

**T.C
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI GERİLİMLİ HALKALI ALLENLERİN TİTREŞİM
FREKANSLARININ HESAPSAL YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEHMET SENA ÇELİK

Balıkesir, Eylül-2007

T.C
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI GERİLİMLİ HALKALI ALLENLERİN TİTREŞİM
FREKANSLARININ HESAPSAL YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEHMET SENA ÇELİK

Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr.Akın AZİZOĞLU

Sınav Tarihi: 03.09.2007

Jüri Üyeleri: Yrd.Doç.Dr. Akın AZİZOĞLU (Danışman-BAÜ)

Yrd.Doç.Dr. Turgut KILIÇ (BAÜ)

Yrd.Doç.Dr. Erol ASKER (BAÜ)

Balıkesir, Eylül-2007

ÖZET

GERİLİMLİ HALKALI ALLENLERİN TİTREŞİM FREKANSLARININ HESAPSAL YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ

Mehmet Sena ÇELİK
Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi/Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr. Akın AZİZOĞLU)

Balıkesir, 2007

Gerilimli halkalı allenler, son yıllarda organik ve hesapsal kimyacıların oldukça çok ilgisini çekmektedir. Gerilimli halkalı allenlerin sentezi ve yakalanması oldukça zordur.. Bu nedenle, halkalı allenler hakkındaki bilgilerimiz yapılan deneysel çalışmaların yanında, son yıllarda gelişmekte olan hesapsal metodların sonuçlarına da dayanmaktadır.

Çalışılacak moleküllerin geometrileri, Gauss View 3.0 adlı bilgisayar programının yardımıyla hazırlanmıştır. Teorik hesaplamalar, GAUSSIAN03W programı kullanılarak yapılmıştır.

İlk aşamada, DFT, ab-initio ve semiempirik metodların verdikleri sonuçlar, deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Özellikle, B3PW91/cc-pVTZ metodunun, hem geometrik verileri hem de titreşim frekansı verileri, deneysel sonuçlarla uygunluk içinde olduğu bulunmuştur. HF/6-311+G(d,p) metodunun ise, yalnız geometrik verilerinin deneysel verilerle uygun olduğu bulunmuştur.

Daha sonra, 1,2-siklobütadien, 1,2-siklopentadien, 1,2-siklohegzadien, 1,2-sikloheptadien, 1,2-siklooktadien, 1,2-siklononadien halkalı allenlerinin titreşim frekansları, B3PW91/cc-pVTZ metodu ile hesaplandı. Özellikle, bu bileşikler için, C=C=C simetrik gerilmesi titreşim frekans değerleri sırasıyla; 1322, 1436, 1434, 1441, 1449, 1452 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bu değerler incelendiğinde, allenin bulunduğu halkanın büyüklüğü arttıkça, C=C=C simetrik gerilmesi titreşim frekansı arttığı tespit edilmiştir.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Allen / Gerilim / Reaktif Ara Ürün / Hesapsal Organik Kimya / DFT / HF / Ab-initio / Semiempirik metotlar / IR spektroskopisi

ABSTRACT

THE VIBRATIONAL FREQUENCIES OF STRAINED CYCLIC ALLENES INVESTIGATED BY COMPUTATIONAL METHODS

Mehmet Sena ÇELİK

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry
(M.Sc. Thesis / Supervisor : Yrd.Doç.Dr. Akın AZİZOĞLU)

Balıkesir-Turkey, 2007

Recently, strained cyclic allenes have been received considerable interest by organic and computational chemists. Their synthesis and trapping is quite difficult. Due to that, our knowledge about the cyclic allenes are based on the results of computational methods developed in recent years besides the experimental studies.

The geometries of studied molecules were prepared by Gauss View 3.0 computer program. The theoretical calculations have been done by using GAUSSIAN03W computer program.

At start, the results of DFT, ab-initio and semiempirical methods were compared with the experimental results. Especially, it was found that both geometrical results and vibrational results given by B3PW91/cc-pVTZ method are consistent with the experimental results, whereas the only geometrical results given by HF/6-311+G(d,p) are consistent with the experimental ones.

Later, the vibrational frequencies of 1,2-cyclobutadien, 1,2-cyclopentadien, 1,2-cyclohexadien, 1,2-cycloheptadien, 1,2-cyclooctadien, 1,2-cyclononadien cyclic allenes were calculated by using B3PW91/cc-pVTZ methods. Especially, the values of C=C=C symmetrical stretching frequencies for these molecules were found to be 1322, 1436, 1434, 1441, 1449, 1452 cm^{-1} , respectively. When examined these values, the value of C=C=C symmetrical stretching vibrational frequency increases as the ring size incorporated by the allene unit increases.

KEYWORDS: Allene / Strain / Reactive Intermediate / Computational Organic Chemistry / DFT / HF / Ab-initio / Semiempirical Methods / IR spectroscopy

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZ	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Gerilimli Halkalı Allenler	3
1.2.1. 1,2-Siklononadien ve türevleri	5
1.2.2. 1,2-Siklooktadien ve türevleri	7
1.2.3. 1,2-Sikloheptadien ve türevleri	8
1.2.4. 1,2-Sikloheksadien ve türevleri	9
1.2.5. 1,2-Siklopentadien ve türevleri	13
1.3. Bisiklik Allenler	14
2. HESAPSAL KİMYA	16
2.1. Moleküler Mekanik	17
2.2. Kuantum Mekaniği	17
2.2.1. Schrödinger Denklemi	18
2.2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	19

2.2.3. Hartree -Fock Metodu	20
2.2.4. Basis Set (Temel Kümeler)	22
2.2.5. Ab-initio Metodu	23
2.2.6. DFT	24
2.2.7. Semiempirik Metotlar	25
2.2.7.1. INDO	25
2.2.7.2. MINDO/3	26
2.2.7.3. MNDO	26
2.2.7.4. AM1	26
2.2.7.5. PM3	37
3. İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ	38
4. ARAÇLAR ve YÖNTEMLER	31
4.1. Kullanılan Bilgisayar Programları	31
4.2. Kullanılan Bilgisayar Donanımları	31
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	32
EKLER	43
KAYNAKÇA	53

SEMBOL LİSTESİ

Sembol	Tanımı
HF	: Hartree-Fock
AM1	: Austin model 1
B3LYP	: Becke 3 parameter functional and Lee, Yang, Parr correlation functional
DFT	: Density functional theory
DMSO	: Dimetilsulfoksit
DPIBF	: Difenilizobenzofuran
IR	: Infrared
IUPAC	: International union of pure and applied chemistry
KOtBu	: Potasyum <i>tert</i> -bütoksit
MeLi	: Metillityum
MNDO	: Modified neglect of diatomic overlap
INDO	: Intermediate Neglect of Differential overlap
MINDO	: Modified Intermediate Neglect of Differential overlap
MO	: Moleküler orbital
<i>n</i> -BuLi	: <i>n</i> -Bütillityum
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
PM3	: Parametric method number 3
% O.S	: Ortalama yüzde sapma
THF	: Tetrahidrofuran
h	: saat
SCF	: Self-consistent field

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1.1	Dienlerin sınıflandırılmaları	1
Şekil 1.2	Bir allen molekülünün genel yapısı	1
Şekil 1.3	Allen π bağı	2
Şekil 1.4	R ve S yapısındaki kiral bromoallenik alifatik yağ asitleri	3
Şekil 1.5	Halkalı allenler	4
Şekil 1.6	Siklik allenler için twist, torsiyonal ve deformasyon açıları	5
Şekil 1.7	1,2-Siklononadien bileşiğinin doymamış türevi	6
Şekil 1.8	1,2-Siklohegzadien halkalı allen eldesi ve olası ürünleri	10
Şekil 3.1	CH ₂ grubunun titreşim hareketleri	30
Şekil 5.1	Gerilimli allen moleküllerinin, B3PW91/cc-pVTZ metoduyla optimize edilmiş geometrileri	40
Şekil 5.2	DFT/B3PW91+cc-pVTZ metodu ile hesaplanan teorik spektrumlar	41

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No	Çizelge Adı	Sayfa No
Çizelge 1.1	DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) metodu ile hesaplanan halkalı allenlerin geometrik ve enerji değerleri	4
Çizelge 5.1	DFT ve Ab initio metotları ile hesaplanan 1,2-propadien bileşiğinin geometrik verileri ve deneysel değerden sapmaları	34
Çizelge 5.2	Semiempirik metotlar ile hesaplanan 1,2-propadien bileşiğinin geometrik verileri ve deneysel değerden sapmaları	34
Çizelge 5.3	DFT ve Ab initio metotları ile hesaplanan 1,3-Difloro-1,2-propadien bileşiğinin titreşim frekansları ve deneysel değerden sapmaları	35
Çizelge 5.4	Semiempirik metotları ile hesaplanan 1,3-Difloro-1,2-propadien bileşiğinin titreşim frekansları ve deneysel değerden sapmaları	38
Çizelge 5.5	DFT /B3PW91+cc-pVTZ metodu ile hesaplanan halkalı allenlerin geometrik verileri	39
Çizelge A.1	DFT / B3PW91+cc-pVTZ metodu ile hesaplanan 1,2-siklononadien bileşiğinin titreşim frekansları, titreşen bağlar ve titreşim türleri	43
Çizelge A.2	DFT/B3PW91+cc-pVTZ metodu ile hesaplanan 1,2 -siklooktadien bileşiğinin titreşim frekansları,titreşen bağlar ve titreşim türleri	45
Çizelge A.3	DFT /B3PW91+cc-pVTZ metodu ile hesaplanan 1,2-sikloheptadien bileşiğinin titreşim frekansları,titreşen bağlar ve titreşim türleri	47
Çizelge A.4	DFT /B3PW91+cc-pVTZ metodu ile hesaplanan 1,2-siklohegzadien bileşiğinin titreşim frekansları,titreşen bağlar ve titreşim türleri	49
Çizelge A.5	DFT /B3PW91+cc-pVTZ metodu ile hesaplanan 1,2-siklopentadien bileşiğinin titreşim frekansları,titreşen bağlar ve titreşim türleri	51
Çizelge A.6	DFT /B3PW91+cc-pVTZ metodu ile hesaplanan 1,2-siklobütadien bileşiğinin titreşim frekansları,titreşen bağlar ve titreşim türleri	52

ÖNSÖZ

TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Grubu tarafından desteklenen TBAG-104T371 nolu araştırma projesi kapsamındaki Yüksek Lisans çalışmamı tamamlamanın mutluluğu içerisindeyim.

Bu çalışma süresince, bilgi, destek ve ilgilerini benden esirgemeyen ve özellikle bana bilgisayar konusunda önemli deneyimler kazandıran Sayın Yrd.Doç.Dr.Akın AZİZOĞLU hocama şükranlarımı sunarım.

Balıkesir Üniversitesi'nde bana emeği geçen tüm hocalarıma ayrıca teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, Babam Zübeyit ÇELİK ve Annem Behiye ÇELİK'e teşekkür ederim.

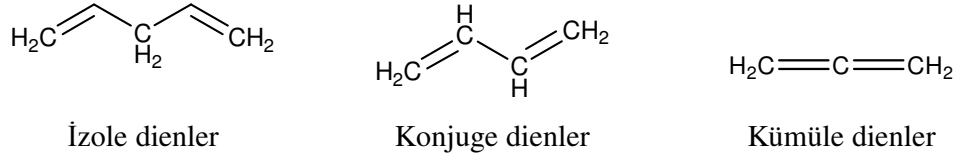
Geleceğimiz ışık, günlerimiz mutlulukla dolsun.

Eylül, 2007

Mehmet Sena ÇELİK

1.GİRİŞ

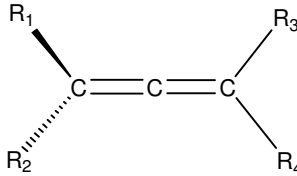
Allenler organik kimyada doymamış hidrokarbonlar sınıfındadırlar. Doymamış dienler üç ana gruba ayrılabilirler. Bunlar izole dienler, konjuge dienler ve kümüle dienlerdir.



Şekil 1.1 Dienlerin sınıflandırılmaları

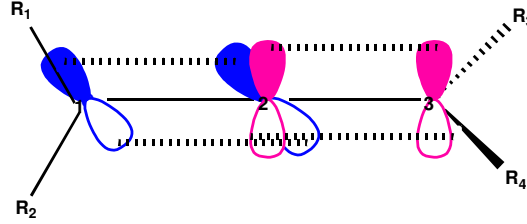
İzole dienler sınıfındakilerde, çifte bağlar arasında bir sp³ hibriti yapan bir karbon atomu vardır. Bu nedenle, kararlılıkları ve reaktivlikleri bakımından, diğer sıradan alkenlere benzerler.

Konjuge dienler de iki çift bağ ve sp² hibriti yapan karbon atomu biri diğerine bağlıdır. Bu, kararlılığı ve reaktivliği etkiler. Konjuge dienler termodinamik olarak izole dienlerden daha kararlıdır ve dengede konjuge izomerlerin lehinedir. Tek bir karbon atomunun komşu karbon atomlarına çift bağlar ile bağlı olan ve alkinler gibi karbon atomu sp hibriti içeren bileşiklere “allenler” veya “kümülenler” denilir bu tür çift bağlara sahip olanlara “kümüle çift bağlar” adını alır (Şekil 1.2). Bunlar izole dienlere göre daha kararlı ve diğer sıradan alkenlere göre daha fazla reaktif olabilirler. İzole ve konjuge dienler, yalnız kapalı kimyasal formül bakımından birbirlerine benzerler [1].



Şekil 1.2 Allen Molekülünün Genel Yapısı

Allen molekülünün yapısındaki π -bağı düzlemleri birbirlerine dik R_1, R_2, C_1 ve C_2 ile R_3, R_4, C_3 grupları tarafından belirlenir. Bu grupların düzlemlerinin birbirlerine dik olması π bağı düzlemlerinin de birbirlerine dik olmalarına neden olurlar. İki çift bağ birbirleri ile aynı düzlemde olmadıkları için birbirleri ile konjuge olamazlar [2].



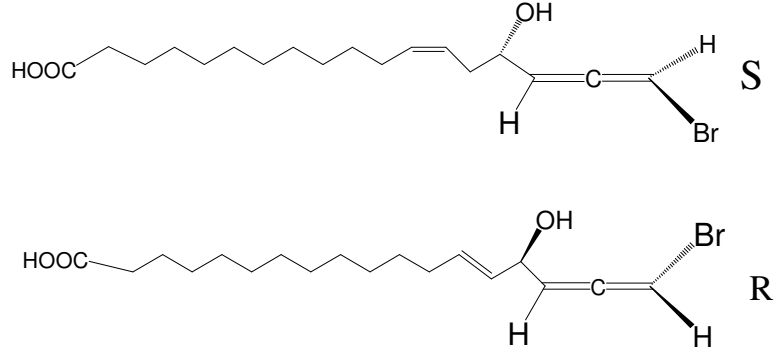
Şekil 1.3 Allenin π -bağı

Allenlerin bağ uzunlukları, diğer olefinlerin bağ uzunluklarından daha kısadır. Örneğin, etilenin π -bağı uzunluğu $1,33 \text{ \AA}$ iken, allenlerin π bağı uzunlukları $1,309$ ile $1,312 \text{ \AA}$ arasındadır. Bunun sebebi, merkez karbon atomunun sp hibriti yapmasından ve s karakter hibritinin miktarının lineer allende geometri de en fazla olmasıdır [3]. Allenlerin bu özellikleri IR ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarını etkiler. Alkenlerin titreşim spektrumları 2650 cm^{-1} civarında sinyal verir iken, allenlerin titreşim spektrumlarında bu sinyal $1900-2000 \text{ cm}^{-1}$ civarındadır. 1,1 -disübstitute allenlerin karakteristik sinyalleri 850 cm^{-1} 'dir [4]. Aynı şekilde, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu, allenlerdeki C_2 merkez karbon atomunun $201-220 \text{ ppm}$ de rezonans verdiğini gösterirken, olefinik karbonların çift bağ yapmış karbon atomları $120-140 \text{ ppm}$ de rezonans verdiğini göstermektedir [5].

Şekil 1.3'te görüldüğü gibi, $R_1R_2C_2$ ve $R_3R_4C_1$ atom grupları düzlemleri birbirleri C_2 'de kesişirler ve bu iki düzlem birbirlerine diktirler. Böylece allenlerin uçlarında yer alan sübstitüentlerden biri farklı ise, allenler optikçe aktif özellik kazanmaktadırlar.

Kiral allenler, doğada pek çok bitki ve hayvanda mevcuttur. Son zamanlarda, iki tane bromoallenik alifatik yağ asitleri Asya civarında toplanan likenlerden izole edilmiştir [6]. C_{15} bromo allenler, daktilallen ve obtusallen, yumuşakça anaspiden

olan *Aplysia dactylomela* ve kırmızı alga olan *Laurencia Obtuse*'den izole edilmiştir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4 R ve S yapısındaki kiral bromoallenik alifatik yağ asitleri

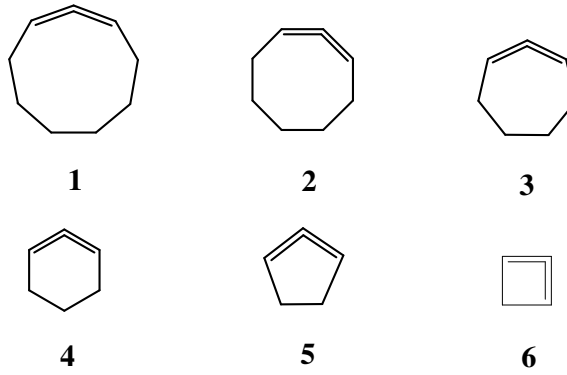
1.1. Gerilimli Halkalı Allenler

Allenlerin dengede oldukları geometri lineerdir. Dolayısıyla allenler bu durumda doğal olarak gerilimli değildirler. Gerilim, ideal geometriden sapma anlamına gelmektedir. Bu, genelde, sp^2 ve sp hibritleri içeren sıradan karbon atomları için geçerli değildir. Fakat allenlerin elektronik yapıları ve kararlı ara ürün oluşturabilmeleri onların reaktivitesinin yüksek olmasına ve kolayca dimerize olmasına yol açmaktadır.

Sikloalkenler ve sikloalkinlerde olduğu gibi allenlerin de $n=6$ 'dan, $n=1$ 'e kadar gittikçe oluşacak açı deformasyonundan dolayı gerilim artacaktır. Ancak siklik allenlerdeki gerilimin kaynağı yalnız açı deformasyonuna bağlı değildir. Siklik allenlerdeki halkalaşma, ortogonal olan sübstitüentleri planar yapıya geçmeye zorlar ve bir torsiyonal (bükülme) gerilimini oluşturur.

Siklik allenlerdeki halkalaşma, ortogonal olan sübstitüentleri planar yapıya geçmeye zorlar ve bir torsiyon (bükülme) gerilimi oluşturur. Bükülmede π ve π^* orbitallerinin dejenerasyonundan dolayı çifte bağ zayıflar. Böylece siklik allenlerde π bağının sağlamlığı oldukça önem arz eder.

Önceleri semiempirik (MNDO, INDO vb.) ve ab-initio moleküler orbital hesaplamalarını kullanarak, allenlerin gerek geometrik yapıları, gerekse enerjileri hakkında bir çok çalışma yapıldı [7]. Elde edilen hesapsal sonuçlarla, deneysel olarak incelenmesi mümkün olmayan gerilimli halkalı allen molekülleri hakkında pek çok yararlı bilgi edinilmiştir. Hesapsal metotların ve bilgisayar sistemlerinin daha kullanılabilir duruma getirilmesiyle, halkalı allenler hakkında bilimsel çalışma yapılabilme fırsatı ortaya çıkmaktadır [8]. Şekil 1.5'te ilgili halkalı allenlerden bazıları verilmiştir.



Şekil 1.5 Gerilimli Halkalı Allenler

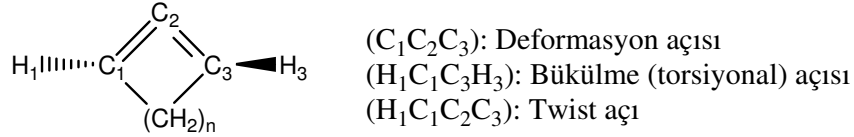
Son yıllarda yapılmış bir çalışmada halkalı allen moleküllerinde ki, gerilim enerjisi hesaplanmıştır [9]. DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) metodu kullanılarak elde edilmiş değerler Çizelge.1.1'de verilmiştir [9].

Çizelge 1.1 DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) metodu ile hesaplanan halkalı allenlerin geometrik ve enerji değerleri

Yapı	Deformasyon Açısı (°)*	Twist Açısı (°)*	Gerilim enerjisi (kcal/mol)
1	169.3	125.3	2
2	161.5	128.3	5
3	149.3	138.1	14
4	133.3	142.2	32
5	114.2	164.6	51
6	97.9	180	65

*Deformasyon açısı C₁-C₂-C₃ arasındaki açı, twist açısı ise, H-C₁-C₂-C₃ arasındaki açıdır.

Çizelge 1.1 incelendiğinde, deformasyon açısı azaldıkça ve twist açısı arttıkça halkalı allen yapısındaki gerilim enerjisi artmaktadır. 1,2-siklononadien en düşük enerjili gerilimli halkalı allen olmasına rağmen, 1,2-siklobütadien en yüksek enerjili halkalı allendir.



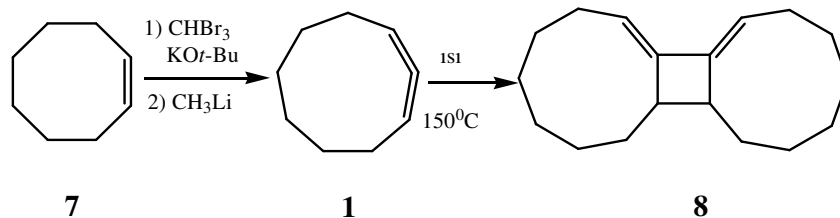
Şekil 1.6 Siklik allenler için twist, torsiyonal ve deformasyon açıları

Halkalı allenlerdeki, deformasyon ve torsiyonal açılarının azalması, allenleri kararsız ve reaktif ara ürünler yapmıştır. Bu özelliklerinde dolayı, gerilimli halkalı allenlerin sentezi ve yakalanması, son 20-30 yıldır daha da ilgi çekici hale gelmiştir [10,11]. Sentezlerinin yanı sıra bu bileşikler pek çok teorik araştırmanın da, temel konusu olmuştur [12,13].

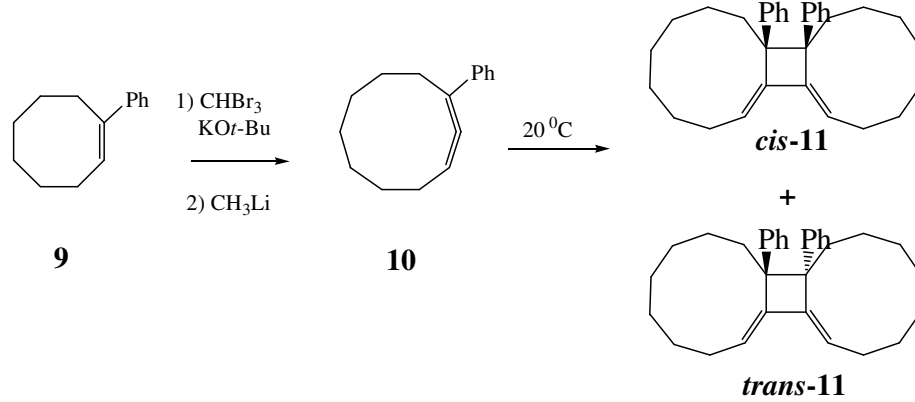
1.2.1. 1,2-Siklononadien ve türevleri

1,2-Siklononadien (**1**), oda sıcaklığında kinetik kararlı olan en küçük doymamış siklik allendir. Bu siklik allenin sentezi ile alakalı ilk çalışma 1951 yılında, Blomquist ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [14].

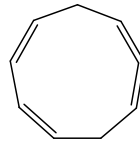
Daha sonra Skattebol bu bileşiği, siklooktene (**7**) halka genişlemesi yöntemini uygulayarak, yüksek verimle elde etmiştir [15]. **1** nolu allen, ancak yüksek sıcaklıkta dimerize olmaktadır. Bu yaklaşım, literatürde “Doering-Moore-Skattebol metodu” olarak bilinir ve siklik allenlerin sentezlerinde kullanılan oldukça sık kullanılan bir metottur [16].



Fakat, Christl ve çalışma grubu arkadaşları [17] Doering-Moore-Skattebol metodunu oda sıcaklığında uygulayarak, 1-fenilsiklookten bileşiğinden, 1:1 oranında *cis* ve *trans*-**11** izomer ürünlerini elde edebilmişlerdir. Bu reaksiyonla anlaşılmıştır ki, fenil grubunun **10** oluşan allenin kararlılığını azalmış, reaktivliğini arttırmıştır.



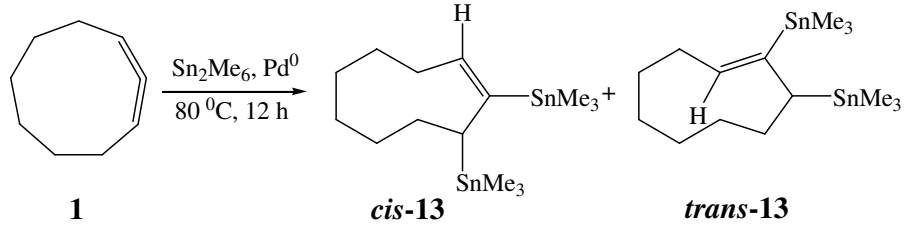
Ayrıca, 1,2-siklononadienin doymamış türevleri de, daha reaktiftir. 1976 yılında, Baird ve Reese Şekil 7’de gösterilen allen **12**’in 0°C ’de 10 dak. içerisinde tamamen dimerize olduğunu bildirmişlerdir. **12**’in reaktivliğinin artmasının sebebi muhtemelen, çift bağların eklenmesi sebebiyle halkadaki gerilimin artmasıdır [18].



12

Şekil 1.7. 1,2-Siklononandienin doymamış türevi

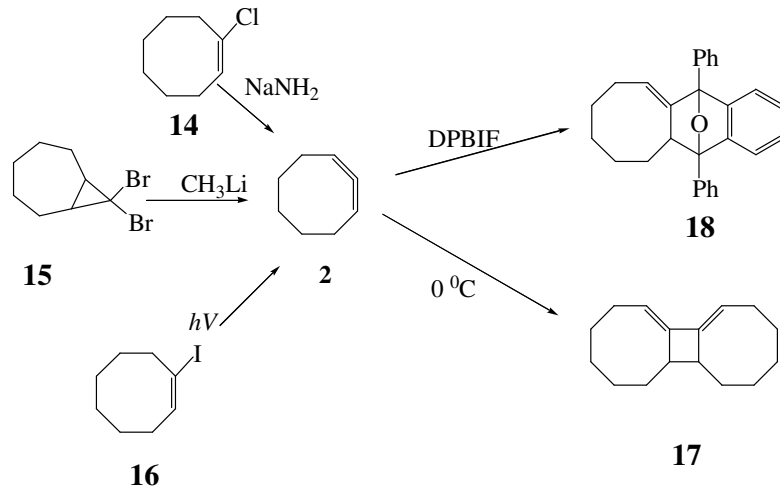
Kararlı 1,2-dienler, organik sentez basamaklarında kullanılabilirler, bileşiklere dönüştürülebilirler. Son zamanlarda yapılan bir çalışmada, 1,2-siklononadien (**1**) bileşiği, Sn_2Me_6 ve $[\text{Pd}(\text{Ph})_4]$ ile 80°C ’de uygun bir çözücü içerisinde reaksiyona girerek, *cis* ve *trans*-**13** ürünlerini çok iyi bir verim ile vermiştir. Bu bileşikler, orta halkalı sikloalkenlerin çift fonksiyonlu olanlarını tedarik etmek için önemlidir [19].



1.2.2 . 1,2-Siklooktadien ve türevleri

1,2-Siklooktadien (**2**) ilk olarak 1961 yılında Ball ve Landor [20] tarafından 1-klorosiklooktenin dehidrohalojenizasyonu yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen bu allen 0°C 'de hızla **17** yapısına dimerize olmuş ve dimer ürünü olarak **17** yapısı yine Ball ve Landor tarafından izole edilmiştir. Witting [21] birkaç yıl sonra aynı reaksiyonu yapmış ve başarılı bir şekilde, DPIBF ile 1,2-siklooktadien allen ara ürününü yakalayıp, **18** nolu katılma ürününü elde etmeyi başarmıştır.

Angus ve Johnson yaptıkları bir çalışmada, **15** nolu bileşiğin metillityumla muamelesi sonucunda, **2** bileşiğin elde edilebileceğini göstermişlerdir [22]. 1,2-siklooktadien için yeni bir sentez yaklaşımı da, Kropp ve çalışma grubu arkadaşları tarafından bildirilmiştir [23]. Bu çalışmada, vinil iyodidin **16** metanol içinde fotolizi sonucu **2** yapısının ara ürün olarak bulunabileceğini önermişlerdir.

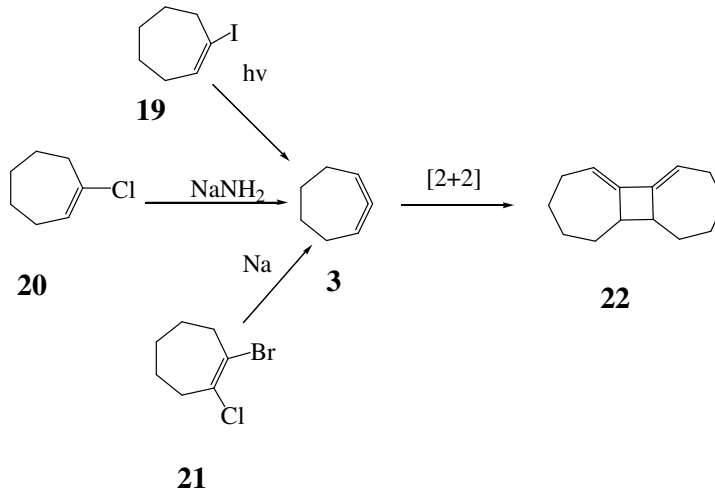


1.2.3. 1,2 –Sikloheptadien ve türevleri

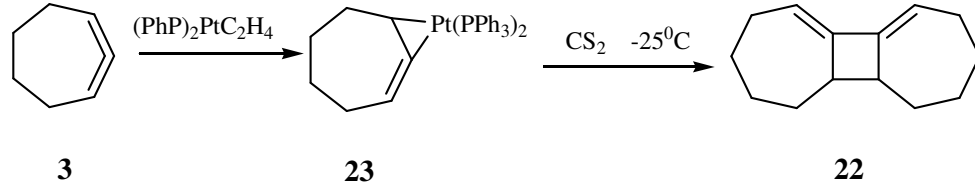
1936 yıllarında Favorski, 1-bromo-2- klorosiklohepteni (**21**) metalik sodyum (eter içerisinde) destillendiğinde, 1,2-sikloheptadien (**3**) bileşimini sentezlediğini ileri sürmüştür [24]. Fakat, 1,2-sikloheptadien bileşiminin, [2+2] siklokatalizma reaksiyonuyla, **22** nolu yapıya dimerize olabileceğini düşünmemiştir. Bu sonuç yanlış olduğu halde 20 yıldan fazla yıl bu şekilde kabul görmüştür.

Ta ki, 1961 yıllarında Ball ve Landor [20] 1-klorosikloheptenin **20** dehidrohalojenasyonu ile oluşan allen dimerini **22** izole edince Favorski'nin destile ettiği bileşimin **3** olmadığı ve dimer bileşiği **22** olduğu anlaşılmış oldu. Daha sonra allen **3** bileşiği izole edilmiş ve hatta yapısı spektroskopik yöntemlerle kanıtlanmıştır [25,26].

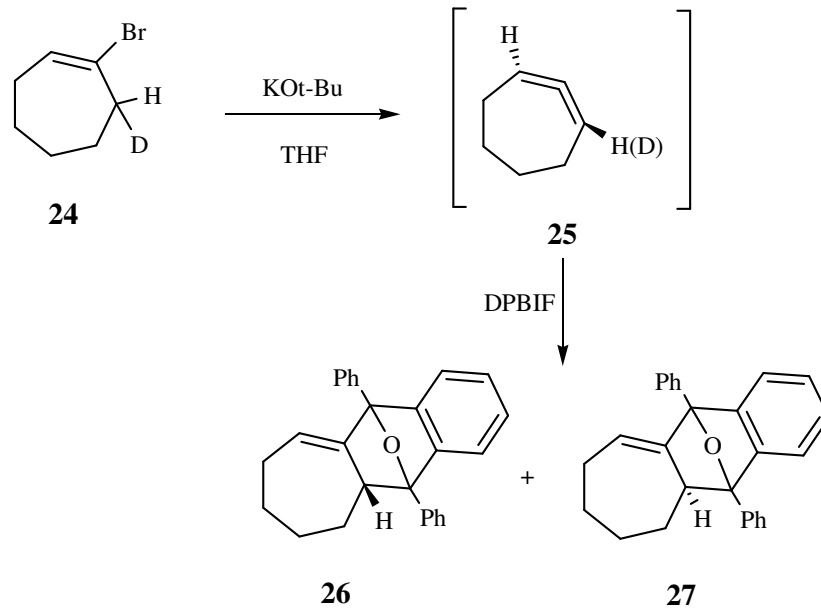
3 nolu bileşimin sentezi için diğer bir yaklaşım da Kropp ve grubu [23] tarafından ortaya atılmıştır. Bu yaklaşım ise, vinil iyodid bileşiminin fotolizi yolu ile **3** nolu allen yapısının oluşabileceğini ileri sürmektedir.



Ayrıca, halkalı allen platinyum kompleksi oluşturularak da yakalanmış ve serbest allen, platinyum kompleksi yapı -25°C 'de CS_2 ligandı ile yer değiştirmesiyle tekrar elde edilmiş ve ürün olarak yalnız allen dimeri **22** oluşturabilmiştir [27].

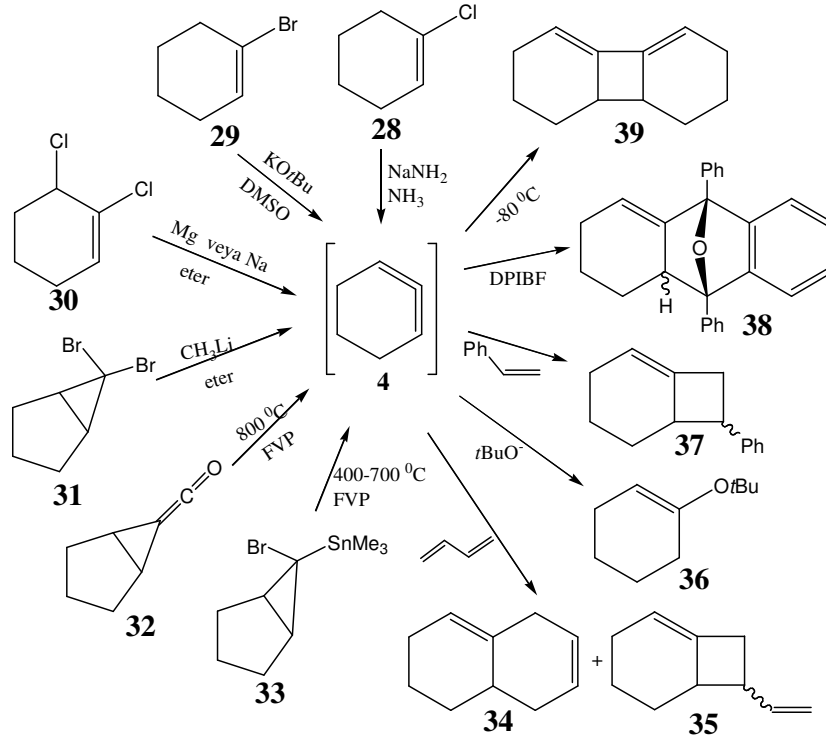


Balcı ve Jones yaptıkları bir çalışmada [26], 1,2-sikloheptadien (**3**) bileşiğinin kiral bir yapıya sahip olduğu, DPBIF ile yakalayarak, elde ettikleri optikçe aktif siklokatalizma ürünlerini izole etmeleriyle kanıtlanmış oldular.



1.2.4. 1,2-Sikloheksadien ve türevleri

1,2-sikloheksadien ve onun gerilimli izomeri olan sikloheksin ile ilgili sentez ve izolasyon çalışmaları ilk olarak, 1935 yıllarında Favorski ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır [24]. Diklorosikloheksen **30** bileşiğinin eter çözücüsü içerisinde sodyum veya potasyum ile muamelesi sonucunda, destillenebilen bir tetramer $(C_6H_8)_n$ ürünün oligomerleri oluştuğu belirlenmiştir. 20 yıl sonra Ball ve Landor [20] 1-klorosikloheksen bileşiğinin sodyumamit ile dehidrohalojenasyonu sonucunda, bazı uçucu olmayan oligomerler sentezlediğini belirtmişlerdir. Muhtemelen bu iki reaksiyon 1,2-sikloheksadien **4** halkalı alleni geçici olarak oluşturur.



Şekil 1.8 1,2-Sikloheksadien halkalı allen eldesi ve olası ürünleri

1,2-Sikloheksadien **4** halkalı allen bileşiğinin varlığı ilk olarak 1966 yılında Wittig ve Fritze tarafından açıkça kanıtlanmıştır [28]. Wittig ve Fritze bir tür alken olan 1-bromosiklohekzen bileşiğini, KOtBu ile dehidrobrominasyona tabi tuttuklarında [2+2] dimerizasyon ürünü **39** (%7) oluşmuştur. Ayrıca, ara ürün allen **4**, DPBIF ile yakalamış ve iki stereozomerik siklokatalım ürünü **38** elde edilmiştir. Bunun yanı sıra, Bottini ve çalışma grubu arkadaşları [29], yaptıkları tanımlama çalışmaları ile siklohekzin ara ürünün oluşmadığını ispatlamışlardır. Onlar da halkalı allen ara ürün **4** bileşiğini 2,4-heksadien, 1,3-sikloheksadien, 2,3-dimetilbütadien, cis-pentadien, furan ve 2-metilfuran bileşikleri gibi reaktif dienler ile yakalamışlardır. 1,2-sikloheksadien **4** allenin reaktifliğine ilişkin karşılaştırma yaptılar ve 60 °C'de sırasıyla 0.17, 1.85, 1.00, 47, 0.17, 0.12 olarak bulmuşlardır [30].

32 ve **33** bileşiklerinden başlayan iki kirojenik matriks çalışması birbirleriyle iyi uyum sağlamamıştır. Keten **32** bileşiğinden 1,2-sikloheksadien halkalı allen

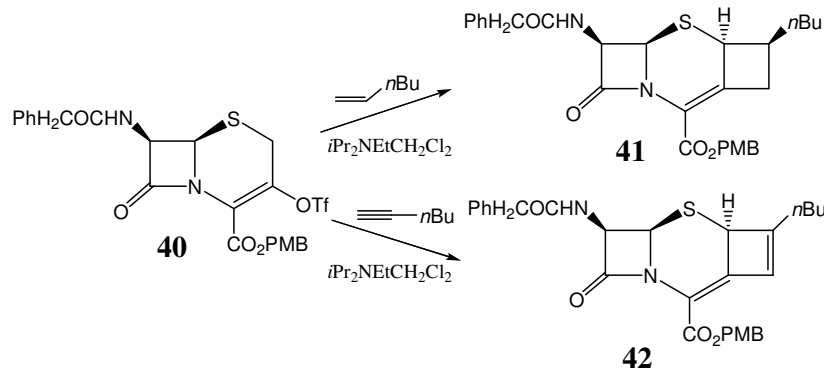
bileşimini pirolitik olarak oluşturan ve yakalayan ilk olarak Wentrup ve çalışma grubu arkadaşlarıdır [31].

Ara ürün olarak bulunan bu halkalı allen bileşiğinin gösterdiği IR absorpsiyonu 1886 cm^{-1} olup normal bir allen bileşiğinden yalnızca 70 cm^{-1} kadar farkı olduğu saptanmıştır. Matriks arttırıldığında, dimer ürünü **39** oluşmuştur.

Daha sonra, Runge ve Sander [32] adlı bilim adamları tarafından da, **46** nolu allen bileşiğinin $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığındaki pirolizi sonucunda, IR absorpsiyon piki 1829 cm^{-1} olan 1,2-sikloheksadien formları olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, onlar bu bileşiğin daha yüksek sıcaklıklarda [2+4] fragmentasyona maruz kaldığını ve piroliz reaksiyonun yerine vinilasetilen ve etilene parçalandığını gözlemlemiştir.

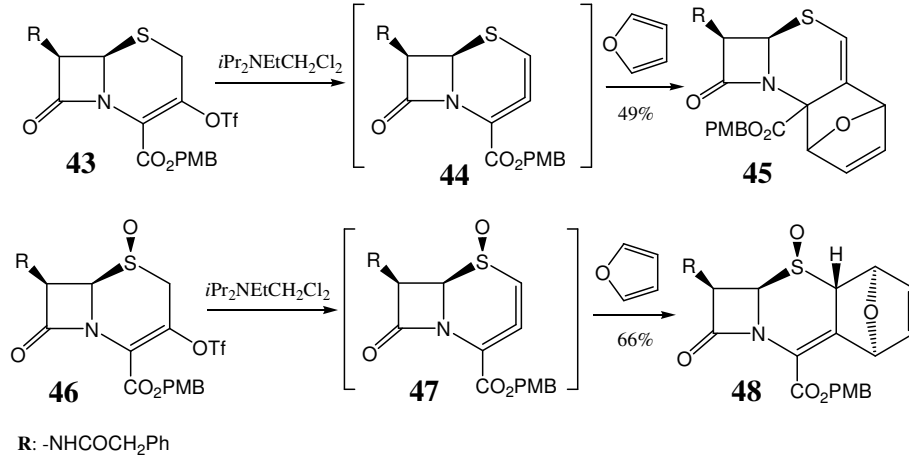
1,2-sikloheksadien (**4**) halkalı allen bileşimini oluşturmak için, bilenen yolların içinde en etkili olanı, MeLi ile 6,6-dibromobisiklo[3.1.0]hekzan (**31**) bileşiği ile yapılmış reaksiyondur. Bu reaksiyon, ilk olarak Moore ve Moser tarafından gerçekleştirilmiştir [33] ve allen ara ürünün stiren ile [2+2] siklokatalım sonucunda, **37** nolu ürünün meydana geldiği bildirilmiştir.

Gerilimli halkalı bioaktif heteroallenler üzerine ilk çalışma, Eliot ve çalışma grubu arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş olduğu bilinmektedir [34,35]. Bir antibiyotik türü olarak bilinen sefalosporin **40** ile çalışmalar yapan bu bilim adamları, ılıman koşullarda bu antibiyotiğin aktif olmayan olefinler ve asetilenler ile reaksiyona girebilecek kadar yüksek bir reaktifiteye sahip olduğunu bildirmişlerdir.



43 ve **46** nolu bileşiklerinin furan ile [2+4] siklokatalması sonucu sırasıyla, **45** ve **48** nolu ürünlerin oluştuğu bildirilmiştir. Bu reaksiyonlar esnasında, **44** ve **47** nolu altı üyeli siklikheteroallen ara ürünlerinin oluştuğu ortaya konulmuştur. **43** nolu bileşiğin verdiği reaksiyondan görüldüğü gibi, [2+4] siklokatalması sonucu elektronca en az zengin olan 3,4-çift bağı furan ile reaksiyona girerek, **45** nolu bileşiği vermiştir. Çünkü, furan bileşiği elektronca daha fakir olan yeri tercih etmiştir [34,35].

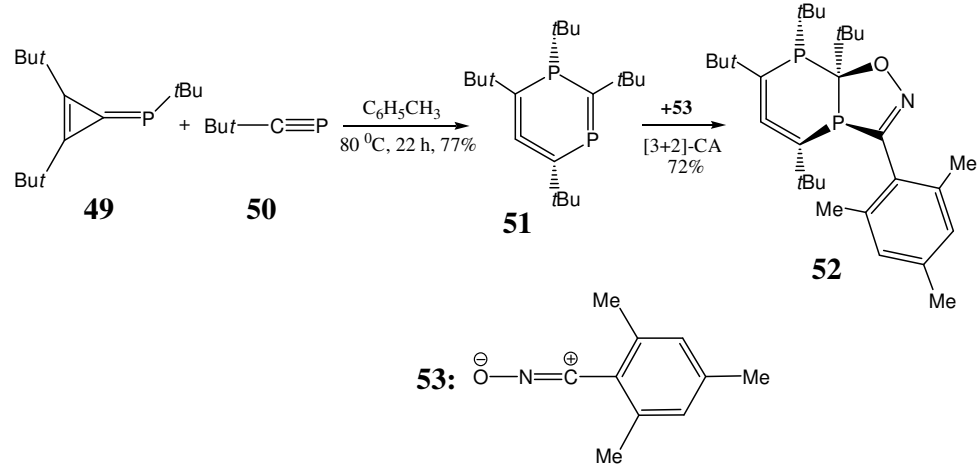
Fakat α -sulfoxide triplate Cephalosporin bileşiği (**46**), furan içerisinde iso-Pr₂Net ile muamele edildiğinde, %66 **48** nolu ürün izole edilmiştir. Bu reaksiyonda oksitlenmiş sülfür reaksiyonu 2,3-çift bağı bölgesine kaydırarak kimyasal seçiciliği belirlemiştir.



Daha sonraları, Regitz ve çalışma arkadaşları izole edilebilen difosfoizobenzen **51** nolu halkalı alleni hazırladıklarını ve bu bileşiminde, içerisinde iki heteroatom bulunduran, ilk altı üyeli halka olan 1,2-sikloheksadien olduğunu bildirmişlerdir [36].

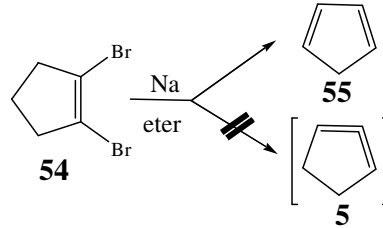
Bunun için, fosfatrifulven (**49**) bileşiği, 80⁰C'de kinetik kararlı fosfoalkin ile muamele edilmiş ve 1,2-sikloheksadien halkalı bileşiğinin bir türevi olan difosfoizobenzen hetero alleni elde etmeyi başarmışlardır. Oluşan ürün (**51**) beklenmeyen bir termal kararlılık göstermiştir. İzobenzen kırmızı yağ gibi olup, %77

destile edilmiştir. Kararlı bir konformasyonda olmayan izobenzen bileşiği 2,4,6-trimetilfenilbenzonitriloksit (**53**) ile muamele edilerek, **52** nolu bileşiğe dönüştürülmüştür. Bu reaksiyonun mekanizması kimyasal seçicilik, bölgesel seçicilik ve stereo seçicilik olayları üzerinden gerçekleşmiştir.

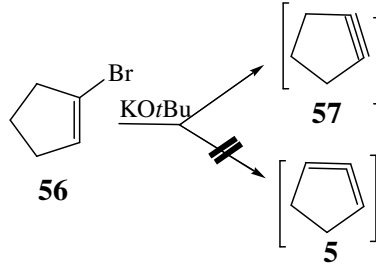


1.2.5. 1,2-Siklopentadien ve türevleri

1,2-Siklopentadien (**5**) halkalı allen sentez girişimi ilk olarak, 1935 yılında Favorski tarafından yapılmıştır. Favorski büyük siklik allen sistemlerini elde etmekte kullanılan metotlarıyla, 1,2-siklopentadien (**5**) gibi yüksek gerilimli halkalı allen sistemlerini hazırlamaya çalışmış, fakat yalnızca 1,3-siklopentadien (**55**) elde edebilmiştir [24].



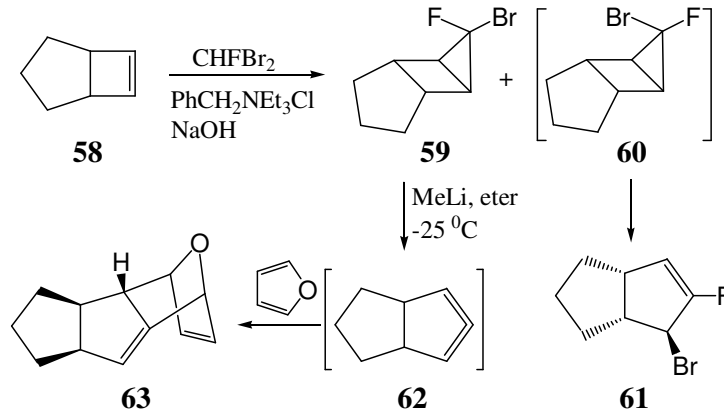
Sonra vinilbromidin **56** bazı ileri eliminasyon reaksiyonlarıyla da, 1,2-siklopentadien (**5**) halkalı allen bileşiği elde edilmeye çalışılmış, fakat bu reaksiyon siklopentin (**57**) oluşumuyla sonuçlanmıştır. Bu gerilimli alkin bazı uygun maddeler ile yakalanmıştır [37].



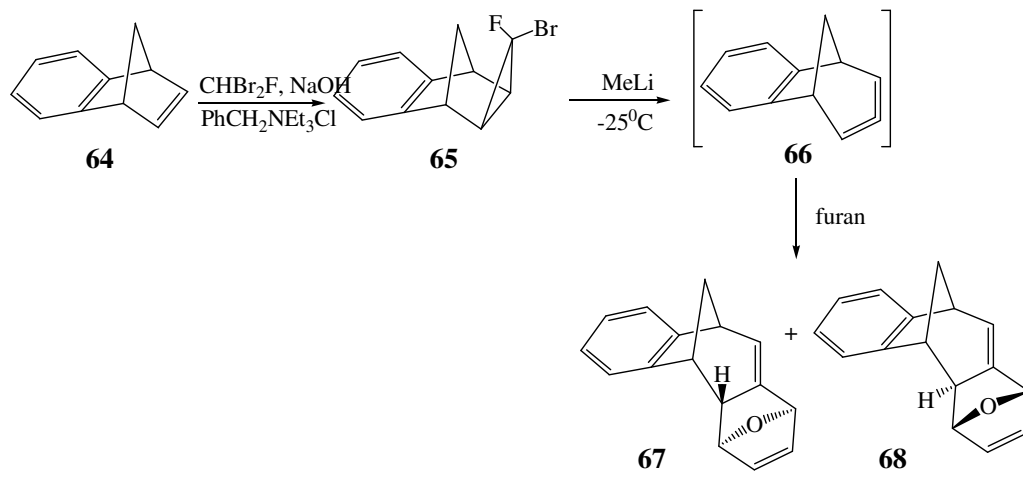
1.3. Bisiklik Allenler

Son zamanlarda, Balcı ve gurubu [38], *gem*-bromoflorosiklopropan türevine (**59**), Doering-Moore-Skatebol metodunu uygulamış ve ilk olarak beş üyeli halkalı allen türevini (**62**) oluşturmayı başarmışlardır. Çalışmalarında bisiklo[3.2.0]hept-6-ene (**58**) bileşiğini bromoflorokarbon ile uygun çözücü ve uygun baz kullanılarak öncelikle 3-bromo-3-florotrisiklo[3.3.0.0^{2,4}]oktan (**59**) bileşiği oluşturulmuştur.

Halka açılması yoluyla, **62** nolu ürünü 1:5 oranında elde etmişlerdir. *Gem*-halo bileşiği (**59**), metillityum ile **62** nolu halkalı beş üyeli allen ara ürününü oluşturmuş ve bu beş üyeli halkalı allen furan ile yakalanarak **63** nolu katılma ürününü izole edebilmişlerdir.



Ayrıca, Balcı ve Ozen yaptıkları bir çalışmada [39], **66** nolu bisiklik allen ara ürününü başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Bu ürünün varlığı, **67** ve **68** nolu furan [2+4] katılma ürünlerinin izolasyonu ile kanıtlanmıştır.



2. HESAPSAL KİMYA

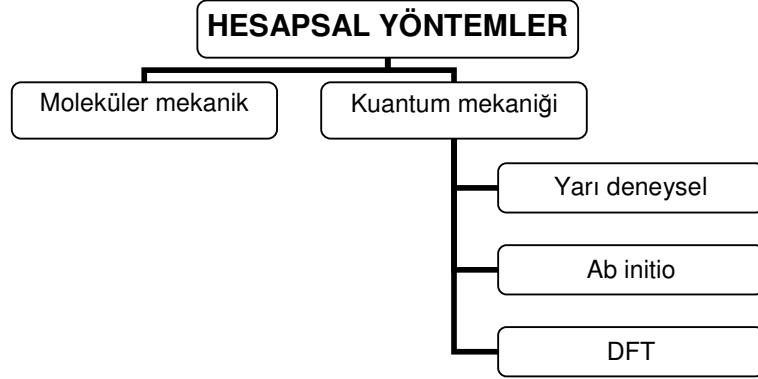
Hesapsal kimya, teorik kimyanın hızla gelişen bir alt dalıdır. Bu bilim dalı yardımıyla, kimya ve özellikle organik kimya ile ilgili problemler çözülmeye çalışılır. Konunun temeli, üç ana noktadan oluşmaktadır.

- a) Kodların çözümü; Hesapsal kimyada kullanılan pek çok kısaltma ve kodlanmış terim mevcuttur. Bunların her birinin ne anlama geldiğinin bilinmesi gerekmektedir.
- b) Teknik problemler; Hesaplamalar programlar yardımıyla yapıldığından dolayı, programların nasıl kullanıldığının bilinmesi gerekmektedir.
- c) Kalite kontrol; Yapılan hesaplamaların kalitesinin iyi bilinmesi gerekmektedir.

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

İkinci noktada ise, iyi bir bilgisayar bilgisine sahip olunması hususunun önemi vurgulanmaktadır. Çünkü yapılan hesaplamalar bilgisayarlar tarafından gerçekleştirildiği için, kullanıcının bilgisayar ve program kullanabilme yeteneğinin iyi olması gerekmektedir.

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



2.1. Moleküler Mekanik

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

$$V_{\text{toplam}} = \sum V_r + \sum V_{\theta} + \sum V_{\phi} + \sum V_{\text{vdw}}$$

Burada r , bağdaki gerilmeyi, θ , bükülme açısı, ϕ , rotasyonel veya torsiyonel terimini, w , ise van der waals etkileşimini temsil eder. Bu yaklaşımın avantajlarından bir tanesi, enzim gibi büyük moleküller için kullanılabilir olmasıdır. Elektronik özelliklerin hesaplanmaması ve deneysel verilerin gerekli olması, bu metodun dezavantajlarıdır. En iyi sonuç büyük sistemlerden alınır [40].

2.2. Kuantum Mekaniği

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

Kuantum mekaniğine göre, elektronlar tanecik değildirler. Elektronlar dalgaya benzer bir karaktere sahiptirler. Kuantum mekaniği elektronların özelliklerini tanımlamak için, Schrödinger denklemini kullanır [41].

2.2.1. Schrödinger Denklemi

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

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

Schrödinger denklemi

Burada m parçacığın kütlesi, V potansiyel enerjisi E taneciğin kuantlaşmış veya izin verilmiş enerjisi ve ψ dalga fonksiyonu (hal fonksiyonu)dur. Burada, m ve V bilinmektedir. E ve ψ denklemin çözümünden elde edilir. Bu hal fonksiyonu kütlesi m , potansiyel enerjisi V ve toplam enerjisi E olan bir tanecik içindir.

Moleküler kuantum mekanik daha sistematik bir yolda ilerlemek için, Schrödinger denklemini kullanır ve Schrödinger denkleminde türetilen;

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

ifadesinde H , moleküler hamilton operatörü, ψ dalga fonksiyonu ve E enerjidir. E ve ψ denklemin çözümünden elde edilir. ψ tek başına herhangi bir anlam ifade etmemekle beraber $(\psi)^2$ elektronun orbitaldeki durumunu ifade eder. $(\psi)^2$, H gibi tek elektronlu sistemlere rahatlıkla uygulanabildiği halde daha fazla elektronlu atomlara ancak bazı yaklaşımlar kullanarak uygulanabilir [42].

2.2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Tek elektronlu sistemden daha büyük sistemler için Schrödinger denkleminin çözülebilmesi için çeşitli yaklaşımların yapılmasına gerek duyulur. Bu yaklaşımların her birinde hesaplanması gereken sonuçlarda hataların olduğunu kabullenir. Bornoppenheimer olarak bilinen yaklaşım, bu yaklaşımların içerisinde önemli olanlardan bir tanesidir [43].

Bornoppenheimer yaklaşımı, iki yada daha büyük elektronlu sistemler için Schrödinger denklemini daha kompleks eşitlikler halinde çözmeye çalışan önemli birkaç yaklaşımdan bir tanesidir. Bu yaklaşım çekirdeğin kütesinin elektronun kütesinden çok daha büyük olduğunu ve bundan dolayı çekirdek ile elektronun devinimlerini farklı kabul eder. Bir başka ifadeyle, Çekirdeğin kütesi elektronların kütesinden bir çok kez büyüktür. Çekirdeğin büyük kütleyle sahip olmasından dolayı devinimi çok küçük periyoda sahip ve dolayısıyla çekirdeğin bu hareketi ihmal edilebilir. Çekirdeğin anlık hal değişimlerini ihmal eder. Bu eşitlik bir moleküler sistem için Hamiltonian ifadesini direkt olarak gösterir.

$$H = (\text{kinetik enerji})_N + (\text{kinetik enerji})_E + (\text{itme})_{EE} + (\text{itme})_{NN} + (\text{çekme})_{NE}$$

Burada H ; çekirdeğin kinetik enerjisi(N), elektronların kinetik enerjisi(E), çekirdek-çekirdek(NN) ve çekirdek elektron itmesi ve elektron-çekirdek etkileşimi(NE) operatörlerini içerir.

Elektronların hareketi ise oldukça düzgün ve hızlıdır. Bu da “elektron dağılımının çekirdeğin hızına değil, yalnızca pozisyonuna bağlı olduğu” yaklaşımına yol açmaktadır. Bu yaklaşım Hamilton ifadesinde iki önemli basitleştirmeyi yapmaya izin verir. Böylece çekirdeğin kinetik enerjisini bu ifadeden düşürdüğümüzde, aşağıdaki eşitlik elde edilmiş olur.

$$H = (\text{kinetik enerji})_E + (\text{itme})_{EE} + (\text{itme})_{NN} + (\text{çekme})_{NE}$$

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

$$H = (\text{kinetik enerji})_E + (\text{itme})_{EE} + (\text{çekme})_{NE} \text{ 'şeklinde olur.}$$

2.2.3. Hartree -Fock Metodu

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

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

$$H\psi = E \psi$$

Genel olarak moleküler Hamilton şöyle ifade edilir ;

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

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

Burada;

a,b çekirdekler , Z_a, Z_b atom numaraları ve i,j elektronları temsil ederler.

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

1. terim: Çekirdeklerin kinetik enerjilerine ait kısım.
2. terim: Elektronların kinetik enerjilerine ait kısım.
3. terim: Çekirdekler arası itme enerjisine ait kısım.
4. terim: Elektronlar ve çekirdeklerin çekimlerinin potansiyel enerjisine ait kısım.
5. terim: Elektronlar arası itmenin potansiyel enerjisine ait kısım.

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

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

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

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

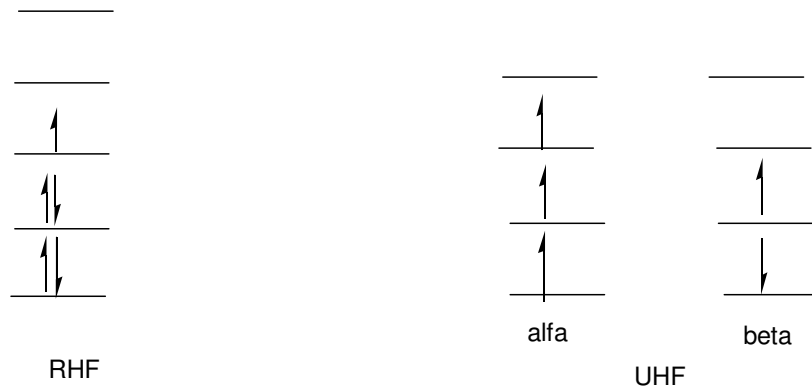
Kuantum mekaniği hesaplamaları dalga fonksiyonlarını, sınırlanmış Hartree-Fock (RHF) veya sınırlanmamış Hartree-Fock (UHF) şeklinde kullanır [45].

RHF, en basit HF-SCF yöntemidir. Moleküldeki bütün elektronların çiftleşmiş olduğunu varsayar. Oluşturulan MO'ler ya iki elektronla doludur veya boştur. Elektronların hepsi çiftleşmiş olduğundan elektron spinlerini hesaba katmadan işlemleri yapar. Böyle moleküllere "kapalı kabuk" sistemler denir. Bu nedenle RHF yöntemi, radikaller için uygulanamaz. Ancak yine de en yaygın

kullanılan yöntemdir çünkü çift sayıda elektron bulunduran bütün moleküllerin temel durum tariflerini yeterince iyi yapabilir.

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

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



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

2.2.4. Basis Set (Temel Kümeler)

1951 yılında Roothan Hartree Fock orbitallerinin, bilinen bazı fonksiyon kümelerinin lineer kombinasyonları şeklinde yazılabileceğini ortaya koydu. Bunun üzerine, şu ana kadar iki önemli temel küme geliştirilmiştir.

- 1- Slater tipi orbital (STO)
- 2- Gaussian tipi orbital (GTO)

GTO ile integraller daha hızlı hesaplanabildiği için, bu tip fonksiyonlar günümüzde daha popüler olarak kullanılmaktadır. Bunlarla ilgili, 4 seviye temel küme geliştirilmiştir ve aşağıda kısaca belirtilmiştir [46]:

- a) Minimal Basis Set; STO ve GTO fonksiyonlarının karışımı ile elde edilmiştir. (STO-nG) : STO-3G, STO-4G gibi.
- b) Split-Valence Basis Set; GTO fonksiyonlarının kullanılması ile elde edilmiştir. 4-21G, 6-31G gibi.
- c) Polarization Basis Set; Polarizasyon temel kümeleri ile elde edilmiştir. 6-31G*, 6-31G** gibi.
- d) Difüzyon Fonksiyonları; Geniş s ve p orbital fonksiyonlarının tanımlanması ile elde edilmiştir. 6-31+G*, 6-31+G** gibi.

2.2.5. Ab-initio Metodu

Ab-initio metodunu, “temeli kuantum fiziğine dayanır, çok matematikseldir, empirik parametreler yoktur ve kapsamlı yaklaşımlar kullanır” şeklinde kısaca özetleyebiliriz.

Ab-initio terimi, temel prensiplerden türetilmiş ve parametreler kullanılmadan yapılan hesaplama uygulamaları demektir. Ancak bu tanım tamamen doğru değildir. Ab-initio teoride bir çok basitleştirici yaklaşım ve ön kabuller vardır. Hesaplamalar daha doğrudur ve komplikedir. Bu nedenle, semiempirik yöntemlere göre daha fazla bilgisayar zamanı gerekmektedir. Bu yöntemle yapılan hesaplamaların, kimyasal doğruluk değeri daha fazla olmasına karşın, bilgisayar zamanı çok pahalı olduğundan ancak küçük moleküller çalışabilmektedir.

Ab-initio, Bornoppenheimer yaklaşımı kullanmaktadır. Bu yaklaşımda atom çekirdeğinin sahip olduğu ancak elektronların çekirdek etrafında hareket ettiği göz önüne alınmaktadır. Bu da, elektronik dalga fonksiyonlarının nükleer hareketlerden etkilenmediği anlamına gelmektedir. Bu yaklaşım, tüm durumlara uygun bir yöntem olarak gözükmektedir

Ab-initio hesaplamalarının ilk basamağı, tek determinant LCAO-SCF (Linear Combinations of Atomic Orbitals-Self Consistent Field) çözümüdür. NDO (Neglect of Differential Overlap) yöntemlerinin aksine, ab-initio yöntemde farklı atomik orbital (basis set) seçimi mümkündür. Hemen hemen tüm ab-initio hesaplamalarında gaussian tipi orbital (GTO) basis seti kullanılmaktadır [44].

2.2.6. DFT

Hohenberg ve Kohn [47], temel haldeki elektronik enerjinin tamamen elektron yoğunluğu tarafından belirlendiğini ileri sürdüler. Bir başka deyişle, enerji ve sistemin elektron yoğunluğu arasında bire bir uyum olduğu ortaya konuldu. Bunun önemi, belki dalga fonksiyonu yaklaşımı ile karşılaştırarak en iyi açıklanır. Bir dalga fonksiyonu, N elektronlu bir sistem için, 3N tane koordinat içerir. Elektron yoğunluğu dalga fonksiyonunun karesidir. Elektron yoğunluğu yalnız üç koordinata bağlıdır, elektronların sayısından bağımsızdır. Bir dalga fonksiyonunun karmaşıklığı, elektron sayısının artması ile artar. Elektron yoğunluğu, aynı sayıdaki değişkenlere sahip sistemlerin boyutundan bağımsızdır. DFT'nin amacı enerji ile elektron yoğunluğu fonksiyonları birleştirip, düzenlemektir.

DFT, atom ve molekül sistemlerinin kuantum mekaniksel tanımını, elektron yoğunluğu bakımından irdeleyen bir teoridir. $T[\rho]$ elektronik kinetik enerjiyi, $V_{ee}[\rho]$ da elektron-elektron itmesini ifade etmektedir. N tane elektronun sahip olduğu toplam elektronik enerji, tek bir taneciğin fonksiyonu olarak ifade edilir.

$$E[\rho] = T[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr + V_{ee}[\rho]$$

Burada $v(r)$, çekirdekten dolayı oluşan potansiyel, ρ ise çekirdeği temel halde sahip minimum olduğu yoğunluktur.

HF denkleminde, elektron korelasyonu ve itme enerjisi değişimi içerebilen korelasyon-fonksiyonel değişimi terimini çıkarırsak, denklem daha genel bir ifadeye dönüşür. Elde edilen yeni ifade DFT teorisi olarak bilinir. DFT teorisi kimyanın önemli temel kavramlardan olan elektronegativite, orbital teorileri gibi ifadelerin anlaşılmasında da önemli rol oynar.

2.2.7. Semiempirik (Yarıdeneysel) Metotlar

Semiempirik metotlar, HF hesaplamalarını basitleştirmek için deneysel verilerden türetilen parametreleri hesaplamalarda kullanır. Basitleştirme çeşitli basamaklardan oluşabilir.

1. Hamilton'un basitleştirmesi
2. Bazı integralleri değerlendirerek
3. Dalga fonksiyonun basitleştirilmesi

Semiempirik metotları, hesaplamalarda kuantum fiziğini kullanır. Bu metotlarda deneysel değerlerden, empirik parametreler türetilirken, parametreler için deneysel veya ab-initio metotlarından veri almak gerekir. Bu metotlar, çoğunlukla orta boyuttaki sistemler için kullanılır (yüzlerce atom içeren moleküller). Bu bölümün devamında en önemli semiempirik metotlar kısaca açıklanmıştır [48].

2.2.7.1. INDO

INDO metodu, MINDO/3, MNDO, AM1 ve PM3 metotlarından daha hızlıdır. CNDO metoduna benzemeyip, spin etkileriyle ilgilenir. Bu metot, özellikle açık kabuk "open-shell" moleküllerinin UHF hesaplamaları için seçilmiştir. CNDO gibi, INDO metodu da hız ve hafıza bakımından iyidir ve sonuçları CNDO metodundan daha doğrudur [49].

2.2.7.2. MINDO/3

MINDO/3 metodu, Dewar'ın geliştirdiği metotların ilkidir. Bu metot ile oluşum ısısını ve molekülerin doğru geometrisini, CNDO veya INDO metotlarından daha iyi hesapladığı için daha geniş alanlarda kullanılmıştır. Genellikle heteroatomlar içeren moleküllerle ilgili problemlere yönelik çözümler arar.

MINDO/3 metodu, özellikle karbokasyonlar, klasik olmayan karbokasyonlar ve polinitroorganik bileşiklerinin tanımada oldukça iyi bir metottur. Bu problemler için MINDO/3 metodunun sonuçları, MNDO ve AM1 metotlarından daha iyi olmasına rağmen, MNDO ve AM1 metotların kullanımı genellikle daha kesin sonuçlar verir [50].

2.2.7.3. MNDO

MNDO metodu, iyonlaşma enerjisi, dipol moment, elektron affinitesi, oluşum ısıları, molekül geometrileri ve diğer özellikler için geniş alanlarda kullanılmıştır. Bu metot, sterik olarak kalabalık olan (oldukça kararsız), dört üyeli halka (oldukça kararlı), hidrojen bağları (hemen hemen olmayan), hipervalent bileşikleri (oldukça kararsız) ile ilgili problemlere çözümler arayabilir. Bununla birlikte, bu metot nitrobenzen için hatalı olarak nitro gruplarını düzlem dışı olarak görür ve peroksit bağını oldukça kısa (0,17Å) hesaplar.

Genel olarak, AM1 metodu, MNDO metodundan daha fazla geliştirilmiş olmasına rağmen, MNDO metodu fosfor bileşikleri gibi bazı bileşiklerin yapıları için daha doğru sonuçlar verir [51].

2.2.7.4. AM1

MNDO metodu çoğu zaman bir çok problem içerir. Bu problemin en önemlisi NDO yaklaşımındaki elektron-elektron itmesinden kaynaklanır. AM1 metodu, atom çekirdekleri arasındaki itme tanımlı fonksiyonu teorisinin ana kısmını değiştirerek bu metot için yeni parametreler tahsis eder ve böylece AM1 metodunun performansı

gelişir. Aslında AM1 metodu daha çok hidrojen bağı ile ilgilenir. AM1 metodu bir çok reaksiyon için aktivasyon enerjisi değerleri üretir. Ayrıca, bu metot moleküllerin oluşum ısılarıyla ilgili değerler de üretir ve ürettiği bu değerler MNDO metodu ile yapılan hesaplamaların sonuçlarından daha doğrudur.

Fakat, AM1 metodu hala bir çok problem içerir. Çünkü AM1 metoduyla ile yapılan çalışmalarda bu metodun oksijen-fosfor bağına çok kısa hesapladığı ve nitro bileşikleri için de enerji değerlerini pozitif olarak hesapladığı görülmüştür. Birçok durumda PM3 metodu, AM1 metodundan daha gelişmiştir [52].

2.2.7.5. PM3

PM3, NDDO yaklaşımına dayanan ve AM1 metodunun tekrar parametrize olmuş halidir. PM3 metodu, yalnız parametrelerin değerleri bakımından AM1 metodundan farklıdır.

PM3 parametreleri, daha çok sayıda ve daha çeşitli deneysel değişkenleri, hesaplanan moleküler özellikler ile karşılaştırılarak elde edilir. Tipik olarak, PM3 metodunda bağlar arası olmayan etkileşimler, AM1 metodundan daha az iticidir. PM3 metodu, aslında organik moleküller için kullanılır, fakat bir çok sayıda element grupları için de parametreleştirilmiştir [53].

3. İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ

İnfrared spektroskopisi elektromanyetik spektrumların infrared kısımları ile ilgilenen bir spektroskopi dalıdır. Hemen hemen tüm spektroskopik tekniklerde olduğu gibi, infrared spektroskopisi de bir bileşiğin yapısının aydınlatılması için kullanılabilir.

Elektromanyetik dalga spektrumu bölgesinde, infrared spektral bölgesi üç kısma ayrılır. Uzak infrared, $400-10\text{cm}^{-1}$ bölgesinde olup, düşük enerjili ve rotasyonel spektroskopisi için kullanılabilir. Orta infrared, $4000-400\text{cm}^{-1}$ bölgesinde olup, temel titreşim çalışmaları ve rotasyonel titreşim için kullanılabilir. Uzak infrared ise, $4000-14000\text{cm}^{-1}$ bölgesinde olup, yüksek enerjili harmonik titreşimler veya uyarılma yapabilir.

Kimyasal bağların, özel titreşimlere sahip olduğu ve bu bağların ancak uygun enerji değerleri ile titreştiklerinin bilinmesi, infrared spektroskopisi alanını ortaya çıkarmıştır. Birbirine bağlı titreşen çiftlerin (vibronic coupling) rezonans frekansları moleküllerin şekilleri, yüzeyin potansiyel enerjisi ve atomların kütleleri tarafından belirlenir. Bir molekülün titreşim modunun IR aktif olabilmesi için bu molekülün sürekli bir dipol momente sahip olması gerekir. Örneğin H_2 , F_2 , Br_2 gibi apolar diatomik moleküller IR aktif değildirler. Ancak H_2O gibi polar moleküller sürekli bir dipol momente sahip olduğu için IR aktiftirler. Tek bir bağa sahip diatomik moleküller, sadece gerilme titreşimi gösterirler. Daha kompleks moleküller, bir çok bağa ve titreşim moduna sahip olabilirler. Bu nedenle titreşim frekansları, kimyasal grupların birbirleri ile etkileşmelerinden ve çeşitli konjugasyonlardan önemli derecede etkilenirler.

Bir moleküler titreşim, moleküldeki atomlar sabit translasyonel ve rotasyonel harekete sahip iken, molekülde periyodik hareket mevcut olduğu zaman oluşur. Bu periyodik hareket, titreşim frekansı olarak bilinir. Genel olarak, N tane atoma sahip bir molekülün $3N-6$ kadar titreşim modu vardır.

Fakat lineer moleküller için, belli bir eksen gözlenemediğinden, $3N-5$ kadar titreşim moduna sahiptir. Diatomik bir molekül yalnız bir titreşim moduna sahiptir. Poliatomik moleküllerin titreşim modları ise, aynı anda titreşim halinde olan molekülün farklı kısımlarının titreşimlerinin her biri bir birinden bağımsızdır. Bu bakımdan poliatomik moleküllerin titreşim modlarının sayısı, $3N-6$ formülü ile bulunur.

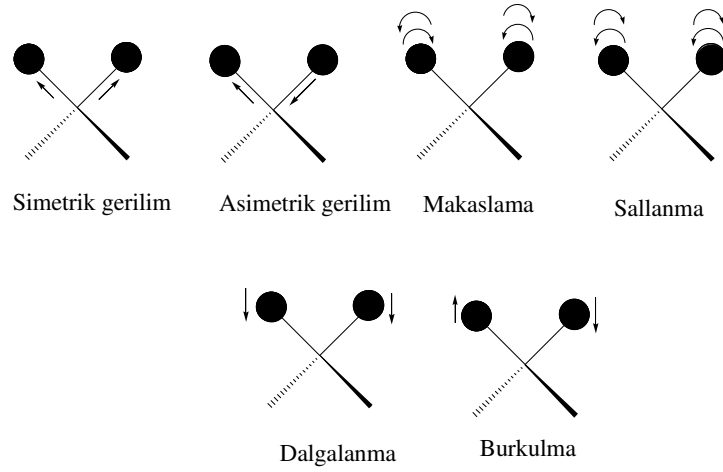
Bir molekül, E kadar kuantum enerjisi absorbladığı zaman bir moleküler titreşim meydana gelir. $E = hv$ formülü ile bu anlamda enerji ile titreşim frekansı birbirleri ile ilişkilidir. Burada h Planck sabiti ve v ise titreşim frekansıdır. Ayrıca frekans ile dalga boyu arasında da $v = \frac{c}{\lambda}$ ilişkisi vardır. Burada c ışık hızı ve λ ise dalga boyunu ifade etmektedir. Titreşim frekansı birimi cm^{-1} veya *Hertz* (Hz) olarak bilinir.

Molekül tarafından, temel halde bir kuantumluk enerji absorblandığında, molekülde temel bir uyarılma titreşimi meydana gelir. Daha yüksek kuantlık enerji absorblandığında ise (overtone), üst düzey titreşimleri görülür.

Titreşim frekanslarına yönelik iki tür yaklaşım bulunmaktadır. Bu yaklaşımlardan biri, normal bir titreşim modunda basitçe harmonik hareket olarak tanımlanabilir. Bu yaklaşımda, titreşim enerjisi ile atomik düzeyler arasında parabolik bir ilişki vardır. Diğer bir yaklaşım ise, anharmonik yaklaşımdır. Gerçek titreşimler anharmoniktir ve birinci titreşim düzeyi, ikinci düzey titreşiminden yalnızca biraz düşüktür. Molekül ikinci düzey titreşiminden, daha yüksek düzey titreşimlere uyarıldığında gittikçe ek olarak daha az enerji ister. Sonunda molekül için, uygun potansiyel enerji diyagramı daha çok Morse potansiyel diyagramına benzer.

Bir molekülün titreşim durumları, iki tür yol ile incelenebilir. Titreşimler infrared spektroskopisi yolu ile doğrudan incelenebilir. Çünkü infrared bölgesinde titreşim geçişleri için bir miktar enerji gereklidir. Diğer yol Raman spektroskopisi yoludur. Bu yolda ise ışık madde ile etkileşirken saçılmaya uğrar.

Organik bileşiklerde bulunan bir CH₂ grubunun altı çeşit titreşim türüne sahip olduğu bilinmektedir. Bu titreşim türleri, simetrik ve asimetrik gerilmesi, makaslama, dalgalanma, sallanma ve burkulma hareketleridir [54]. Bu titreşim türleri aşağıda gösterilmiştir. Yapılan çalışmada, ayrıca anlaşılması daha kolay olacağı düşünüldüğü için, *deformasyon* olarak niteleyebildiğimiz bir titreşim türü de eklendi. Fakat deformasyon hareketi aslında makaslama hareketi içerisinde sayılabilecek bir titreşim türüdür. Sadece halkada bulunan allen birimleri ile ilgili tanımlayıcı bir terim olduğu için ayrıca kullanılmıştır.



Şekil 3.1 CH₂ grubunun titreşim hareketleri

4. ARAÇLAR ve YÖNTEMLER

Bazı gerilimli halkalı allen moleküllerinin titreşim frekansları ve özellikleri, değişik teorik hesaplama yöntemleri kullanılarak ortaya konmuştur. Bu amaçla, aşağıdaki bilgisayar programları ve bilgisayar donanımlarından faydalanılmıştır.

4.1. Kullanılan Bilgisayar Programları

Bu çalışmada, Gauss View 3.0 ve GAUSSIAN03W bilgisayar programları kullanılmıştır. Gauss View 3.0 adlı bilgisayar programının yardımıyla, çalışılan moleküllerin geometrileri hazırlanmıştır. GAUSSIAN03W programı yardımıyla da, ilgili teorik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

4.2. Kullanılan Bilgisayar Donanımları

Intel C2DUO E6400 2.13 GHz 1066 MHz 2 MB 64 BIT 775 pin işlemci, 2 GB DDR2 800MHz bellek, 74GB Western Dijital 1500 RPM SATA2 16 Cache sabit diske sahip bir masaüstü bilgisayarı hesaplamalarda kullanılmıştır.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Daha önceki bölümlerde, pek çok çeşit teorik hesaplama metodu olduğu anlatılmıştı. İlk olarak, bu teorik hesaplama metotlarından, çalışmamız için en uygun olanı tespit edilmeye çalışıldı. Bu amaçla, bağ açıları, bağ uzunlukları, dihedral açıları ve titreşim frekanslarını deneysel olarak bildiğimiz allen moleküllerinin, ilgili özellikleri teorik yöntemler ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, deneysel verilerle karşılaştırılarak, uygun hesapsal yöntem seçimi yapılmıştır.

Literatürde, 1,2-propadienin elektron difraksiyon yapı analizi verileri bulunmaktadır [55]. DFT ve ab-initio metotları ile, 1,2-propadien lineer allen için hesaplanan C=C, C-H bağ uzunlukları ve HCH, HCC bağ açıları ve ilgili deneysel sonuçlar, Çizelge 5.1’de verilmiştir. Bu metotlarla hesaplanan her bir bağ uzunluğu ve açı değeri, elektron difraksiyon yapı analizi ile hesaplanan bağ uzunluğu ve açı değeri ile karşılaştırılmıştır.

Deneysel yollarla elde edilmiş yapı değerleri, deneysel değeri ifade etmektedir. Her bir metodun hesapladığı değer ise, hesapsal değer olarak ifade edilmiş ve tüm değerler deneysel değerler ile karşılaştırarak her bir metodun yüzde sapma değeri hesaplanmıştır. Bu işlem için uygulanan formül aşağıda verilmiştir.

$$\%Sapma = \left[\frac{\text{Hesapsal değer} - \text{Deneysel değer}}{\text{Deneysel değer}} \right] .100$$

Bu uygulama bir örnek üzerinde gösterilecek olursa ; C=C bağ uzunluğu DFT /B3LYP+cc-VTZ metodu ile 1.300 Å olarak hesaplandı. DFT/B3LYP+cc-VTZ metodu ile hesaplanmış, bu değer elektron difraksiyon yapı analizi ile hesaplanmış değer ile şu şekilde karşılaştırılmıştır.

$$\%Sapma = \frac{(1.29965 - 1.3082)}{1.3082} .100 = -0.65$$

DFT/B3LYP+cc-VTZ metodunun, deneysel değerden sapması % -0,65 olarak bulunmuştur. Buradaki eksi işareti, bulduğumuz hesapsal sonucun, deneysel değerden düşük olduğunu ifade etmektedir.

Bu şekilde hesapsal metotlarla hesaplanan tüm değerler için, yüzde sapma hesaplanmıştır. Her bir metoda ait tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları için hesaplanan yüzde sapmaların aritmetik ortalaması alınmıştır. Metot değerlendirmesi olarak, bu ortalama yüzde sapma (% O.S) değeri kullanılmıştır. Bu değerlendirmeye göre, HF/6-311+G(d,p) metodunun %O.S değerini bulmak için şöyle bir yol izlenmiştir.

$$\%O.S = \frac{|-0,99| + |0,00| + |0,08| + |0,00|}{4} = 0,268$$

Çizelge 5.1’de bu değer diğer tüm ortalama yüzde sapma değerlerinden daha düşük olduğu için bu metot geometri optimizasyonu için en uygun metot olarak, HF/6-311+G(d,p) metodu tespit edilmiştir.

Diğer tablolara ait, yüzde sapma ve ortalama yüzde sapma değerleri de, yukarıda belirttiğimiz şekilde hesaplanmıştır. Hesapsal metotlar, ortalama yüzde sapma değerinin küçük olmasına bakılarak değerlendirilmiştir.

Çizelge 5.2’de ise, yarı deneysel (semiempirik) metotlarla hesaplanmış 1,2-propadien bileşiğinin C=C, CH bağ uzunluğu ve HCH, HCC açıları yer almaktadır. Bu tablo incelendiğinde, yarıdeneysel metotlardan PM3, % 1.34 sapma ile en küçük değeri, MNDO metodu % 1.625, ikinci küçük sapma değeri alırken, AM1 metodu ise % 1,627 ile üçüncü küçük sapma değerini almıştır. Ortalama yüzde sapma hesabına göre, semiempirik metotlar karşılaştırıldığında beklenildiği gibi, PM3 metodu en iyi değeri vermiştir. MNDO (1,625) metodu ile AM1 (1,627) metodu, ortalama yüzde sapma değeri bakımından birbirlerine yakın görünseler de, bağ uzunlukları için MNDO metodu, bağ açıları için ise AM1 metodunun en iyi olduğu anlaşılmaktadır.

Genel olarak, ortalama yüzde sapma değerlerine bakarak, DFT ve ab-initio metotlar, semiempirik metotlarla kıyaslanırsa, DFT ve ab-initio metotlarının, semiempirik metotlardan daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.

Çizelge 5.1 DFT ve Ab initio metotları ile hesaplanan 1,2-propadien bileşiğinin geometrik verileri ve deneysel değerden sapmaları

		C=C	%	C-H	%	HCH(⁰)	%	HCC	%	% O.S
	Metot \ Deneysel	1.308		1.076		118.25		120.93		
B3LYP	cc-VTZ	1.300	-0.65	1.083	0.67	117.30	-0.80	121.35	0.34	0.615
HF	cc-VTZ	1.292	-1.24	1.074	-0.21	118.13	-0.10	120.94	0.00	0.38
B3PW91	cc-VTZ	1.302	-0.64	1.084	0.78	118.59	-0.28	121.21	0.23	0.48
BPW91	cc-VTZ	1.307	-0.08	1.091	1.36	117.24	-0.85	121.38	0.37	0.665
BLYP	cc-VTZ	1.308	0.00	1.090	1.30	117.00	-1.05	121.50	0.07	0.605
B3LYP	cc-VDZ	1.310	0.17	1.094	1.71	117.56	-0.58	121.22	0.24	0.675
HF	cc-VDZ	1.301	-0.59	1.083	0.64	118.15	-0.08	120.92	0.00	0.3275
B3PW91	cc-VDZ	1.309	0.09	1.094	1.68	117.67	-0.49	121.17	0.20	0.615
BLYP	cc-VDZ	1.319	0.79	1.018	-5.38	117.21	-0.88	121.39	0.38	1.857
BPW91	cc-VDZ	1.317	0.66	1.008	-6.02	117.33	-0.78	121.33	0.33	1.947
B3LYP	6-31G(d)	1.307	-0.09	1.088	1.14	116.91	-1.13	121.55	0.51	0.717
HF	6-31G(d)	1.296	-0.94	1.076	-0.03	117.69	-0.48	121.16	0.19	0.41
B3PW91	6-31G(d)	1.306	-0.14	1.088	1.14	117.08	-0.35	121.46	0.44	0.517
BPW91	6-31G(d)	1.314	-0.46	1.095	1.79	116.75	-1.27	121.62	0.57	1.022
BLYP	6-31G(d)	1.316	0.56	1.096	1.86	116.54	-1.44	121.73	0.66	1.13
B3LYP	6-311+G(d,p)	1.303	-0.38	1.086	0.88	117.37	-0.74	121.32	0.32	0.58
HF	6-311+G(d,p)	1.295	-0.99	1.075	0.00	118.15	-0.08	120.92	0.00	0.2675
B3PW91	6-311+G(d,p)	1.303	-0.41	1.087	0.94	117.59	-0.56	121.21	0.22	0.532
BPW91	6-311+G(d,p)	1.310	0.17	1.093	1.53	117.27	-0.83	121.37	0.36	0.722
BLYP	6-311+G(d,p)	1.312	0.28	1.092	1.52	117.04	-1.01	121.48	0.45	0.815

Çizelge 5.2 Semiempirik metotlar ile hesaplanan 1,2-propadien bileşiğinin geometrik verileri ve deneysel değerden sapmaları

	C=C(Å)	%	C-H(Å)	%	HCH(⁰)	%	HCC(⁰)	%	%O.S
Metot	1.308		1.076		118.25		120.93		
AM1	1.298	-0.77	1.099	2.17	115.38	-2.43	122.31	1.14	1.627
MINDO3	1.306	-0.2	1.099	2.1	111.81	-5.45	124.08	2.61	2.612
MNDO	1.306	-0.18	1.090	1.33	114.25	-3.38	122.88	1.61	1.625
INDO	1.307	-0.11	1.115	3.57	112.48	-4.88	123.77	2.35	2.72
PM3	1.297	-0.88	1.086	0.96	115.48	-2.4	122.29	1.12	1.34

Titreşim frekansı hesabında en uygun metodun tespit etmek amacıyla, 1,3-Difloro-1,2-propadien bileşiğinin titreşim frekansları DFT ve Ab initio hesapsal metotları ile hesaplanmıştır (Çizelge 5.3). Deneysel titreşim frekansı değerleri literatürden alınmıştır [56]. Çizelge 5.1'deki verilerine uygulanan tüm işlemler, Çizelge 5.3'deki verilere de, aynı şekilde uygulanmış ve ilgili yüzde sapma ve ortalama yüzde sapma değerleri bulunmuştur.

Çizelge 5.3 DFT ve Ab initio metotları ile hesaplanan 1,3-Difloro-1,2-propadien bileşiğinin titreşim frekansları (cm^{-1}) ve deneysel değerden sapmaları

Metot	Basis-set	Deneysel Değer:				% sapma	650	% sapma
		1	2	3	4			
B3LYP	cc-pVTZ	141.0	185.9	381.2	542.1	4.25	665.9	2.45
HF	cc-pVTZ	162.2	214.3	422.0	598.2	15.04	736.4	13.29
B3PW91	cc-pVTZ	141.0	184.7	384.4	542.9	4.39	668.3	2.81
BPW91	cc-pVTZ	133.5	175.1	368.5	520.0	0	640.8	-1.41
BLYP	cc-pVTZ	132.4	175.4	364.0	517.6	-0.46	636.4	-2.09
B3LYP	cc-pVDZ	139.0	184.9	377.2	538.5	3.55	566.3	-12.88
HF	cc-pVDZ	159.6	212.2	417.6	593.6	14.15	724.2	11.41
B3PW91	cc-pVDZ	138.4	182.6	380.5	538.4	3.54	658.3	1.28
BLYP	cc-pVDZ	131.3	175.5	360.3	515.7	-0.8	628.4	-3.31
BPW91	cc-pVDZ	130.7	172.8	394.9	516.5	-0.66	631.9	-2.78
		0						
B3LYP	6-31G(d)	142.6	192.4	376.9	546.7	5.12	665.5	2.38
HF	6-31G(d)	159.0	213.0	416.2	599.5	15.27	732.7	12.71
B3PW91	6-31G(d)	140.8	188.4	379.8	545.7	4.94	666.7	2.56
BPW91	6-31G(d)	134.2	180.4	364.5	524.5	0.8	640.7	-1.43
BLYP	6-31G(d)	136.4	185.4	360.3	525.1	5.05	638.2	-1.81
B3LYP	6-311+G(d,p)	137.1	181.1	376.2	538.0	3.46	657.8	1.2
HF	6-311+G(d,p)	159.8	212.2	418.4	596.0	9.42	728.5	12.07
B3PW91	6-311+G(d,p)	136.8	179.4	379.8	539.1	3.66	660.5	1.6
BPW91	6-311+G(d,p)	128.2	167.9	363.3	515.4	-0.88	632.6	-2.68
BLYP	6-311+G(d,p)	128.0	169.4	357.8	513.0	-1.35	627.4	-3.47

1,3-Difloro-1,2-propadien bileşiğinin deneysel titreşim frekansları kullanılarak, DFT/B3PW91+cc-pVTZ metodunun ortalama yüzde sapma değeri 4,12 bulundu. Elde edilen ortalama yüzde sapma değeri, diğer tüm metotların ortalama yüzde sapma değerinden daha düşük değildir. Bununla birlikte, DFT/B3PW91/cc-pVTZ metodu geometrik optimizasyonunda en iyi değeri veren metotlar arasında olduğundan, çalışmamız için en uygun metot olarak seçilmiştir. Bir başka ifadeyle, gerilimli halkalı allenlerin titreşim frekanslarını hesaplamada kullanılacak metodun hem geometri değerlerini hem de titreşim frekans değerlerini iyi optimize edecek bir metot olması gerekmektedir. Bu noktadan hareketle, hem geometrik optimizasyonu,

hem de titreşim frekansları değerlerini hesaplamada, en düşük ortalama yüzde sapma değerini veren DFT/BPW91/cc-VTZ metodu, halkalı allenlerin titreşim frekanslarını hesaplamada kullanılmıştır.

Çizelge 5.3 (devamı) DFT ve Ab initio metotları ile hesaplanan 1,3-Difloro-1,2-propadien bileşiğinin titreşim frekansları (cm^{-1}) ve deneysel değerden sapmaları

		810	% sapma	860	% sapma	990	% sapma
Metot	Basis-set	6		7		8	
B3LYP	cc-pVTZ	852.3	5.22	905.6	5.3	998.6	0.9
HF	cc-pVTZ	967.0	19.37	1030.1	19.77	1093.0	10.4
B3PW91	cc-pVTZ	852.9	5.29	906.4	11.89	1007.2	1.72
BPW91	cc-pVTZ	811.4	0.17	861.4	0.16	865.2	-12.6
BLYP	cc-pVTZ	809.6	0	859.2	0	951.2	-3.94
B3LYP	cc-pVDZ	846.6	4.52	899.6	4.61	996.7	0.71
HF	cc-pVDZ	960.2	18.54	1023.4	19	1084.3	9.5
B3PW91	cc-pVDZ	848.9	4.8	901.3	4.8	1004.3	1.41
BLYP	cc-pVDZ	805.7	-0.52	853.2	-0.8	953.1	-3.74
BPW91	cc-pVDZ	809.7	0	857.8	-0.25	965.2	-2.52
B3LYP	6-31G(d)	851.7	5.15	906.7	5.43	1010.6	2.1
HF	6-31G(d)	965.7	19.2	1032.9	20.1	1098.7	11.01
B3PW91	6-31G(d)	853.3	5.34	908.4	5.62	1017.9	2.83
BPW91	6-31G(d)	814.4	0.53	864.7	0.55	979.3	-1.08
BLYP	6-31G(d)	811.2	0	861.1	0.13	967.6	-2.22
B3LYP	6-311+G(d,p)	843.7	4.15	896.9	4.3	983.5	-0.65
HF	6-311+G(d,p)	962.4	1.88	1025.3	19.2	1082.2	9.29
B3PW91	6-311+G(d,p)	845.5	4.3	899.0	4.5	994.3	0.44
BPW91	6-311+G(d,p)	803.2	-0.83	853.2	-0.79	950.3	-4
BLYP	6-311+G(d,p)	799.8	-1.25	849.3	-1.24	931.9	-5.86

HF/6-311+G(d,p) metodu ise yalnız geometri optimizasyonu için uygun olup, titreşim frekansları hesabı için uygun bulunmamıştır. Çünkü, ortalama yüzde sapması, 11.1 gibi yüksek bir değerdir. Genel olarak, titreşim frekansı hesabı için, tüm ab-initio metodlarının ortalama yüzde sapma değerleri, DFT metotlarından çok yüksek bulunmuştur. Sonuç olarak, ab-initio hesapsal yönteminin, titreşim frekansı hesabında pek iyi bir metot olmadığı tespit edilmiştir.

Çizelge 5.3 (devamı) DFT ve Ab initio metotları ile hesaplanan 1,3-Difloro-1,2-propadien bileşiğinin titreşim frekansları (cm⁻¹) ve deneysel değerden sapmaları

		1080	% sapma	1210	% sapma	1310	% sapma	1420	% sapma
Metot	Basis-set	9		10		11		12	
B3LYP	cc-VTZ	1092.6	1.20	1233.4	1.9	1341.2	2.37	1460.8	2.87
HF	cc-VTZ	1229.8	13.88	1346.0	11.2	1462.7	11.6	1615.6	13.77
B3PW91	cc-VTZ	1116.3	3.33	1238.8	2.4	1336.3	1.98	1469.4	3.48
BPW91	cc-VTZ	1049.9	-2.77	1193.3	-1.38	1294.4	-1.1	1407.1	-0.91
BLYP	cc-VTZ	1018.8	-5.64	1185.3	-2.04	1299.0	-0.84	1395.6	-1.71
B3LYP	cc-VDZ	1105.5	2.31	1226.0	1.32	1323.5	1.07	1466.0	3.24
HF	cc-VDZ	1217.9	12.68	1333.0	10.2	1441.4	10	1615.4	13.76
B3PW91	cc-VDZ	1124.5	4.17	1231.9	1.82	1321.5	1.2	1475.5	3.9
BLYP	cc-VDZ	1040.4	-3.7	1180.7	-2.4	1283.0	-2.06	1400.8	-1.35
BPW91	cc-VDZ	1066.8	-1.2	1190.5	-1.61	1282.4	-2.13	1414.0	-0.48
B3LYP	6-31G(d)	1122.6	3.88	1250.4	3.3	1365.9	4.27	1491.5	5.03
HF	6-31G(d)	1233.9	14.26	1355.1	12	1479.9	13	1638.4	15.38
B3PW91	6-31G(d)	1142.2	5.74	1256.7	3.88	1363.4	4	1499.3	5.59
BPW91	6-31G(d)	1085.5	0.5	1215.2	0.4	1325.8	1.14	1439.5	1.37
BLYP	6-31G(d)	1058.6	-2.12	1204.8	-0.43	1327	1.3	1428.5	0.6
B3LYP	6-311+G(d,p)	1062.4	-1.63	1222.7	1.07	1329.1	1.45	1444.5	1.73
HF	6-311+G(d,p)	1209.2	11.94	1337.4	10.5	1451.7	10.76	1603.1	12.88
B3PW91	6-311+G(d,p)	1089.1	0.84	1230.4	1.65	1327.7	1.37	1455.7	2.51
BPW91	6-311+G(d,p)	1019.6	-5.59	1185.3	-2.06	1286.1	-1.75	1392.6	-1.93
BLYP	6-311+G(d,p)	982.0	-9.1	1173.4	-3.02	1285.6	-1.83	1377.8	-2.97

Çizelge 5.3 (devamı) DFT ve Ab initio metotları ile hesaplanan 1,3-Difloro-1,2-propadien bileşiğinin titreşim frekansları (cm⁻¹) ve deneysel değerden sapmaları

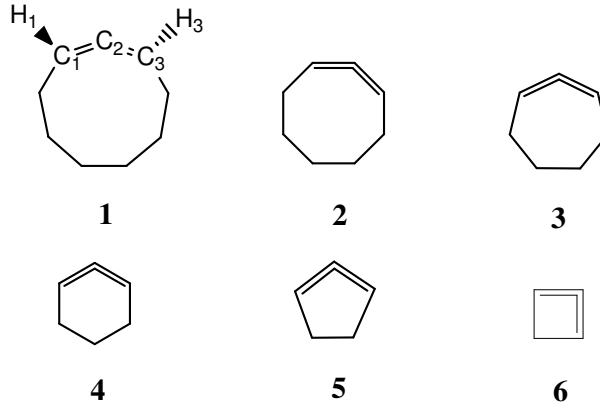
		2060	% sapma	2950	% sapma	3050	% sapma	% O.S
Metot	Basis-set	13		14		15		
B3LYP	cc-VTZ	2080.7	1.02	3181.1	7.83	3181.8	4.29	3.30
HF	cc-VTZ	2253.9	9.4	3364.1	14	3364.6	10.3	13.5
B3PW91	cc-VTZ	2090.4	1.46	3138.7	6.37	3184.2	4.4	4.12
BPW91	cc-VTZ	2018.3	-2.04	3109.1	5.4	3109.8	1.96	2.49
BLYP	cc-VTZ	2004.1	-2.72	3099.0	5	3099.8	1.64	2.17
B3LYP	cc-VDZ	2098.4	1.84	3184.2	7.93	3184.6	4.43	4.03
HF	cc-VDZ	2282.4	10.8	3396.3	15.1	3397.3	11.4	13.1
B3PW91	cc-VDZ	2111.2	2.48	3197.6	8.4	3197.6	4.85	3.55
BLYP	cc-VDZ	2018.2	-2.04	3090.1	4.74	3090.9	1.31	2.23
BPW91	cc-VDZ	2037.3	-1.1	3112.4	5.49	3113.0	2.06	1.69
B3LYP	6-31G(d)	2103.0	2.09	3205.1	8.64	3205.4	5.08	4.37
HF	6-31G(d)	2284.9	10.92	3425.5	16.1	3426.1	12.32	14.4
B3PW91	6-31G(d)	2111.9	2.47	3213.3	8.91	3213.6	5.38	4.77
BPW91	6-31G(d)	2038.1	-1.06	3125.2	5.93	3125.9	2.49	1.44
BLYP	6-31G(d)	2023.1	-1.8	3108.9	5.35	3109.8	1.96	1.89
B3LYP	6-311+G(d,p)	2081.8	1.02	3191.6	8.2	3191.6	4.65	2.79
HF	6-311+G(d,p)	2258.0	9.6	3378.1	14.5	3379.1	10.79	11.1
B3PW91	6-311+G(d,p)	2093.4	1.6	3197.7	8.37	3197.8	4.85	2.97
BPW91	6-311+G(d,p)	2021.7	-1.84	3121.9	5.8	3122.4	2.36	2.54
BLYP	6-311+G(d,p)	2004.7	-2.67	3108.9	5.39	3109.1	1.93	3.34

Semiempirik metotlar ile hesaplanan, 1,3-difloro-1,2-propadien bileşiğinin titreşim frekansları Çizelge 5.4’de verilmiştir. Bu tablo incelendiğinde, PM3 metodunun %O.S değeri en küçük olduğu için, en iyi metodun PM3 metodu olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 5.4 Semiempirik metotları ile hesaplanan 1,3-Difloro-1,2-propadien bileşiğinin titreşim frekansları (cm^{-1}) ve deneysel değerden sapmaları

	Deneysel:			520		650		810	
	1	2	3	4	% s	5	% s	6	% s
AM1	164.2	227.8	355.7	620.2	19.26	724.1	11.34	867.7	7.11
MINDO3	106.1	174.0	238.4	419.1	-19.4	428.3	-34.11	722.9	-10.8
MNDO	174.5	246.6	352.2	628.1	20.8	734.3	12.97	948.4	17.08
INDO	176.8	240.0	455.1	695.1	33.67	751.1	15.54	1040.2	28.42
PM3	160.7	227.8	357.8	597.4	14.89	675.6	3.94	874.2	7.92
Deneysel	860		990			1080		1210	
	7	% s	8	% s	9	% s	10	% s	
AM1	899.6	4.6	1106.7	11.78	1304.4	20.77	1309.1	8.2	
MINDO3	761.0	-11.52	872.9	-11.8	923.4	-14.5	996.2	-18	
MNDO	973.8	13.23	1126.8	13.82	1396.7	-29.3	1406.8	16.3	
INDO	1133.1	20.13	1366.1	38	1454.2	34.64	1615.6	33.5	
PM3	893.6	3.91	1040.2	5.07	1068.9	-1.02	1140.8	-5.7	
Deneysel	1310		1420		2060		2950		
	11	% s	12	% s	13	% s	14	% s	
AM1	1433.7	9.44	1660.1	16.9	2263.9	9.9	3128.0	6.03	
MINDO3	1126.7	-14	1516.0	6.76	2182.3	5.93	3516.1	19.2	
MNDO	1584.1	20.92	1780.7	25.4	2221.8	7.86	3352.1	13.63	
INDO	2150.2	64.14	2491.6	75.46	3103.3	50.63	4588.0	55.53	
PM3	1456.7	11.2	1685.6	18.7	2265.0	9.95	3002.1	1.76	
Deneysel	3050								
	15	% s	% O.S						
AM1	3516	15.23	11.71						
MINDO3	3516	15.23	15.07						
MNDO	3352	9.9	16.7						
INDO	4589	50.5	41.8						
PM3	3004	-1.5	7.2						

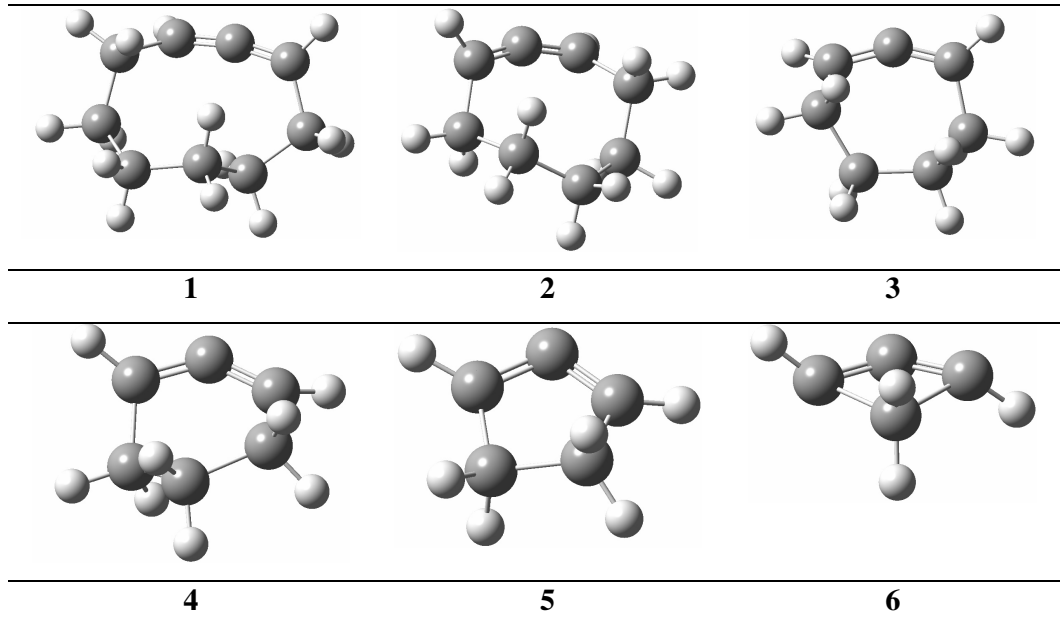
Sonuç olarak, çalışmamız için en uygun hesapsal yöntem olarak, DFT/B3PW91+cc-pVTZ metodu tespit edilmiştir, Daha sonra, bu metodu kullanarak, aşağıdaki gerilimli allenlerin molekül yapıları ve titreşim frekansları bulunmuştur. **1, 2, 3, 4, 5, 6** nolu yapılar, sırasıyla 9, 7, 6, 5, 4 üyeli allenleri temsil etmektedir.



Gerilimli allen moleküllerinin, DFT/B3PW91+cc-pVTZ metoduyla optimize edilmiş yapıları Şekil 5.1’de verilmiştir. Bu yapıları kullanarak, bu moleküllerin bazı bağ uzunlukları, deformasyon açıları, torsiyonal açıları ve twist açıları bulunmuştur (Çizelge 5.5)

Çizelge 5.5 DFT/B3PW91+cc-pVTZ metodu ile hesaplanan halkalı allenlerin geometrik verileri

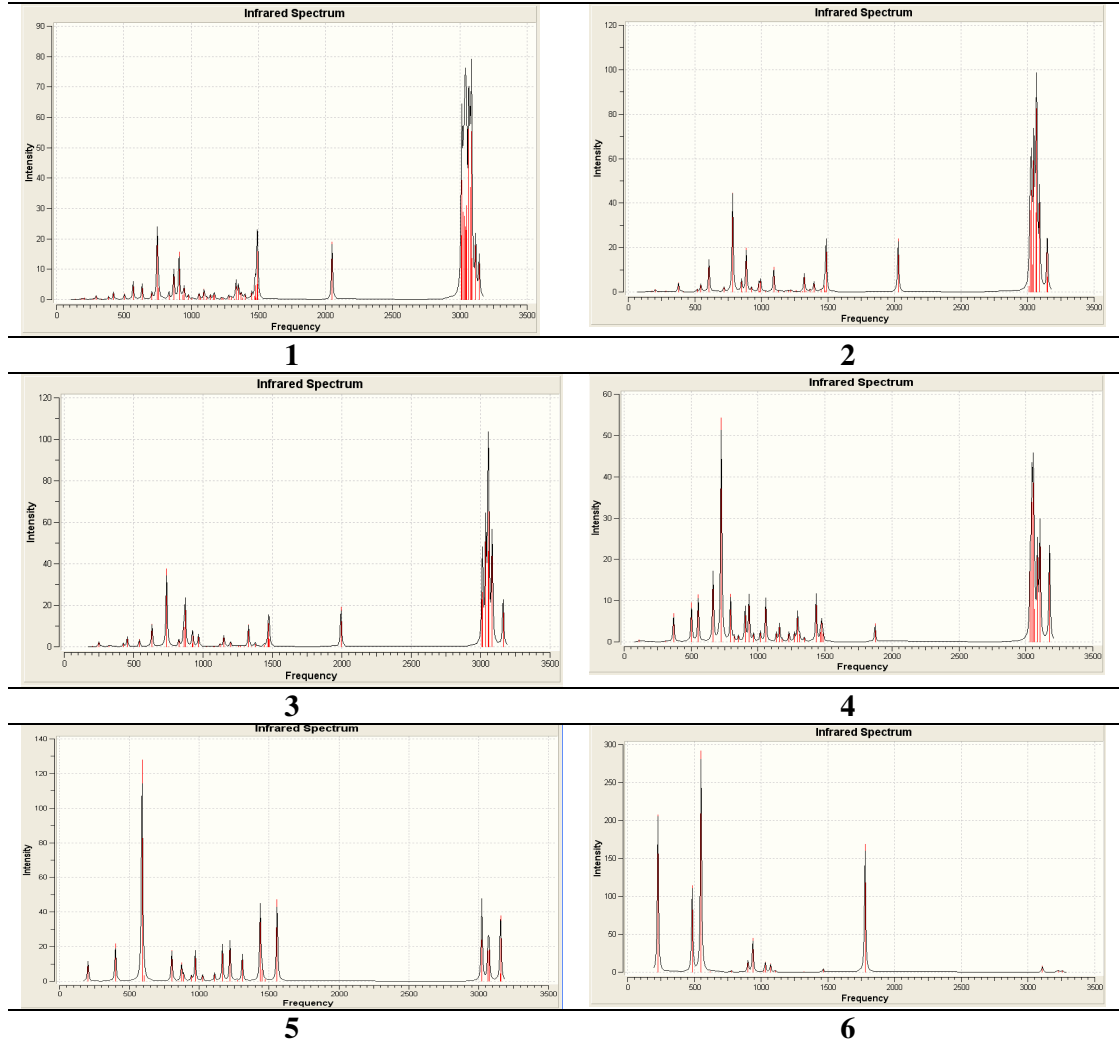
Yapı	Bağ uzunluğu (Å)		Deformasyon açısı ($^{\circ}$)	Torsiyonal açı ($^{\circ}$)	Twist açısı ($^{\circ}$)
	C1=C2	C2=C3	C1=C2=C3	H1-C1-C3-H3	H1-C1-C2-C3
1	1,30273	1,30226	167,06965	93.69130	-158.83278
2	1.30184	1.30185	156.97236	-99.52709	136.45231
3	1.30447	1.30448	149.74690	102.09145	-137.96269
4	1.31278	1.31390	133.67040	169.94577	139.67025
5	1.35862	1.35861	108.45755	169.22180	157.57148
6	1.31839	1.31837	132.22425	-171.98591	116.70489



Şekil 5.1 Gerilimli allen moleküllerinin, B3PW91/cc-pVTZ metoduyla optimize edilmiş geometrileri

Bu metotla hesaplanan değerlerden twist ve deformasyon açıları, literatürden alınan DFT/B3LYP+6-311+G(d,p) metodu ile hesaplanmış [9], twist ve deformasyon açı değerleriyle karşılaştırıldığında, genel bir uyumluluk gösterdiği görülmektedir. Literetür verileri, Çizelge 1.1’de verilmiştir [9].

Çalışılan gerilimli allen moleküllerinin, teorik IR-spektrumları hesaplanmıştır. Elde edilen, teorik IR-Spektrumlar Şekil 5.2’de verilmiştir



Şekil 5.2 DFT/B3PW91+cc-pVTZ metodu ile hesaplanan teorik spektrumlar

Halkalı allen moleküllerinde bulunan bazı bağların titreşim türlerine ait titreşim frekanslarının küçükten büyüğe doğru sıralanması genel olarak, allenik CH eğilmesi, C=C=C deformasyonu, allenik CH sallanması, C=C=C gerilmesi ve allenik CH gerilmesi şeklindedir. Buna göre, allenik CH eğilmesi titreşim türü en küçük frekanslı, allen CH gerilmesi titreşim türü ise en büyük titreşim frekansına sahiptir.

Ayrıca, DFT/B3PW91+cc-pVTZ metodu ile hesaplanan halkalı allenlerin titreşim frekanslarının modları incelenmiş ve ek kısmında geniş bir şekilde çizelgelerde belirtilmiştir (Çizelge A.1, Çizelge A.2, Çizelge A.3, Çizelge A.4, Çizelge A.5, Çizelge A.6).

1,2-siklobütadien bileşiğinden, 1,2-siklononadien bileşiğine doğru halka büyüklüğünün artması durumunda allenik CH simetrik gerilmesi, C=C=C simetrik gerilmesi ve C=C=C deformasyonu titreşimlerinde nasıl bir değişme olduğu incelendi.

Öncelikle her bir halkalı allen için hesaplanan tüm allenik CH simetrik gerilmesi frekansları karşılaştırıldı. Bu değer sırasıyla 1,2-siklobütadien , 1,2-siklopentadien, 1,2-siklohegzadien, 1,2-sikloheptadien, 1,2-siklooktadien, 1,2-siklononadien için sırasıyla; 3253, 3154, 3175, 3161, 3148, 3117 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi 1,2-siklohegzadien dışında genel olarak halka büyüklüğü arttıkça, allenik CH simetrik gerilmesi azalmıştır.

Sırasıyla 1,2-siklobütadien , 1,2-siklopentadien, 1,2-siklohegzadien, 1,2-sikloheptadien, 1,2-siklooktadien, 1,2-siklononadien için C=C=C simetrik gerilmesi titreşim frekans değerleri sırasıyla; 1322, 1436, 1434, 1441, 1449, 1452 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Burada da görüldüğü gibi halka büyüklüğü arttıkça, C=C=C simetrik gerilmesi titreşim frekansı artmıştır.

Yine sırasıyla, 1,2-siklobütadien, 1,2-siklopentadien, 1,2-siklohegzadien, 1,2-sikloheptadien, 1,2-siklooktadien, 1,2-siklononadien için C=C=C deformasyonu titreşim frekans değerleri sırasıyla; 616-901, 1120-1271, 503-664, 542-632, 607, 181-835 cm^{-1} şeklinde bir değişme göstermiştir.

EKLER

EK A: DFT/B3PW91/cc-pVTZ metodu ile hesaplanan, gerilimli allen moleküllerinin titreşim frekansları, titreşen bağlar ve titreşim türleri

Çizelge A.1 DFT /B3PW91+cc-pVTZ metodu ile hesaplanan 1,2-siklononadien bileşiğinin titreşim frekansları, titreşen bağlar ve titreşim türleri

	Titreşim frekansı (cm ⁻¹)	Yoğunluk	Titreşen bağ ve titreşim türü
1	137	0.25	HCH sallanma
2	181	0.44	C=C=C deformasyonu, HCH sallanma
3	195	0.35	C=C=C deformasyonu, HCH sallanma
4	209	0.58	Allen CH eğilmesi, HCH sallanma
5	270	0.44	C=C=C deformasyonu, HCH sallanma
6	294	1.41	C=C=C deformasyonu, HCH sallanma
7	332	0.1	Allen CH eğilmesi, HCH sallanma
8	388	1.07	C-C-C deformasyonu, HCH sallanma
9	423	2.47	Allen CH eğilmesi, C=C=C deformasyonu
10	505	1.91	C-C-C deformasyonu, HCH eğilmesi, C=C=C deformasyonu
11	569	5.97	C=C=C deformasyonu, HCH sallanma
12	635	5.23	C=C=C deformasyonu, HCH sallanma
13	708	2.25	Allen CH eğilmesi, HCH sallanma
14	749	23.93	Allen CH eğilmesi, HCH sallanma
15	757	3.89	Alifatik CH gerilmesi, C=C=C deformasyonu (zayıf)
16	835	1.22	C=C=C deformasyonu, HCH sallanma
17	836	1.28	Allen-alfatik ve alifatik C-C gerilmesi
18	872	9.91	Allen CH eğilmesi, Alen-alfatik C-C gerilmesi
19	910	15.76	Allen CH eğilmesi
20	937	1.48	Allen-alfatik ve alifatik C-C gerilmesi
21	949	4.1	Allen-alfatik C-C gerilmesi, HCH sallanma
22	981	1.58	Alifatik C-C gerilmesi
23	1004	0.32	Allen-alfatik C-C gerilmesi, HCH deformasyonu
24	1.59	1.811	Allen-alfatik C-C gerilmesi
25	1066	0.6	Allen CH sallanması, HCH sallanma, C-C gerilmesi
26	1097	3.51	HCH sallanma, allen CH sallanması
27	1116	0.82	Alifatik C-C gerilmesi, allen CH sallanması
28	1143	1.53	Allen CH sallanması, HCH burkulması
29	1167	1.28	Allen-alfatik C-C gerilmesi, HCH burkulması
30	1174	1.88	HCH dalgalanma, HCH burkulması

Çizelge A.1 (devamı) DFT /B3PW91+cc-pVTZ metodu ile hesaplanan 1,2-siklononadien bileşiğinin titreşim frekansları, titreşen bağlar ve titreşim türleri

	Titreşim frekansı (cm ⁻¹)	Yoğunluk	Titreşen bağ ve titreşim türü
31	1226	0.71	Allen CH sallanması, HCH burkulması
32	1239	0.47	Allen CH sallanması, HCH burkulması
33	1280	1.44	Allen CH sallanması, HCH burkulması
34	1298	1	Allen CH sallanması, HCH burkulması
35	1323	0.28	Allen CH sallanması, HCH burkulması
36	1334	4.19	HCH burkulması
37	1336	2.03	HCH burkulması
38	1352	4.88	Allen CH sallanması, HCH burkulması
39	1373	2.18	HCH dalgalanma, alifatik C-C gerilmesi
40	1386	0.63	HCH dalgalanma, alifatik C-C gerilmesi
41	1400	1.79	HCH dalgalanma ve burkulması, alifatik C-C gerilmesi
42	1452	2.21	HCH makaslama, C=C=C simetrik gerilmesi, HCH
43	1474	1.2	HCH makaslama, C=C=C simetrik gerilmesi(zayıf)
44	1477	4.6	HCH makaslama, C=C=C simetrik gerilmesi(zayıf)
45	1481	0.53	HCH makaslama, C=C=C simetrik gerilmesi(zayıf)
46	1483	0.22	HCH makaslama, C=C=C simetrik gerilmesi(zayıf)
47	1490	5.07	HCH makaslama, C=C=C simetrik gerilmesi(zayıf)
48	1494	22	HCH makaslama
49	2049	18.95	C=C=C asimetrik gerilmesi
50	3011	21.05	Alifatik CH simetrik gerilmesi
51	3015	39.31	Alifatik CH simetrik gerilmesi
52	3025	28.89	Alifatik CH simetrik ve asimetrik gerilmesi
53	3033	27.4	Alifatik CH simetrik gerilmesi
54	3039	21.3	Alifatik CH simetrik ve asimetrik gerilmesi
55	3040	23.96	Alifatik CH simetrik ve asimetrik gerilmesi
56	3047	22.88	Alifatik CH simetrik ve asimetrik gerilmesi
57	3050	30.88	Alifatik CH simetrik ve asimetrik gerilmesi
58	3065	60.22	Alifatik CH simetrik ve asimetrik gerilmesi
59	3076	36.92	Alifatik CH asimetrik gerilmesi
60	3086	55.28	Allen CH gerilmesi (zayıf), alifatik CH asimetrik gerilmesi
61	3088	13.61	Allen CH gerilmesi (z), alifatik CH asimetrik ve simetrik(z) gerilmesi
62	3117	17.88	Allen CH gerilmesi, alifatik CH asimetrik gerilmesi
63	3143	12.98	Allen CH gerilmesi

Çizelge A.2 DFT /B3PW91+cc-pVTZ metodu ile hesaplanan 1,2-siklootadien bileşiğinin titreşim frekansları, titreşen bağlar ve titreşim türleri

	Titreşim frekansı (cm ⁻¹)	Yoğunluk	Titreşen bağ ve titreşim türü
1	100	0.06	HCH sallanma
2	179	0.5	HCH sallanma
3	202	1	C-C=C deformasyonu, HCH sallanma
4	231	0.1	C=C=C deformasyonu
5	283	0.4	Allen CH eğilmesi, HCH sallanma
6	378	4.2	Allen CH eğilmesi, HCH sallanma
7	412	0.1	C-C-C deformasyonu
8	518	1.2	HCH sallanma, C-C-C deformasyonu
9	545	3.4	HCH sallanma, C-C=C deformasyonu
10	607	14.5	C=C=C deformasyonu, HCH sallanma
11	718	0.1	Alifatik C-C gerilmesi, HCH sallanma
12	719	1.8	Allen CH eğilmesi, HCH sallanma
13	785	44.5	Allen CH eğilmesi, HCH sallanma
14	851	5.5	Allen CH eğilmesi, HCH sallanma, alifatik C-C gerilmesi
15	860	0.03	Allen CH eğilmesi, allen-alifatik ve alifatik C-C gerilmesi
16	887	19.6	Allen CH eğilmesi
17	926	2.09	HCH sallanma
18	982	4.15	HCH sallanma ve burkulması
19	987	0.36	Allen-alifatik C-C gerilmesi, alifatik C-C gerilmesi
20	995	5.29	C=C=C deformasyonu, HCH sallanma, HCH burkulması
21	1029	0.35	Alifatik C-C gerilmesi
22	1093	11.27	Alifatik-allen C-C gerilmesi, HCH sallanma
23	1127	0.03	Alifatik C-C gerilmesi, allen CH sallanması (zayıf)
24	1132	0.59	Allen CH sallanması
25	1172	0.16	C=C=C simetrik gerilmesi(zayıf), HCH burkulması
26	1203	0.74	Allen CH sallanması, HCH dalgalanma, HCH burkulması
27	1223	1.04	Allen CH sallanması, HCH burkulması ve dalgalanma
28	1262	0.71	Allen CH sallanması (zayıf), HCH burkulması
29	1295	0.01	Allen CH sallanması, HCH burkulması
30	1307	0.17	HCH dalgalanma, HCH burkulması

Çizelge A.2 (devamı) DFT/B3PW91+cc-pVTZ metodu ile hesaplanan 1,2-siklootadien bileşiğinin titreşim frekansları, titreşen bağlar ve titreşim türleri.

	Titreşim frekansı (cm⁻¹)	Yoğunluk	Titreşen bağ ve titreşim türü
31	1322	8.16	HCH dalgalanma, HCH burkulması, allen-alifatik C-C gerilmesi
32	1337	0.39	HCH dalgalanma, HCH burkulması
33	1366	0.92	HCH dalgalanma, alifatik C-C gerilmesi
34	1387	0.12	HCH dalgalanma, HCH burkulması
35	1395	4.73	HCH dalgalanma, HCH burkulması
36	1449	1.07	C=C=C simetrik gerilmesi, HCH makaslama, HCH eğilmesi
37	1473	0.004	HCH makaslama
38	1474	2.92	HCH makaslama
39	1480	0.53	HCH makaslama, allen CH sallanması(zayıf)
40	1486	21.37	HCH makaslama
41	1489	3.51	HCH makaslama
42	2028	23.87	C=C=C asimetrik gerilmesi
43	3009	2.72	Alifatik CH asimetrik(zayıf) ve simetrik gerilmesi
44	3019	36.79	Alifatik CH asimetrik(zayıf) ve simetrik gerilmesi
45	3028	45.84	Alifatik CH simetrik gerilmesi
46	3036	12.17	Alifatik CH asimetrik ve simetrik (zayıf) gerilmesi
47	3045	1.65	Alifatik CH asimetrik(zayıf) ve simetrik gerilmesi
48	3047	64	Alifatik CH asimetrik ve simetrik gerilmesi
49	3061	35.64	Alifatik CH asimetrik ve simetrik gerilmesi
50	3069	82.62	Alifatik CH asimetrik gerilmesi
51	3090	41.65	Alifatik CH asimetrik gerilmesi
52	3090	0.006	Alifatik CH asimetrik gerilmesi
53	3148	20.6	Allen CH asimetrik gerilmesi
54	3148	6.76	Allen CH simetrik gerilmesi

Çizelge A.3 DFT/B3PW91+cc-pVTZ metodu ile hesaplanan 1,2-sikloheptadien bileşiğinin titreşim frekansları, titreşen bağlar ve titreşim türleri

	Titreşim frekansı (cm⁻¹)	Yoğunluk	Titreşen bağ ve titreşim türü
1	204	0.2	HCH sallanma
2	236	0.01	HCH sallanma, allen CH eğilmesi
3	250	2	Allen CH eğilmesi
4	322	0.5	HCH sallanma
5	425	1	C-C-C deformasyonu
6	454	4	Allen CH eğilmesi , HCH sallanma
7	542	3	HCH eğilmesi, C=C=C deformasyonu
8	632	10	C=C=C deformasyonu, HCH sallanma
9	737	37	Allen CH eğilmesi, HCH sallanma
10	753	0.0016	Alifatik C-C gerilmesi
11	825	3	HCH sallanma, allen CH eğilmesi(zayıf)
12	861	9	HCH sallanma, allen-alifatik C-C gerilmesi
13	872	22	Allen CH eğilmesi
14	922	1	Alifatik ve allen-alifatik C-C gerilmesi
15	925	7	Alifatik C-C gerilmesi HCH eğilmesi, allen CH gerilmesi
16	968	5	HCH sallanma, C-C-C makaslaması
17	1026	0.04	Alifatik ve allen-alifatik C-C gerilmesi
18	1075	0.03	Alifatik C-C gerilmesi , allen CH sallanması
19	1083	0.008	Allen CH sallanma, HCH sallanma
20	1124	1	Allen CH sallanma, C=C=C simetrik gerilmesi
21	1150	5	Allen CH sallanma,HCH burkulma
22	1198	2	Allen CH sallanma, HCH burkulma
23	1253	0.5	HCH burkulma, CH sallanması
24	1268	0.3	Allen CH sallanması, HCH burkulma
25	1297	0.04	Allen CH sallanması, HCH burkulma

Çizelge A.3 (devamı) DFT /B3PW91+cc-pVTZ metodu ile hesaplanan 1,2-sikloheptadien bileşiğinin titreşim frekansları, titreşen bağlar ve titreşim türleri

	Titreşim frekansı (cm⁻¹)	Yoğunluk	Titreşen bağ ve titreşim türü
26	1328	10	HCH burkulma , HCH dalgalanma
27	1349	0.05	HCH burkulma, HCH dalgalanma
28	1375	1	HCH dalgalanma
29	1378	1	HCH dalgalanma
30	1441	0.9	C=C=C simetrik gerilmesi, HCH makaslama
31	1468	3	HCH makaslama
32	1473	1	C=C=C simetrik gerilmesi(zayıf), HCH makaslama
33	1474	11	HCH makaslama
34	1478	3	HCH makaslama
35	1993	19	C=C=C asimetrik gerilmesi
36	3010	22	Allen CH simetrik gerilmesi
37	3013	26	Allen CH simetrik gerilmesi
38	3036	3	Alifatik C-H simetrik, asimetrik gerilmesi
39	3036	50	Alifatik C-H simetrik, asimetrik(zayıf) gerilmesi
40	3052	46	Alifatik C-H simetrik, asimetrik gerilmesi
41	3057	72	Alifatik C-H simetrik, asimetrik gerilmesi
42	3082	1	Alifatik C-H asimetrik gerilmesi
43	3083	52	Alifatik C-H asimetrik gerilmesi
44	3161	6	Allen CH simetrik gerilmesi
45	3162	18	Allen CH asimetrik gerilmesi

Çizelge A.4 DFT/B3PW91+cc-pVTZ metodu ile hesaplanan 1,2-siklohegzadien bileşiğinin titreşim frekansları, titreşen bağlar ve titreşim türleri

	Titreşim frekansı (cm ⁻¹)	Yoğunluk	Titreşen bağ ve titreşim türü
1	110	0.4	HCH sallanma
2	312	0.1	HCH sallanma, allen CH eğilmesi
3	369	6.9	Allen CH eğilmesi
4	503	9.4	HCH sallanma ve C=C=C deformasyonu
5	554	11.4	HCH sallanma ve C=C=C deformasyonu
6	664	17	HCH sallanma ve C=C=C deformasyonu
7	725	54	Allen CH eğilmesi (zayıf), HCH sallanma
8	795	11	Allen CH eğilmesi, HCH sallanma
9	819	1	Alifatik C-C gerilmesi
10	853	1	Allen CH eğilmesi
11	903	8.6	Alifatik C-C gerilmesi, HCH sallanma
12	932	11	Allen CH eğilmesi , HCH sallanma
13	967	2	Allen-alifatik ve alifatik C-C gerilmesi
14	1017	2	Alifatik C-C gerilmesi
15	1057	10	HCH sallanma
16	1137	2	Allen CH sallanması, HCH burkulması
17	1160	4	Allen CH sallanması, HCH dalgalanma ve burkulma
18	1179	0.5	Allen CH sallanması, HCH dalgalanma ve burkulma
19	1231	2.5	Allen CH sallanması, HCH burkulması
20	1272	2	Allen CH sallanması, alifatik CH sallanması

Çizelge A.4 (devamı) DFT /B3PW91+cc-pVTZ metodu ile hesaplanan 1,2-siklohegzadien bileşiğinin titreşim frekansları, titreşen bağlar ve titreşim türleri

	Titreşim frekansı (cm⁻¹)	Yoğunluk	Titreşen bağ ve titreşim türü
21	1295	7	Allen CH sallanması(zayıf), HCH dalgalanma, HCH burkulması
22	1310	1.8	Allen CH sallanması, HCH dalgalanma, HCH burkulması
23	1344	1	Allen CH sallanması(zayıf), HCH dalgalanma, HCH burkulması
24	1434	11	HCH makaslama, C=C=C simetrik gerilmesi
25	1466	2	HCH makaslama, C=C=C simetrik gerilmesi(zayıf)
26	1475	4.7	HCH makaslama, C=C=C simetrik gerilmesi(zayıf)
27	1486	1.8	HCH makaslama
28	1873	4	HCH makaslama (zayıf), C=C=C asimetrik gerilmesi
29	3033	20	Alifatik CH simetrik gerilmesi
30	3045	33	Alifatik CH simetrik gerilmesi
31	3056	38	Alifatik CH simetrik gerilmesi ve asimetrik gerilmesi (zayıf)
32	3065	7	Alifatik CH asimetrik gerilmesi, simetrik gerilmesi (zayıf)
33	3086	21	Alifatik CH asimetrik gerilmesi
34	3105	27	Alifatik CH asimetrik gerilmesi
35	3175	4	Allen CH simetrik gerilmesi
36	3176	21	Allen CH asimetrik gerilmesi

Çizelge A.5 DFT /B3PW91+cc-pVTZ metodu ile hesaplanan 1,2-siklopentadien bileşiğinin titreşim frekansları, titreşen bağlar ve titreşim türleri

	Titreşim frekansı (cm ⁻¹)	Yoğunluk	Titreşen bağ ve bağ türü
1	203	11	HCH sallanma
2	400	21	Allen CH eğilmesi
3	490	128	C=C=C deformasyonu
4	605	3	HCH eğilmesi, allen CH eğilmesi
5	803	17	Allen CH eğilmesi
6	848	0.0006	HCH eğilmesi, allen CH eğilmesi
7	872	10	HCH eğilmesi, allen CH eğilmesi
8	888	4	Alifatik C-C gerilmesi, allen CH eğilmesi
9	944	3	Alifatik-allen asimetric C-C gerilmesi
10	971	17	Alifatik-allen simetric C-C gerilmesi
11	1024	3	HCH sallanma, allen CH eğilmesi
12	1110	5	HCH burkulması
13	1166	21	HCH burkulması, allen CH sallanması
14	1195	0.0036	HCH burkulması, allen CH sallanması
15	1220	23	HCH dalgalanma, C=C=C deformasyonu (zayıf)
16	1271	0.67	HCH dalgalanma (zayıf), C=C=C deformasyonu
17	1308	15	HCH dalgalanma, alifatik-allen C-C gerilmesi
18	1436	44	C=C=C simetric gerilmesi
19	1451	6	HCH makaslama
20	1473	0.97	HCH makaslama
21	1557	47	C=C=C asimetric gerilmesi
22	3022	23	Alifatik CH simetric gerilmesi
23	3022	23	Alifatik CH simetric gerilmesi
24	3067	17	Alifatik CH asimetric gerilmesi
25	3074	21	Alifatik CH asimetric gerilmesi
26	3154	4	Allen CH simetric gerilmesi
27	3157	37	Allen CH asimetric gerilmesi

Çizelge A.6 DFT /B3PW91+cc-pVTZ metodu ile hesaplanan 1,2-siklobütadien bileşiğinin titreşim frekansları, titreşen bağlar ve titreşim türleri

	Titreşim frekansı (cm⁻¹)	Yoğunluk	Titreşen bağ ve titreşim türü
1	226	207	Allen CH sallanması, allen-alifatik C-C gerilmesi
2	483	113	Allen CH sallanması, allen-alifatik C-C gerilmesi (zayıf)
3	550	292	Allen CH sallanması, allen-alifatik C-C gerilmesi
4	616	0.6	C=C=C deformasyonu
5	778	2	Allen CH sallanması, HCH burkulması
6	901	15	C=C=C deformasyonu, allen CH eğilmesi
7	937	44	Allen CH sallanması, HCH sallanma
8	1022	2	HCH burkulması
9	1032	13	HCH sallanma
10	1071	10	HCH burkulması, allen CH eğilmesi
11	1104	2	HCH eğilmesi, allen CH eğilmesi
12	1322	0.5	C=C=C simetrik gerilmesi
13	1466	5	HCH makaslama
14	1778	168	C=C=C asimetrik gerilmesi
15	3107	8	Alifatik CH simetrik gerilmesi
16	3224	2	Alifatik CH asimetrik gerilmesi
17	3253	0.3	Allen CH simetrik gerilmesi
18	3254	1.7	Allen CH asimetrik gerilmesi

KAYNAKÇA

- [1] Fischer, H., "The chemistry of Allenes", Patai, S. (Ed), Interscience Publishers Inc., London, (1964).
- [2] Hoffman, R., *Tetrahedron*, (1966), 22, 521.
- [3] Taylor, D.R., *Chem. Rev.*, (1967), 67, 317-359.
- [4] a. Wotiz, J.H., Mancuso, D.E., *J. Org. Chem.*, (1957), 22, 207-211.
b. Simmons, H.E., Blanchard, E.P., Hartzler, H.D., *J. Org. Chem.*, (1966), 31, 295-301.
- [5] Friedel, R.A., Retcofsky, H.L., *J. Am. Chem. Soc.*, (1963), 85, 1300-1306.
- [6] a. Rode, J.E., Dobrowolski, J.Cz., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, (2003), 635, 151-159.
b. Režanka, T., Dembitsky, V.M., *Photochemistry*, (2001), 56, 869-874.
- [7] a. Andres, J., Cardenas, R., Tapia, O., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2*, (1985), 363-366.
b. Schimidt, M.W, Angus, R. O. Jr., Jhonson, R.P., *J. Am. Chem. Soc.*, (1982), 104, 6838-6839.
- [8] a. Azizoglu, A., Ozen, R., Hokelek, T., Balci, M., Incorporation of An Allene Unit into Alpha-Pinene: Generation of The Cyclic Allene 2,7,7-Trimethylbicyclo[4.1.]octa-2,3-diene and Its Dimerization, *J. Org. Chem.*, (2004), 69, 1202-1206.
b. Mieuxset, J.-L., Brinker, U.H., On The Existence of Uncharged Molecules with A Pyramidally Coordinated Carbon: The Cases of Pentacyclo[4.3.0.0(2,9).0(3,8).0(7,9)] non-4-ene and Heptacyclo[7.6.0.0(1,5).0(5,15).0(6,14). 0(10,14).0(10,15)] pentadecane, *J. Org. Chem.*, (2005), 70, 10572-10575.
c. Kilbas, B., Azizoglu, A., Balci, M., Incorporation of an Allene Unit into Alpha-Pinene via Beta-Elimination, *Helv. Chim. Acta*, (2006), 89, 1449-1456.
d. Azizoglu, A, Demirkol, O., Kilic, T., Yildiz, Y.K., Incorporation of an Allene Unit into 1,4-Dihydronaphthalene: Generation of 1,2-Benzo-1,4,5-Cycloheptatriene and Its Dimerization, *Tetrahedron*, 63, 2409-2413, (2007).
- [9] Kimberly, J., Daoust, Susana. M.Hernandez, Kalen. M., Konrad, Iain D.Mackie., James, Wistanley, Jr., and Richard P.Jhonson;"Strain Estimates for Small-Ring Cyclic Allenes ana Butatrienes", *J. Org. Chem.*, (2006), 5708.

- [10] a. Sydnnes, L.K., *Chem. Rev.*, (2003), 103, 1133-1150.
 b. Balci, M., Taşkesenligil, Y., Recent Developments in Strained Cyclic Allenes, *Advances in Strained and Interesting Organic Molecules*, ed: Halton, B., Vol: 8, JAI Yayınevi, Stamford, (2000), Pp: 43-81.
- [11] Johnson, R.P., *Chem. Rev.*, (1989), 89, 1111, 1124.
- [12] Sevin, F., Doğan, M., *J. Mol. Struct.*, (2003), 661-662, 265-270.
- [13] Dillon, P.W., Underwood, G.R., *J. Am. Chem. Soc.*, (1974), 96, 779-787.
- [14] Blomquist, A.T., Burge, R.E. Jr, Liu, L.H., Bohrer, J.C., Sucsy, A.C., Kleis, J., *J. Am. Chem.Soc.*, (1951), 73, 5510-5511.
- [15] a. Skattebol, L., *Tetrahedron Lett.*, (1961), 167-172.
 b. Skattebol, L., Solomon, S., *Organic Synthesis*, (1969), 49, 35-38.
- [16] a. Doering, W.v.E., LaFlamme, P.M., *Tetrahedron*, (1958), 2, 75-79.
 b. Moore, W.R., Ward, H.R., *J. Org. Chem.*, (1960), 25, 2073.
 c. Moore, W.R., Ward, H.R., R.F., *J. Am. Chem. Soc.*, (1961), 83, 2019-2020.
 d. Skattebol, L., *Acta Chem.Scand.*, (1963), 17, 1683-1669.
- [17] Christl, M., Moigno, D., Peters, E.M., Peters, K., Schnering, H.G.v., *Liebigs Ann./Recueil*, (1997), 8, 1791-1796.
- [18] Baird, M.S., Reese, C.B., *Tetrahedron*, (1976), 32, 2153-2156.
- [19] Kwetkat, K., Riches, B.H., Ropset, J.M., Brecknell, D.J., Byriel, K., Kennard, C.H.L., Young, D.J, Schneider, U., Mitchell, T.N., Kitching, W., *J.Chem. Soc. Chem. Commun*, (1996), 773-774.
- [20] a. Ball, W.J., Landor, S.R., *Proc. Chem. Soc., London*, (1961), 143-144.
 b. Ball, W.J., Landor, S.R., *J. Chem. Soc.*, (1962), 2298-2304.
- [21] Witting, G., Dorsch, H.L., Meske-Schuller, J., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1968), 711, 55-64.
- [22] Angus, R.O. Jr., Jhonson, R.P., *J. Org. Chem.*, (1984), 49, 2880-2883.
- [23] Kropp, P.J., McNeely, S.A., Davis, R.D., *J. Am. Chem.Soc.*, (1983), 105, 6907-6915.
- [24] a. Favorski, A.E., *J. Gen. Chem. USSR (English translation)* (1936), 6, 720-731.
 b. Favorski, A.E., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1936), 5, 1727-1732.
- [25] Witting., Meske-Schuller, J., *Justus Liebigs. Ann Chem.*, (1968), 711, 76-81.

- [26] Balci, M., Jones, W.M., *J. Am. Chem. Soc.*, (1980), 102, 7607-7608.
- [27] Wisser, J.P., Ramakers., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972), 178.
- [28] Witting, G., Fritze, P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1966), 5, 846-905.
- [29] Bottini, A.T., Corson, F.P., Fitzgerald, R., Frost, K.A., *Tetrahedron*, 1972, 28, 4883-4904.
- [30] Bottini, A.T., Hilton, L.L., Plott, J., *Tetrahedron*, (1975), 31, 1997-2001.
- [31] Wentrup, C., Gross, G., Maquestiau, A., Flammang, R., *Angew. Chem. int. Ed. Engl.*, (1983), 22, 542-543.
- [32] Runge, A., Sander, W., *Tetrahedron Lett.*, (1986), 27, 5836-5838.
- [33] Moore, W.R., Moser, W.R., *J. Org. Chem.*, (1970), 35, 908, 912.
- [34] Eliot, R.L., Nicholson, N.H., Peaker, F.E., Takle, A.K., Tyler, J.W., White, J., *J. Org. Chem.*, (1994), 59, 1606-1607.
- [35] Eliot, R.L., Nicholson, N.H., Richardson, C.M., Takle, A.K., Tyler, J.W., White, J., Pearson, M.J., *J. Org. Chem.* (1997), 62, 4998-5016.
- [36] Hofmann, M.A., Bergstraber, U., Reib, G.J., Nyulaszi, L., Regitz, M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (2000), 39, 1261-1263.
- [37] Witting, G., Heyn, J., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1972), 756, 1-13.
- [38] Algi., F., Özen, R., Balci, M., *Tetrahedron Lett.*, (2002), 43, 3129, 3131.
- [39] Ozen, R., Balci, M., Generation and trapping of a highly strained bicyclic allene: tricyclo[6.3.1.0(2,7)]dodeca-2,4,6,9,10-pentaene, *Tetrahedron*, (2002), 58, 3079-3083.
- [40] a. Dinur, U., Hagler, A.T., *Rev. Comput. Chem.*, (1991), 2, 99
 b. Burkert, U., Allinger, N.L., *Molecular Mechanics Across Chemistry*, ACS Monograph, New York, (1982).
 c. Rappe, A.K., Casewit, C.J., *Molecular Mechanics Across Chemistry*, Universty Science Books, New York, (1997).
- [41] a. David, J., Griffiths *Introduction to Quantum Mechanics*, Prentice-Hall, New York, (1984).
 b. <http://www.shodor.org/chemviz/overview/quantum.html>
- [42] <http://www.shodor.org/chemviz/overview/schroeq.html>

- [43] a. <http://www.shodor.org/chemviz/overview/boa.html>
b. Kolos, W., Wolniewicz, L., *J. Chem. Phys.*, (1964), 41, 3663
c. Sutcliffe, B.T., *Adv. Quantum. Chem.*, (1997), 28, 65.
- [44] <http://www.shodor.org/chemviz/overview/ccbasics.html>
- [45] J.A. Pople and R.K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, (1954), 22, 571.
- [46] a. W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. Wiley Interscience, New York (1986).
b. Davidson, E. R., Feller. D., *Chem. Rev.*, (1986), 86, 681.
c. H. F. Schaefer III. *The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results*. Addison-Wesley Publ., Reading, Massachusetts (1972).
- [47] a. Parr, R. G., Yang. W., *Density Functional Theory in Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, (1989).
b. Hohenberg, W., Kohn, P., *Phys. Rev. B*, (1964), 136, 864.
- [48] a. <http://www.shodor.org/chemviz/overview/ccbasics.html>
b. Murrell, J.N., Harget, A.J., *Semi-Empirical Self-consistent-field Molecular Orbital Theory of Molecules*, Wiley Interscience, New York (1969).
c. Pople, J.A., Beveridge, D.L., *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York, (1979).
- [49] Anderson, W.P., Cundari T.R., Zerner, M.C., *Int. J. Quantum. Chem.*, (1991), 39, 31.
- [50] Bingham, R.C., Dewar, M.J.S., Lo, D.H., *J. Am. Chem. Soc.*, (1975), 97, 1294.
- [51] Dewar, M.J.S., Thiel, W., *J. Am. Chem. Soc.*, (1977), 99, 4899.
- [52] Dewar, M.J.S., Zoebisch, E.G., Healy, E.F., Stewart, J.J.P., *J. Am. Chem. Soc.*, (1985), 107, 3902.
- [53] Stewart, J.J.P., *Rev. Comput. Chem.*, (1990), 1, 45.
- [54] a. http://en.wikipedia.org/wiki/infrared_spectroscopy
b. http://en.wikipedia.org/wiki/molecular_vibration
- [55] Ohshima, Y.; Yamamoto, S.; Nakata, M.; Kuchitsu, K. *J. Phys. Chem.*, (1987), 91, 4696-4700.
- [56] Zens, A.P., Ellis, P., Ditchfield, D., *J. Am. Chem. Soc.*, (1974), 96, 1309.