)	1.543 (0.605)	0.953 (0.915)
CD ₃ CHOH ⁺	1.284 (1.554)	1.506 (0.980)	-	0.961 (0.881)
GH(22)	1.307 (1.384)	1.526 (0.958)	1.927 (0.261)	0.957 (0.897)
T	1.355 (1.145)	1.554 (0.938)	1.543 (0.605)	0.953 (0.915)
CH ₂ FCHOH ⁺	1.280 (1.582)	1.555 (0.907)	-	0.963 (0.875)
B	1.354 (1.142)	1.597 (0.889)	1.524 (0.636)	0.953 (0.912)
CH ₂ ClCHOH ⁺	1.283 (1.567)	1.517 (0.963)	-	0.962 (0.876)
GH(3)	1.304 (1.408)	1.534 (0.947)	1.962 (0.203)	0.958 (0.892)
C	1.357 (1.137)	1.564 (0.928)	1.529 (0.632)	0.953 (0.912)
CH ₂ BrCHOH ⁺	1.284 (1.561)	1.510 (0.974)	-	0.962 (0.878)
GH(4)	1.305 (1.400)	1.528 (0.955)	1.953 (0.208)	0.958 (0.894)
D	1.357 (1.137)	1.558 (0.935)	1.532 (0.627)	0.953 (0.913)
CH ₂ ICHOH ⁺	1.285 (1.556)	1.503 (0.990)	-	0.962(0.879)
GH(5)	1.308 (1.389)	1.524 (0.967)	1.934 (0.217)	0.958 (0.895)
E	1.357 (1.140)	1.554 (0.944)	1.537 (0.617)	0.953 (0.914)

^a Parantez içindeki değerler bağ dereceleridir

Çizelge 3.7 Asetaldehit ve halojenli türevlerinin CH₃OH ile oluşturdukları araürünlerin optimize geometrilerine ait değerler

Bağ ve Açıl	F	G	H	I	İ
C2-O1	1.361	1.360	1.363	1.363	1.363
C2-H3	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125
C2-C4	1.555	1.597	1.565	1.559	1.556
C4-H6	1.110	1.121	1.108	1.108	1.110
C4-H(X)8	1.107	1.344	1.786	1.871	2.023
O1-H5 ^a	0.952	0.952	0.952	0.952	0.952
C2-O9	1.530	1.513	1.517	1.519	1.523
O9-H10	0.963	0.964	0.964	0.964	0.964
O9-C11	1.453	1.458	1.457	1.456	1.456
C4C2O1	112.93	110.85	111.08	111.50	112.07
H3C2O1	115.34	115.56	115.40	115.32	115.21
H6C4C2	108.01	111.08	113.29	113.03	111.61
H(X)8C4C2	113.13	110.32	111.32	112.50	115.94
H5O1C2	115.56	115.60	115.61	115.49	115.50
H5O1C2C4	214.61	214.45	215.06	215.42	216.43
O9C2C4	107.98	108.75	109.11	108.94	108.82
O9C2C4H6	63.38 ^b	71.64	58.13	57.64	57.24
H10O9C2O1	53.74	48.81	52.54	53.54	59.56
C11O9C2C4	12.25 ^c	119.97	126.25	8.29 ^c	132.29

^a H5, asit protonudur, ^b O9C2C4H8 dihedral açısıdır, ^c C11O9C2H3 dihedral açısıdır

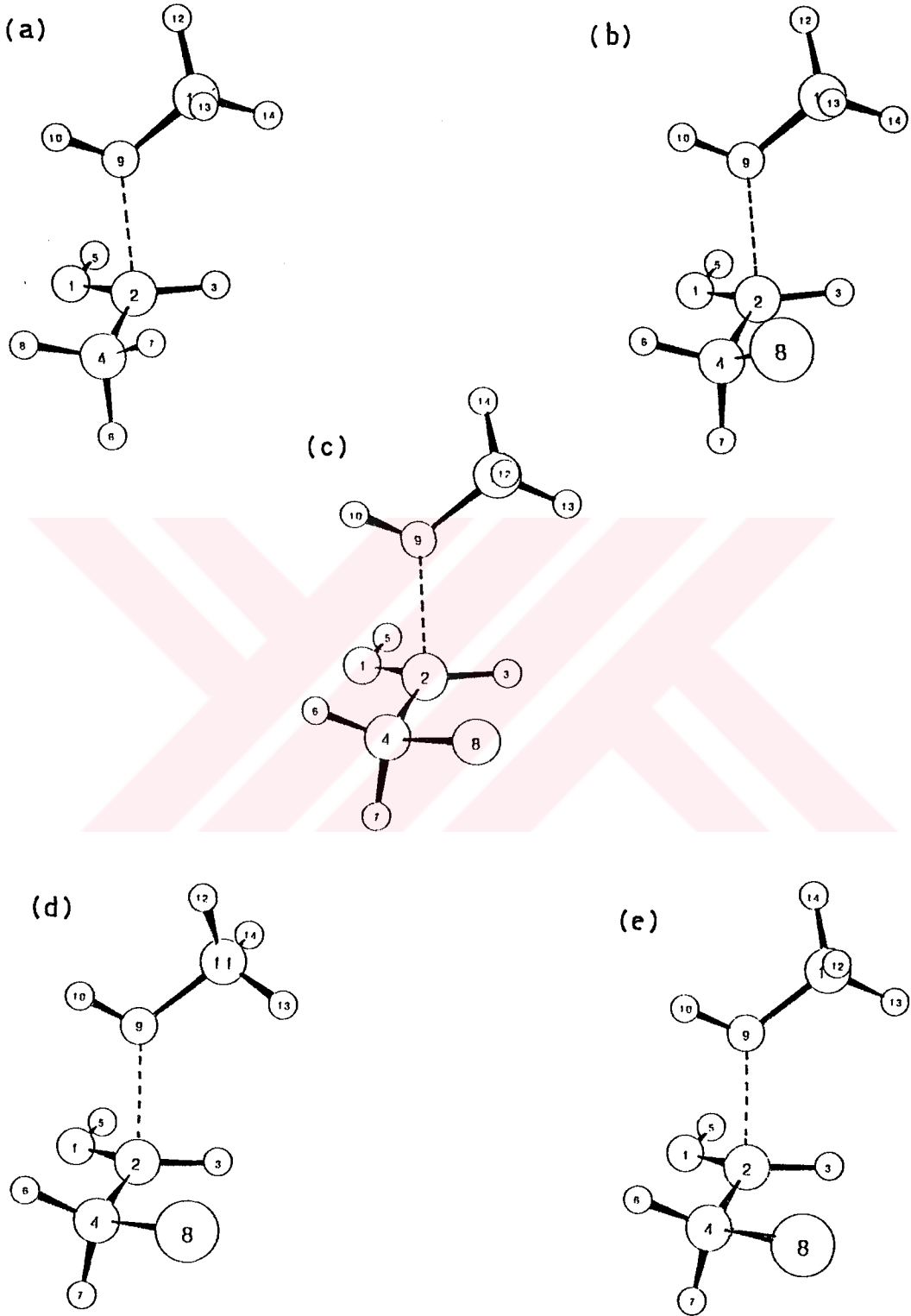


Şekil 3.5 Asetaldehit ve halojenli türevlerinin CH_3OH ile oluşturdukları araürünlerin geometrik şekilleri (a) $\text{CH}_3\text{CHOH} - \text{CH}_3\text{OH}^+$, (b) $\text{CH}_2\text{FCHOH} - \text{CH}_3\text{OH}^+$, (c) $\text{CH}_2\text{ClCHOH} - \text{CH}_3\text{OH}^+$, (d) $\text{CH}_2\text{BrCHOH} - \text{CH}_3\text{OH}^+$, (e) $\text{CH}_2\text{ICHOH} - \text{CH}_3\text{OH}^+$

Çizelge 3.8 Asetaldehit ve halojenli türevlerinin CH₃OH ile olan tepkimelerindeki geçiş hallerinin optimize geometrilerine ait değerler

Bağ ve Açısı	GH(6)	GH(7)	GH(8)	GH(9)	GH(10)
C2-O1	1.310	1.302	1.308	1.308	1.310
C2-H3	1.112	1.110	1.111	1.111	1.112
C2-C4	1.526	1.568	1.535	1.529	1.525
C4-H6	1.113	1.122	1.109	1.109	1.111
C4-H(X)8	1.108	1.342	1.781	1.867	2.022
O1-H5 ^a	0.957	0.958	0.957	0.957	0.957
C2-O9	1.916	1.972	1.947	1.941	1.920
O9-H10	0.953	0.952	0.952	0.952	0.953
O9-C11	1.421	1.420	1.421	1.421	1.422
C4C2O1	116.98	115.51	115.70	115.89	116.14
H3C2O1	119.66	120.82	120.33	120.18	119.78
H6C4C2	107.67	111.33	113.44	113.16	111.81
H(X)8C4C2	113.58	110.46	111.30	112.66	116.11
H5O1C2	117.96	118.43	118.29	118.19	118.03
H5O1C2H3	345.86	346.88	346.15	346.27	345.70
O9C2O1	96.54	96.32	95.84	96.07	95.88
O9C2O1H3	97.91	96.74	97.00	97.14	97.49
H10O9C2O1	56.57	58.80	59.63	61.46	61.34
C11O9C2O1	218.97	221.70	225.27	235.05	229.84

^a H5, asit protonudur



Şekil 3.6 Asetaldehit ve halojenli türevlerinin CH_3OH olan tepkimelerindeki geçiş hallerinin geometrik şekilleri (a) GH(6), (b) GH(7), (c) GH(8), (d) GH(9), (e) GH(10)

Çizelge 3.9 Asetaldehit ve türevlerinin CH₃OH ve CH₃OD ile olan tepkimelerinde, tepkimeye girenler, geçiş hali (GH) ve araürünler için hesaplanan bazı bağ uzunlukları ile bu bağlara ait bağ dereceleri

Yapı	C2-O1(BD) ^a	C2-C4(BD)	C2-O9(BD)	O1-H5(BD)
CH ₃ CHOH ⁺	1.284 (1.554)	1.506 (0.980)	-	0.961 (0.881)
GH(6)	1.310 (1.368)	1.526 (0.958)	1.916 (0.231)	0.957 (0.889)
F	1.361 (1.115)	1.555 (0.937)	1.530 (0.624)	0.952 (0.919)
GH(23)	1.310 (1.368)	1.526 (0.958)	1.916 (0.231)	0.957 (0.889)
U	1.361 (1.115)	1.555 (0.937)	1.530 (0.624)	0.952 (0.919)
CD ₃ CHOH ⁺	1.284 (1.554)	1.506 (0.980)	-	0.961 (0.881)
GH(24)	1.310 (1.368)	1.526 (0.958)	1.916 (0.231)	0.957 (0.889)
Ü	1.361 (1.115)	1.555 (0.937)	1.530 (0.624)	0.952 (0.919)
CH ₂ FCHOH ⁺	1.280 (1.582)	1.555 (0.907)	-	0.963 (0.875)
GH(7)	1.302 (1.413)	1.568 (0.901)	1.972 (0.202)	0.958 (0.892)
G	1.360 (1.115)	1.597 (0.889)	1.513 (0.650)	0.952 (0.916)
CH ₂ ClCHOH ⁺	1.283 (1.567)	1.517 (0.963)	-	0.962 (0.876)
GH(8)	1.307 (1.389)	1.535 (0.947)	1.947 (0.216)	0.958 (0.894)
H	1.363 (1.109)	1.565 (0.928)	1.517 (0.648)	0.952 (0.916)
CH ₂ BrCHOH ⁺	1.284 (1.561)	1.510 (0.974)	-	0.962 (0.878)
GH(9)	1.308 (1.383)	1.529 (0.955)	1.941 (0.216)	0.957 (0.896)
I	1.363 (1.109)	1.559 (0.934)	1.519 (0.644)	0.952 (0.917)
CH ₂ ICHOH ⁺	1.285 (1.556)	1.503 (0.990)	-	0.962 (0.879)
GH(10)	1.310 (1.372)	1.525 (0.966)	1.920 (0.229)	0.957 (0.897)
İ	1.363 (1.109)	1.556 (0.944)	1.523 (0.639)	0.952 (0.917)

^a Parantez içindeki değerler bağ dereceleridir

Çizelge 3.10 Asetaldehit ve döteryumlu türevinin D₂O ile oluşturdukları araürünlerin optimize geometrilerine ait değerler

Bağ	Ş	T	Açı	Ş	T
C2-O1	1.355	1.355	C4C2O1	112.87	112.87
C2-H3	1.127	1.127	H3C2O1	115.80	115.80
C2-C4	1.554	1.554	H(D)6C4C2	108.10	108.10
C4-H(D)6	1.110	1.110	H(D)8C4C2	113.08	113.08
C4-H(D)7	1.108	1.108	H5O1C2	115.70	115.70
C4-H(D)8	1.108	1.108	H5O1C2C4	209.88	209.88
O1-H5 ^a	0.953	0.953	O9C2C4	109.60	109.60
C2-O9	1.543	1.543	O9C2C4H(D)8	64.80	64.80
O9-D10	0.961	0.961	D10O9C2O1	47.79	47.79

^a H5, asit protonudur

Çizelge 3.11 Asetaldehit ve döteryumlu türevinin D₂O ile olan tepkimelerindeki geçiş hallerinin optimize geometrilerine ait değerler

Bağ	GH(21)	GH(22)	Açı	GH(21)	GH(22)
C2-O1	1.307	1.307	C4C2O1	117.16	117.16
C2-H3	1.112	1.112	H3C2O1	119.88	119.88
C2-C4	1.526	1.526	H(D)6C4C2	107.70	107.70
C4-H(D)6	1.113	1.113	H(D)8C4C2	113.55	113.55
C4-H(D)7	1.108	1.108	H5O1C2	118.13	118.13
C4-H(D)8	1.108	1.108	H5O1C2H3	346.63	346.63
O1-H5 ^a	0.957	0.957	O9C2O1	96.57	96.57
C2-O9	1.927	1.927	O9C2O1H3	96.33	96.33
O9-D10	0.949	0.949	D10O9C2O1	54.77	54.77

^a H5, asit protonudur

Çizelge 3.12 Asetaldehit ve döteryumlu türevinin CH₃OD ile oluşturdukları araürünlerin optimize geometrilerine ait değerler

Bağ	U	Ü	Açı	U	Ü
C2-O1	1.361	1.361	C4C2O1	112.93	112.93
C2-H3	1.125	1.125	H3C2O1	115.34	115.34
C2-C4	1.555	1.555	H(D)6C4C2	108.01	108.01
C4-H(D)6	1.110	1.110	H(D)8C4C2	113.13	113.13
C4-H(D)7	1.108	1.108	H5O1C2	115.56	115.56
C4-H(D)8	1.107	1.107	H5O1C2C4	214.61	214.61
O1-H5 ^a	0.952	0.952	O9C2C4	107.98	107.98
C2-O9	1.530	1.530	O9C2C4H(D)8	63.38	63.38
O9-D10	0.963	0.963	D10O9C2O1	53.74	53.74
O9-C11	1.453	1.453	C11O9C2H3	12.25	12.25

^a H5, asit protonudur

Çizelge 3.13 Asetaldehit ve döteryumlu türevinin CH₃OD ile olan tepkimelerindeki geçiş hallerinin optimize geometrilerine ait değerler

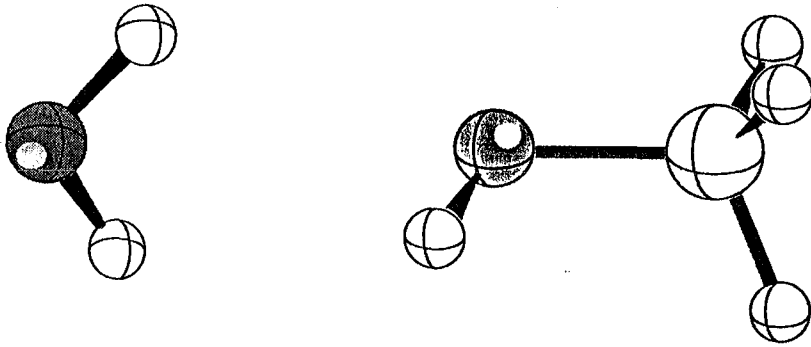
Bağ	GH(23)	GH(24)	Açı	GH(23)	GH(24)
C2-O1	1.310	1.310	C4C2O1	116.98	116.98
C2-H3	1.112	1.112	H3C2O1	119.66	119.66
C2-C4	1.526	1.526	H(D)6C4C2	107.67	107.67
C4-H(D)6	1.113	1.113	H(D)8C4C2	113.58	113.58
C4-H(D)7	1.108	1.108	H5O1C2	117.96	117.96
C4-H(D)8	1.108	1.108	H5O1C2H3	345.86	345.86
O1-H5 ^a	0.957	0.957	O9C2O1	96.54	96.54
C2-O9	1.916	1.916	O9C2O1H3	97.91	97.91
O9-D10	0.953	0.953	D10O9C2O1	56.57	56.57
O9-C11	1.421	1.421	C11O9C2O1	218.97	218.97

^a H5, asit protonudur

Çizelge 3.14 H₂O, D₂O, CH₃OH ve CH₃OD nin optimize geometrilerine ait değerler

Bağ	CH ₃ OH	CH ₃ OD	Açı	CH ₃ OH	CH ₃ OD
O1-H(D)6	0.947	0.947	H3C2O1	108.08	108.08
C2-O1	1.391	1.391	H4C2O1	112.32	112.32
C2-H3	1.115	1.115	H5C2O1	112.32	112.32
C2-H4	1.119	1.119	H(D)6O1C2	111.59	111.59

Bileşik	O1-H2	O1-H3	H2O1H3
H ₂ O	0.943	0.943	106.80
D ₂ O	0.943	0.943	106.80



Şekil 3.7 H₂O ve CH₃OH ün geometrik şekilleri

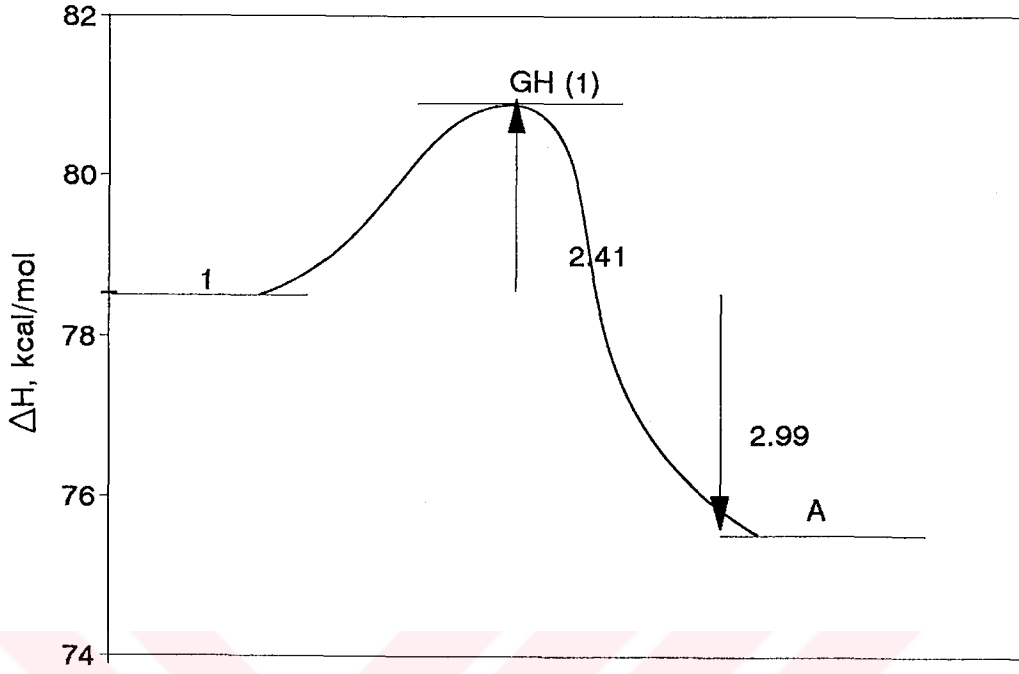
Çizelge 3.15 Protonlanmış ve protonlanmamış asetaldehit ve türevleri ile nükleofiller için hesaplanan bazı değerler

Yapı	$\Delta H(\text{kcal.mol}^{-1})$	IP(eV)	$\mu(\text{D})$	ZPE(kcal.mol^{-1})
CH ₃ CHO	-42.28	10.88	2.382	37.04
CH ₂ FCHO	-86.42	11.18	0.536	32.94
CH ₂ ClCHO	-49.30	11.34	0.537	31.34
CH ₂ BrCHO	-37.74	11.24	0.894	31.09
CH ₂ ICHO	-25.20	11.06	1.059	30.79
CD ₃ CHO	-42.28	10.88	2.382	30.88
CH ₃ CHOH ⁺	139.47	19.37	5.654	44.51
CH ₂ FCHOH ⁺	104.63	18.55	3.549	40.54
CH ₂ ClCHOH ⁺	141.01	17.10	4.306	38.90
CH ₂ BrCHOH ⁺	150.59	16.34	4.946	38.57
CH ₂ ICHOH ⁺	161.89	15.48	5.378	38.22
CD ₃ CHOH ⁺	139.47	19.37	5.654	38.46
H ₂ O	-60.94	12.19	1.783	14.49
D ₂ O	-60.94	12.19	1.783	10.58
CH ₃ OH	-57.35	11.42	1.479	33.98
CH ₃ OD	-57.35	11.42	1.479	31.82

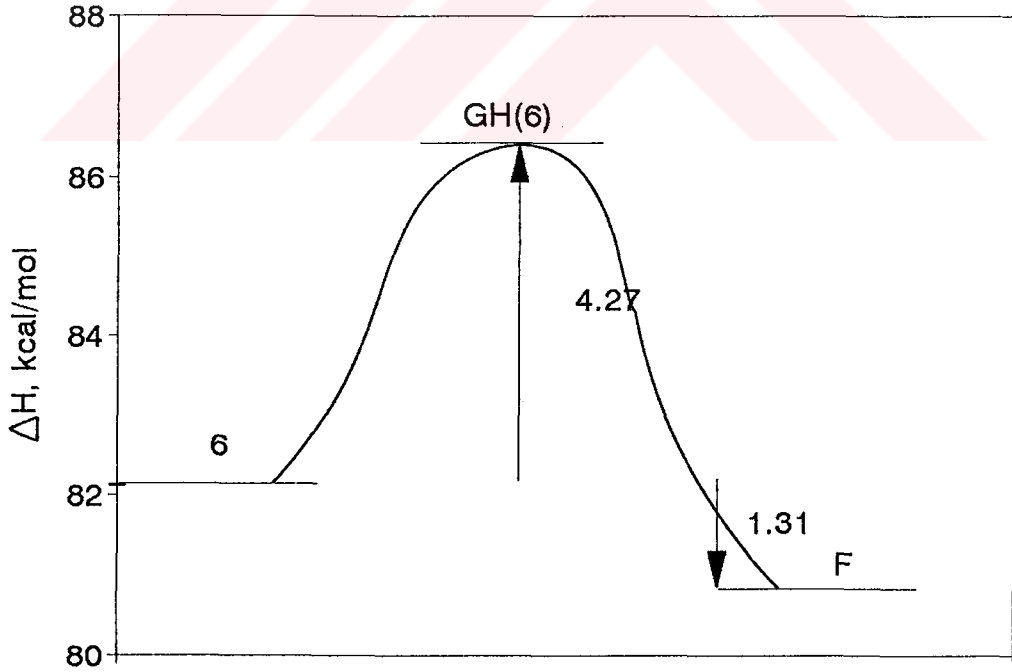
Çizelge 3.16 Asetaldehit ve türevlerinin H₂O, D₂O, CH₃OH ve CH₃OD ile olan tepkimelerine ait oluşum ısıları (ΔH , kcal.mol⁻¹) ve aktivasyon enerjileri (E_a, kcal.mol⁻¹)

Tepkime	ΔH_{TG}^a	ΔH_{GH}	$\Delta H_{AÜ}$	E _a	ΔH_{TI}^b
1	78.53	80.94	75.54	2.41	-2.99
2	43.69	-	34.73	-	-8.96
3	80.07	80.95	73.54	0.88	-6.53
4	89.65	91.19	84.28	1.54	-5.37
5	100.95	103.52	97.50	2.57	-3.45
21	78.53	80.94	75.54	2.41	-2.99
22	78.53	80.94	75.54	2.41	-2.99
6	82.12	86.39	80.81	4.27	-1.31
7	47.28	48.74	40.03	1.46	-7.25
8	83.66	86.59	78.95	2.93	-4.71
9	93.24	97.13	89.77	3.89	-3.47
10	104.54	109.20	102.80	4.66	-1.74
23	82.12	86.39	80.81	4.27	-1.31
24	82.12	86.39	80.81	4.27	-1.31

^a ΔH_{TG} , tepkimeye giren protonlanmış karbonil bileşiği ve nükleofilin ayrı ayrı oluşum ısılarının toplamıdır (H₂O = -60.94, D₂O = -60.94, CH₃OH = -57.35, CH₃OD = -57.35 kcal.mol⁻¹, ^b $\Delta H_{TI} = \Delta H_{AÜ} - \Delta H_{TG}$

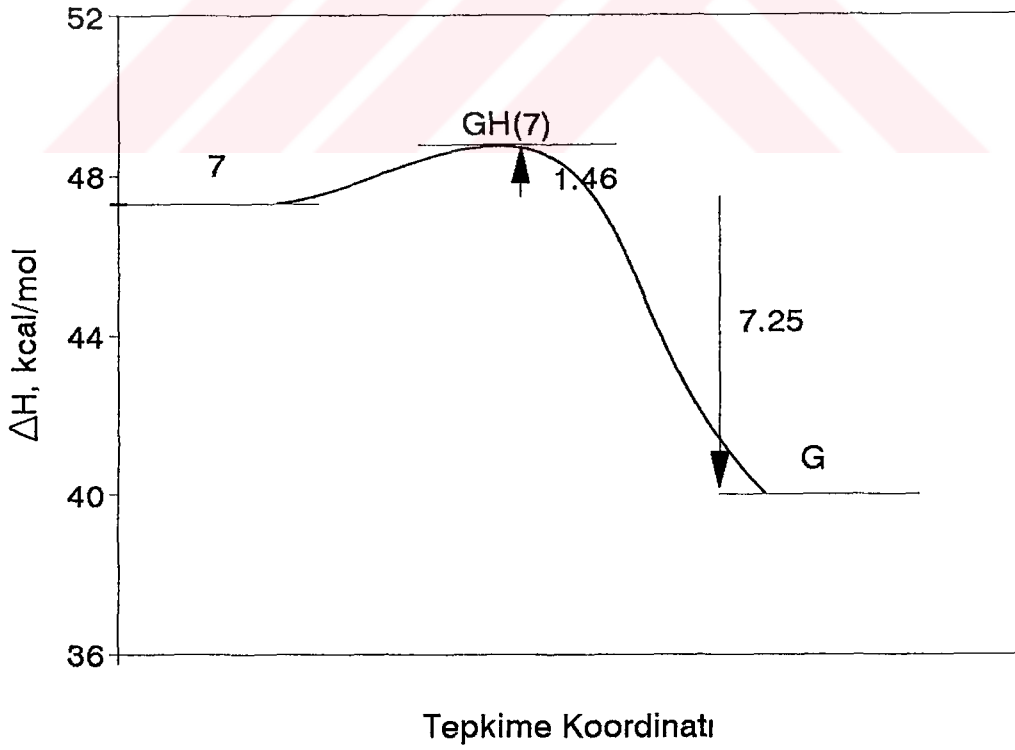
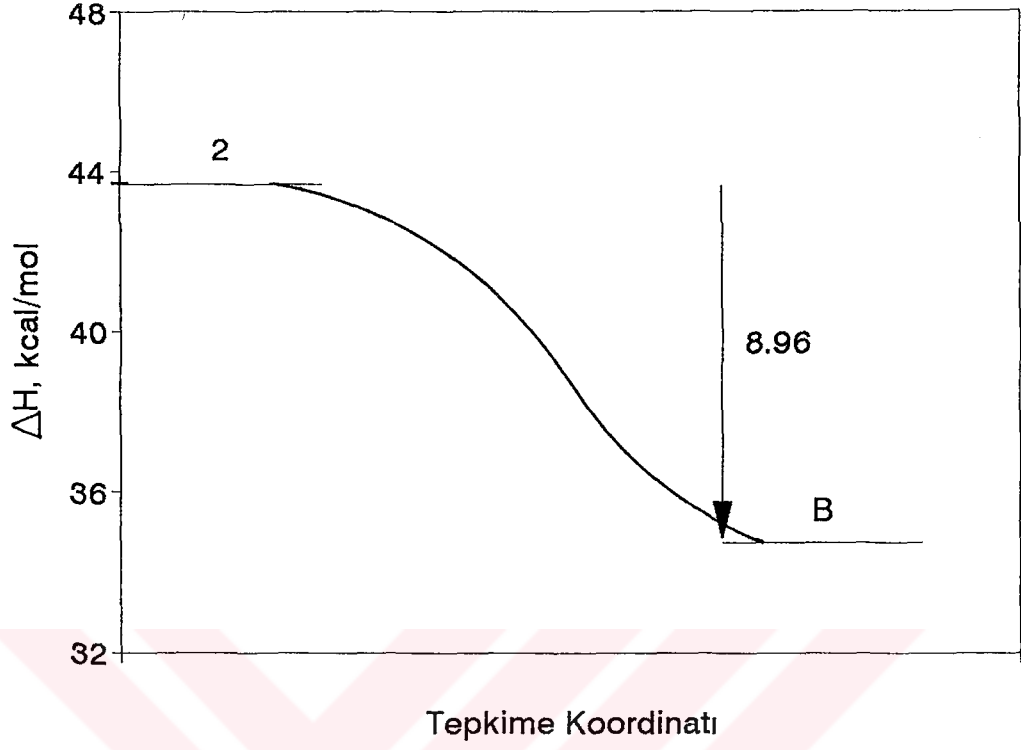


Tepkime Koordinatı

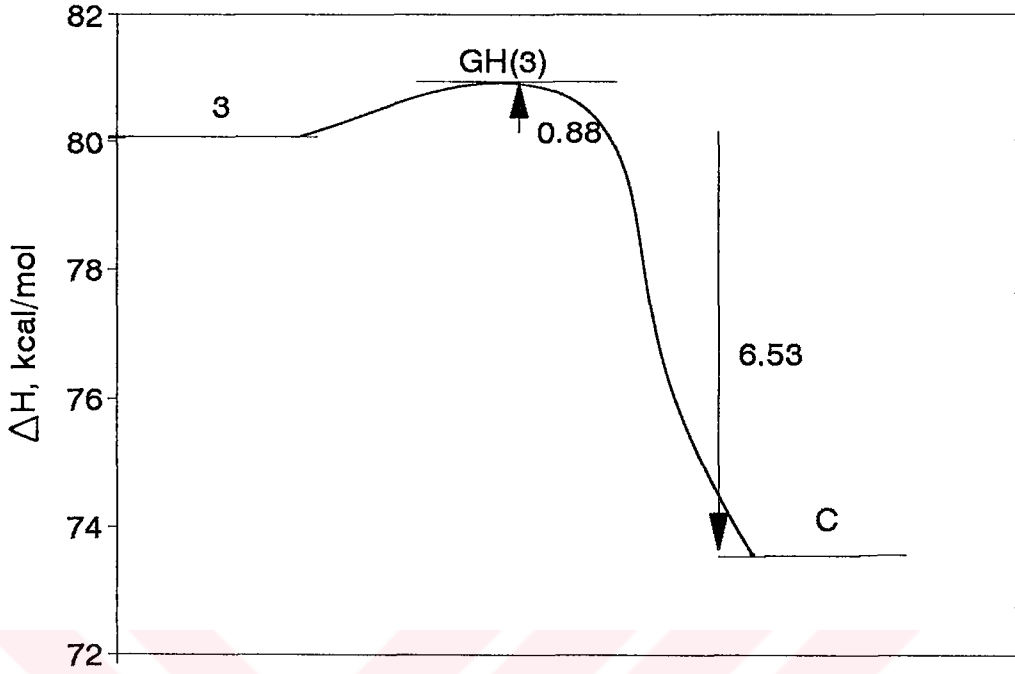


Tepkime Koordinatı

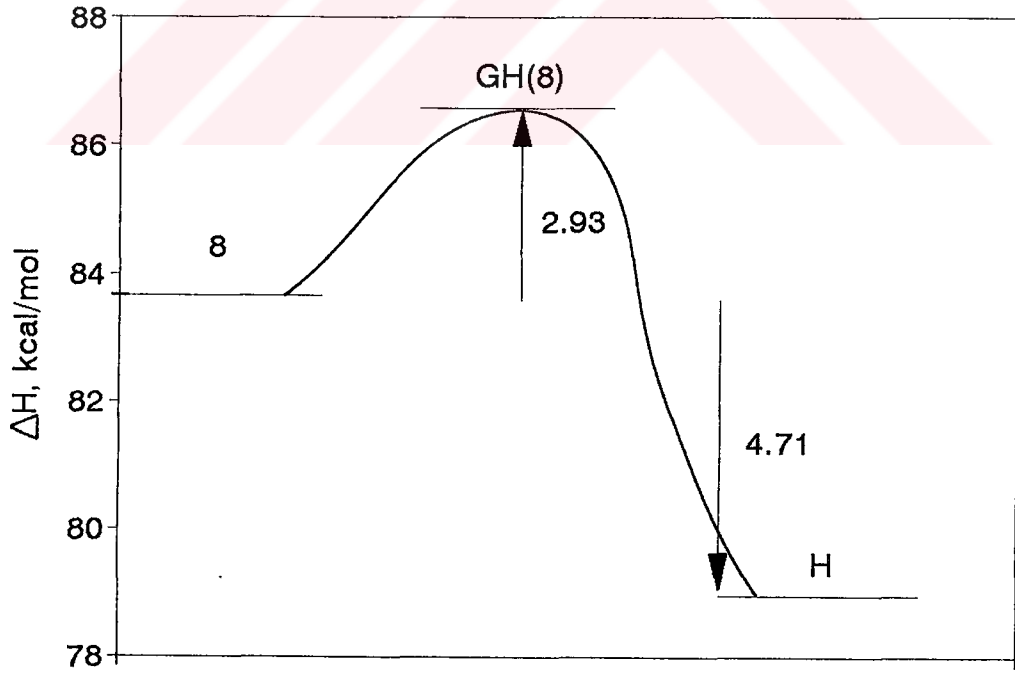
Şekil 3.8 Asetaldehitin asitli ortamda H_2O ve CH_3OH ile olan tepkimelerinin şematik gösterimi



Şekil 3.9 Floroasetaldehitin asitli ortamda H_2O ve CH_3OH ile olan tepkimelerinin şematik gösterimi

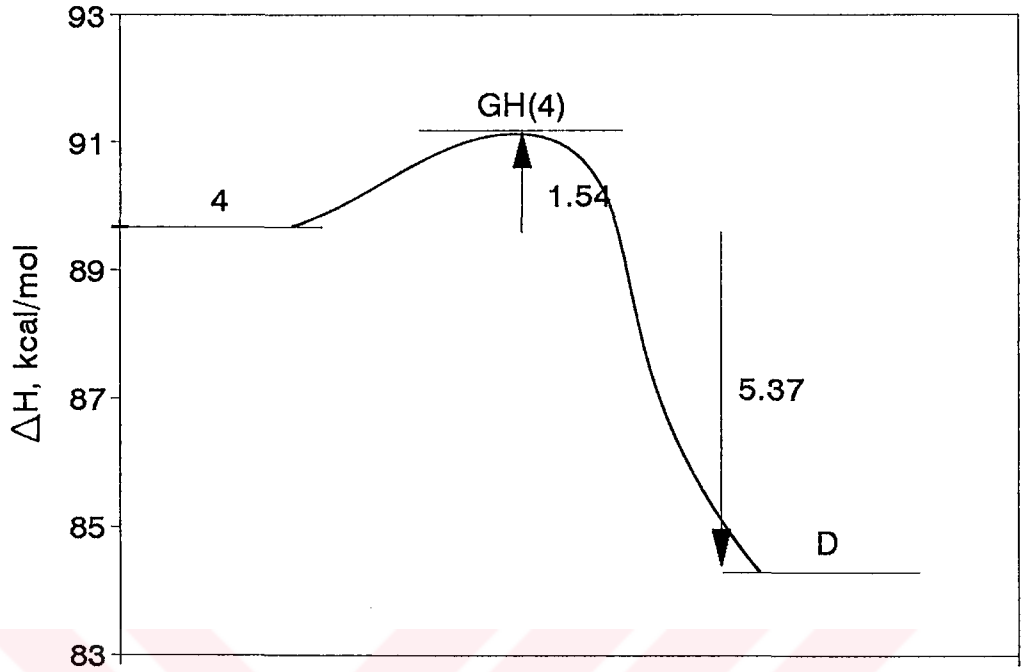


Tepkime Koordinatı

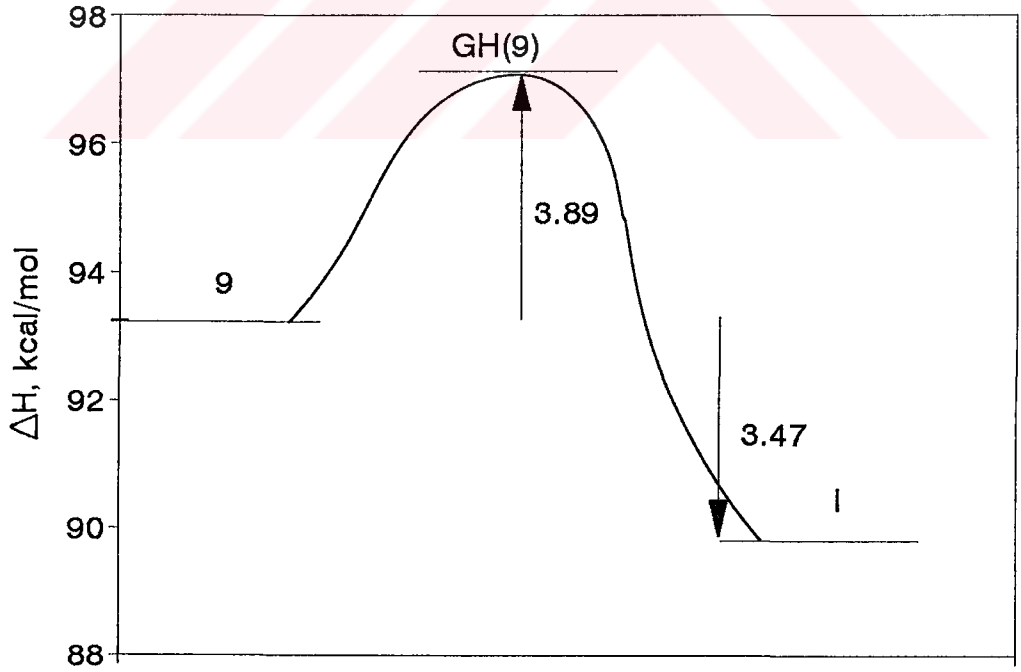


Tepkime Koordinatı

Şekil 3.10 Kloroasetaldehitin asitli ortamda H₂O ve CH₃OH ile olan tepkimelerinin şematik gösterimi

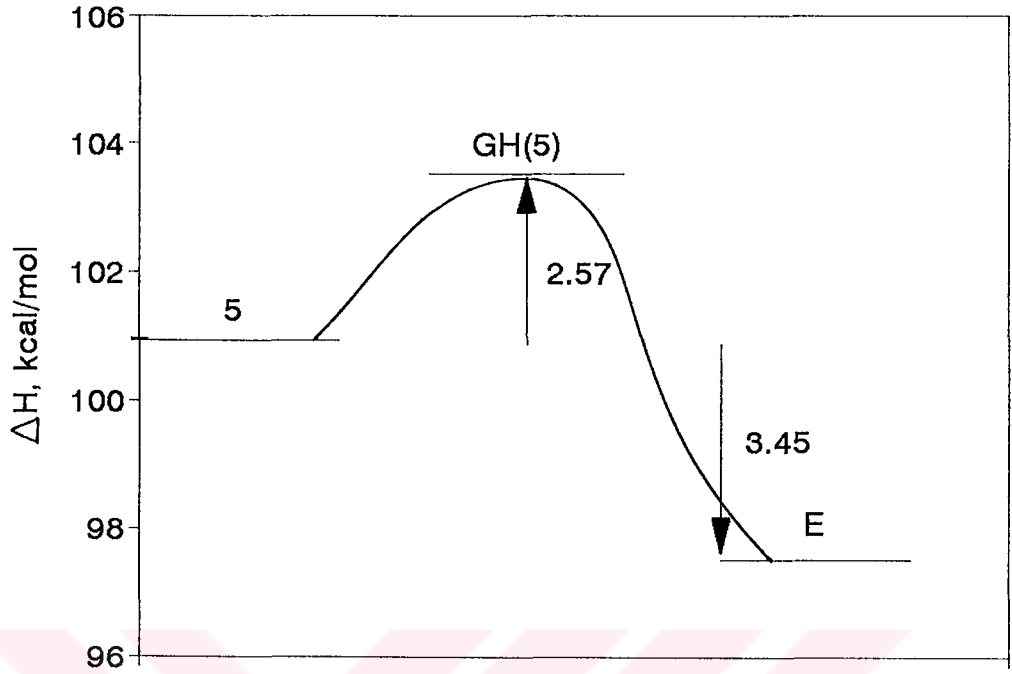


Tepkime Koordinatı

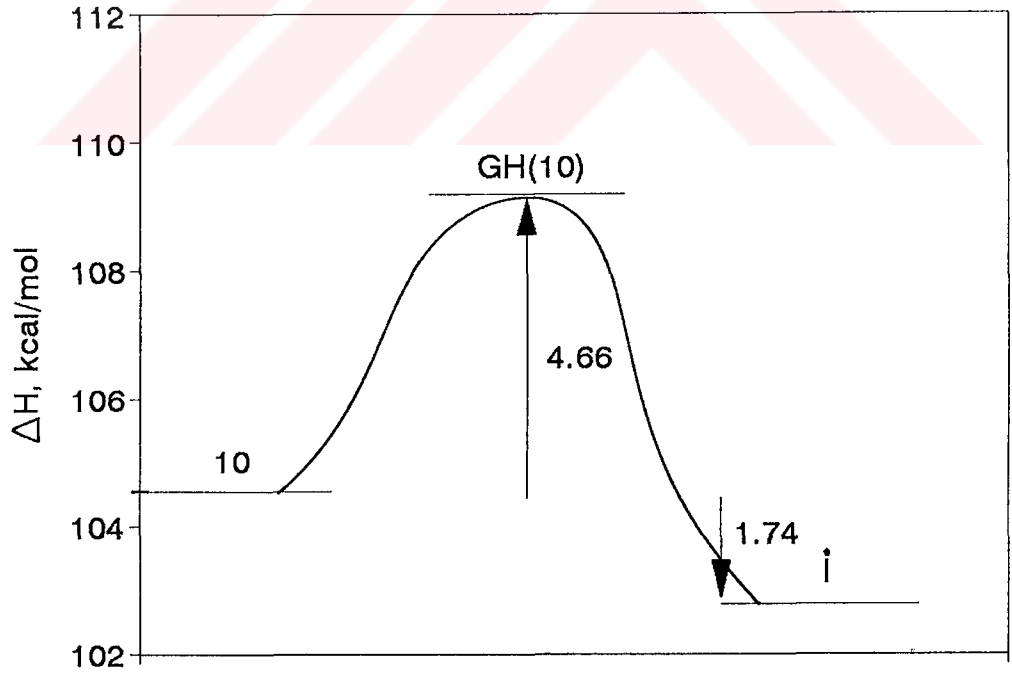


Tepkime Koordinatı

Şekil 3.11 Bromoasetaldehitin asitli ortamda H₂O ve CH₃OH ile olan tepkimelerinin şematik gösterimi



Tepkime Koordinatı



Tepkime Koordinatı

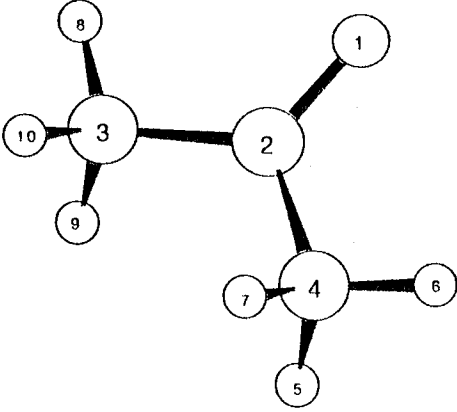
Şekil 3.12 İyodoasetaldehitin asitli ortamda H_2O ve CH_3OH ile olan tepkimelerinin şematik gösterimi

3.3 Aseton ve Türevlerinin Asitli Ortamda H₂O , CH₃OH, D₂O ve CH₃OD ile Olan Tepkimelerine Ait Bulgular

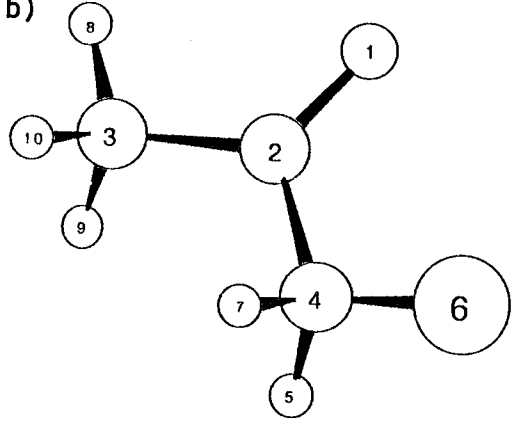
Çizelge 3.17 Aseton ve türevlerinin optimize geometrilerine ait değerler

Bağ ve Açıl	CH ₃ COCH ₃	CH ₂ FCOCH ₃	CH ₂ ClCOCH ₃	CH ₂ BrCOCH ₃	CH ₂ ICOCH ₃	CD ₃ COCD ₃
C2-O1	1.227	1.223	1.223	1.224	1.224	1.227
C2-C3	1.527	1.526	1.529	1.529	1.528	1.527
C2-C4	1.527	1.556	1.533	1.530	1.531	1.527
C4-H(X)6	1.108	1.348	1.795	1.879	2.024	1.108
C4-H7	1.109	1.123	1.108	1.108	1.110	1.109
C4C2O1	121.36	121.69	122.97	122.84	122.38	121.36
H7C4C2	110.22	108.44	110.25	109.88	108.14	110.22
H(X)6C4C2	112.37	113.62	115.12	116.06	119.01	112.37
H(X)6C4C2C3	179.98	180.49	180.11	180.03	179.71	179.98
H8C3C2C4	180.02	179.88	179.97	179.92	179.79	180.02

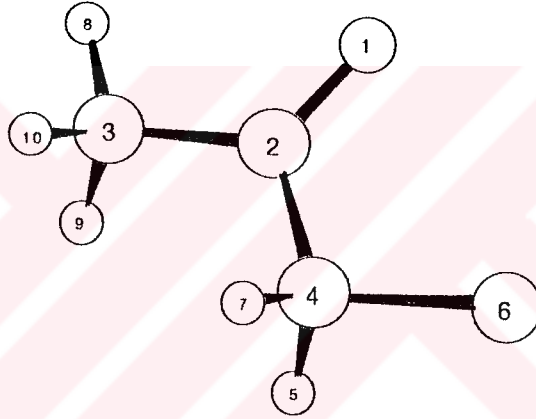
(a)



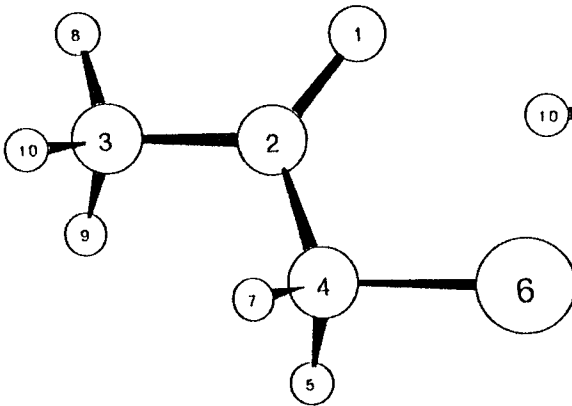
(b)



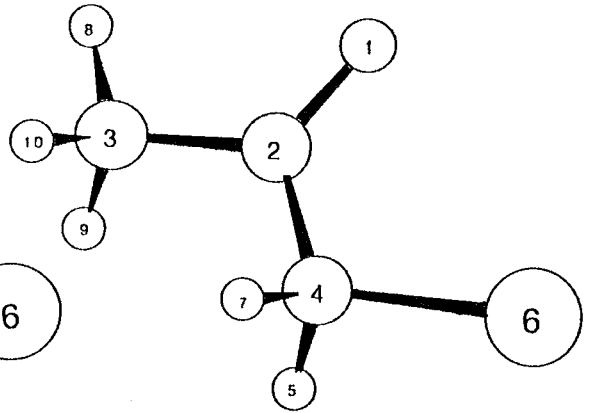
(c)



(d)



(e)

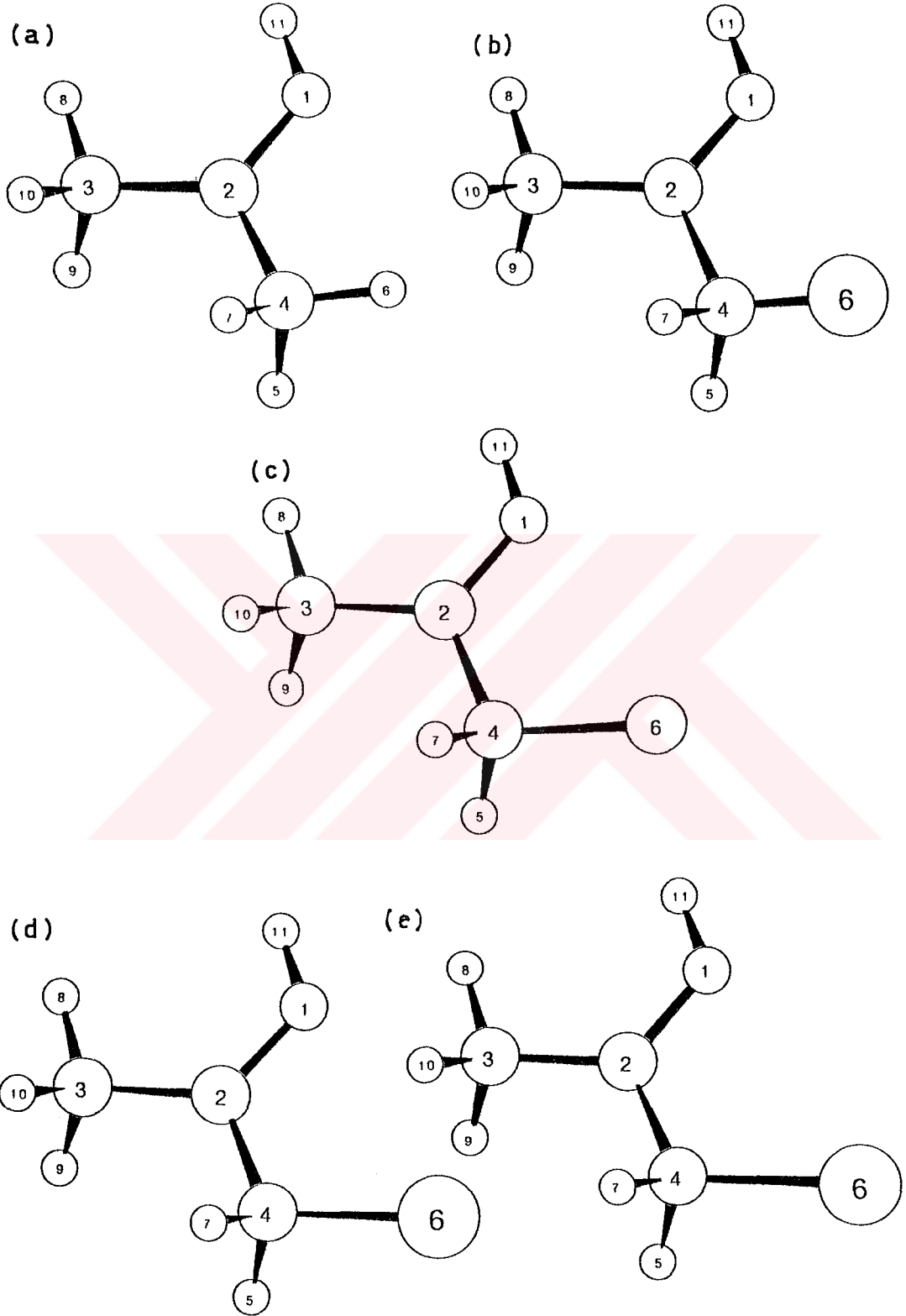


Şekil 3.13 Aseton ve halojenli türevlerinin geometrik şekilleri (a) CH_3COCH_3 , (b) $\text{CH}_2\text{FCOCH}_3$, (c) $\text{CH}_2\text{ClCOCH}_3$, (d) $\text{CH}_2\text{BrCOCH}_3$, (e) CH_2IOCH_3

Çizelge 3.18 Protonlanmış aseton ve türevlerinin optimize geometrilerine ait değerler

Bağ ve Açısı	CH ₃ COH+CH ₃	CH ₂ FCOH+CH ₃	CH ₂ ClCOH+CH ₃	CH ₂ BrCOH+CH ₃	CH ₂ ICOH+CH ₃	CH ₃ COH+CH ₃
C2-O1	1.291	1.285	1.287	1.289	1.290	1.291
C2-C3	1.516	1.514	1.518	1.519	1.519	1.516
C2-C4	1.521	1.567	1.530	1.523	1.517	1.521
C4-H(X)6	1.109	1.338	1.775	1.862	2.023	1.109
C4-H7	1.112	1.124	1.113	1.113	1.116	1.112
H11 ^a -O1	0.960	0.962	0.961	0.961	0.961	0.960
C4C2O1	115.80	116.12	117.35	117.09	116.90	115.80
H7C4C2	109.05	106.60	108.44	108.23	107.00	109.05
H(X)6C4C2	113.34	113.14	116.04	117.40	120.94	113.34
H(X)6C4C2C3	179.84	179.71	180.03	179.68	179.08	179.84
H11O1C2	120.37	120.79	120.57	120.50	120.48	120.37
H11O1C2C4	180.07	180.16	180.05	179.97	180.10	180.07

^a H11, asit protonudur



Şekil 3.14 Protonlanmış aseton ve halojenli türevlerinin geometrik şekilleri
 (a) $\text{CH}_3\text{COH}^+\text{CH}_3$, (b) $\text{CH}_2\text{FCOH}^+\text{CH}_3$, (c) $\text{CH}_2\text{ClCOH}^+\text{CH}_3$,
 (d) $\text{CH}_2\text{BrCOH}^+\text{CH}_3$, (e) $\text{CH}_2\text{ICOH}^+\text{CH}_3$

Çizelge 3.19 Protonlanmış ve protonlanmamış aseton ve türevlerine ait bazı bağ dereceleri

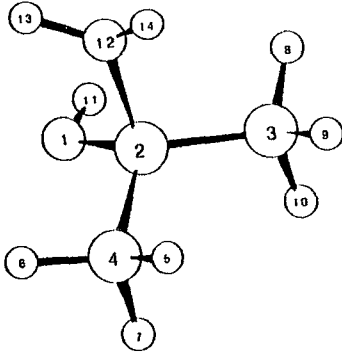
Bileşik	BD C2-O1	BD C4-C2	BD O1-H11
CH ₃ COCH ₃	1.944	0.926	-
CH ₃ COH ⁺ CH ₃	1.512	0.962	0.885
CH ₂ FCOCH ₃	1.970	0.884	-
CH ₂ FCOH ⁺ CH ₃	1552	0.892	0.880
CH ₂ ClCOCH ₃	1.972	0.907	-
CH ₂ ClCOH ⁺ CH ₃	1.539	0.948	0.881
CH ₂ BrCOCH ₃	1.969	0.911	-
CH ₂ BrCOH ⁺ CH ₃	1.531	0.958	0.882
CH ₂ I COCH ₃	1.963	0.916	-
CH ₂ I COH ⁺ CH ₃	1.519	0.974	0.883
CD ₃ COCD ₃	1.944	0.926	-
CD ₃ COH ⁺ CD ₃	1.512	0.962	0.885

Çizelge 3.20 Aseton ve halojenli türevlerinin H₂O ile oluşturdukları araürünlerin optimize geometrilerine ait değerler

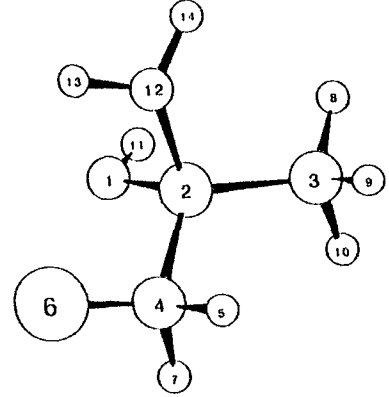
Bağ ve Açı	J	K	L	M	N
C2-O1	1.360	1.362	1.364	1.365	1.365
C2-C3	1.563	1.561	1.566	1.566	1.566
C4-C2	1.566	1.612	1.577	1.572	1.567
C4-H(X)6	1.108	1.341	1.785	1.871	2.026
C4-H7	1.109	1.121	1.110	1.110	1.113
H11 ^a -O1	0.953	0.952	0.952	0.952	0.952
C2-O12	1.562	1.533	1.535	1.537	1.542
O12-H13	0.961	0.965	0.965	0.964	0.963
C4C2O1	110.29	109.55	111.09	111.07	111.21
H7C4C2	108.77	106.90	108.37	108.05	106.40
H(X)6C4C2	112.52	111.97	114.88	116.29	120.18
H(X)6C4C2C3	176.24	170.03	173.60	175.53	178.76
H11O1C2	116.66	116.95	116.84	116.77	116.83
H11O1C2C4	207.04	213.61	216.52	216.34	216.14
O12C2C4	107.21	105.81	106.54	106.47	106.43
O12C2C4H6	59.38	52.97	57.32	59.29	62.64
H13O12C2O1	36.38	54.24	63.68	65.28	62.52

^a H11, asit protonudur

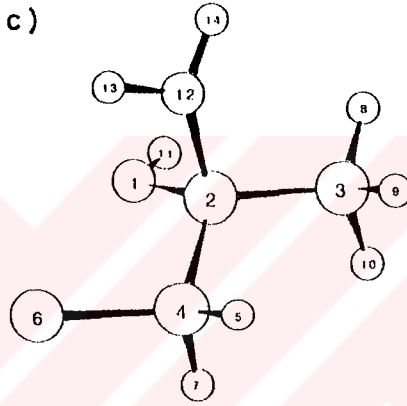
(a)



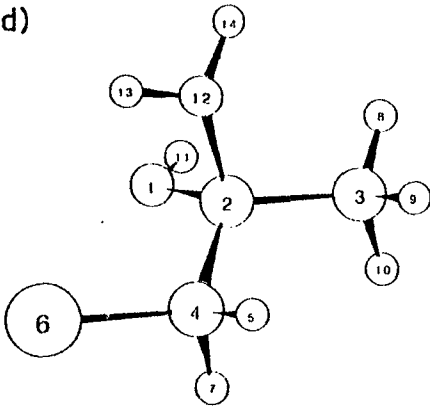
(b)



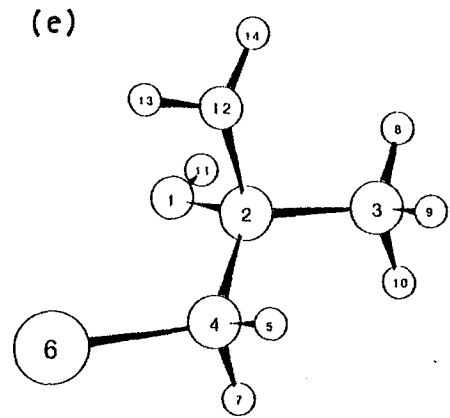
(c)



(d)



(e)

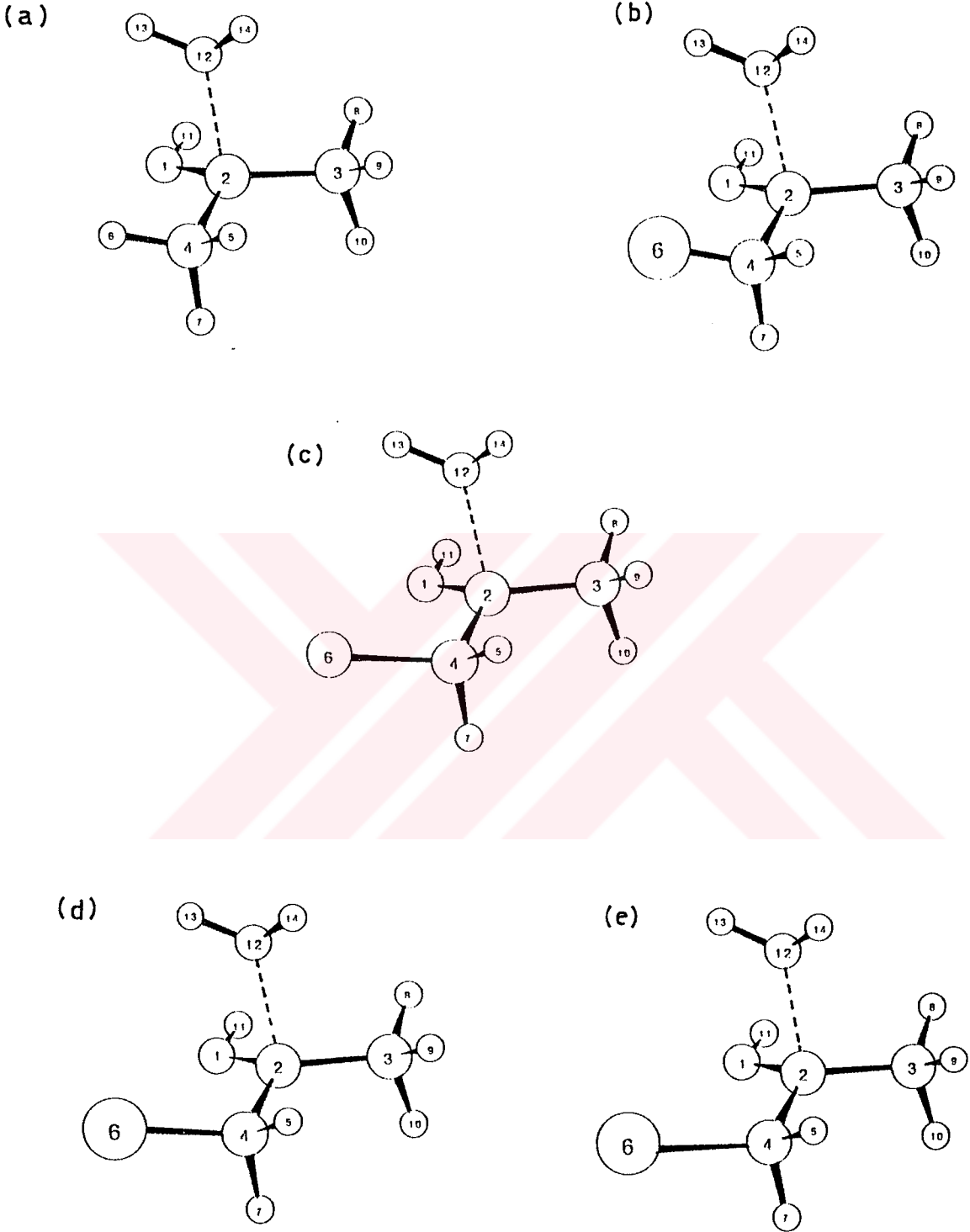


Şekil 3.15 Aseton ve halojenli türevlerinin H_2O ile oluşturdukları araürünlerin geometrik şekilleri (a) $CH_3COHCH_3 - H_2O^+$, (b) $CH_2FCOHCH_3 - H_2O^+$, (c) $CH_2ClCOHCH_3 - H_2O^+$, (d) $CH_2BrCOHCH_3 - H_2O^+$, (e) $CH_2ICOHCH_3 - H_2O^+$

Çizelge 3.21 Aseton ve halojenli türevlerinin H₂O ile olan tepkimelerindeki geçiş hallerinin optimize geometrilerine ait değerler

Bağ ve Açı	GH(11)	GH(12)	GH(13)	GH(14)	GH(15)
C2-O1	1.321	1.312	1.315	1.316	1.319
C2-C3	1.540	1.536	1.540	1.541	1.542
C4-C2	1.543	1.584	1.550	1.545	1.541
C4-H(X)6	1.108	1.340	1.781	1.868	2.025
C4-H7	1.112	1.124	1.113	1.113	1.116
H11 ^a -O1	0.956	0.957	0.957	0.957	0.956
C2-O12	1.868	1.904	1.898	1.892	1.879
O12-H13	0.951	0.951	0.951	0.951	0.951
C4C2O1	113.55	113.64	114.63	114.54	114.30
H7C4C2	107.96	106.05	107.60	107.26	120.93
H(X)6C4C2	113.04	112.76	115.69	117.12	120.93
H(X)6C4C2O1	319.66	316.91	319.32	320.07	321.42
H11O1C2	118.41	118.92	118.70	118.58	118.53
H11O1C2C3	342.75	342.40	342.46	342.66	343.18
O12C2O1	95.40	95.10	95.17	95.25	95.45
O12C2O1C3	105.37	105.61	104.53	104.45	104.33
H13O12C2O1	41.35	39.10	39.30	39.18	35.07

^a H11, asit protonudur



Şekil 3.16 Aseton ve halojenli türevlerinin H_2O ile olan tepkimelerindeki geçiş hallerinin geometrik şekilleri (a) GH(11), (b) GH(12), (c) GH(13), (d) GH(14), (e) GH(15)

Çizelge 3.22 Aseton ve türevlerinin H₂O ve D₂O ile olan tepkimelerinde tepkimeye girenler, geçiş hali (GH) ve araürünler için hesaplanan bazı bağ uzunlukları ve bu bağlara ait bağ dereceleri

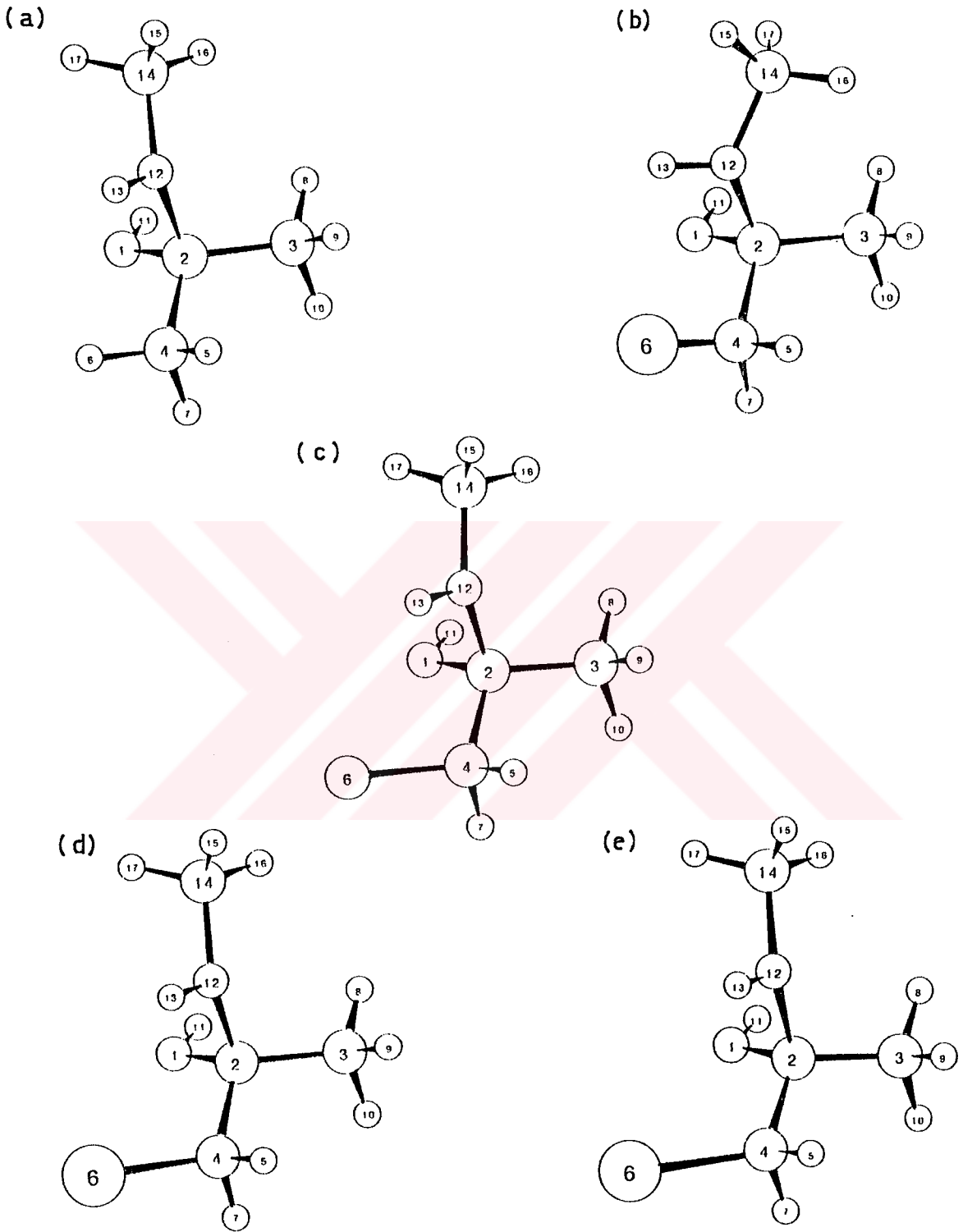
Yapı	C2-O1(BD) ^a	C2-C4(BD)	C2-O12(BD)	O1-H11(BD)
CH ₃ COH+CH ₃	1.291(1.512)	1.521(0.962)	-	0.960(0.885)
GH(11)	1.321(1.320)	1.543(0.944)	1.868(0.267)	0.956(0.903)
J	1.360(1.135)	1.566(0.931)	1.562(0.588)	0.953(0.916)
GH(25)	1.321(1.320)	1.543(0.944)	1.868(0.267)	0.956(0.903)
V	1.360(1.135)	1.566(0.931)	1.562(0.588)	0.953(0.916)
CD ₃ COH+CD ₃	1.291(1.512)	1.521(0.962)	-	0.960(0.885)
GH(26)	1.321(1.320)	1.543(0.944)	1.868(0.267)	0.956(0.903)
X	1.360(1.135)	1.566(0.931)	1.562(0.588)	0.953(0.916)
CH ₂ FCOH+CH ₃	1.285(1.552)	1.567(0.892)	-	0.962(0.880)
GH(12)	1.312(1.365)	1.584(0.886)	1.904(0.241)	0.957(0.897)
K	1.362(1.115)	1.612(0.876)	1.533(0.637)	0.952(0.915)
CH ₂ ClCOH+CH ₃	1.287(1.539)	1.530(0.948)	-	0.961(0.881)
GH(13)	1.315(1.353)	1.550(0.934)	1.898(0.251)	0.957(0.895)
L	1.364(1.111)	1.577(0.920)	1.535(0.637)	0.952(0.915)
CH ₂ BrCOH+CH ₃	1.289(1.531)	1.523(0.958)	-	0.961(0.882)
GH(14)	1.316(1.344)	1.545(0.942)	1.892(0.255)	0.957(0.900)
M	1.365(1.110)	1.572(0.927)	1.537(0.633)	0.952(0.915)
CH ₂ ICOH+CH ₃	1.290(1.519)	1.517(0.974)	-	0.961(0.883)
GH(15)	1.319(1.329)	1.541(0.955)	1.879(0.263)	0.956(0.901)
N	1.365(1.110)	1.567(0.937)	1.542(0.623)	0.952(0.915)

^a Parantez içindeki değerler bağ dereceleridir

Çizelge 3.23 Aseton ve halojenli türevlerinin CH₃OH ile oluşturdukları araürünlerin optimize geometrilerine ait değerler

Bağ ve Açı	O	Ö	P	R	S
C2-O1	1.364	1.363	1.364	1.364	1.363
C2-C3	1.563	1.560	1.566	1.566	1.566
C4-C2	1.570	1.613	1.579	1.574	1.570
C4-H(X)6	1.108	1.342	1.787	1.872	2.026
C4-H7	1.110	1.121	1.110	1.110	1.113
H11 ^a -O1	0.951	0.952	0.952	0.952	0.952
C2-O12	1.554	1.537	1.539	1.541	1.550
O12-H13	0.962	0.966	0.965	0.964	0.963
O12-C14	1.454	1.456	1.458	1.457	1.456
C4C2O1	109.91	109.64	110.28	110.28	110.31
H7C4C2	108.50	107.02	108.43	108.05	106.36
H(X)6C4C2	112.66	113.34	115.06	116.46	120.29
H(X)6C4C2C3	178.78	171.46	175.17	176.27	179.79
H11O1C2	116.54	116.76	116.57	116.51	116.59
H11O1C2C4	213.66	211.07	215.90	216.08	215.48
O12C2C4	105.88	105.59	107.01	106.98	106.92
O12C2C4H6	61.92	51.71	58.11	59.54	63.56
H13O12C2O1	98.42	56.05	92.30	97.90	103.87
C14O12C2C3	68.74	25.33	65.78	70.07	74.38

^a H11, asit protonudur

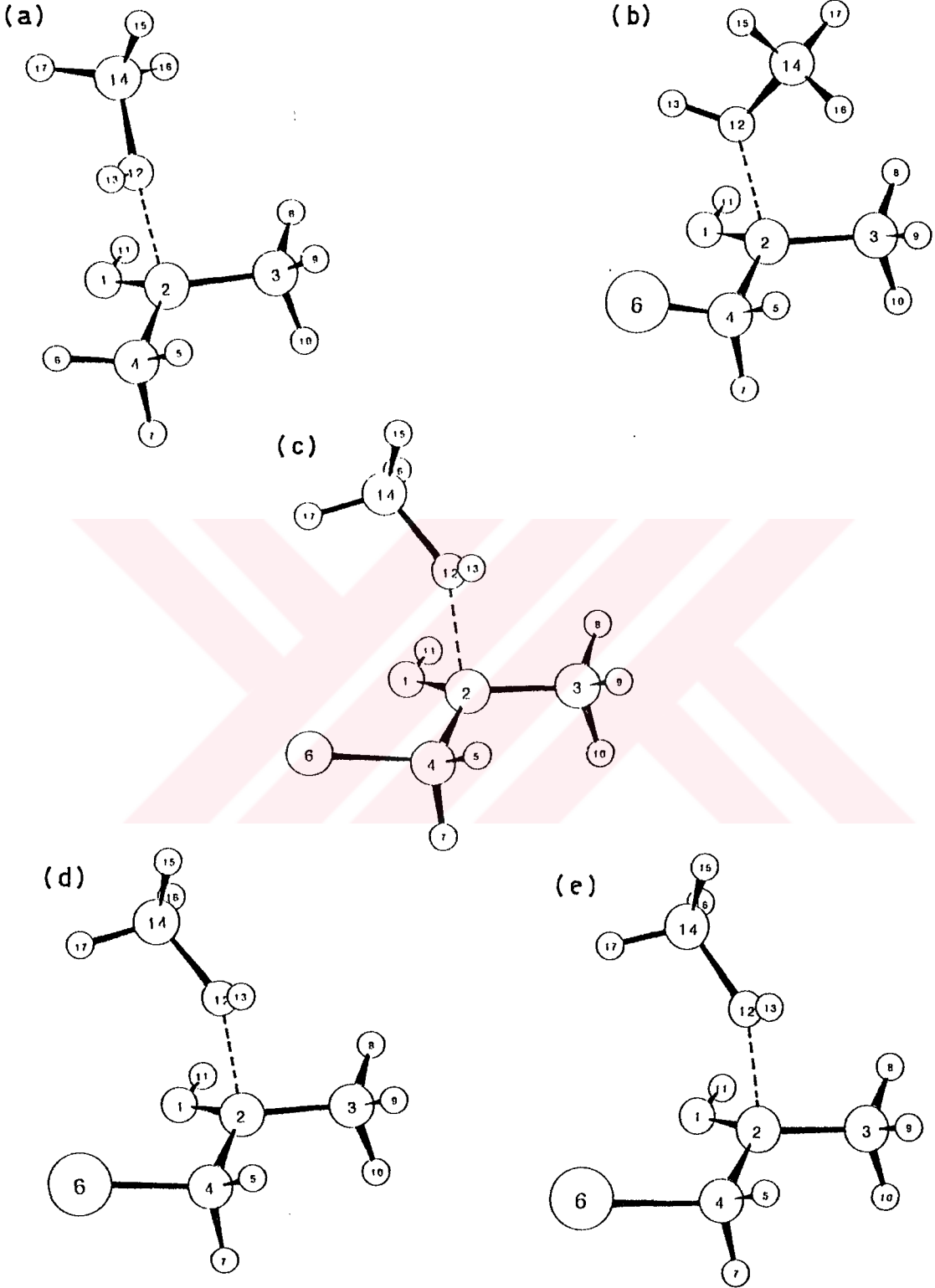


Şekil 3.17 Aseton ve halojenli türevlerinin CH_3OH ile oluşturdukları araürünlerin geometrik şekilleri (a) $\text{CH}_3\text{COHCH}_3 - \text{CH}_3\text{OH}^+$, (b) $\text{CH}_2\text{FCOHCH}_3 - \text{CH}_3\text{OH}^+$, (c) $\text{CH}_2\text{ClCOHCH}_3 - \text{CH}_3\text{OH}^+$, (d) $\text{CH}_2\text{BrCOHCH}_3 - \text{CH}_3\text{OH}^+$, (e) $\text{CH}_2\text{ICOHCH}_3 - \text{CH}_3\text{OH}^+$

Çizelge 3.24 Aseton ve halojenli türevlerinin CH₃OH ile olan tepkimelerindeki geçiş hallerinin optimize geometrilerine ait değerler

Bağ ve Açıl	GH(16)	GH(17)	GH(18)	GH(19)	GH(20)
C2-O1	1.324	1.317	1.317	1.319	1.321
C2-C3	1.542	1.537	1.543	1.544	1.545
C4-C2	1.547	1.586	1.553	1.547	1.543
C4-H(X)6	1.108	1.340	1.781	1.867	2.025
C4-H7	1.112	1.125	1.113	1.113	1.116
H11 ^a -O1	0.955	0.956	0.956	0.956	0.956
C2-O12	1.838	1.880	1.874	1.866	1.853
O12-H13	0.954	0.955	0.953	0.953	0.953
O12-C14	1.426	1.424	1.427	1.427	1.428
C4C2O1	112.75	113.39	113.99	113.91	113.69
H7C4C2	107.79	105.90	107.41	107.07	105.56
H(X)6C4C2	113.14	112.88	115.94	117.35	121.14
H(X)6C4C2O1	317.30	317.18	317.19	317.96	319.25
H11O1C2	118.25	118.68	118.40	118.29	118.24
H11O1C2C3	343.46	341.39	342.74	342.92	343.20
O12C2O1	98.00	95.19	98.11	98.27	98.35
O12C2O1C3	107.82	108.71	105.64	105.73	105.74
H13O12C2O1	117.63	33.57	162.69	159.74	163.83
C14O12C2O1	315.44	204.17	3.78	1.14	2.30

^a H11, asit protonudur



Şekil 3.18 Aseton ve halojenli türevlerinin CH_3OH ile olan tepkimelerindeki geçiş hallerinin geometrik şekilleri (a) GH(16), (b) GH(17), (c) GH(18), (d) GH(19), (e) GH(20)

Çizelge 3.25 Aseton ve türevlerinin CH₃OH ve CH₃OD ile olan tepkimelerinde tepkimeye girenler, geçiş hali ve araürünler için hesaplanan bazı bağ uzunlukları ve bu bağlara ait bağ dereceleri

Yapı	C2-O1(BD) ^a	C2-C4(BD)	C2-O12(BD)	O1-H11(BD)
CH ₃ COH+CH ₃	1.291(1.512)	1.521(0.962)	-	0.960(0.885)
GH(16)	1.324(1.295)	1.547(0.944)	1.838(0.292)	0.955(0.907)
O	1.364(1.112)	1.570(0.931)	1.554(0.602)	0.951(0.920)
GH(27)	1.324(1.295)	1.547(0.944)	1.838(0.292)	0.955(0.907)
Y	1.364(1.112)	1.570(0.931)	1.554(0.602)	0.951(0.920)
CD ₃ COH+CD ₃	1.291(1.512)	1.521(0.962)	-	0.960(0.885)
GH(28)	1.324(1.295)	1.547(0.944)	1.838(0.292)	0.955(0.907)
Z	1.364(1.112)	1.570(0.931)	1.554(0.602)	0.951(0.920)
CH ₂ FCOH+CH ₃	1.285(1.552)	1.567(0.892)	-	0.962(0.880)
GH(17)	1.317(1.338)	1.586(0.886)	1.880(0.263)	0.956(0.900)
Ö	1.363(1.112)	1.613(0.879)	1.537(0.629)	0.952(0.917)
CH ₂ ClCOH+CH ₃	1.287(1.539)	1.530(0.948)	-	0.961(0.881)
GH(18)	1.317(1.331)	1.553(0.933)	1.874(0.274)	0.956(0.902)
P	1.364(1.110)	1.579(0.922)	1.539(0.632)	0.952(0.918)
CH ₂ BrCOH+CH ₃	1.289(1.531)	1.523(0.958)	-	0.961(0.882)
GH(19)	1.319(1.323)	1.547(0.941)	1.866(0.279)	0.956(0.903)
R	1.364(1.110)	1.574(0.928)	1.541(0.626)	0.952(0.918)
CH ₂ ICOH+CH ₃	1.290(1.519)	1.517(0.974)	-	0.961(0.883)
GH(20)	1.321(1.309)	1.543(0.953)	1.853(0.285)	0.956(0.904)
S	1.362(1.114)	1.570(0.939)	1.550(0.611)	0.952(0.918)

^a Parantez içindeki değerler bağ dereceleridir

Çizelge 3.26 Aseton ve döteryumlu türevinin D₂O ile oluşturdukları araürünlerin optimize geometrilerine ait değerler

Bağ	V	X	Açı	V	X
C2-O1	1.360	1.360	C4C2O1	110.29	110.29
C2-C3	1.563	1.563	H(D)7C4C2	108.77	108.77
C2-C4	1.566	1.566	H(D)6C4C2	112.52	112.52
C4-H(D)6	1.108	1.108	H(D)6C4C2C3	176.24	176.24
C4-H(D)7	1.109	1.109	H11O1C2	116.66	116.66
C3-H(D)8	1.109	1.109	H11O1C2C4	207.04	207.04
H11 ^a -O1	0.953	0.953	O12C2C4	107.21	107.21
C2-O12	1.562	1.562	O12C2C4H(D)6	59.38	59.38
O12-D13	0.961	0.961	D13O12C2O1	36.38	36.38

^a H11, asit protonudur

Çizelge 3.27 Aseton ve döteryumlu türevinin D₂O ile olan tepkimelerindeki geçiş hallerinin optimize geometrilerine ait değerler

Bağ	GH(25)	GH(26)	Açı	GH(25)	GH(26)
C2-O1	1.321	1.321	C4C2O1	113.55	113.55
C2-C3	1.540	1.540	H(D)7C4C2	107.96	107.96
C2-C4	1.543	1.543	H(D)6C4C2	113.04	113.04
C4-H(D)6	1.108	1.108	H(D)6C4C2O1	319.69	319.69
C4-H(D)7	1.112	1.112	H11O1C2	118.41	118.41
C3-H(D)8	1.109	1.109	H11O1C2C3	342.71	342.71
H11 ^a -O1	0.956	0.956	O12C2O1	95.40	95.40
C2-O12	1.868	1.868	O12C2O1C3	105.38	105.38
O12-D13	0.951	0.951	D13O12C2O1	41.45	41.45

^a H11, asit protonudur

Çizelge 3.28 Aseton ve döteryumlu türevinin CH₃OD ile oluşturdukları araürünlerin optimize geometrilerine ait değerler

Bağ	Y	Z	Açı	Y	Z
C2-O1	1.364	1.364	C4C2O1	109.91	109.91
C2-C3	1.563	1.563	H(D)7C4C2	108.50	108.50
C4-C2	1.570	1.570	H(D)6C4C2	112.66	112.66
C4-H(D)6	1.108	1.108	H(D)6C4C2C3	178.78	178.78
C4-H(D)7	1.110	1.110	H11O1C2	116.54	116.54
C3-H(D)8	1.108	1.108	H11O1C2C4	213.66	213.66
H11 ^a -O1	0.951	0.951	O12C2C4	105.88	105.88
C2-O12	1.554	1.554	O12C2C4H(D)6	61.92	61.92
O12-D13	0.962	0.962	D13O12C2O1	98.42	98.42
O12-C14	1.454	1.454	C14O12C2C3	68.74	68.74

^a H11, asit protonudur

Çizelge 3.29 Aseton ve döteryumlu türevinin CH₃OD ile olan tepkimelerindeki geçiş hallerinin optimize geometrilerine ait değerler

Bağ	GH(27)	GH(28)	Açı	GH(27)	GH(28)
C2-O1	1.324	1.324	C4C2O1	112.72	112.72
C2-C3	1.542	1.542	H(D)7C4C2	107.80	107.80
C4-C2	1.547	1.547	H(D)6C4C2	113.12	113.12
C4-H(D)6	1.108	1.108	H(D)6C4C2O1	316.90	316.90
C4-H(D)7	1.112	1.112	H11O1C2	118.23	118.23
C3-H(D)8	1.108	1.108	H11O1C2C3	343.64	343.64
H11 ^a -O1	0.955	0.955	O12C2CO1	98.16	98.16
C2-O12	1.838	1.838	O12C2O1C3	107.64	107.64
O12-D13	0.953	0.953	D13O12C2O1	122.59	122.59
O12-C14	1.426	1.426	C14O12C2O1	320.33	320.33

^a H11, asit protonudur

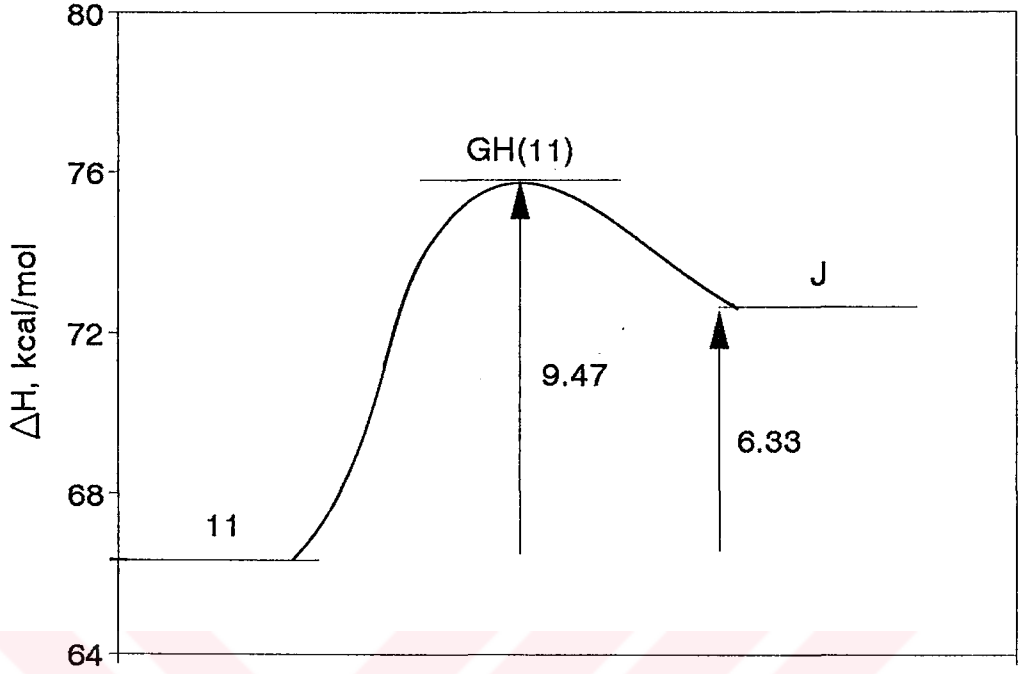
Çizelge 3.30 Protonlanmış ve protonlanmamış aseton ve türevleri için hesaplanan bazı değerler

Yapı	$\Delta H(\text{kcal.mol}^{-1})$	IP(eV)	$\mu(\text{D})$	ZPE(kcal.mol^{-1})
CH_3COCH_3	-49.40	10.76	2.515	55.45
$\text{CH}_2\text{FCOCH}_3$	-93.34	10.97	3.710	51.38
$\text{CH}_2\text{ClCOCH}_3$	-54.83	11.10	3.638	49.85
$\text{CH}_2\text{BrCOCH}_3$	-43.34	11.02	3.267	49.50
$\text{CH}_2\text{ICOCH}_3$	-30.88	10.88	3.138	49.27
CD_3COCD_3	-49.40	10.76	2.515	43.07
$\text{CH}_3\text{COH}^+\text{CH}_3$	127.28	18.98	6.461	62.62
$\text{CH}_2\text{FCOH}^+\text{CH}_3$	90.96	18.31	7.785	58.54
$\text{CH}_2\text{ClCOH}^+\text{CH}_3$	129.53	16.79	7.188	57.03
$\text{CH}_2\text{BrCOH}^+\text{CH}_3$	139.31	16.03	6.734	56.69
$\text{CH}_2\text{ICOH}^+\text{CH}_3$	150.96	15.19	6.522	56.35
$\text{CD}_3\text{COH}^+\text{CD}_3$	127.28	18.98	6.461	50.41

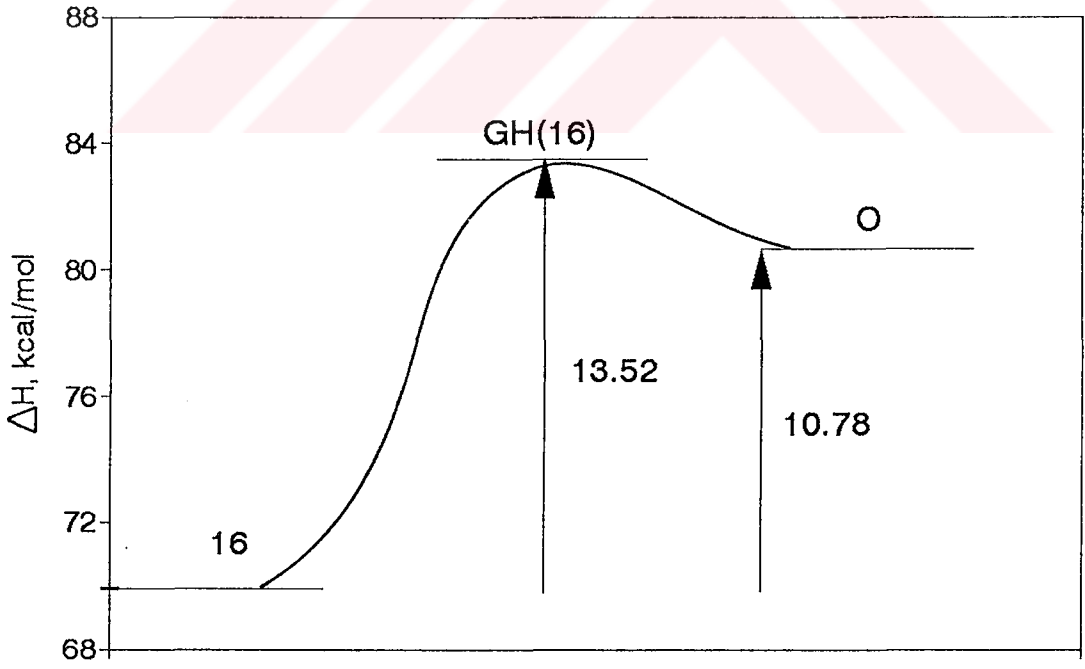
Çizelge 3.31 Aseton ve türevlerinin H₂O, D₂O, CH₃OH ve CH₃OD ile olan tepkimelerine ait oluşum ısıları (ΔH , kcal.mol⁻¹) ve aktivasyon enerjileri (E_a, kcal.mol⁻¹)

Tepkime	ΔH_{TG}^a	ΔH_{GH}	$\Delta H_{AÜ}$	E _a	ΔH_{TI}^b
11	66.34	75.81	72.67	9.47	6.33
12	30.02	36.92	31.78	6.90	1.76
13	68.59	76.52	71.95	7.93	3.36
14	78.37	86.92	82.72	8.55	4.35
15	90.02	99.54	95.99	9.52	5.97
25	66.34	75.81	72.67	9.47	6.33
26	66.34	75.81	72.67	9.47	6.33
16	69.93	83.45	80.71	13.52	10.78
17	33.61	43.98	39.81	10.37	6.20
18	72.18	84.06	80.03	11.88	7.85
19	81.96	94.50	90.81	12.54	8.85
20	93.61	107.10	104.12	13.49	10.51
27	69.93	83.45	80.71	13.52	10.78
28	69.93	83.45	80.71	13.52	10.78

^a ΔH_{TG} , tepkimeye giren protonlanmış karbonil bileşiği ve nükleofilin ayrı ayrı oluşum ısılarının toplamıdır (H₂O = -60.94, D₂O = -60.94, CH₃OH = -57.35, CH₃OD = -57.35 kcal.mol⁻¹, ^b $\Delta H_{TI} = \Delta H_{AÜ} - \Delta H_{TG}$

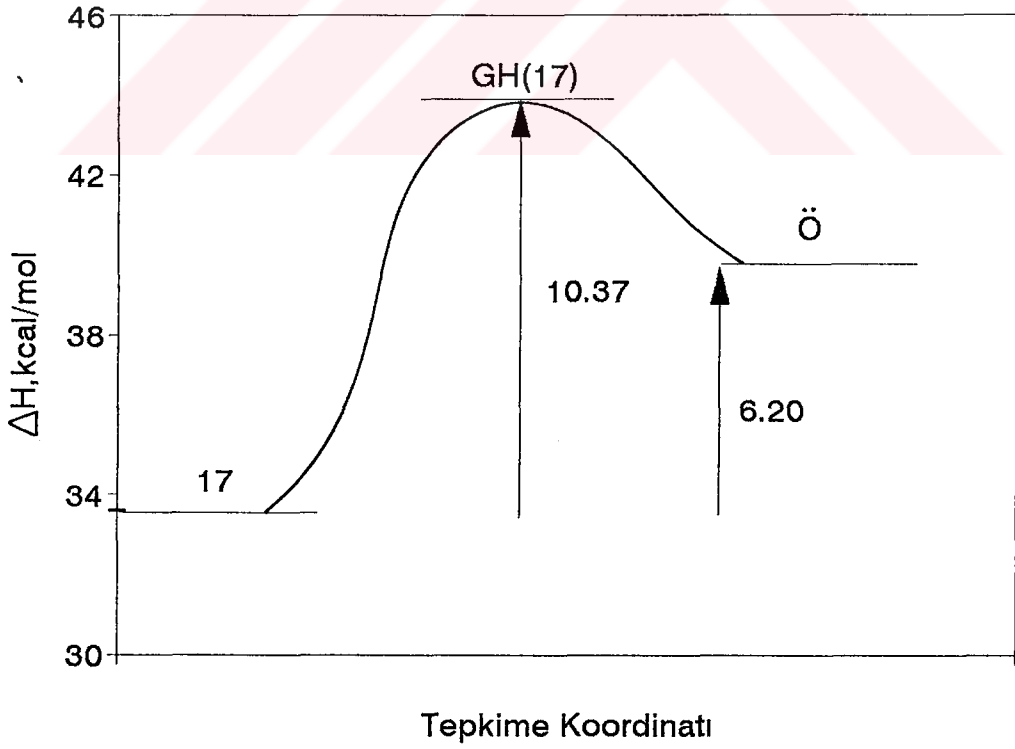
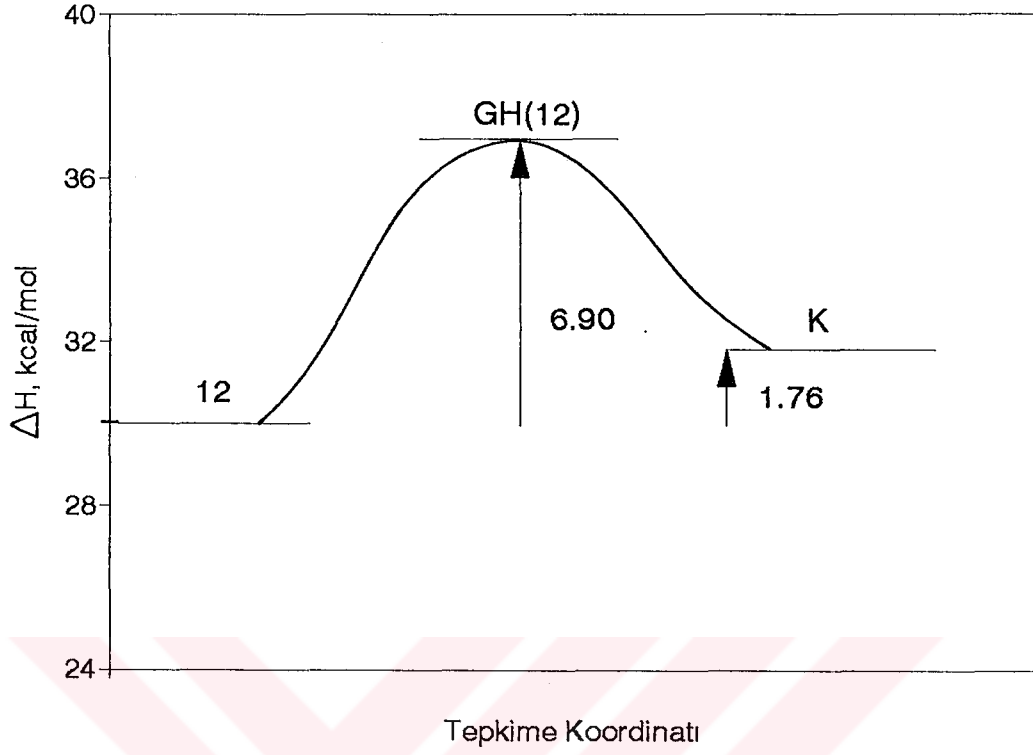


Tepkime Koordinatı

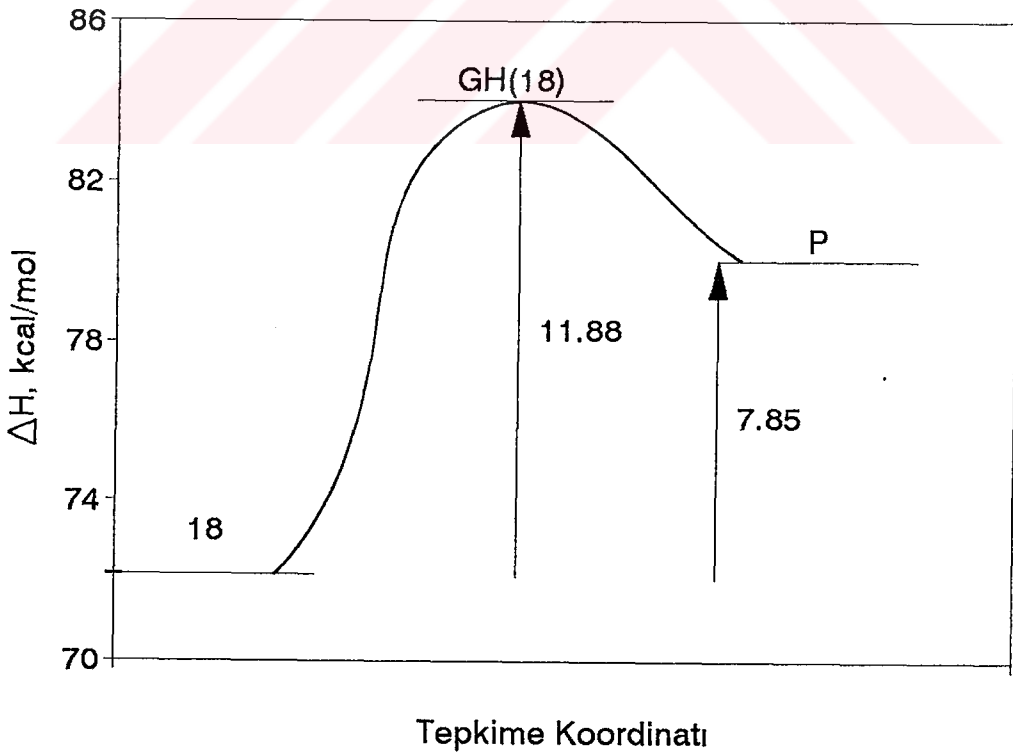
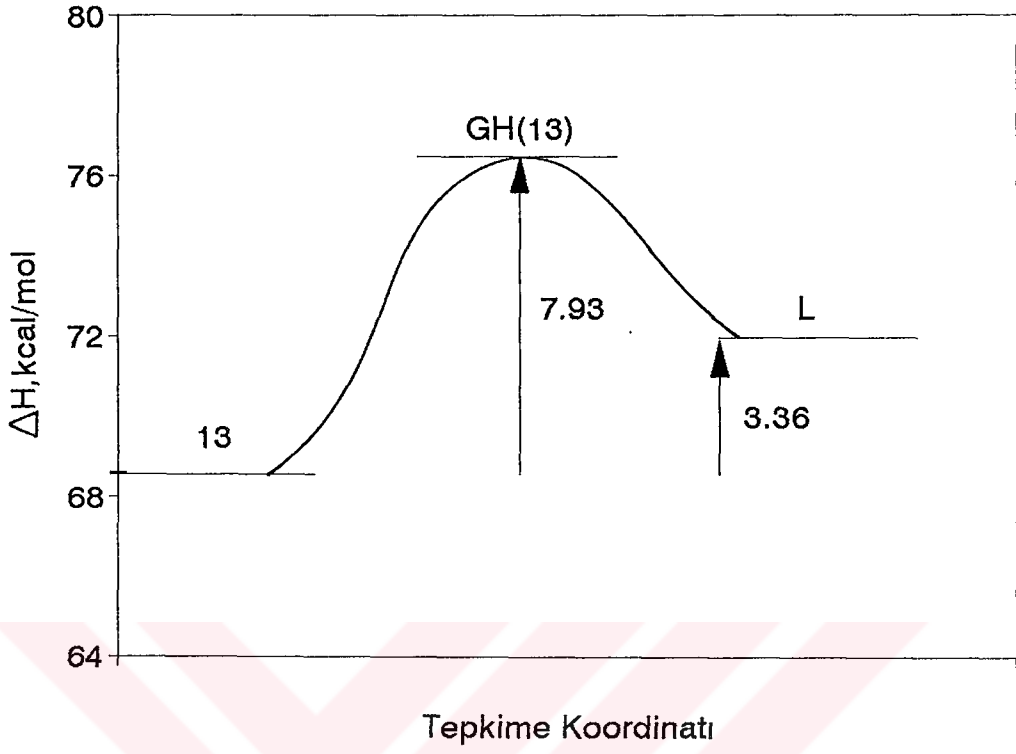


Tepkime Koordinatı

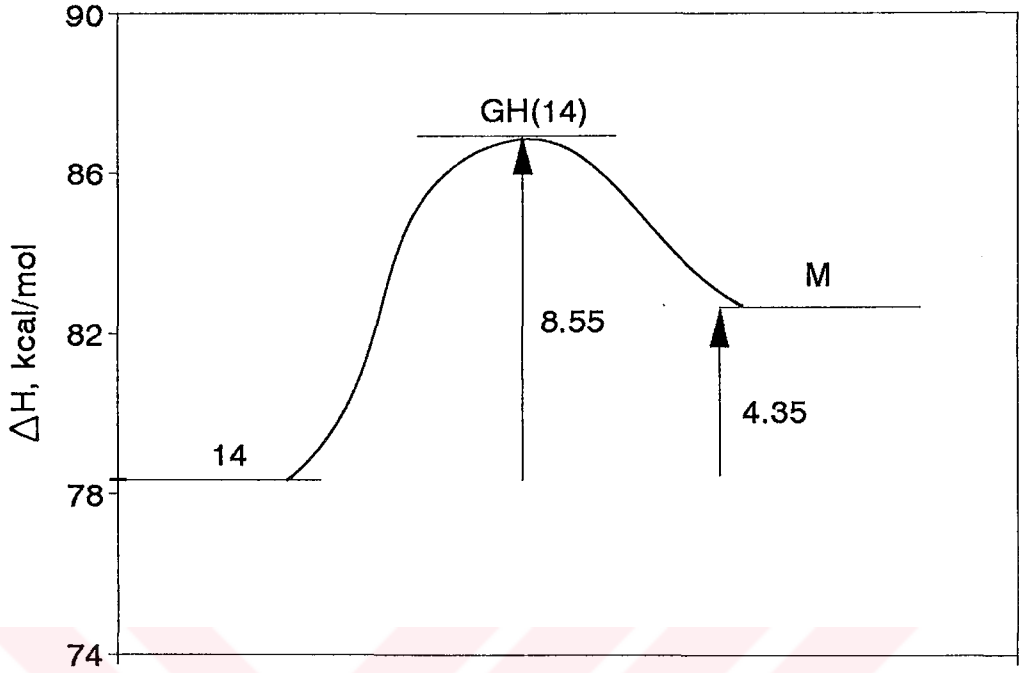
Şekil 3.19 Asetonun asitli ortamda H₂O ve CH₃OH ile olan tepkimelerinin şematik gösterimi



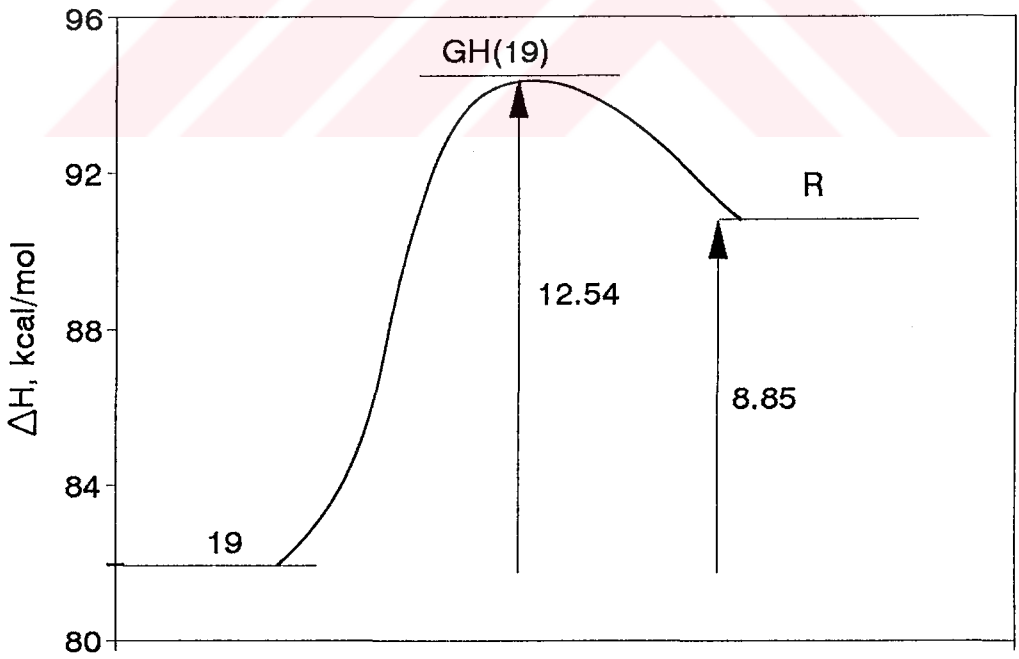
Şekil 3.20 Floroasetonun asitli ortamda H_2O ve CH_3OH ile olan tepkimelerinin şematik gösterimi



Şekil 3.21 Kloroasetonun asitli ortamda H_2O ve CH_3OH ile olan tepkimelerinin şematik gösterimi

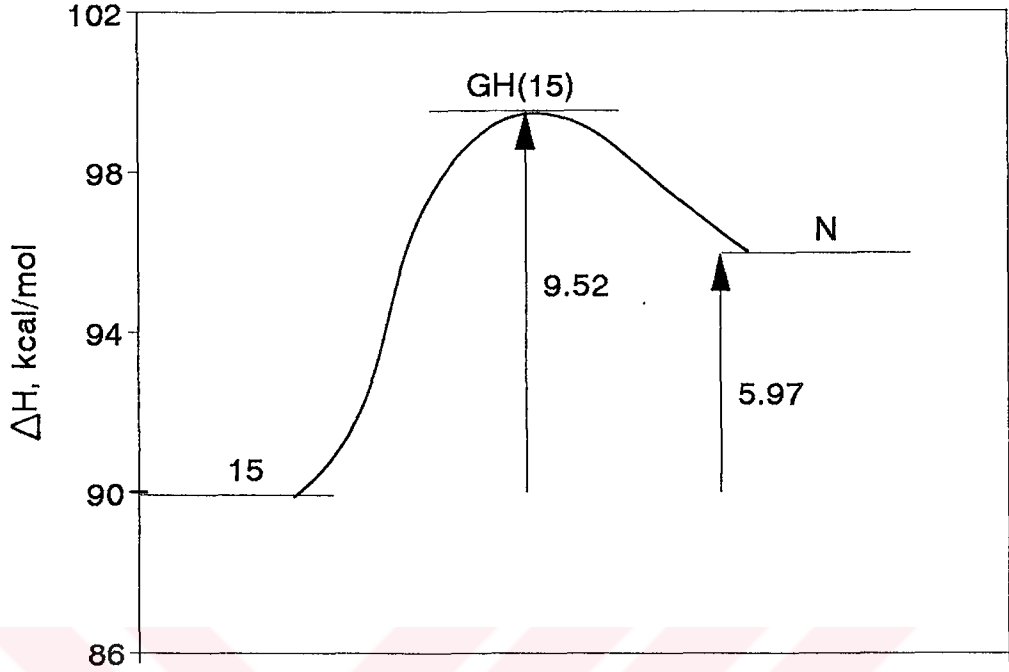


Tepkime Koordinatı

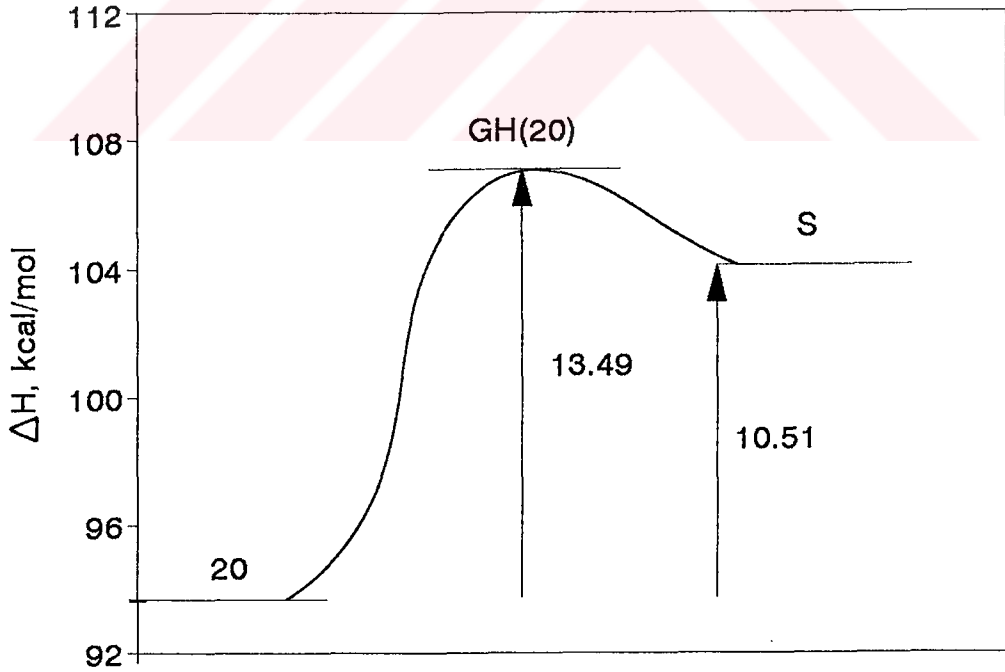


Tepkime Koordinatı

Şekil 3.22 Bromoasetonun asitli ortamda H₂O ve CH₃OH ile olan tepkimelerinin şematik gösterimi



Tepkime Koordinatı



Tepkime Koordinatı

Şekil 3.23 İyodoasetonun asitli ortamda H₂O ve CH₃OH ile olan tepkimelerinin şematik gösterimi

3.4 PM3 ile Hesaplanmış Titreşim Frekansları

Çizelge 3.32 CH₃OH, CH₃OD, H₂O ve D₂O için PM3 ile hesaplanmış titreşim frekansları (cm⁻¹)

CH ₃ OH			CH ₃ OD		
Titreşim	Deneysel ^a	PM3	Titreşim	Deneysel ^a	PM3
v OH	3667	3896	v CH ₃ a	3006	3142
v CH ₃ a	3006	3142	v CH ₃ s	2844	3037
v CH ₃ s	2848	3037	v OD	2705	2843
δ CH ₃ a	1473	1408	δ CH ₃ a	1473	1407
δ CH ₃ s	1452	1366	δ CH ₃ s	1452	1140
δ COH	1334	1362	r CH ₃	1226	1365
r CH ₃	1077	988	v CO	1043	1165
v CO	1034	1164	δ COD	865	874
v CH ₃	2962	3069	v CH ₃	2961	3069
δ CH ₃	1466	1366	δ CH ₃	1466	1366
r CH ₃	1157	1021	r CH ₃	1142	1019
t OH	272	286	t OD	208	227
H ₂ O			D ₂ O		
Titreşim	Deneysel ^b	PM3	Titreşim	Deneysel	PM3
v OH s	3657	3869	v OD s	-	2848
δ OH	1595	1743	δ OD	-	1283
v OH a	3756	3990	v OD a	-	2878

^a Seeger ve diğ., 1991, ^b Dewar ve diğ., 1977

Çizelge 3.33 Asetaldehit ve türevlerinin PM3 ile hesaplanmış bazı titreşim frekansları (cm⁻¹)

Bileşik	v CO	v CC	v CH	tOCC	v CX
CH ₃ CHO	1984-1746 ^a	1131-1114	2937-2923	527-506	-
CH ₂ FCHO	1987-	1053-	2947-	547-	1528-
CH ₂ ClCHO	1983-1785 ^b	1083-1030	2934-2840	452-463	765-725
CH ₂ BrCHO	1985-	1112-	2935-	436-	764-
CH ₂ ICHO	1981-	1107-	2943-	446-	823-
CD ₃ CHO	1983-1754 ^a	1259-960	2937-2120	477-444	-
3-21G ^c	1926-1746	1222-1114	3159-2923	889-506	-

^a Wiberg ve diğ.,1984, çizelgedeki ikinci değerler deneysel değerlerdir ^b Dyngeseth ve diğ., 1983 ^c Asetaldehit için 3-21G ile hesaplanmış titreşim frekansları (Pople ve diğ.,1983)

Çizelge 3.34 Protonlanmış asetaldehit ve türevlerinin PM3 ile hesaplanmış bazı titreşim frekansları (cm⁻¹)

Bileşik	v CO	v CC	v CH	v OH	v CX
CH ₃ CHOH ⁺	1678	1120	2906	3755	-
CH ₂ FCHOH ⁺	1700	1017	2890	3737	1530
CH ₂ ClCHOH ⁺	1682	1074	2883	3749	752
CH ₂ BrCHOH ⁺	1692	1096	2876	3749	773
CH ₂ ICHOH ⁺	1692	1092	2883	3754	838
CD ₃ CHOH ⁺	1675	1167	2906	3755	-

Çizelge 3.35 Asetaldehitin halojenli ve döteryumlu türevlerinin H₂O ve D₂O ile oluşturdukları araürünlerin PM3 ile hesaplanmış bazı titreşim frekansları (cm⁻¹)

Bileşik	ν O1H5	ν O9H10	ν O9H11	δ O1H5	ν C2H3	ν C2C4	ν C2O1
A	3805	3555	3815	1337	2839	1113	1497
B	3831	3748	3499	1280	2820	948	1469
C	3913	3792	3828	1446	3177	1107	1602
D	3807	3562	3784	1340	2822	1115	1567
E	3809	3562	3783	1339	2825	1111	1506
Ş	3805	2603	2764	1360	2839	1113	1498
T	3805	2603	2764	1345	2839	1115	1494

Çizelge 3.36 Asetaldehitin halojenli ve döteryumlu türevlerinin CH₃OH ve CH₃OD ile oluşturdukları araürünlerin PM3 ile hesaplanmış bazı titreşim frekansları (cm⁻¹)

Bileşik	ν O1H5	ν O9H10	δ O1H5	ν C2H3	ν C2C4	ν C2O1	ν C11O9
F	3813	3502	1332	2840	1101	1556	1056
G	3833	3684	1337	2837	999	1493	1039
H	3817	3485	1327	2822	1095	1393	1043
I	3820	3489	1324	2813	1102	1569	1050
İ	3806	3516	1324	2836	1068	1554	1054
U	3813	2556	1339	2840	1101	1487	1044
Ü	3813	2556	1348	2840	1156	1483	1034

Çizelge 3.37 Aseton ve türevlerinin PM3 ile hesaplanmış bazı titreşim frekansları (cm⁻¹)

Bileşik	v CO	vCC s	δ CCC	vCC a	δ CO	vCX
CH ₃ COCH ₃	1979-1731 ^a	928-777	389-385	1275-1216	521-484	-
CH ₂ FCOCH ₃	1989-1732 ^b	897-832	409-402	1237-1185	499-473	1535-1053
CH ₂ ClCOCH ₃	1984-1716 ^c	935-807	349-364	1312-975	504-460	742-763
CH ₂ BrCOCH ₃	1984-	946-	323-	1322-	504-	751-
CH ₂ ICOCH ₃	1984-	950-	329-	1324-	504-	809-
CD ₃ COCD ₃	1976-	835-	333-	905-	442-	-

^a Dewar ve diğ., 1977, çizelgedeki ikinci değerler deneysel değerlerdir, ^b Durig ve diğ., 1989, ^c Durig ve diğ., 1991

Çizelge 3.38 Protonlanmış aseton ve türevlerinin PM3 ile hesaplanmış bazı titreşim frekansları (cm⁻¹)

Bileşik	v CO	v CC s	δ CCC	v CC a	δ CO	v CX	v OH
CH ₃ COH ⁺ CH ₃	1659	956	387	1501	498	-	3753
CH ₂ FCOH ⁺ CH ₃	1681	891	405	1437	486	1546	3739
CH ₂ ClCOH ⁺ CH ₃	1659	945	351	1488	487	732	3750
CH ₂ BrCOH ⁺ CH ₃	1658	974	327	1511	492	758	3751
CH ₂ ICOH ⁺ CH ₃	1652	977	333	1514	488	815	3752
CD ₃ COH ⁺ CD ₃	1651	887	330	1487	426	-	3753

Çizelge 3.39 Asetonun halojenli ve döteryumlu türevlerinin H₂O ve D₂O ile oluşturdukları araürünlerin PM3 ile hesaplanmış bazı titreşim frekansları (cm⁻¹)

Bileşik	vO1H11	vO12H13	vO12H14	vC2O1	vCC a	vCC s	δC2O12
J	3826	3811	3566	1481	1426	900	391
K	3821	3787	3526	1477	1392	869	417
L	3829	3737	3504	1477	1406	911	425
M	3828	3782	3518	1478	1432	923	474
N	3827	3783	3526	1478	1434	928	491
V	3826	2760	2612	1472	1424	917	368
X	3826	2760	2612	1458	1412	823	382

Çizelge 3.40 Asetonun halojenli ve döteryumlu türevlerinin CH₃OH ve CH₃OD ile oluşturdukları araürünlerin PM3 ile hesaplanmış bazı titreşim frekansları (cm⁻¹)

Bileşik	vO1H11	vO12H13	vC2O1	vCC a	vCC s	vC14O12	vC2O12
O	3867	3644	1440	1382	887	940	519
Ö	3817	3668	1478	1166	857	950	511
P	3805	3549	1449	1158	886	979	567
R	3862	3574	1431	1291	902	950	614
S	3827	3637	1445	1171	802	942	552
Y	3867	2659	1436	1295	892	938	515
Z	3867	2659	1420	1309	829	940	496

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Karbonil bileşiklerine asit katalizörlüğünde yapılan nükleofilik katılma tepkimeleri için Şekil 1.1 den de görüldüğü gibi üç olası mekanizma vardır. Bunlardan birisi proton transferinden önce nükleofilik katılmanın (b) olmasıdır. Burada karbonil grubunun pi bağı parçalanarak nükleofil ile karbon atomu arasında sigma bağı oluşur. Böyle bir katılma sonucu zorunlu olarak zwitter iyonu oluşur. Jencks ve çalışmaları arkadaşları bu duruma bir açıklık getirmiş ve böyle bir yapının gaz fazında kimyasal bir tür olarak bulunamayacağını; dolayısıyla nükleofilik katılmadan sonra proton transferinin gerçekleşmeyeceğini belirtmişlerdir (Williams ve diğ., 1980). Asit katalizörlüğünde nükleofilik katılma tepkimeleri için ikinci bir yol ise nükleofilin ve protonun aynı anda karbonil bileşiği ile tepkime verdiği eşzamanlı (concerted) mekanizmadır (c). Şekil 1.3 den de görüldüğü gibi böyle bir tepkimenin enerjisi, protonlanmış karbonil bileşiğine nükleofilin katılması tepkimesinin enerjisinden daha fazladır. Bu mekanizma yoluyla olan tepkimelerin asıl amacı kararsız protonlanmış yapıların oluşumunu engellemektir. Eğer bu yapılar kararsız değilse böyle bir mekanizmanın olması zordur (Jencks, 1972). Williams ve arkadaşlarının (1980) yaptığı çalışmada da gaz fazında protonlanmış karbonil bileşiğine nükleofilik katılmanın nötral ve baz katalizörlüğündeki katılmadan daha düşük bir enerji ile olduğu görülmektedir. Özellikle nötral formaldehitin nötral su ile etkileşimi için önerilen concerted mekanizmanın geçiş hali oldukça yüksek enerjilidir. Bu nedenlerden ve bu çalışmada kullanılan saddle yönteminin sadece unimoleküler ve bimoleküler tepkimeler için geçerli olmasından dolayı yapılan çalışmada tepkimenin Şekil 1.1 de gösterilmiş olan (a) mekanizması şekliyle olduğu kabul edilmiştir.

Asit katalizörlüğünde asetaldehit ve asetonun halojenli türevlerine H_2O ve CH_3OH katılması tepkimelerinde karbonil bileşiklerinin önce protonlanmasıyla, nötral karbonil bileşiği ile nükleofilin itici etkileşimi tamamen çekici bir etkileşime dönüşür. Gaz fazında asit katalizörlüğündeki katılma tepkimelerinde aşağıdaki gibi bir mekanizma izlenir:

Bu tepkimenin 1 ve 3 nolu basamaklarında sadece proton alınması ya da proton verilmesi sözkonusu olduğundan tepkimenin hız belirleyen basamakları değildir. Bunun böyle olduğu yapılan ön hesaplamalarla da görüldü. Hız belirleyen basamak, C ve nükleofil arasında bağ oluşumunun yani

karşılaştırılmasıyla da görülebilir. Örneğin, CH_3CHO bileşiğinde yapılan hesaplamalar sonucu C atomu üzerindeki yükün + 0.2417 iken CH_3CHOH^+ bileşiğinde + 0.4163 gibi bir değere yükseldiği görüldü. Bu da bize nükleofilik katılmanın karbon atomu üzerinde ve ayrıca protonlanmış yapıda da daha kolay olacağını bir göstergesidir. Protonlanmış yapılarda asit protonu ile karbonil oksijeni arasındaki bağ uzunluğu hemen hemen tüm karbonil bileşiklerinde ~ 0.96 Å dolayındadır.

Bu çalışmada kullanılan karbonil bileşiklerinden özellikle CH_2ClCHO , CH_2BrCHO , CH_2ICHO , $\text{CH}_2\text{ClCOCH}_3$, $\text{CH}_2\text{BrCOCH}_3$ ve $\text{CH}_2\text{ICOCH}_3$ bileşiklerinin kararlı gauche (çarpık) konformasyonları yerine CH_2ClCHO , CH_2BrCHO , CH_2ICHO için trans (O ve X= Cl, Br, I trans konumda) konformasyonları, $\text{CH}_2\text{ClCOCH}_3$, $\text{CH}_2\text{BrCOCH}_3$ ve $\text{CH}_2\text{ICOCH}_3$ bileşikleri için de cis (O ve X=Cl, Br, I cis konumda) konformasyonları esas alındı. Bunun sebebi gauche konformasyonları üzerinden yapılan nükleofilik katılma tepkimelerinde geçiş hallerinin saptanamamasıdır. Örneğin, $\text{CH}_2\text{ClCOCH}_3$ bileşiğinin gauche konformasyonunun protonlanması sonucu H_2O ile yapılan katılmada tepkimeye girenlerin toplam $\Delta H_{\text{TG}} = 67.27 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\text{CH}_2\text{ClCOCH}_3 - \text{H}_2\text{O}^+$ araürününün $\Delta H_{\text{AÜ}} = 72.98 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dür. Böyle bir tepkimede geçiş halinin olması beklenirken geçiş hali bulunamamıştır. Bu sonuç bize geometrik engel nedeniyle bu bileşiklerin böyle bir yolla tepkime vermediğini göstermektedir.

Bu çalışmada, tüm geometri optimizasyonları ve enerji hesaplamaları için MNDO moleküler orbital yöntemi kullanılmıştır. Bunun nedeni ise bu yöntemin karbonil bileşiklerinin deneysel değerlerine daha uygun sonuçlar vermesidir. Örneğin, asetaldehit bileşiğinin hesaplanan $\Delta H = -42.28 \text{ kcal.mol}^{-1}$ iken deneysel $\Delta H = -39.70 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dür. Hesaplanan C - O bağ uzunluğu 1.220 Å iken deneysel C - O bağ uzunluğu 1.216 Å dür. Titreşim frekanslarının hesaplanmasında ise deneysel değerlerle daha uyumlu sonuçlar verdiği için (Çizelge 2.3) PM3 moleküler orbital yöntemi tercih edilmiştir.

Asetaldehit ve türevlerinin H_2O ve CH_3OH ile verdikleri tepkimeler için Çizelge 3.16 daki araürün oluşumu sonucu açığa çıkan ısılara bakıldığında, H_2O ile olan tepkimelerde karbonil bileşiğinin metil grubuna bağlı olan halojen grubunun elektronegativitesi arttıkça tepkimenin ekzotermikliğinin arttığı görülmektedir. Tepkimenin olma kolaylığı kullanılan karbonil bileşiğine göre $\text{CH}_2\text{FCHO} > \text{CH}_2\text{ClCHO} > \text{CH}_2\text{BrCHO} > \text{CH}_2\text{ICHO} > \text{CH}_3\text{CHO}$ şeklinde

değişmektedir. Bu tepkimelerden sadece protonlanmış floroasetaldehitin H_2O ile olan katılma tepkimesinde geçiş hali bulunamamıştır. Çünkü bu tepkime oldukça ekzotermik ($-8.96 \text{ kcal.mol}^{-1}$) bir yolla enerji engeli olmadan araürüne dönüşmektedir. Bu tepkimelerin aktivasyon enerjilerine bakıldığında ise; aynı şekilde elektronegativiteye bağlı olarak enerji azalmaktadır. Yalnızca protonlanmış iyodoasetaldehitin H_2O ile olan tepkimesindeki aktivasyon enerjisi asetaldehitinkinden $0.16 \text{ kcal.mol}^{-1}$ daha fazladır. Bunun, iyodoasetaldehitteki iyot grubunun sterik etkisinden dolayı nükleofilin yaklaşmasının biraz daha zor olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Aynı çizelgeden asetaldehit ve türevlerinin CH_3OH ile olan tepkimeleri için de benzer sonuçlar çıkarılabilir. Bu tepkimelerde de karbonil bileşiğine bağlı olan halojen grubunun elektronegativitesi arttıkça tepkime daha kolay olmaktadır. Aktivasyon enerjisindeki değişim halojen grubunun elektronegativitesi azaldıkça artma şeklindedir.

Aseton ve türevlerinin H_2O ve CH_3OH ile oluşturdukları tepkimeler için Çizelge 3.31 de verilmiş olan entalpi değerlerine bakıldığında; aseteldehit ve türevlerinin H_2O ve CH_3OH ile olan tepkimelerinin tersine endotermik olduğu görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü aldehit ve ketonların etkinliklerinde sterik etkinin payı oldukça büyüktür. Daha önceden de belirtildiği gibi karbonil grubuna katılma sonucu sp^2 hibritleşmesi yapmış olan karbon atomu sp^3 hibritleşmesi yapmış hale gelir. Bu durum karbon atomu etrafında sterik engelin artmasına neden olur. Sonuç olarak hem araüründe hem de geçiş halinde daha fazla sterik engel olacağından ketonların etkinlikleri aldehitlere göre daha az olacaktır. Ayrıca Çizelge 3.15 ve Çizelge 3.30 dan da görüldüğü gibi aseton ve türevlerinin protonlanmış yapılarının oluşum ısıları, asetaldehit ve türevlerinin protonlanmış yapılarının oluşum ısılarından daha düşüktür. Dolayısıyla aseton ve türevlerinin protonlanmış yapıları daha kararlıdır. Bu sonuç bize aseton ve halojenli türevlerinin protonlanmış yapılarının asetaldehite kıyasla daha zor tepkime vereceğini göstermektedir.

Aseton ve türevlerinin H_2O ve CH_3OH ile olan tepkimelerini kendi aralarında değerlendirecek olursak; halojen grubunun elektronegativitesi arttıkça tepkimenin endotermikliği azalmaktadır. Bir başka deyişle tepkime daha kolay olmaktadır. H_2O ve CH_3OH ile olan tepkimeleri genelde birbirleriyle karşılaştırdığımızda, CH_3OH ile olan tepkimelerin H_2O ile olan tepkimelere kıyasla biraz daha zor olduğunu söyleyebiliriz.

Asetaldehit ve asetonun protonlanmış türevlerinin H_2O ile oluşturdukları araürünlerin ve geçiş hallerinin geometrilerini inceleyecek olursak; her iki karbonil bileşiği grubunun H_2O ile oluşturdukları araürünlerde C - Nu arası bağ uzunluğunun halojenin elektronegativitesi arttıkça azaldığını görebiliriz. Daha elektronegatif halojen daha fazla elektron çekici özellik göstereceğinden nükleofilik bağlanmanın olduğu karbon atomunu daha fazla pozitifleştirecektir. Bunun sonucu C - Nu arası bağ uzunluğu azalacaktır. Bu bağ uzunluğu Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.20 den de görüldüğü gibi halojensiz türlerde en fazladır. Protonlanmış aseton ve türevlerinin araürünlerindeki C - Nu bağ uzunluğu asetaldehit ve türevlerindeki göre daha uzundur. Hem asetaldehit hem de aseton grubu bileşiklerin araürünlerinde C - Nu arasında ortalama olarak %62.36 lık bir bağ oluşumu vardır.

Aynı bileşiklerin H_2O ile oluşturdukları geçiş hallerini inceleyecek olursak; C - C ve C - O arası bağların katılma olmadan önceki bağ uzunluklarından uzun, katılma olduktan sonraki bağ uzunluklarından kısa olduğunu görebiliriz (Çizelge 3.5 ve Çizelge 3.21). Her iki bileşik grubunun oluşturdukları geçiş hallerindeki C - Nu arasındaki bağ uzunlukları araürünlerindeki tersine halojen grubunun elektronegativitesi arttıkça artmaktadır. Bunun nedeni bu bölümün sonunda açıklanacaktır. Asetaldehit grubundaki geçiş hallerinde C - Nu arasında ortalama % 21.1, aseton ise %25.5 lik bağ oluşmaktadır.

Asetaldehit ve aseton grubu bileşiklerin CH_3OH ile oluşturdukları araürünler ve geçiş halleri için de benzer şeyleri söyleyebiliriz. Yalnızca bu tip tepkimelerdeki C - Nu arası bağ uzunluğu H_2O ile olan tepkimelerdeki C - Nu arası bağdan daha kısadır. Bunun sebebini CH_3OH grubunun oksijen atomundaki elektron yoğunluğunun daha fazla olmasıyla açıklayabiliriz. Daha fazla elektron daha kuvvetli bir bağ oluşumuna neden olacaktır. Asetaldehit grubundaki C - Nu arası bağ uzunluğu asetondakine kıyasla araürünlerde kısa, geçiş hallerinde daha uzundur. Asetaldehit grubu bileşiklerin araürünlerinde C - Nu arasında ortalama % 64.1, aseton grubunda ise % 62, geçiş hallerinde sırasıyla %21.9 ve %27.9 luk bir bağ oluşumu vardır.

Her iki grup bileşiğin H_2O ve CH_3OH ile oluşturdukları C - Nu arası uzunlukların geçiş hallerinde halojenin elektronegativitesiyle azalmasını Hammond Kuramı ile açıklayabiliriz. Bu kurama göre; geçiş halleri enerji olarak ürünlere yakınsa ürünlere, tepkimeye girenlere yakınsa tepkimeye girenlere

benzemektedir. Asetaldehit ve türevlerinin geçiş hallerindeki C - Nu bağının aseton ve türevlerinin geçiş hallerininkinden daha uzun olduğunu belirtmiştik. Bunun nedenini şöyle açıklayabiliriz: Asetaldehit grubu bileşiklerin tepkimeleri ekzotermik olduğu için geçiş halleri daha çok tepkimeye girenlere, aseton grubundaki bileşiklerin tepkimeleri endotermik olduğundan daha çok ürünlere benzeyecektir. Bu nedenle bu bağ bir grupta uzun diğer grupta daha kısadır. Her iki grupta halojenin elektronegativitesi arttıkça bağın uzamasının nedeni de yine aynı temellere dayanmaktadır. Asetaldehit grubunda geçiş hali ile tepkimeye girenler arasındaki enerji farkı halojenin elektronegativitesi arttıkça azalmaktadır. Dolayısıyla tepkimeye girenlere daha çok benzemektedir. Bu nedenle bağ uzamaktadır. Aynı şeyleri aseton ve türevleri için de söyleyebiliriz. Bu tepkimelerde de halojenin elektronegativitesi arttıkça araürünle geçiş hali arasındaki enerji farkı artmaktadır. Bunun sonucu olarak araürünlere olan benzerlik azalacağından bağ uzamaktadır. Enerji ile ilgili bu yaklaşımlar o bileşiklerin tepkimelerinin şematik gösterimlerinden daha iyi görülebilir.

Asetaldehit, aseton ve bunların döteryumlu türevlerinin H_2O , D_2O , H_2O CH_3OH ve CH_3OD ile verdikleri tepkimeler için elde edilen optimize geometrilere ait değerler Çizelge 3.10, 3.11, 3.12, 3.13, 3.26, 3.27, 3.28 ve 3.29 da verilmiştir. Ancak hem enerjilerde hem de optimize geometrilere ait değerlerde döteryumsuz türlere göre herhangi bir farklılık bulunamamıştır. Bu bize kullanılan yöntemin böyle bir amaç için uygun olmadığını göstermektedir.

Bu çalışmada, bazı bileşikler için bulunan titreşim frekansları PM3 yöntemiyle hesaplanmış olup tam bir çözümleme yapılmamıştır. Bu bileşiklerden sadece karbonil bileşikleri ve nükleofiller için deneysel değerler elde bulunduğundan bunların karşılaştırılması yapılmış, diğer bileşikler için de yaklaşık doğrulukta sonuçlar vereceği düşünülmüştür. Çizelge 3.32 den itibaren bu değerler verilmiştir. PM3 yöntemi özellikle ab initio yöntemlerin hesapladığı sonuçlara yakın değerler vermektedir. Örneğin Çizelge 3.33 de asetaldehitin PM3 ve ab initio yöntemlerle hesaplanmış titreşim frekanslarına bakıldığında bu durum daha iyi görülebilir.

Sonuç olarak ;

1. Aseton ve türevleri sterik etkiden dolayı asetaldehit ve türevlerine göre daha zor tepkime vermektedir. Her iki bileşik grubunun tepkimelerinde de Hammond Kuramına uygun sonuçlar elde edilmiştir.

2. CH_3OH ün nükleofil olarak kullanıldığı tepkimeler H_2O ile yapılan tepkimelere göre daha zor olmaktadır.

3. Karbonil bileşiklerine bağlı elektronegatif gruplar tepkimeyi kolaylaştırmaktadır.

4. Geçiş hallerinin bulunmasında kullanılan SADDLE yöntemi oldukça pratiktir ve geçiş hallerinin optimizasyonunda kullanılan TS opsiyonu geçiş halini, ürünlere ya da tepkimeye girenlere dönüştürmeden tam olarak optimize etmektedir.

5. Bileşikler her zaman kararlı konformasyonları üzerinden istenilen tepkimeyi vermeyebilirler. Daha kararsız konformasyonlar da (asetaldehit ve asetonun halojenli türevlerinde olduğu gibi) tepkimenin istenilen yönde olmasını sağlayabilir.

6. Döteryumlu bileşiklerle yapılan hesaplamalardan elde edilen enerji ve optimize geometrilere ait değerlerde, döteryumsuz türlerle yapılan hesaplamalardaki enerji ve optimize geometrilere ait değerlerden farklı bir sonuç alınamaması kullanılan hesaplama yönteminin böyle bir amaç için uygun olmadığını göstermektedir.

7. PM3 ile hesaplanmış titreşim frekansları deneysel değerlerle uyum içindedir. Özellikle izotop etkisinin titreşim frekansları üzerindeki etkisi oldukça net bir şekilde görülmektedir.

5. KAYNAKLAR

1. Allinger, N. L., Tribble, M. T., Miller, M. A., 1972, " Conformational Analysis - LXXIX an improved force field for the calculation of the structures and energies of carbonyl compounds ", **Tetrahadron**, 28, 1173.
2. Allinger, N. L., Chen, K., Rahman, M., and Pathiaseril, A., 1991, " Molecular mechanics (MM3) calculations on aldehydes and ketones ", **J. Am. Chem. Soc.**, 113(12), 4505.
3. Bell, R. P., 1966, "The reversible hydration of carbonyl compounds ", **Adv. Phys. Org. Chem.**, 4, 290.
4. Bene, J. E. D., 1978, " A molecular orbital study of protonation. 3. equilibrium structures and energies of ions $RCHOH^+$ ", **J. Am. Chem. Soc.**, 100(6), 1673.
5. Bostrom, G. O., Bakken, P., and Stolevik, R., 1987, " Torsional potentials and conformational structures in the halojen substituted molecules $HOC-CH_2X$, $HOC-CHX_2$, $XOC-CH_2X$, $XOC-CHX_2$, $XH_2C-CO-CH_3$, $X_2HC-CO-CH_3$, $(XH_2C)_2CO$, $(X_2HC)_2CO$, and $(X_3C)_2CO$ ($X= Cl, Br$) as determined by molecular-mechanics calculations ", **J. Mol. Struct.**, 158, 23.
6. Carey, F. A., Sundberg, R. J., 1984, **Advanced Organic Chemistry**, Part A and Part B, Second Ed., Plenum Press, USA.
7. Dewar, M. J. S., 1977, "Ground states of molecules.39. MNDO results for molecules containing hydrogen, carbon, nitrogen, and oxygen ", **J. Am. Chem. Soc.**, 99(15), 4907.
8. Dewar, M. J. S., and Ford, G. P., 1977." Ground states of molecules,37¹. MINDO/3 calculations of molecular vibration frequencies " **J. Am. Chem. Soc.** , 99(6), 1685.

9. Dewar, M. J. S., and Ford, G. P., McKee, M. L. , Rzepa, H. S. , Thiel, W. , and Yamaguchi, Y. , 1978, " Semiempirical calculations of molecular vibrational frequencies : The MINDO method " , **J. Mol. Struct.**, 43. 135.
10. Dewar, M. J. S., 1983, " development and status of MINDO/3 and MNDO " , **J. Mol. Struct.**, 100, 41.
11. Dewar, M. J. S., Healy, E. F., and Stewart, J. J. P., 1984, " Location of transition states in reaction mechanisms " , **J. Chem. Soc., Faraday Trans.2**, 80,227.
12. Dewar, M. J. S.,1985, " Quantum mechanical molecular models " , **J. Phys. Chem.**, 89, 2145.
13. Dieter, K. M., and Stewart, J. J. P., 1990, " Modified neglect of diatomic overlap-type semiempirical methods " , **ACS Symp. Ser. 1990 430 (Comput. Model. Carbohydr. Mol.)**, 31.
14. Durig, J. R., Hardin, J. A., Phan, H. V., and Little, T. S., 1989, " Conformational analysis, barriers to internal rotation, ab Initio calculations and vibrational assignment of fluoroacetone " , **Spectr. Acta.**, 45A, 1239.
15. Durig, J. R., Lin, J., Tolley, C. L., and Little, T. S., 1991, " Conformational analysis, barriers to internal rotation, vibrational assignment and ab Initio calculations of chloroacetone " , **Spectr. Acta.**, 47A, 105.
16. Dyngeseth, S., Schei, H., and Hagen, K., 1983 " Molecular structure and conformation of chloroacetaldehyde as determined by gas-phase electron diffraction " , **J. Mol. Struct.**, 102, 45.
17. Fernandez, M., Gomez, P., and Serna, P., 1985, " Calculation of internal rotation spectra of three molecules with increasing asymmetry factors " **Int. J. Quant. Chem.**, XXVII, 235.

18. Fessenden, R. J., Fessenden, J. S., 1990, **Organic Chemistry** Fourth Ed., Thomson Information / Publishing Group, USA,
19. Guonan, S., Xun, C., and Daoyuan, D., 1988, " Studies of the characteristic frequencies of vapor-phase infrared spectra II. The characteristic frequencies of ketones and aldehydes ", **J. Mol. struct.**, 175, 359.
20. Guthrie, J. P., 1975, " Carbonyl addition reactions: factors effecting the hydrate-hemiacetal and hemiacetal-acetal equilibrium constants ", **Can. J. Chem.**, 53, 898.
21. Hine, J., 1962, **Physical Organic Chemistry** , Second. Ed., McGraw-Hill Book Company, Inc., USA.
22. Jencks, W. P., 1972 " General acid-base catalysis of complex reactions in water ", **Chem. Rev.**, 72(6), 705.
23. Jorgensen, W. L., and Allen, L. C., 1971, " Charge density analysis of rotational barriers ", **J. Am. Chem. Soc.**, 93(3), 567.
24. Kuczera, K. B., 1986, " CNDO/2 force calculation of the vibrational spectrum of methanol ", **Acta Physica Polonica**, A70, 797.
25. Kumpf, R. A., and Damewood, J. R., 1989, " Interaction of formaldehyde with water ", **J. Phys. Chem.**, 93, 4478.
26. Leroy, G., and Peeters, D., 1991, " A theoretical approach to the acid catalyzed hydration of the carbonyl group: The case of formaldehyde ", **Can. J. Chem.**, 69, 1376.
27. Lowe, J. P., 1978, **Quantum Chemistry**, Acedemic Press, Inc. USA.
28. McIver, J. W., and Komornicki, A., 1972, " Structure of transition states in organic reactions ", **J. Am. Chem. Soc.**, 94(8), 2625.

29. McKean, D. C., 1975, " CH stretching frequencies, bond lengths and strengths in acetone, acetaldehyde, propene and isobutene ", **Spectr. Acta.**,31A, 861.
30. Micosch, H., 1990, " Interpretation of vibrational spectra by intensity calculations with semiempirical methods ", **J. Mol. Struct.**, 218, 243.
31. Murrell, J. N., Harget, A. J., 1972, **Semiempirical Self-Consistent-Field Molecular Orbital Theory of Molecules**, John Wiley and Sons Ltd., Great Britain.
32. Pople, J. A., Beveridge, D. L., 1970, **Approximate Molecular Orbital Theory**, McGraw-Hill Book Company, USA.
33. Pople, J. A., Schlegel, H. B., Krishnan, R., Defrees, D. J., Binkley, J. S., Frisch, M. J., and Whiteside, R. A., 1981, " Molecular orbital studies of vibrational frequencies ", **Int. J. Quant. Chem. : Quantum Chemistry Symposium**, 15, 269.
34. Seeger, D. M., Korzeniewski, C., and Kowalchuk, W., 1991, " Evaluation of vibrational force fields derived by using semiempirical and ab initio methods ", **J. Phys. Chem.**, 88, 4723.
35. Silverstein, R. M., Bassler, C. G., Morrill, T. C., 1974, **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, Third Ed. John Wiley and Sons, Inc., USA.
36. Stewart, J. J. P., 1990, **MOPAC6 (PC Version)** , Quantum Chemistry Program Exchange.
37. Solomons, T. W. G., 1988, **Organic Chemistry**, Fourth Ed., John Wiley and Sons, USA.
38. Thiel, W., 1988, " Semiempirical methods: Current status and perspectives ", **Tetrahedron**, 24, 7393.

39. Török, F., and Pulay, P., 1978, " Calculation of force constants by semiempirical quantum chemical method ", **J. Mol. Struct.**, 46, 43.
40. Uyar, T., 1988, **Organik Tepkimeler**, Okan Yayıncılık, Ankara.
41. Weast, R. C., Astle, M. J., 1980, **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 61st Ed., CRC Press, USA.
42. Wiberg, K. B., Walters, V., and Colson, S. D., 1984, " A vibrational force field for acetaldehyde ", **J. Phys. Chem.**, 88, 4723.
43. Williams, I. H., Maggiora, G. M., and Schowen, R. L., 1980, "Theoretical models for mechanism and catalysis in carbonyl addition ", **J. Am. Chem. Soc.**, 102(27), 7831.

ÖZGEÇMİŞ

1965 yılında Sivas' ta doğdu. İlkokulu İzmir, ortaokulu Ankara ve liseyi Sivas' ta bitirdi. 1986 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. Aynı yıl araştırma görevlisi ve yüksek lisans öğrencisi olarak göreve başladı. 1989 yılında yüksek lisansını tamamladı. Halen araştırma görevlisi ve doktora öğrencisi olarak aynı bölümde çalışmaktadır.

Hülya (ATILA) YEKELER

EK 1.**MOPAC6 Paket Programında Geometri Tanımı**

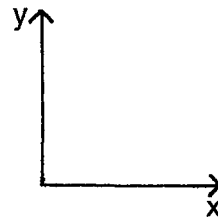
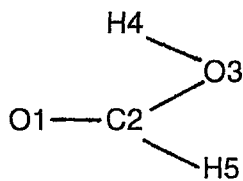
MINDO/3

Formik asit

Normal geometri tanımı

O	0.00 0	0.00 0	0.00 0	0	0	0
C	1.20 1	0.00 0	0.00 0	1	0	0
O	1.32 1	116.80 1	0.00 0	2	1	0
H	0.98 1	123.90 1	0.00 0	3	2	1
H	1.11 1	127.30 1	180.00 0	2	1	3
O	0.00 0	0.00 0	0.00 0	0	0	0

2 nolu atom karbondur ve 1.20 Å uzunlukla 1 nolu atom olan oksijene bağlıdır. 3 nolu atom oksijendir ve 1.32 Å ile 2 nolu atoma bağlıdır. O -C -O arası bağ açısı 116.8 derecedir. 4 nolu hidrojen hidroksil oksijenine, 5 nolu hidrojen karbon atomuna bağlıdır ve H -C -O - O dihedral açısı 180 derecedir.



Geometri tanımında herhangi bir (i) atomu önceden tanımlanmış olan (j) atomu ile Å cinsinden bir uzaklığa sahiptir. Yine önceden tanımlanmış olan (k) atomu ile (i) ve (j) atomları arasında derece cinsinden bir açı vardır. Aynı şekilde daha önceden tanımlanmış olan (l) atomu ile (i), (j) ve (k) atomları arasında

dihedral açı vardır. Molekül internal ve kartezyen koordinatlardan birisi ile tanımlanabilir. Molekül internal koordinatlarla tanımlanırken aşağıdaki sıra izlenir.

1. 1 nolu atom koordinat sisteminin merkezine yerleştirilmelidir.
2. 2 nolu atom belirli bir uzaklıkla 1 nolu atoma bağlı olmalı ve x ekseninin pozitif kısmına yerleştirilmelidir.
3. 3 nolu atom belirli bir açı ile 1 ya da 2 nolu atomlardan birine bağlı olmalı ve xy düzlemine yerleştirilmelidir. 3 nolu atom için dihedral açı yoktur.
4. Moleküldeki diğer atomlar kartezyen koordinat sisteminin herhangi bir yerinde istenilen numarayla tanımlanabilir.
5. Moleküldeki elementler, atom numaralarıyla ya da kimyasal sembolleriyile tanımlanır.

Geometri tanımında ilk satır istenilen özelliklerin hesaplanmasını sağlayan ve kullanıcının isteğine bağlı olarak girilen opsiyonlara aittir. Bu opsiyonların listesi Ek 2 de verilmiştir. İkinci ve üçüncü satırlar ise tamamen istenilen açıklamaların yazılması için ayrılmıştır. Molekülün geometrisi ile ilgili bilgiler dördüncü satırdan itibaren girilmeye başlanır. Formik asitin internal koordinatlarla verilmiş olan her bir değeri 1 ya da 0 gibi opsiyonlarla işaretlenmiş durumdadır. Buradaki 1, internal koordinatın optimize edileceğini, 0 ise optimize edilmeyeceğini gösterir. Internal koordinatlarla tanımlanan bir molekülün birinci atomu üç, ikinci atomu iki ve üçüncü atomu bir tane optimize edilemeyen değere sahip olmalıdır. Kartezyen koordinatlarla yapılan veri girişinde tüm değerler optimize edilebilir.

EK 2.

MOPAC6 Paket Programında Kullanılan Opsiyonların Listesi

& - TURN NEXT LINE INTO KEYWORDS
 + - ADD ANOTHER LINE OF KEYWORDS
 OSCF - READ IN DATA, THEN STOP
 1ELECTRON- PRINT FINAL ONE-ELECTRON MATRIX
 1SCF - DO ONE SCF AND THEN STOP
 AIDER - READ IN AB INITIO DERIVATIVES
 AIGIN - GEOMETRY MUST BE IN GAUSSIAN FORMAT
 AIGOUT - IN ARC FILE, INCLUDE AB-INITIO GEOMETRY
 ANALYT - USE ANALYTICAL DERIVATIVES OF ENERGY W.R.T. GEOMETRY
 AML - USE THE AML HAMILTONIAN
 BAR=n.n - REDUCE BAR LENGTH BY A MAXIMUM OF n.n
 BIRADICAL- SYSTEM HAS TWO UNPAIRED ELECTRONS
 BONDS - PRINT FINAL BOND-ORDER MATRIX
 C.I. - A MULTI-ELECTRON CONFIGURATION INTERACTION SPECIFIED
 CHARGE=n - CHARGE ON SYSTEM = n (e.g. NH4 => CHARGE=1)
 COMPG - PRINT HEAT OF FORMATION CALCULATED IN COMPG
 CONNOLLY - USE CONNOLLY SURFACE
 DEBUG - DEBUG OPTION TURNED ON
 DENOUT - DENSITY MATRIX OUTPUT
 DENSITY - PRINT FINAL DENSITY MATRIX
 DEP - GENERATE FORTRAN CODE FOR PARAMETERS FOR NEW ELEMENTS
 DEPVAR=n - TRANSLATION VECTOR IS A MULTIPLE OF BOND-LENGTH
 DERIV - PRINT PART OF WORKING IN DERIV
 DFORCE - FORCE CALCULATION SPECIFIED, ALSO PRINT FORCE MATRIX.
 DFP - USE DAVIDON-FLETCHER-POWELL METHOD TO OPTIMIZE GEOMETRIES
 DIPOLE - FIT THE ESP TO THE CALCULATED DIPOLE
 DIPX - X COMPONENT OF DIPOLE TO BE FITTED
 DIPY - Y COMPONENT OF DIPOLE TO BE FITTED
 DIPZ - Z COMPONENT OF DIPOLE TO BE FITTED
 DMAX - MAXIMUM STEPSIZE IN EIGENVECTOR FOLLOWING
 DOUBLET - DOUBLET STATE REQUIRED
 DRC - DYNAMIC REACTION COORDINATE CALCULATION
 DUMP=n - WRITE RESTART FILES EVERY n SECONDS
 ECHO - DATA ARE ECHOED BACK BEFORE CALCULATION STARTS
 EF - USE EF ROUTINE FOR MINIMUM SEARCH
 EIGS - PRINT ALL EIGENVALUES IN ITER
 ENPART - PARTITION ENERGY INTO COMPONENTS
 ESP - ELECTROSTATIC POTENTIAL CALCULATION
 ESPRST - RESTART OF ELECTROSTATIC POTENTIAL
 ESR - CALCULATE RHF UNPAIRED SPIN DENSITY
 EXCITED - OPTIMIZE FIRST EXCITED SINGLET STATE
 EXTERNAL - READ PARAMETERS OFF DISK
 FILL=n - IN RHF OPEN AND CLOSED SHELL, FORCE M.O. n
 TO BE FILLED
 FLEPO - PRINT DETAILS OF GEOMETRY OPTIMIZATION
 FMAT - PRINT DETAILS OF WORKING IN FMAT
 FOCK - PRINT LAST FOCK MATRIX
 FORCE - FORCE CALCULATION SPECIFIED
 GEO-OK - OVERRIDE INTERATOMIC DISTANCE CHECK

GNORM=n.n- EXIT WHEN GRADIENT NORM DROPS BELOW n.n
 GRADIENTS- PRINT ALL GRADIENTS
 GRAPH - GENERATE FILE FOR GRAPHICS
 HCORE - PRINT DETAILS OF WORKING IN HCORE
 HESS=N - OPTIONS FOR CALCULATING HESSIAN MATRICES IN EF
 H-PRIO - HEAT OF FORMATION TAKES PRIORITY IN DRC
 HYPERFINE- HYPERFINE COUPLING CONSTANTS TO BE CALCULATED
 IRC - INTRINSIC REACTION COORDINATE CALCULATION
 ISOTOPE - FORCE MATRIX WRITTEN TO DISK
 ITER - PRINT DETAILS OF WORKING IN ITER
 ITRY=N - SET LIMIT OF NUMBER OF SCF ITERATIONS TO N.
 IUPD - MODE OF HESSIAN UPDATE IN EIGENVECTOR FOLLOWING
 K=(N,N) - BRILLOUIN ZONE STRUCTURE TO BE CALCULATED
 KINETIC - EXCESS KINETIC ENERGY ADDED TO DRC CALCULATION
 LINMIN - PRINT DETAILS OF LINE MINIMIZATION
 LARGE - PRINT EXPANDED OUTPUT
 LET - OVERRIDE CERTAIN SAFETY CHECKS
 LOCALIZE - PRINT LOCALIZED ORBITALS
 MAX - PRINTS MAXIMUM GRID SIZE (23*23)
 MECI - PRINT DETAILS OF MECI CALCULATION
 MICROS - USE SPECIFIC MICROSTATES IN THE C.I.
 MINDO/3 - USE THE MINDO/3 HAMILTONIAN
 MMOK - USE MOLECULAR MECHANICS CORRECTION TO CONH BONDS
 MODE=N - IN EF, FOLLOW HESSIAN MODE NO. N
 MOLDAT - PRINT DETAILS OF WORKING IN MOLDAT
 MS=N - IN MECI, MAGNETIC COMPONENT OF SPIN
 MULLIK - PRINT THE MULLIKEN POPULATION ANALYSIS
 NLLSQ - MINIMIZE GRADIENTS USING NLLSQ
 NOANCI - DO NOT USE ANALYTICAL C.I. DERIVATIVES
 NODIIS - DO NOT USE DIIS GEOMETRY OPTIMIZER
 NOINTER - DO NOT PRINT INTERATOMIC DISTANCES
 NOLOG - SUPPRESS LOG FILE TRAIL, WHERE POSSIBLE
 NOMM - DO NOT USE MOLECULAR MECHANICS CORRECTION TO CONH BONDS
 NOTHIEL - DO NOT USE THIEL'S FSTMIN TECHNIQUE
 NSURF=N - NUMBER OF SURFACES IN AN ESP CALCULATION
 NOXYZ - DO NOT PRINT CARTESIAN COORDINATES
 NSURF - NUMBER OF LAYERS USED IN ELECTROSTATIC POTENTIAL
 OLDENS - READ INITIAL DENSITY MATRIX OFF DISK
 OLDGEO - PREVIOUS GEOMETRY TO BE USED
 OPEN - OPEN-SHELL RHF CALCULATION REQUESTED
 PARASOK - IN AM1 CALCULATIONS SOME MNDO PARAMETERS ARE TO BE USED
 PI - RESOLVE DENSITY MATRIX INTO SIGMA AND PI BONDS
 PL - MONITOR CONVERGENCE OF DENSITY MATRIX IN ITER
 PM3 - USE THE MNDO-PM3 HAMILTONIAN
 POINT=N - NUMBER OF POINTS IN REACTION PATH
 POINT1=N - NUMBER OF POINTS IN FIRST DIRECTION IN GRID CALCULATION
 POINT2=N - NUMBER OF POINTS IN SECOND DIRECTION IN GRID CALCULATION
 POLAR - CALCULATE FIRST, SECOND AND THIRD ORDER POLARIZABILITIES
 POTWRT - IN ESP, WRITE OUT ELECTROSTATIC POTENTIAL TO UNIT 21
 POWSQ - PRINT DETAILS OF WORKING IN POWSQ
 PRECISE - CRITERIA TO BE INCREASED BY 100 TIMES
 PULAY - USE PULAY'S CONVERGER TO OBTAIN A SCF
 QUARTET - QUARTET STATE REQUIRED

QUINTET - QUINTET STATE REQUIRED
 RECALC=N - IN EF, RECALCULATE HESSIAN EVERY N STEPS
 RESTART - CALCULATION RESTARTED
 ROOT=n - ROOT n TO BE OPTIMIZED IN A C.I. CALCULATION
 ROT=n - THE SYMMETRY NUMBER OF THE SYSTEM IS n.
 SADDLE - OPTIMIZE TRANSITION STATE
 SCALE - SCALING FACTOR FOR VAN DER WAALS DISTANCE IN ESP
 SCFCRT=n - DEFAULT SCF CRITERION REPLACED BY THE VALUE SUPPLIED
 SCINCR - INCREMENT BETWEEN LAYERS IN ESP
 SETUP - EXTRA KEYWORDS TO BE READ OF SETUP FILE
 SEXTET - SEXTET STATE REQUIRED
 SHIFT=n - A DAMPING FACTOR OF n DEFINED TO START SCF
 SIGMA - MINIMIZE GRADIENTS USING SIGMA
 SINGLET - SINGLET STATE REQUIRED
 SLOPE - MULTIPLIER USED TO SCALE MNDO CHARGES
 SPIN - PRINT FINAL UHF SPIN MATRIX
 STEP - STEP SIZE IN PATH
 STEP1=n - STEP SIZE n FOR FIRST COORDINATE IN GRID CALCULATION
 STEP2=n - STEP SIZE n FOR SECOND COORDINATE IN GRID CALCULATION
 STO-3G - DEORTHOGONALIZE ORBITALS IN STO-3G BASIS
 SYMAVG - AVERAGE SYMMETRY EQUIVALENT ESP CHARGES
 SYMMETRY - IMPOSE SYMMETRY CONDITIONS
 T=n - A TIME OF n SECONDS REQUESTED
 THERMO - PERFORM A THERMODYNAMICS CALCULATION
 TIMES - PRINT TIMES OF VARIOUS STAGES
 T-PRIO - TIME TAKES PRIORITY IN DRC
 TRANS - THE SYSTEM IS A TRANSITION STATE
 (USED IN THERMODYNAMICS CALCULATION)
 TRIPLET - TRIPLET STATE REQUIRED
 TS - USING EF ROUTINE FOR TS SEARCH
 UHF - UNRESTRICTED HARTREE-FOCK CALCULATION
 VECTORS - PRINT FINAL EIGENVECTORS
 VELOCITY - SUPPLY THE INITIAL VELOCITY VECTOR IN A DRC CALCULATION
 WILLIAMS - USE WILLIAMS SURFACE
 X-PRIO - GEOMETRY CHANGES TAKE PRIORITY IN DRC
 XYZ - DO ALL GEOMETRIC OPERATIONS IN CARTESIAN COORDINATES.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
 DOKÜMANTASYON MERKEZİ